

## Enseignements nationaux de l'opération européenne de recherche des substances émergentes dans les eaux de surface EUMORE FATE

---

**Auteur(s) :** MP. Strub, (INERIS)

--

**Remerciements :** J.P. Blanquet, B. Lepot (INERIS), O. Fontaine (Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse), M. Coquery, J.L. Roulier et B. Motte (Cemagref) pour le choix des stations et l'échantillonnage

---

### 1. RESUME

L'Institut de l'Environnement et la Durabilité du Centre communautaire de recherche européen (JRC-IES) a conduit durant les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> trimestres de 2008 une étude fournissant la première revue à l'échelle européenne de l'occurrence des polluants persistants organiques polaires dans les eaux de surface naturelles. Ce rapport synthétise la méthodologie mise en oeuvre ainsi que les principaux résultats de cette étude et décrit plus spécifiquement les résultats obtenus pour les stations échantillonnées en France. Plus de 100 échantillons d'eau collectés dans plus de 100 cours d'eaux de 27 pays européens ont été analysés en vue de déterminer leur contamination par 35 substances polaires sélectionnées, incluant des substances pharmaceutiques, des pesticides, des composés perfluorés (PFOS, PFOA), des benzotriazoles, des hormones et d'autres perturbateurs endocriniens. Environ 40 laboratoires ont participé à l'exercice de prélèvement. Toutes les analyses ont été réalisées par le JRC-IES. 6 points de prélèvements proposés par AQUAREF (INERIS et Cemagref) concernaient la France.

Les substances les plus souvent détectées en Europe, aux niveaux de concentration les plus significatifs, sont le benzotriazole, la caféine, la carbamazépine, le tolyltriazole et l'acide nonylphénoxyacétique (NPE1C). 10% environ seulement des échantillons d'eau de rivière analysés peuvent être considérés comme « propres » en termes de pollution chimique. Les principales zones d'émission de PFOS et de PFOA du continent européen ont pu être identifiées. La caféine a été confirmée dans son statut de marqueur potentiel de l'urbanisation d'un bassin versant.

Pour les substances cibles choisies, le JRC-IES propose des niveaux d'alerte indicatifs dans les eaux de surface, qui sont (pour la plupart) proches du quatre-vingt-dixième percentile des concentrations de tous les échantillons d'eau analysés.

Pour la France, un jeu de 210 données a été produit : les substances quantifiées à la fois le plus souvent et aux concentrations les plus élevées sont l'acide nonylphénoxyacétique (NPE1C), le benzotriazole, le tolyltriazole, la caféine, et la carbamazépine.

Les prélèvements réalisés sur la Saône, la Bourbre, le Rhône et la Seine contiennent chacun une trentaine des trente-cinq composés ciblés, ceux réalisés sur le Drac et l'Ardière une vingtaine. 11 valeurs sont supérieures aux valeurs limites, ou très proches. Les concentrations les plus élevées sont fréquemment observées pour l'échantillon prélevé sur la Seine. Parmi celles-ci, une seule substance se distingue par sa récurrence à des niveaux élevés : l'acide perfluorooctanesulfonique ou PFOS.

## 2. CONTEXTE

Plus d'un tiers des ressources en eau du globe est utilisée à des fins de production agricole, industrielle et pour les besoins domestiques. La plupart de ces activités conduisent à l'augmentation de la contamination anthropogénique de l'eau avec des substances de synthèse. La pollution chimique des eaux naturelles est déjà devenue une préoccupation publique majeure dans presque toutes les régions du monde, car les effets à long terme sur la vie aquatique et sur la santé humaine en sont largement inconnus.

Dans l'Union européenne, plus de 100 000 produits chimiques sont inscrits à l'inventaire européen des substances chimiques existantes (EINECS), dont 30 000 à 70 000 sont d'usage régulier. Des études récentes ont montré que de nombreuses substances dites « émergentes », composés jusque-là peu recherchés, étaient émises dans l'environnement dans des quantités supérieures aux estimations couramment admises et y présentaient un caractère persistant. Certaines de ces substances sont ubiquitaires dans les eaux naturelles, non seulement dans les pays industrialisés mais aussi dans des environnements réputés plus protégés.

Certaines substances ne sont pas dégradées du tout (par exemple, les métaux lourds) ou seulement très lentement (par exemple, les polluants organiques persistants comme le DDT, le lindane, l'EDTA, les composés perfluorés (PFOS, PFOA), ou encore certains médicaments tels que la carbamazépine ou le sulfaméthoxazole). Les substances plus hydrophobes auront tendance à s'adsorber sur les matières en suspension et à s'accumuler dans les sédiments. Les substances polaires, les plus solubles dans l'eau, peuvent s'infiltrer dans le sol vers les eaux souterraines et contaminer les ressources en eau potable. Même les composés moins persistants et non soumis au transport sur de longues distances peuvent constituer un sujet de préoccupation s'ils sont émis en continu ou s'ils forment des produits de dégradation toxiques. On trouve dans cette catégorie les substances pharmaceutiques et les produits d'hygiène corporelle ou cosmétiques ainsi que leurs produits de dégradation, et des produits de dégradation des agents de surface ou tensio-actifs tels que les nonylphénols.

Bien que la plupart de ces composés soient présents à de faibles concentrations, beaucoup d'entre eux soulèvent de considérables préoccupations toxicologiques et écotoxicologiques, en particulier lorsqu'ils sont présents en tant que composants de mélanges complexes. Il est très difficile d'évaluer l'effet synergique sur le milieu aquatique des milliers de substances potentiellement présentes à l'état de traces (pg/L à ng/L) dans l'eau. Pour remédier à ces problèmes, la directive cadre sur l'eau (DCE ; EC, 2000) met en place des objectifs environnementaux pour atteindre « le bon état » pour toutes les masses d'eaux européennes d'ici à 2015, et établit un cadre clair pour atteindre ces objectifs.

Une évaluation de la répartition des problèmes de contamination par les substances chimiques à l'échelle européenne serait utile à la fois :

- à la communauté scientifique, afin de développer de nouveaux programmes de recherche sur les questions les plus urgentes,
- à l'élaboration des politiques nationales et communautaires, comme en témoigne l'évolution récente dans la mise en œuvre de la DCE avec la nécessité d'identifier des polluants spécifiques dans les bassins hydrographiques.

La DCE introduit une liste de substances prioritaires qui doivent être contrôlées par les états membres et une liste de substances nouvelles à évaluer (annexe 3 de la directive du 18 décembre 2008). La liste des substances prioritaires est assortie de normes de qualité environnementale (NQE) (directive fille, 18 décembre 2008 ; EC, 2008). Pour établir des NQE pour les substances émergentes, qui viendront compléter le dispositif dans l'avenir, la connaissance de leur occurrence et niveaux de concentration est nécessaire.

