

# Campagne Emergents Nationaux 2018

## Résultats de la recherche de contaminants d'intérêt émergent dans les eaux de surface et les rejets de STEU

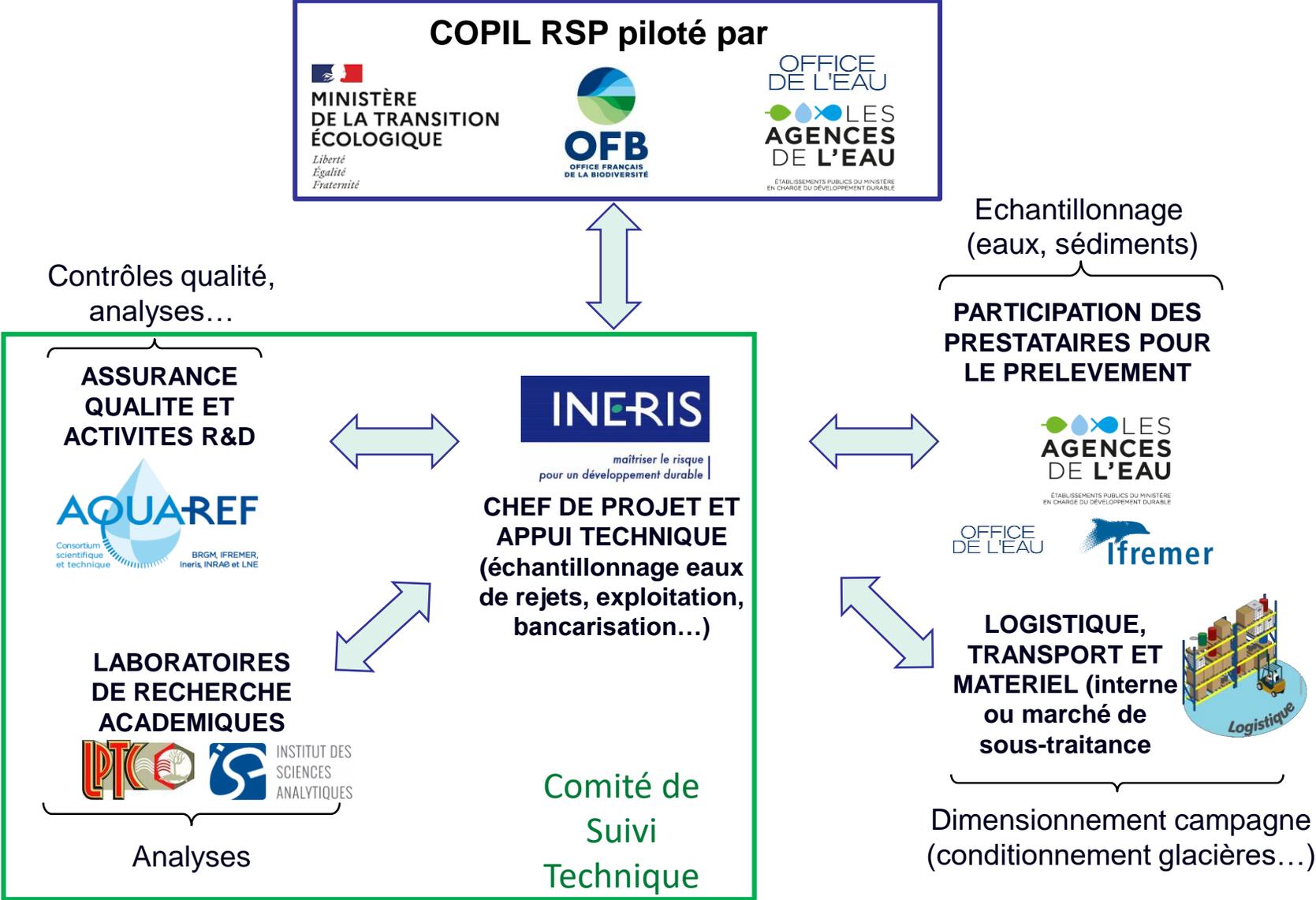
1<sup>er</sup> Colloque du Réseau national de Surveillance Prospective de la qualité chimique des milieux aquatiques  
23 mars 2021