### 3. PRINCIPE DE L'ETUDE

Des informations sont disponibles concernant l'étendue de la contamination environnementale, le transfert, et le devenir de nombreux micropolluants organiques après leur utilisation, en particulier, sur les produits d'hygiène corporelle, les substances pharmaceutiques et les produits chimiques industriels. Ainsi, dans le cadre d'une récente étude européenne sur les polluants polaires persistants (3P ou PPP) dans les stations d'épuration domestiques (STEP) et les eaux de surface, 36 substances polaires ont été analysées dans les effluents de huit STEP de quatre pays (Reemtsma *et al.*, 2006). D'autres études antérieures ont déjà démontré l'occurrence de substances polaires pharmaceutiques dans les rivières européennes (ex. : Tixier *et al.*, 2003) et françaises (ex. : Tamtam *et al.*, 2008). L'Institut de l'Environnement et la Durabilité du Centre communautaire de recherche européen (JRC-IES) a donc organisé une étude de l'occurrence de certains micropolluants organiques polaires dans les cours d'eau à l'échelle européenne (Loos *et al.*, 2009). Une carte de tous les sites d'échantillonnage et des bassins versants étudiés est présentée dans la Fig. 1.

Plus de 100 échantillons d'eau collectés dans plus de 100 cours d'eaux de 27 pays européens ont été analysés en vue de déterminer leur contamination par 35 substances polaires sélectionnées, incluant des substances pharmaceutiques, des pesticides, des composés perfluorés (PFOS, PFOA), des benzotriazoles, des hormones et d'autres perturbateurs endocriniens (cf. tableau 2). Toutes les analyses ont été réalisées par le JRC-IES. Les protocoles et résultats en sont détaillés dans le rapport final du projet (Loos *et al.*, EUR 23568 EN, 2009)

L'échantillonnage a été réalisé par un groupe de 46 laboratoires européens (laboratoires de recherche, laboratoires publics, ainsi que laboratoires contractants avec les pouvoirs publics). Les points de prélèvement dans les 27 états membres ont été choisis par les différents laboratoires participants sur la base de leurs connaissances de la contamination de ces localisations. Aussi, de nombreux types de cours d'eau font partie de cet exercice, petits et grands, contaminés ou réputés vierges, fleuves ou ruisseaux. Par conséquent, même si les résultats de cette étude ne peuvent pas être considérés comme une évaluation de la qualité de l'eau dans les états membres, la population d'ensemble peut être considérée comme étant relativement représentative des cours d'eau européens.

Il convient également de noter que la comparaison de la contamination en micropolluants organiques est difficile entre les fleuves et les petits cours d'eau. De plus, les ruisseaux contaminés n'ont pas forcément une grande pertinence pour l'évaluation de la charge environnementale d'un écosystème. C'est pourquoi le JRC-IES a demandé aux laboratoires participants de renseigner précisément certaines caractéristiques de la station, dont le débit en particulier. Au total, 122 stations d'échantillonnage en petits cours d'eaux et fleuves ou rivières ont été examinées dans cette étude durant les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> trimestres 2008.

De par leur participation aux travaux de normalisation du CEN, les experts d'AQUAREF ont été informés de cette opportunité dès son lancement, AQUAREF s'est donc mobilisé pour apporter une participation française significative à l'étude. Après concertation avec le JRC-IES, les points de prélèvement ont été choisis pour apporter une représentativité en termes de taille du cours d'eau, de présence quantifiable des substances ciblées et de respect des conditions d'acheminement spécifiées pour les échantillons. Chaque état membre était invité à proposer 8 sites d'échantillonnage au maximum ; la France a présenté six stations.

Le JRC-IES a également souhaité disposer d'échantillons concernant des cours d'eau n'appartenant pas à un programme européen de surveillance (type OSPAR par exemple). Ces résultats de programme plus réguliers seront à terme agrégés à cette étude de manière à disposer d'une information la plus exhaustive possible.

Le Cemagref, l'INERIS et l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse (par l'intermédiaire du LDA26) se sont mobilisés pour sélectionner les stations de mesure les plus appropriées, après examen des données disponibles et des hypothèses les plus plausibles sur la présence de substances rarement ou jamais recherchées. Les stations retenues sont décrites dans le tableau 1.

**Tableau 1 : Localisation des points de prélèvement en France**

<b>Rivière</b>	<b>Point de prélèvement</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Code national</b>
<b>Drac</b>	Pont du Vercors à Grenoble	N45° 11.52'	E005° 42.13'	06146500
<b>Saone</b>	Ile Barbe (amont de Lyon)	N45° 47.65'	E004° 49.62'	59500
<b>Bourbre</b>	Cheruy : Pont de la D 55 à Chavanoz	N45° 46.35'	E005° 11.21'	83000
<b>Ardières</b>	Ardières (à StJean)	N46° 07.77'	E004° 42.69'	51550
<b>Seine</b>	Pont de la RN 184 à Conflans St Honorine	N48° 59.32'	E002° 4.97'	03085000
<b>Rhône</b>	Solaize (aval de Lyon)	N45° 38.60'	E004° 49.50'	94000

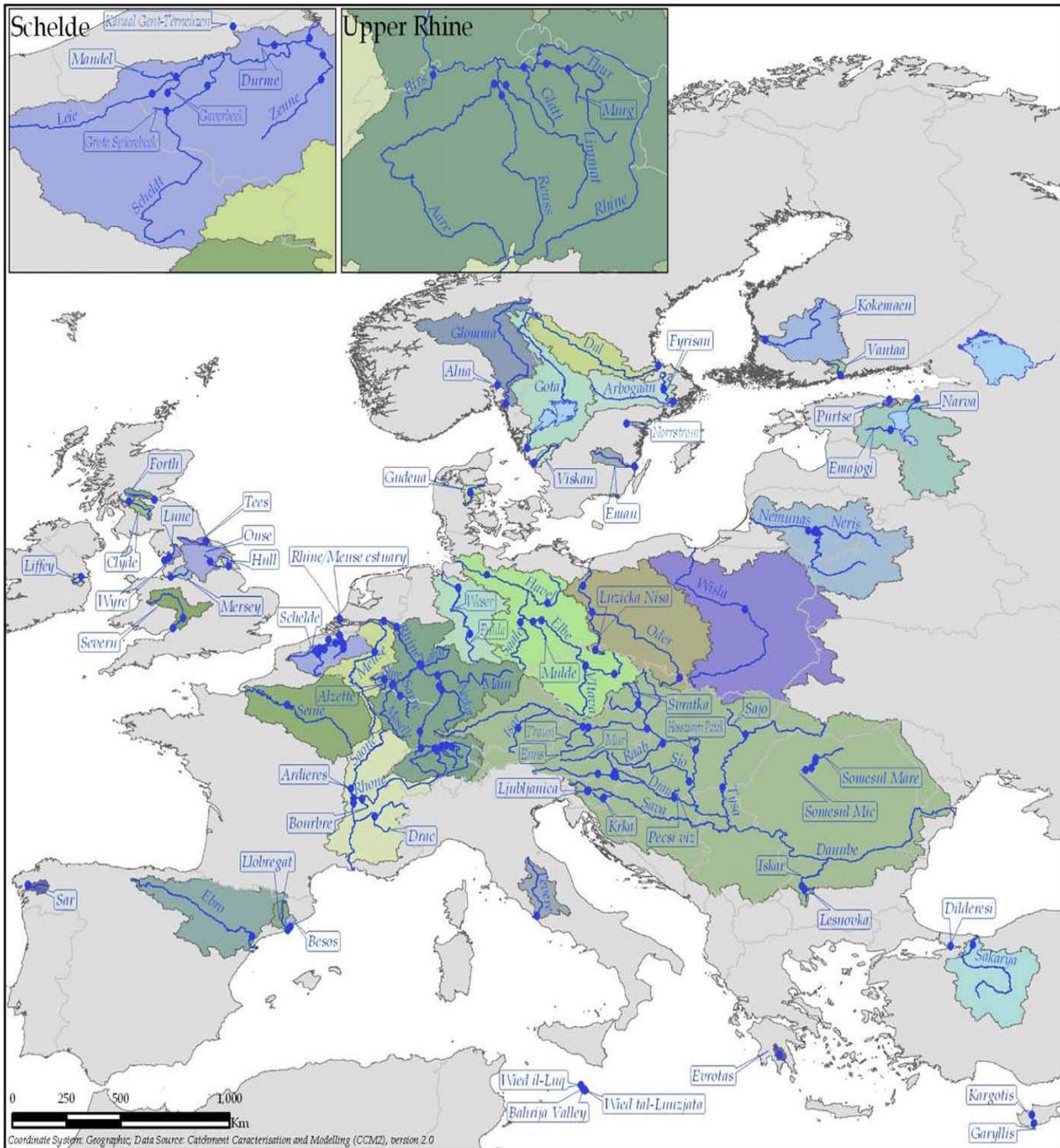


Figure 1 : Localisation des points de prélèvement et bassins versants concernés en Europe (extrait de Loos *et al.*, 2009)

## 4. DEROULEMENT DE L'ETUDE

Le JRC-IES a défini le protocole d'échantillonnage suivant :

- un prélèvement ponctuel par site,
- de préférence dans le milieu de la rivière, à partir d'un pont, ou, par défaut, à partir de la rive,
- au-dessous de la surface de l'eau (environ 30 cm),
- stockage dans un réfrigérateur à environ 4° C avant l'expédition,
- transport à température contrôlée,
- délai de transport réduit (2 à 3 jours).

Les flaconnages nécessaires, ainsi que les boîtes isothermes, ont été fournis à tous les participants. Les échantillons ont été extraits au maximum 2 semaines après l'échantillonnage. Bien qu'il s'agisse d'un délai qui peut sembler long, il constituait néanmoins la meilleure possibilité technique disponible. Sa pertinence a été validée par une étude préalable pendant laquelle des échantillons d'eau de rivière dopés à 100 ng/L avec chacune des substances objet de l'étude ont été suivis au cours de 3 semaines de stockage dans les conditions de conservation prescrites. Cette étude préalable a montré que les produits pharmaceutiques polaires ciblés (ibuprofène, diclofénac, kétoprofène, bezafibrate, naproxène) se dégradent lentement dans de l'eau (environ 20% après 3 semaines). La stabilité limitée du bisphénol-A dans les milieux environnementaux en présence d'oxygène est bien connue (Klecka *et al.* 2001, Environnement Canada, 2008); le nonylphénol, quant à lui, a un temps de demi-vie de 1 mois dans l'eau. Les autres composés sont stables dans les conditions de l'étude préalable.

L'extraction a été réalisée sur phase solide (SPE) après addition de traceurs radiomarqués, avec un facteur de concentration de 800 environ.

L'analyse des extraits a été réalisée par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse SM<sup>2</sup>. Les différentes variantes de la méthode d'analyse, dans laquelle l'identification des substances s'appuie sur leur temps de rétention et la présence dans le spectre de 2 transitions spécifiques, impliquent la quantification en étalonnage interne qui prend en compte la correction du rendement d'extraction. Elles ont été préalablement validées par familles de substances au cours de plusieurs essais collaboratifs européens (substances stéroïdiennes : NSAIDs (Farré *et al.*), 2008), composés perfluorés PERFORCE 2 ([www.science.uva.nl/perforce](http://www.science.uva.nl/perforce)), essais restreints du JRC-IES sur les alkylphénols (Loos *et al.*), en particulier).

Les limites de quantification, établies à partir de l'écart-type d'analyses répétées de blancs réactifs, sont indiquées dans le tableau 2. On notera que cette option de calcul de la LQ, qui n'est pas l'option préconisée en France (Cf. NF T90-210), conduit en général à des performances de méthodes surestimées.

## 5. RESULTATS

### 5.1 EN EUROPE, PAR FAMILLE DE COMPOSES

Le tableau 2 récapitule les résultats analytiques pour les micropolluants organiques polaires qui ont été mesurés dans les fleuves et les plus petits cours d'eau à travers l'Europe. La fréquence de détection de ces substances chimiques est estimée par la fréquence de leur présence à des concentrations supérieures à la limite de quantification (cf. Fig. 2).

Les substances les plus fréquemment mises en évidence sont le 4 nitrophénol (quantifiable dans 97% des échantillons), l'acide nonylphénoxyacétique (NPE1C) (97%), l'acide perfluorooctanoïque PFOA (97%), la caféine (95%), la carbamazépine (95%), le sulfonate de l'acide perfluorooctanoïque (94%), le benzotriazole (94%), le 2-4,dinitrophénol (86%), le diclofénac (83%), et le tolyltriazole (81%). La caféine peut être considérée comme un des traceurs de l'urbanisation d'une région.

Les composés qui ont été le moins fréquemment observés sont l'acide perfluoroundécanoïque (PFUnA, 26%), la simazine (26%), l'estrone (16%), le kétoprofène (14%), et le tertio-octylphénol (9%). Notons également que le 17 $\beta$ -estradiol et le 17 $\alpha$ -éthinylestadiol ont été recherchés dans tous les échantillons, mais jamais détectés au seuil de de 5 ng/L.

On trouve également dans ce tableau la notion de « Limite » : il s'agit valeur limite de concentration acceptable proposée par le JRC pour les eaux de surface. Les valeurs proposées sont les NQE lorsqu'elles existent. Dans le cas contraire, ces limites ne sont pas étayées par des données éco-toxicologiques, mais par une notion d'alerte au 90<sup>ème</sup> percentile , parfois harmonisée au sein d'une famille de substances.