## Contexte et Objectifs

- **Activité #2 de RSP : Identification des contaminants émergents nationaux**
- **Objectifs**
  - | Campagne de surveillance des substances émergentes dans les eaux de surface et les eaux de rejets
  - | Contribue à l'évolution de la surveillance des masses d'eau

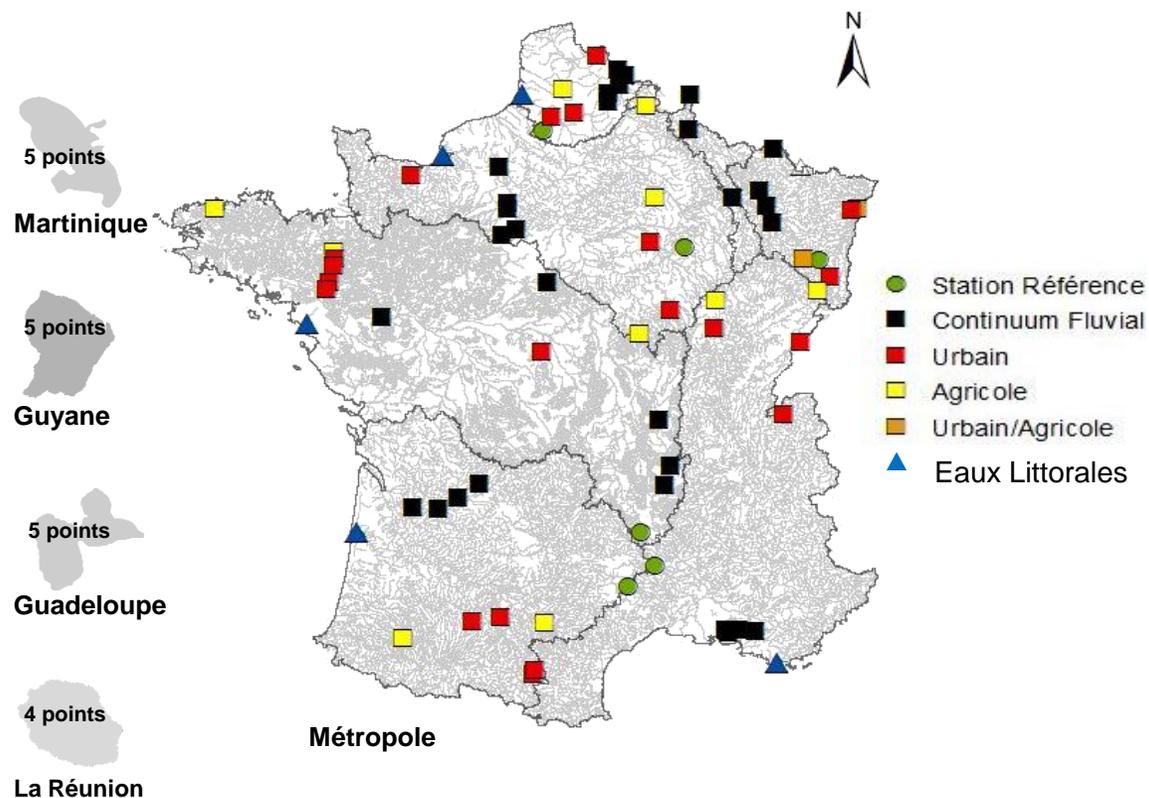


# Organisation générale

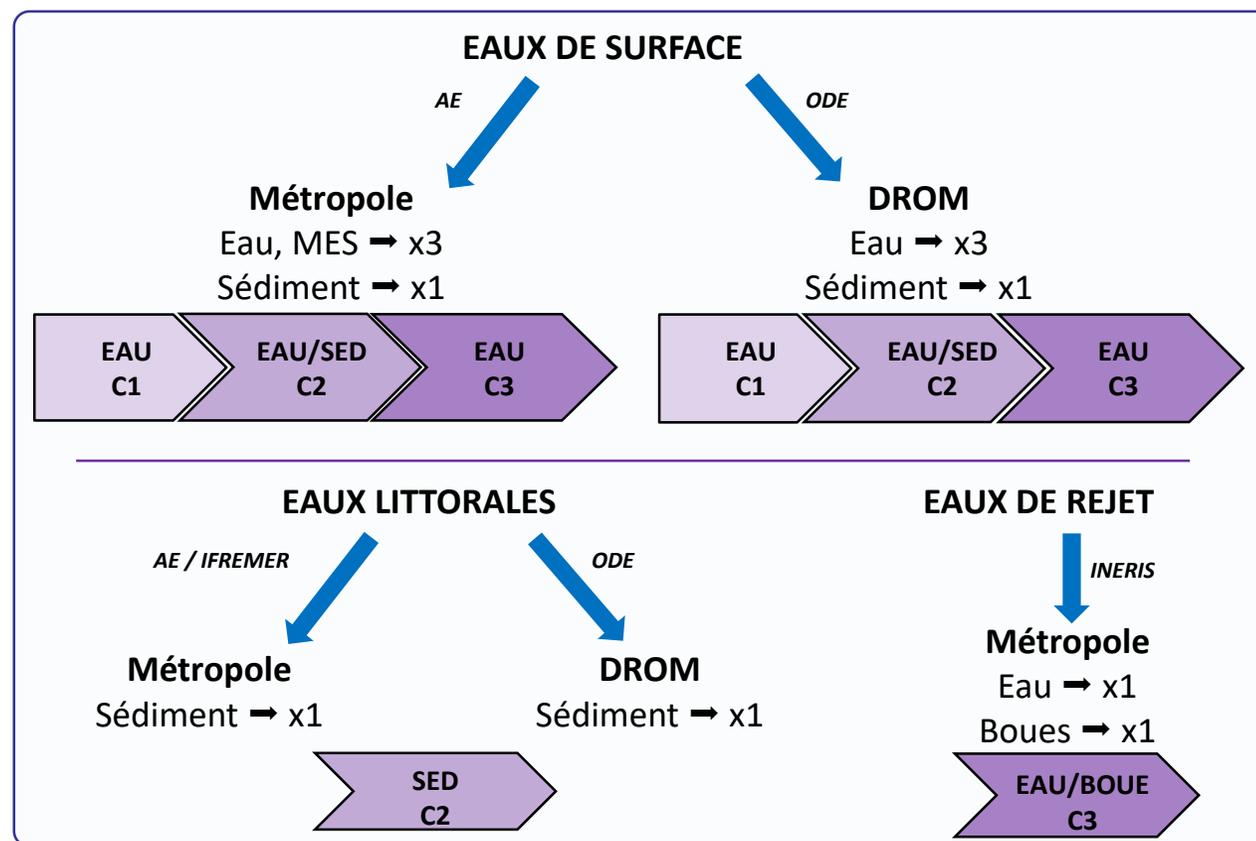


# Campagne de mesures

- 98 sites sélectionnés
  - | 84 sites en eaux de surface
  - | 7 sites en eaux littorales
  - | 7 STEU



- Matrices et campagnes d'échantillonnage
  - | Eau, MES : Avril-Mai, Sept-Oct, Nov-Déc 2018
  - | Sédiment : Sept-Oct 2018
  - | Rejets : Nov 2018-Janv 2019



# Choix des substances

- Sélection par le CEP : de 1100 à 53 substances
- 36 biocides et 17 surfactants

- Biocides

- I Utilisation

- Protection du bois
    - Répulsifs et rodenticides
    - Désinfectants et algicides
    - Anti-biofilm, anti-salissures
    - Hygiène humaine et animale
    - Traitement des toitures
    - Insecticides
    - Antiseptique



Personal hygiene products

- I Domaines d'activité

- Hôpitaux
    - Industrie alimentaire
    - Industrie cosmétique



Fongicides



Antifouling



Rat extermination products

- Surfactants

- I Utilisation

- Produits de nettoyage
    - Produits de soin et d'hygiène
    - Traitement textile et du cuir