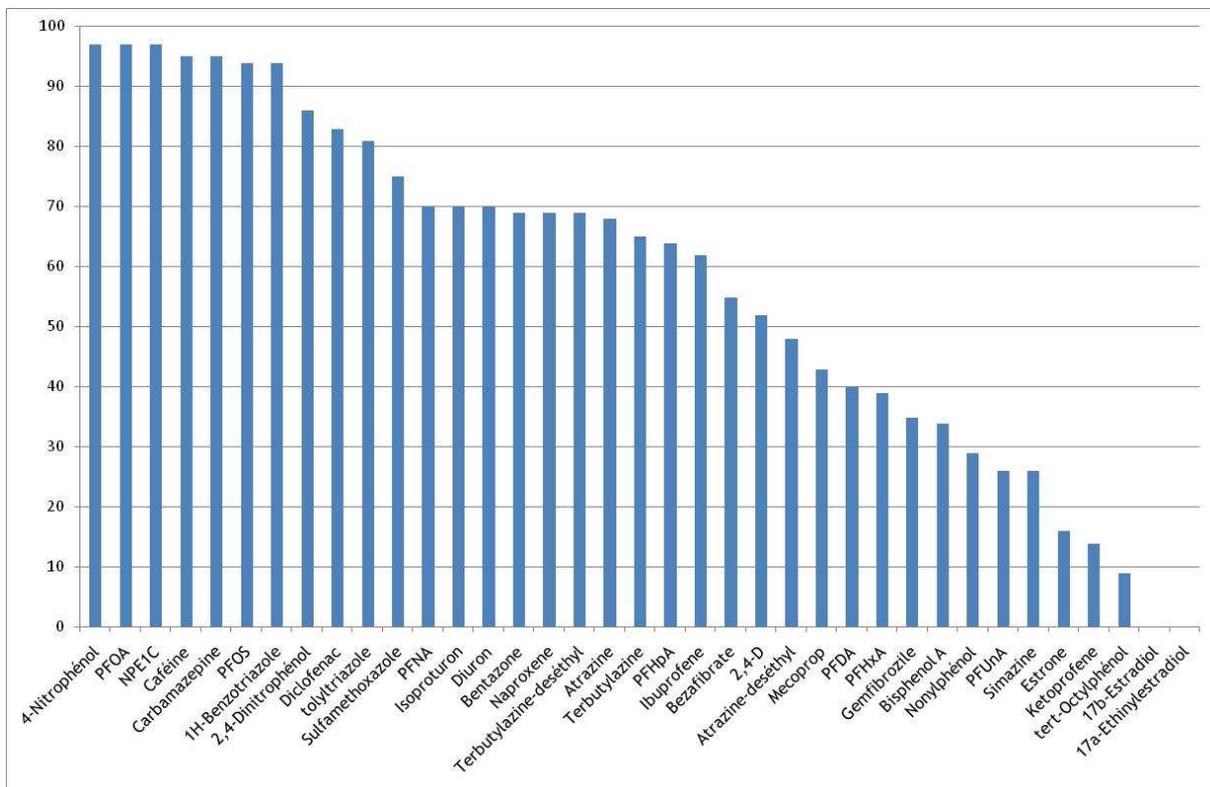


Figure 2 : Fréquence de quantification (%) des substances ciblées dans les cours d'eau européens échantillonnés (France comprise). (d'après Loos *et al.*, 2009)

Le nonylphénol n'apparaît pas, ni parmi les substances les plus fréquemment quantifiées, ni parmi celles présentant les plus fortes concentrations observées. En revanche, le NP1EC, métabolite des tensio-actifs à base de nonylphénol éthoxylé, est lui parmi les principales substances détectées, tant en termes de fréquence que de concentration. Ceci milite en faveur de dispositions réglementaires permettant la surveillance non seulement du nonylphénol, mais également des principaux métabolites des tensio-actifs formulés à partir d'éthoxylats de nonylphénol.

En revanche, les pesticides en général ont été souvent retrouvés, mais dans les gammes de concentration relativement basses, très probablement parce que l'étude a eu lieu en automne, donc après la période typique d'emploi de ces substances ; la concentration la plus élevée en pesticide a été détectée pour l'isoproturon avec 2 µg/l environ.

**Tableau 2 : Micropolluants organiques polaires dans les cours d'eau européens  
(122 échantillons) (d'après Loos *et al.*, 2009)**

composé	No CAS.	LQ <sup>1</sup> [ng/L]	Fréquence de détection [%]	Max [ng/L]	Moy [ng/L]	Méd [ng/L]	Per. 90 [ng/L]	Limite [ng/L]
<b>Ionisation chimique négative (méthode 1)</b>								
4-Nitrophénol	100-02-7	1	97	3 471	99	16	95	100
2,4-Dinitrophénol	51-28-5	1	86	174	18	10	40	100
Bentazone	25057-89-0	1	69	250	14	4	31	100
2,4-D (acid dichlorophénoxyacétique)	94-75-7	1	52	1 221	22	3	35	100
Ketoprofene	22071-15-4	3	14	239	10	0	17	100
Naproxene	22204-53-1	1	69	2 027	38	4	47	100
Bezafibrate	41859-67-0	1	55	1235	32	4	56	100
Mecoprop	7085-19-0	1	43	194	15	0	54	100
Ibuprofene	15687-27-1	1	62	31 323	395	6	220	200
Diclofenac	15307-86-5	1	83	247	17	5	43	100
Gemfibrozile	25812-30-0	1	35	970	29	0	17	100
<b>acides perfluorés :</b>								
PFHxA; perfluorohexanoate	68259-11-0	1	39	109	4	0	12	30
PFHpA; perfluoroheptanoate	375-85-9	1	64	27	1	1	3	30
PFOA; perfluorooctanoate	335-67-1	1	97	174	12	3	26	30
PFNA; perfluorononanoate	375-95-1	1	70	57	2	1	3	30
PFOS; perfluorooctaensulfonate	EDF-508	1	94	1 371	39	6	73	30
PFDA; perfluorodecanoate	335-76-2	1	40	7	1	0	1	30
PFUnA; perfluoroundecanoate	2058-94-8	1	26	3	0	0	1	30
<b>Ionisation chimique positive (méthode 2)</b>								
Caféine	58-08-2	1	95	39 813	963	72	542	1 000
1H-Benzotriazole	95-14-7	1	94	7997	493	226	1 225	1 000
1-Methyl-1H-benzotriazole (tolyltriazole)	13351-73-0	1	81	19 396	617	140	1 209	1 000
Atrazine-deséthyl	6190-65-4	1	48	80	7	0	21	100
Sulfamethoxazole	723-46-6	1	75	4 072	76	15	104	100
Terbutylazine-deséthyl	30125-63-4	1	69	76	10	4	24	100
Simazine	122-34-9	1	26	169	10	0	34	1 000
Carbamazepine	298-46-4	1	95	11 561	248	75	308	100
Atrazine	1912-24-9	1	68	46	3	1	6	600
Isoproturon	34123-59-6	1	70	1 959	52	4	86	300
Diuron	330-54-1	1	70	864	41	10	115	200
Terbutylazine	5915-41-3	1	65	124	9	2	29	100
<b>Composés phénoliques (méthode 3)</b>								
Bisphénol A	80-05-7	5	34	323	25	0	64	100
acide nonylphénoxyacétique NPE <sub>1</sub> C	3115-49-9	2	97	7 491	553	233	987	1 000
Nonylphénol	84852-15-3	50	29	4 489	134	0	268	300
tert-Octylphénol	140-66-9	10	9	557	13	0	0	100
<b>Stéroïdes &amp; estrogènes</b>								
Estrone	53-16-7	2	16	81	4	0	10	10
17β-Estradiol	50-28-2	5	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.
17α-Ethinylestradiol	57-63-6	5	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.

Max : concentration maximale observée, Moy : concentration moyenne observée, Méd. : concentration médiane observée,  
n.d. : non détecté, n.a. : non applicable  
Per90 : percentile 90% sur l' . **Substances prioritaires en caractères gras.**

<sup>1</sup> La source des données est exprimée en « LOD », « limit of detection ». Après vérification, il s'agit de la notion de plus petite quantité déterminée de façon fiable, qui est exprimée en France par le vocable LQ. Pour cette raison nous utilisons cette appellation dans ce texte destiné à un lectorat français.