- I Domaines d'activité

- Domestique
    - Industrie textile
    - Industrie cosmétique



## Substances sélectionnées

- 36 biocides : 10 eau – 20 eau/sédiment – 6 sédiment

| Substance                                | Matrice |
|--|---------|
| 1,2-benzisothiazol-3(2H)-one             | Eau     |
| 2-méthyl-2H-isothiazol-3-one             |         |
| 5-Chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one   |         |
| → Chloramine-T / Tosylchloramide sodium  |         |
| → Dazomet                                |         |
| DEET                                     |         |
| → Méthylène dithiocyanate                |         |
| Dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium    |         |
| Tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium |         |
| → 2,2-dibromo-2-cyanoacetamide           |         |

- Non analysée durant la campagne en raison de problèmes analytiques

Liste des substances disponible sur le site Aquaref : <https://www.aquaref.fr/>

## Substances sélectionnées

- 36 biocides : 10 eau – 20 eau/sédiment – 6 sédiment

| Substance                                   | Matrices     |
|---|--------------|
| (benzothiazol-2-ylthio)methyl thiocyanate   | Eau/Sédiment |
| 2-Hydroxybiphényl                           |              |
| 2-Octyl-3(2H)-isothiazolone                 |              |
| 4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one |              |
| Brodifacoum                                 |              |
| Cétylpyridinium                             |              |
| Chlorfenapyr                                |              |
| Chlorhexidine                               |              |
| Chlorophène                                 |              |
| → Dichlofluanid                             |              |

- Non analysée dans l'eau durant la campagne en raison de problèmes analytiques

Liste des substances disponible sur le site Aquaref : <https://www.aquaref.fr/>

## Substances sélectionnées

- 36 biocides : 10 eau – 20 eau/sédiment – 6 sédiment

| Substance                                    | Matrices     |
|--|--------------|
| Diclosan / 5-chloro-2-(4-chlorphenoxy)phenol | Eau/Sédiment |
| Difénacoum                                   |              |
| Fipronil                                     |              |
| Flocoumafen                                  |              |
| Méthyl nonyl ketone                          |              |
| Métofluthrin                                 |              |
| Abamectin                                    |              |
| Dodécyl diméthyl benzyl ammonium             |              |
| Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium          |              |
| Didécyl diméthyl ammonium                    |              |

Liste des substances disponible sur le site Aquaref : <https://www.aquaref.fr/>

## Substances sélectionnées

- 36 biocides : 10 eau – 20 eau/sédiment – 6 sédiment

| Substance  | Matrice  |
|--|----------|
| Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium   | Sédiment |
| Octadécyl diméthyl benzyl ammonium   |          |
| 1-(4-(2-cloro-a,a,a-p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzolyl) urea / |          |
| Flufénoxuron   |          |
| Bifenthrin   |          |
| Cyfluthrin   |          |
| d-Phenothrin   |          |

Liste des substances disponible sur le site Aquaref : <https://www.aquaref.fr/>

# Substances sélectionnées

## ■ 17 surfactants eau/sédiment

| Substance  | Matrices     |
|--|--------------|
| Acide benzène décyl sulfonique (LAS C10)                 | Eau/Sédiment |
| Acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11)               |              |
| Acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12)               |              |
| Acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13)              |              |
| Acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14)            |              |
| OP7-11EO / Triton X-100                                  |              |
| 1-laureth sulfate  |              |
| 2-laureth sulfate  |              |
| N-(2-hydroxyéthyl)dodécylamide / Comperlan 100           |              |
| N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécylamide / Incromine sd |              |
| Lauryl sulfate   |              |
| 2-éthylhexyl sulfate                                     |              |
| C16 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C16)   |              |
| C18 Triéthanolamine esterquat / Stepanquat GA 90 (C18)   |              |
| Laurylpyridinium   |              |
| Hexadécylbetaine   |              |
| 2,4,7,9-Tétraméthyl-5-décyne-4,7-diol / Surfynol 104     |              |

# Substances recherchées

- 32 biocides : 6 eau – 19 eau/sédiment – 7 sédiment

## PNEC

| Valeurs provisoires

| Logique de pire cas

| Eau : 0,8 ng/L à 41 µg/L

| Sédiment : 0,02 µg/kg à 13,6 mg/kg

## Limites de quantification

| Au niveau de la PNEC ou plus bas

| Eau : 0,3 ng/L à 5 µg/L

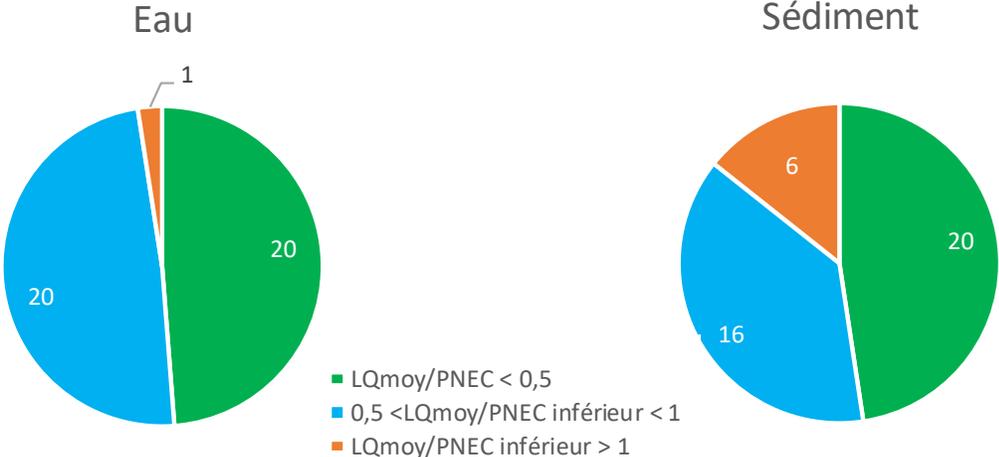
| Sédiment : 0,01 µg/kg à 1 mg/kg

| Substance   | Matrices     | PNEC Eau (µg/L) | LQ Eau (µg/L) | PNEC Sédiment (µg/kg) | LQ Sédiment (µg/kg) |
|---|--------------|-----------------|---------------|-----------------------|---------------------|
| DEET  | Eau          | 41              | 0,1           | -                     | -                   |
| Méthylchloroisothiazolinone   |              | 0,28            | 0,2           | -                     | -                   |
| Dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium   |              | 1               | 1             | -                     | -                   |
| Tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium  |              | 1               | 1             | -                     | -                   |
| Benzisothiazolinone   |              | 7,1             | 5             | -                     | -                   |
| Méthylisothiazolinone   |              | 0,006           | 0,05          | -                     | -                   |
| Didecyl diméthyl ammonium   |              | 0,2             | 0,05          | 4848                  | 40,4                |
| Dodécyl diméthyl benzyl ammonium  | 1            | 0,06            | 13587         | 26,6                  |                     |
| Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium   | 1            | 0,04            | 13587         | 17,8                  |                     |
| Abamectin   | Eau/Sédiment | 0,001           | 0,001         | 0,28                  | 0,2                 |
| Fipronil  |              | 0,0008          | 0,0003        | 0,02                  | 0,01                |
| 2-Hydroxybiphenyl   |              | 0,36            | 0,3           | 122                   | 100                 |
| Chlorfenapyr  |              | 0,03            | 0,03          | 75                    | 50                  |
| Difenacoum  |              | 0,002           | 0,002         | 5,7                   | 5                   |
| Brodifacoum   |              | 0,06            | 0,05          | 28                    | 10                  |
| Flocoumafen   |              | 0,09            | 0,09          | 6,2                   | 5                   |
| (benzothiazol-2-ylthio)methyl thiocyanate   |              | 0,0021          | 0,002         | 0,36                  | 0,3                 |
| 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one  |              | 0,062           | 0,05          | 7,1                   | 5                   |
| Octylisothiazolinone  |              | 0,006           | 0,005         | 0,05                  | 0,05                |
| Diclosan  |              | 0,48            | 0,4           | 157                   | 100                 |
| Clorophene  |              | 0,54            | 0,5           | 517                   | 100                 |
| Cétylpyridium   |              | 0,025           | 0,02          | 1830                  | 100                 |
| Métofluthrin  |              | 0,024           | 0,02          | 40                    | 10                  |
| Chlorhexidine   |              | 1               | 0,5           | 3602                  | 1000                |
| Méthyl nonyl kéténe   |              | 0,23            | 0,1           | 3,8                   | 3                   |
| Dichlofluanid   | -            | -               | 0,21          | 1                     |                     |
| Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium  | -            | -               | 1949          | 28                    |                     |
| Octadécyl diméthyl benzyl ammonium  | -            | -               | 1949          | 34,2                  |                     |
| Bifenthrin  | -            | -               | 0,08          | 0,08                  |                     |
| 1-(4-(2-chloro-a,a,p-trifluorotolyloxy)-2-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl) urea/Flufenoxuron | -            | -               | 0,05          | 0,05                  |                     |
| Cyfluthrin  | -            | -               | 0,64          | 0,5                   |                     |
| d-Phenothrin  | -            | -               | 19            | 10                    |                     |