L'exploitation du tableau 2 permet également de connaître les maxima de concentration pour les substances (Max). Les concentrations maximales les plus élevées concernent la caféine (40 µg/l), l'ibuprofène (31 µg/l), le tolyltriazole (20 µg/l), le carbamazépine (12 µg/l), et le benzotriazole (8 µg/l). Toutes ces substances, sauf l'ibuprofène, présentent des fréquences de détection supérieures à 80%, confirmant ainsi le caractère ubiquitaire de ces substances.

Néanmoins, l'information la plus intéressante semble être l'exploitation de la moyenne (Moy) et surtout de la médiane (Méd) des concentrations observées.

Les concentrations médianes les plus élevées ont été mesurées pour le NPE<sub>1</sub>C (233 ng/L), le benzotriazole (226 ng/L), le tolyltriazole (140 ng/L), la carbamazépine (75 ng/L) et la caféine (72 ng/L).

Les concentrations moyennes sont influencées par quelques valeurs extrêmes.

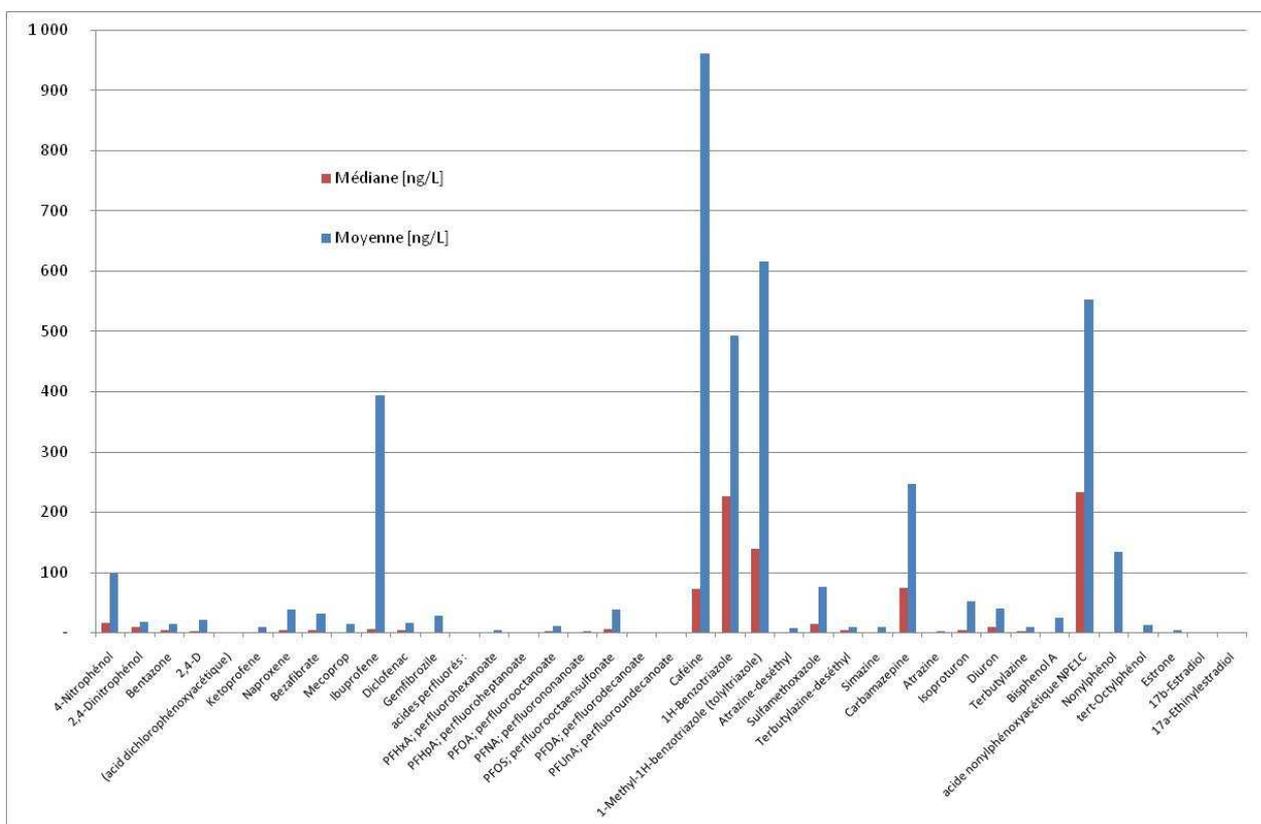


Figure 3 : Concentrations médianes et moyennes des substances ciblées dans les cours d'eau européens échantillonnés. (d'après Loos *et al.*, 2009)

En outre, des concentrations moyennes élevées ont été aussi trouvées pour l'ibuprofène (395 ng/L), le nonylphénol (134 ng/L), le sulfaméthoxazole (76 ng/L), l'isoproturon (52 ng/L), le diuron (41 ng/L), le PFOS (39 ng/L), le naproxène (38 ng/L), le bézafibrate (32 ng/L), et le gemfibrozil (29 ng/L), montrant la pertinence du choix de ces substances pour l'étude.

Les fortes différences observées pour certaines substances entre moyenne et médiane résultent des différences de pression anthropogénique sur les sites de prélèvement.

Parmi les 122 échantillons d'eau de rivière analysés, 11 contenaient un petit nombre de substances à des concentrations très basses. Ces échantillons provenaient de cours d'eau situés en Autriche, au Danemark, en Estonie, en Lituanie, à Malte, en Norvège, en Slovénie et en Suède. Les substances détectées à de faibles concentrations (<50 ng/L) dans ces échantillons d'« eaux propres » sont le benzotriazole, le tolyltriazole, la caféine et le NPE<sub>1</sub>C, montrant leur ubiquité dans des régions même éloignées des sources de contamination anthropiques. Les échantillons d'eau les plus exempts de contamination ont été prélevés en Estonie, en Lituanie et en Suède, ce qui pourrait être expliqué par densité de population plus faible de ces régions.

Dans cette étude une attention particulière a été portée à l'analyse des acides perfluorés hydrosolubles (PFAs), en raison de leur caractère persistant dans l'eau et de l'intérêt récent pour la communauté scientifique pour ceux-ci. Les sels d'acide perfluorooctanoïque (PFOA) ont été identifiés comme contaminants industriels majeurs dans les fleuves européens (Loos *et al.*, 2009 ; McLachlan *et al.*, 2007). Le fleuve PO en Italie du Nord a été identifié comme l'un des gisements les plus importants de pollution au PFOA du continent européen ; environ 200 ng/L PFOA ont été trouvés dans le Po, pour un débit moyen de 1500 m<sup>3</sup>/s environ (McLachlan *et al.*, 2007).