# Substances recherchées

- 17 surfactants eau/sédiment
- PNEC
  - | Valeurs provisoires
  - | Logique de pire cas
  - | Eau : 0,05 à 65 µg/L
  - | Sédiment : 1,6 µg/kg à 5,3 mg/kg
- Limites de quantification
  - | Au niveau de la PNEC ou plus bas
  - | Eau : 0,02 à 0,49 µg/L
  - | Sédiment : 6,4 à 158 µg/kg
- Robustesse des LQ

| Substance                                     | Matrices     | PNEC Eau (µg/L) | LQ Eau (µg/L) | PNEC Sédiment (µg/kg) | LQ Sédiment (µg/kg) |
|---|--------------|-----------------|---------------|-----------------------|---------------------|
| Lauryl sulfate                                | Eau/Sédiment | 65              | 0,49          | 1131                  | 123                 |
| Surfynol 104                                  |              | 16              | 0,06          | 59                    | 42                  |
| Acide benzène décyl sulfonique (LAS C10)      |              | 1               | 0,02          | 188                   | 6,4                 |
| Acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11)    |              | 1               | 0,11          | 341                   | 49                  |
| Acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12)    |              | 0,2             | 0,10          | 124                   | 44                  |
| Acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13)   |              | 0,085           | 0,07          | 98                    | 31                  |
| Acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14) |              | Non défini      | 0,12          | Non défini            | 32                  |
| Triton X-100                                  |              | 0,28            | 0,10          | 12                    | 48                  |
| 1-laureth sulfate                             |              | 1               | 0,43          | 7,96                  | 158                 |
| 2-laureth sulfate                             |              | 1               | 0,34          | 7,96                  | 124                 |
| Comperlant 100                                |              | 1,35            | 0,10          | 18                    | 13                  |
| Incromine sd                                  |              | 0,51            | 0,05          | 5339                  | 39                  |
| Ethylhexyl sulfate                            |              | 11              | 0,05          | 165                   | 11                  |
| Stepanquat GA 90 (C16)                        |              | 1               | 0,28          | 1,6                   | 59                  |
| Stepanquat GA 90 (C18)                        |              | 1               | 0,21          | 1,6                   | 44                  |
| Laurylpyridinium                              |              | 0,05            | 0,03          | 312                   | 105                 |
| Héxadécylbétaine                              |              | 1               | 0,10          | 353                   | 21                  |