Cette étude pourrait permettre d'identifier d'autres points de pollution en Europe : le PFOA a été quantifié dans les grands fleuves suivants : Danube en Autriche (25 ng/L, débit ~1500 m<sup>3</sup>/s), Escault en Belgique et aux Pays Bas (resp. 88 et 73 ng/L ; ~150 m<sup>3</sup>/s), Rhône en France (116 ng/L ; ~1500 m<sup>3</sup>/s), et Wyre au Royaume-Uni (100 ng/L). Ces fleuves sont susceptibles d'être, comme le PO, les réceptacles des principales émissions de PFOA en Europe. Cependant, il faut noter que quelques autres fleuves européens importants (par exemple : la Loire (France), le Tage (Espagne/Portugal), Shannon (Irlande), et la Volga en Europe de l'Est) n'ont pas été inclus dans cette étude.

Des concentrations relativement élevées de PFOS ont été trouvées dans l'Escault en Belgique (154 ng/L) et aux Pays Bas (110 ng/L), la Seine en France (97 ng/L ; ~80 m<sup>3</sup>/s), la Krka en Slovénie (1371 ng/L ; ~50 m<sup>3</sup>/s), le Severn au Royaume-Uni (238 ng/L ; ~33 m<sup>3</sup>/s), le Rhin en Allemagne (Wesel ; 32 ng/L ; 1170 m<sup>3</sup>/s), et dans quelques cours d'eaux plus petits (par exemple, à Barcelone la Llobregat et le Besos, en Espagne).

La concentration médiane pour tous les cours d'eau est plus élevée pour le PFOS (6 ng/L) que pour le PFOA (3 ng/L).

L'objectif de cette étude n'était pas de contribuer à la connaissance des effets écotoxicologiques possibles des substances polaires dans l'eau, mais d'obtenir une vue d'ensemble aussi représentative que possible et indépendante des biais analytiques sur quelques polluants les plus représentés à l'échelle européenne. Dans cette optique, le JRC-IES a estimé des niveaux d'alerte indicatifs comme seuils au-dessus desquels une situation peut être définie en tant que « anormale » et à partir desquels d'autres investigations devraient être engagées.

Pour les composés prioritaires de la DCE, les NQE ont été utilisées (EC, 2008). Pour compléter, le JRC-IES a calculé le quatre-vingt-dixième percentile (Per90 en ng/L ; cf. tableau 2) des concentrations pour les composés ciblés dans l'ensemble des 122 échantillons d'eau analysés. Les seuils d'alerte indicatifs proposés pour les substances dans les eaux naturelles (tableau 2 ; dernière colonne) sont pour la plupart des composés voisins de ce quatre-vingt-dixième percentile. En l'absence de valeurs limites consensuelles, ces niveaux pourront être utiles pour la comparaison des résultats de cette étude avec d'autres études analogues et pour évaluer si un échantillon donné pourrait indiquer une situation chimique dégradée.

## 5.2 EN FRANCE

Le tableau 3 récapitule les résultats propres à la France. Compte tenu de la sélection des stations de prélèvement, la représentativité spatiale et en termes de taille de cours d'eau des échantillons sélectionnés peut être acceptable pour le bassin rhodanien.

On constate, de manière analogue aux autres pays européens impliqués :

- l'absence d'hormones (au seuil de détection de 5 ng/L)
- de faibles concentrations en pesticides (sauf l'isoproturon dans le Drac),
- la présence des composés perfluorés, essentiellement représentés par le PFOS et le PFOA,
- une présence de NP1EC systématiquement supérieure à celle du nonylphénol, peut-être due à une stabilité en solution plus grande du NP1EC, espèce plus soluble que le nonylphénol.

Tableau 3 : Micropolluants organiques polaires dans les rivières françaises (6 échantillons)

composé	Drac [ng/L]	Saône [ng/L]	Bourbre [ng/L]	Ardières [ng/L]	Rhône [ng/L]	Seine [ng/L]	Fréquence de détection [%]	Max [ng/L]	Moy [ng/L]	Méd [ng/L]	Per90 [ng/L]	Lim. JRC [ng/L]
Ionisation chimique négative (méthode 1)												
4-Nitrophénol	<b>194</b>	23	49	42	30	33	100	194	62	38	121	100
2,4-Dinitrophénol	10	<b>17</b>	<b>17</b>	15	12	14	100	17	14	14	17	100
Bentazone	0	<b>15</b>	3	0	4	7	67	15	5	4	11	100
2,4-D (acide dichlorophénoxyacétique)	15	<b>26</b>	9	2	6	10	100	26	12	10	21	100
Ketoprofene	0	0	0	0	14	<b>67</b>	33	67	14	0	41	100
Naproxene	2	4	18	3	7	<b>47</b>	100	47	13	5	32	100
Bezafibrate	6	9	27	0	15	<b>348</b>	83	348	68	12	188	100
Mecoprop	0	0	0	0	0	<b>14</b>	17	14	2	0	7	100
Ibuprofene	17	23	45	9	46	<b>66</b>	100	66	34	34	56	200
Diclofenac	0	1	9	2	2	<b>17</b>	83	17	5	2	13	100
Gemfibrozile	0	4	18	2	6	<b>34</b>	83	34	10	5	26	100
acides perfluorés :												
PFHxA; perfluorohexanoïque	9	3	3	0	<b>19</b>	4	83	19	6	4	14	30
PFHpA; perfluoroheptanoïque	3	1	2	1	1	2	100	3	2	2	3	30
PFOA; perfluorooctanoïque	15	6	12	1	<b>116</b>	16	100	116	28	14	66	30
PFNA; perfluorononanoïque	4	2	<b>11</b>	1	2	1	100	11	3	2	8	30
PFOS; perfluorooctaensulfonique	8	<b>30</b>	<b>37</b>	5	22	<b>97</b>	100	97	33	26	67	30
PFDA; perfluorodecanoïque	<b>7</b>	1	2	0	0	1	66	7	2	1	4	30
PFUnA; perfluoroundecanoïque	<b>2</b>	0	1	0	1	0	50	2	1	0	2	30
Stéroïdes & estrogènes												
Estrone	0	0	<b>3</b>	0	0	<b>10</b>	33	10	2	0	7	10
17β-Estradiol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.
17α-Ethinylestradiol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.

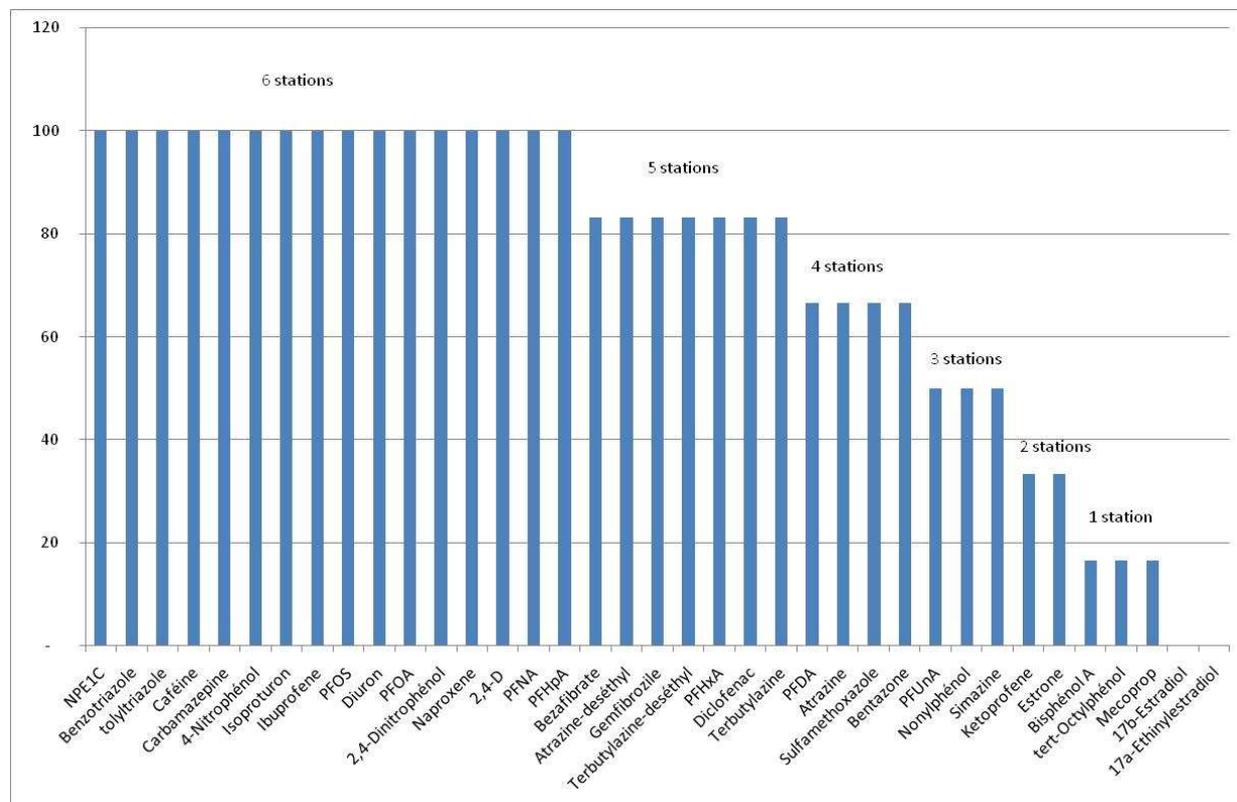
composé	Drac [ng/L]	Saône [ng/L]	Bourbre [ng/L]	Ardières [ng/L]	Rhône [ng/L]	Seine [ng/L]	Fréquence de détection [%]	Max [ng/L]	Moy [ng/L]	Méd [ng/L]	Per90 [ng/L]	Lim. JRC [ng/L]
Ionisation chimique positive (méthode 2)												
Caféine	129	78	<b>310</b>	70	262	172	100	310	170	151	286	1 000
1H-Benzotriazole	23	140	532	57	266	<b>966</b>	100	966	330	203	749	1 000
1-Méthyl-1H-benzotriazole (tolyltriazole)	78	108	330	55	250	<b>622</b>	100	622	241	179	476	1 000
Atrazine-deséthyl	0	14	38	8	13	<b>44</b>	83	44	20	13	41	100
Sulfaméthoxazole	0	9	11	0	9	<b>159</b>	67	159	31	9	85	100
Terbutylazine-deséthyl	0	8	2	<b>17</b>	8	8	83	17	7	8	13	100
<b>Simazine</b>	0	16	15	<b>16</b>	0	0	50	16	8	8	16	1 000
Carbamazépine	7	49	83	35	49	<b>204</b>	100	204	71	49	144	100
<b>Atrazine</b>	0	2	<b>5</b>	0	2	3	67	5	2	2	4	600
<b>Isoproturon</b>	<b>269</b>	24	2	1	7	4	100	269	51	6	146	300
<b>Diuron</b>	<b>52</b>	40	11	37	14	39	100	52	32	38	46	200
Terbutylazine	2	7	0	5	7	3	83	7	4	4	7	100
Composés phénoliques (méthode 3)												
Bisphénol A	0	0	0	0	64	0	17	64	11	0	32	100
NPE1C - acide nonylphénoxyacétique	33	208	361	147	523	<b>964</b>	100	964	373	285	744	1 000
<b>Nonylphénol</b>	0	0	<b>243</b>	88	120	0	50	243	75	44	181	300
<b>tert-Octylphénol</b>	0	0	0	0	<b>21</b>	0	17	21	4	0	11	100
Synthèse par point de prélèvement												
Nombre de substances quantifiées	21	28	30	23	31	30						
Nombre de dépassements	2	1	1	0	1	6						

**Gras** : concentration maximale observée

*Italique* : fréquence de détection < 50%

Souligné : concentration supérieure (trait continu) ou très proche (discontinu) de la NQE ou la valeur limite proposée par le JRC-IES (LIM JRC)

L'occurrence des substances sélectionnées dans les six échantillons français, ordonnée par concentration décroissante au sein d'un même niveau d'occurrence, est représentée sur la figure 4 ci-après.



**Figure 4 : Fréquence de détection (%) des substances dans les 6 cours d'eau échantillonnés en France.**

L'acide nonylphénoxyacétique, la caféine, les triazoles, la carbamazépine et les composés perfluorés figurent en bonne place dans les résultats français comme dans les résultats européens.

La comparaison des concentrations mesurées dans chaque échantillon, i.e. en chaque point de prélèvement, avec les valeurs de NQE (substances DCE) ou avec les valeurs limites proposées par le JRC-IES ne fait cependant apparaître que peu de cas de dépassement de ces seuils.

Compte tenu du nombre restreint de cours d'eau échantillonnés en France et du caractère isolé de l'exercice (1 prélèvement ponctuel unique par site), des comparaisons d'occurrence, valeurs maximales, moyenne ou percentile ne sont pas pertinentes. Tout au plus peut-on noter que les concentrations médianes sont dans une même gamme de mesure pour les échantillons européens et français, comme le montre la figure 5. La particularité qui semble apparaître concernant le nonylphénol est en réalité un artefact statistique : pour des raisons liées à la fois à la typologie des eaux de l'échantillon européen et aux performances de la méthode de quantification, le nonylphénol n'a été quantifié qu'en 29% des points échantillonnés, conduisant à une valeur médiane nulle. Trois des six échantillons français contenaient du nonylphénol en quantité importante, conduisant à une médiane non nulle. Les moyennes françaises et européennes étant biaisées par des valeurs extrêmes, un exercice de comparaison des moyennes ne présenterait pas plus de pertinence.

L'une des principales informations de cet exercice réside dans la liste des substances polaires qu'il pourrait être intéressant d'inclure dans les futurs programmes de

surveillance des eaux de surface. En effet, les substances suivantes sont présentes en chaque point de prélèvement :

- certains produits industriels : triazoles (benzotriazole et tolyltriazole), nitrophénols (4-Nitrophénol et 2,4-Dinitrophénol), composés perfluorés (acides et sulfonate),
- certains pesticides : isoproturon, diuron, 2,4-D ,
- certains médicaments : carbamazépine, naproxène, ibuprofène.

L'acide nonylphénoxyacétique (NPE1C) semble un marqueur plus efficace de la présence de tensio-actifs à base de nonylphénol que le nonylphénol lui-même.

A l'autre extrémité du spectre de substances étudiées, les stéroïdes sont peu retrouvés et les hormones jamais, au seuil de détection de 5 ng/L. Cela peut être expliqué en partie par le seuil relativement peu sensible de la méthode d'analyse pour ces composés dans des eaux « propres » (Gabet *et al.*, 2007) et donc ne constitue pas une base suffisante pour conclure à l'absence de ces composés dans les stations testées.

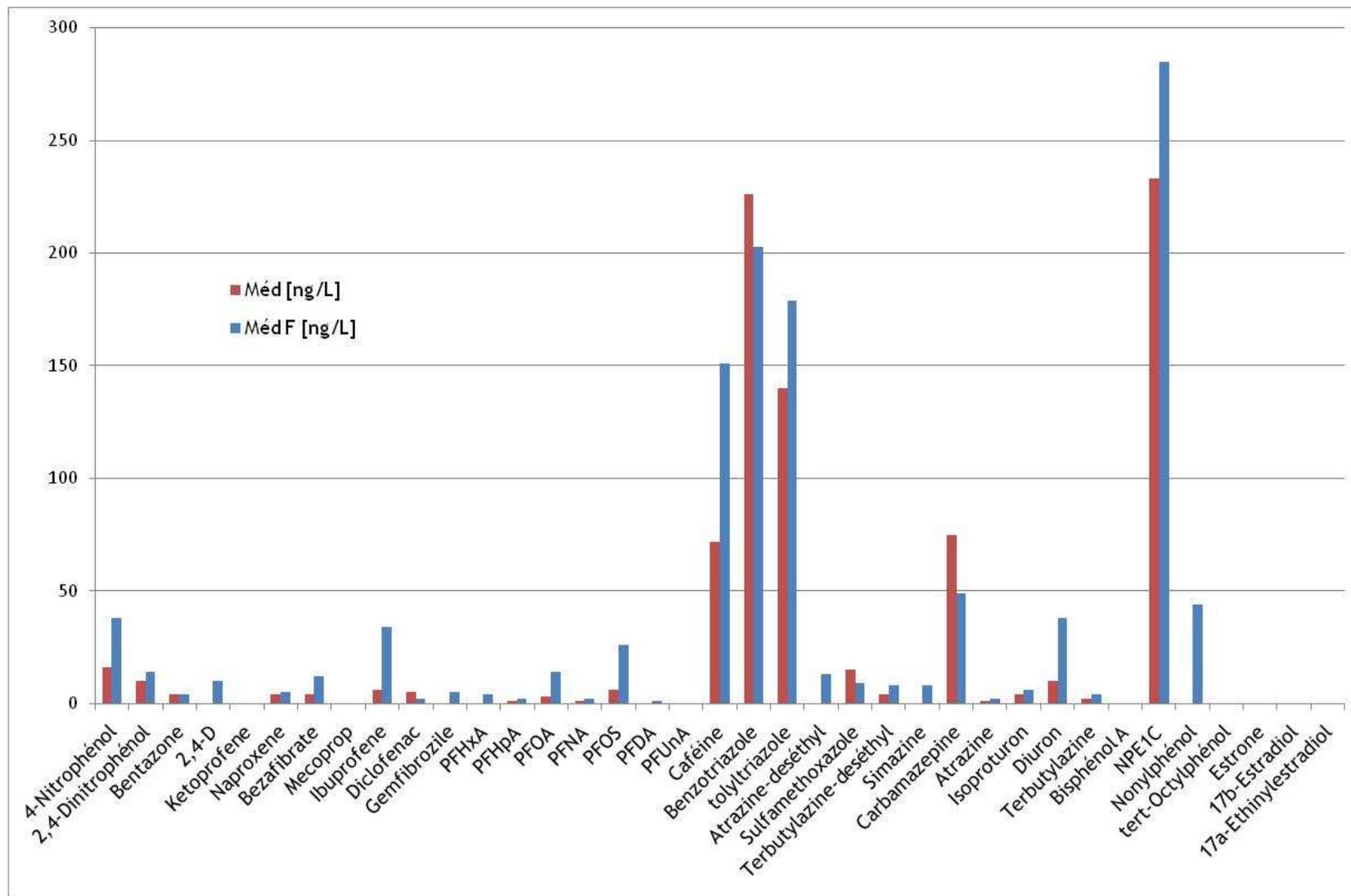


Figure 5 : Comparaison des médianes européennes et françaises (ng/L)

## 6. BIBLIOGRAPHIE

- Gabet, V., Miège, C. Bados, P., Coquery, M. 2007. Analysis of estrogens in environmental matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, 26: 1113-1131.
- EC, 2000. Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. JO L 327 du 22.12.2000, 1-73.
- EC, 2008. Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. JO L 348 du 24.12.2008, 84-97.
- Environnement Canada. 2008. Rapport provisoire d'évaluation préalable pour le Défi concernant le 4,4'-isopropylidènediphénol(bisphénol-A) Numéro de registre du Chemical Abstracts Service 80-05-7 La Voie verte, [http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/challenge/batch2/batch2\\_80-05-7.cfm](http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/challenge/batch2/batch2_80-05-7.cfm), mise à jour le 28 août 2008
- Farre, M., Petrovic, M., Gros, M., Kosjek, T., Martinez, E., Heath, E., Osvald, P., Loos, R., Le Menach, K., Budzinski, H., De Alencastro, F., Muller, J., Knepper, T., Fink, G., Ternes, T.A., Zucatto, E., Kormali, P., Gans, O., Rodil, R., Quintana, J.B., Pastori, F., Gentili, A., Barcelo, D., 2008. First interlaboratory exercise on non-steroidal antiinflammatory drugs analysis in environmental samples. *Talanta* 76, 580-590
- Klecka G. M., Gonsior S. J., West R. J., Goodwin P. A., Markham D. A. 2001. Biodegradation of bisphenol A in aquatic environments: River die-away, *Environmental toxicology and chemistry*, vol. 20, no12, pp. 2725-2735.
- Loos, R., Wollgast, J., Castro-Jime´nez, J., Mariani, G., Huber, T., Locoro, G., Hanke, G., Umlauf, G., Bidoglio, G., Hohenblum, P., Moche, W., Weiss, S., Schmid, H., Leiendecker, F., Ternes, T., Navarro Ortega, A., Hildebrandt, A., Barcelo´, D., Lepom, P., Dimitrova, I., Nitcheva, O., Polesello, S., Valsecchi, S., Boutrup, S., Sortkjaer, O., de Boer, R., Staeb, J., 2008b. Laboratory intercomparison study for the analysis of nonyl- and octylphenol in river water. *Trends Anal. Chem.* 27 (1), 89-95
- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Environ. Pollut.* 157: 561-568.
- McLachlan *et al.*, 2007 Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European Continent. *Environ. Sci. Technol* 41, 7260-7265 Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., Gonzalez, S., Barcelo, D., Ventura, F., Knepper, T.P., 2006. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5451-5458.
- Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., González, S., Barcelo, D., Ventura, F., Knepper, Th.P. 2006. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: A European perspective, *Environ. Sci. Technol.* 40, 5451 -5458.
- Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Dinh, Q.T., Clément, M., Chevreuil, M., 2008. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Sci. Total Environ.* 393, 84-95.
- Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S., Müller, S.R., 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1061-1068.