# Traitement de données

- 14000 données eau, sédiment, eaux de rejets, boues, MES
- Contrôles qualité échantillonnage et analyse
- Qualification des données
  - | Contrôle niveau 1 - Automatique
  - | Contrôle niveau 2 – Jugement expert
- Exploitation
  - | Fréquences de quantification
  - | Niveaux de concentration
  - | Criticité de dépassement des PNEC

$$\text{Freq, dépassement PNEC} = \frac{n}{N}$$

n : le nombre de stations pour lesquelles le rapport

$$C_{\text{MAX\_station}} / \text{PNEC} > 1$$

N : le nombre total de stations

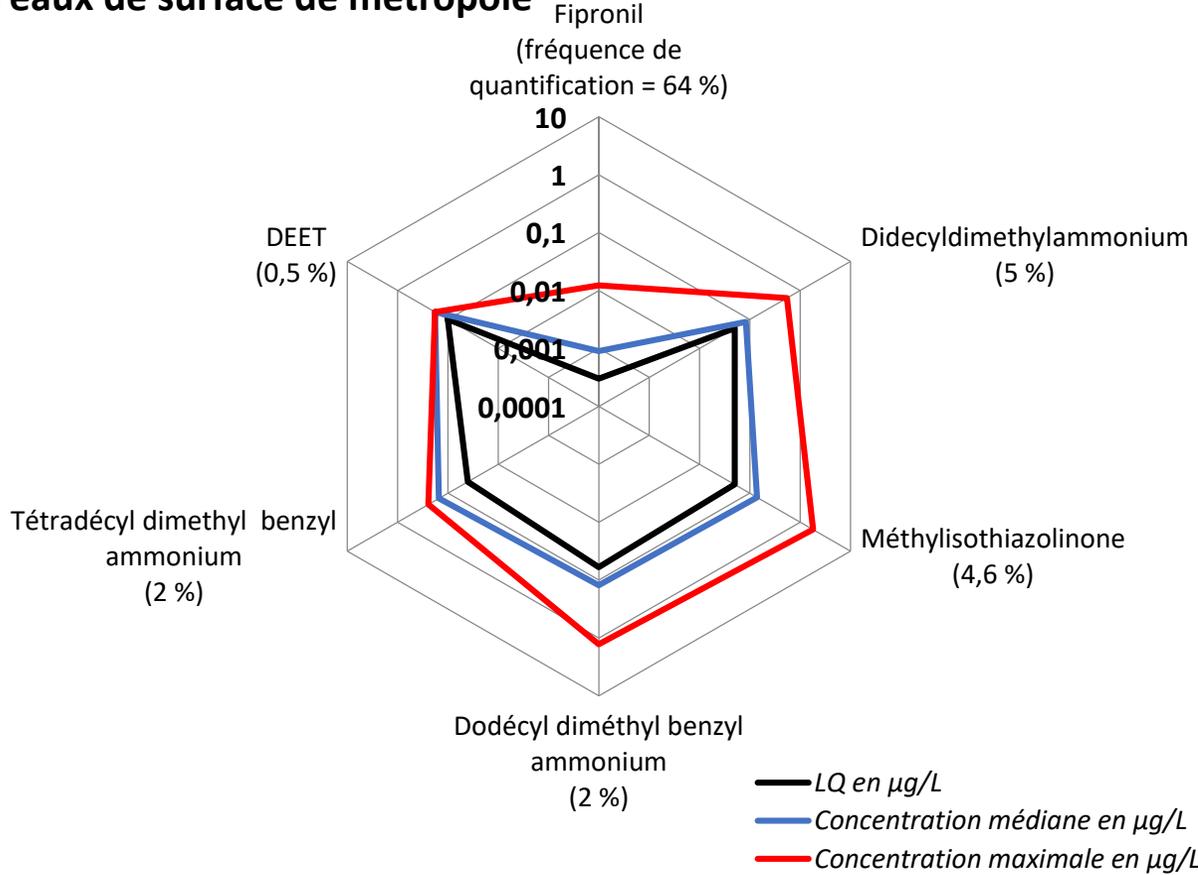
$$\text{Degré dépassement PNEC} = \frac{\text{MEC95}}{\text{PNEC}}$$

MEC95 : 95<sup>ème</sup> percentile des concentrations maximales par station

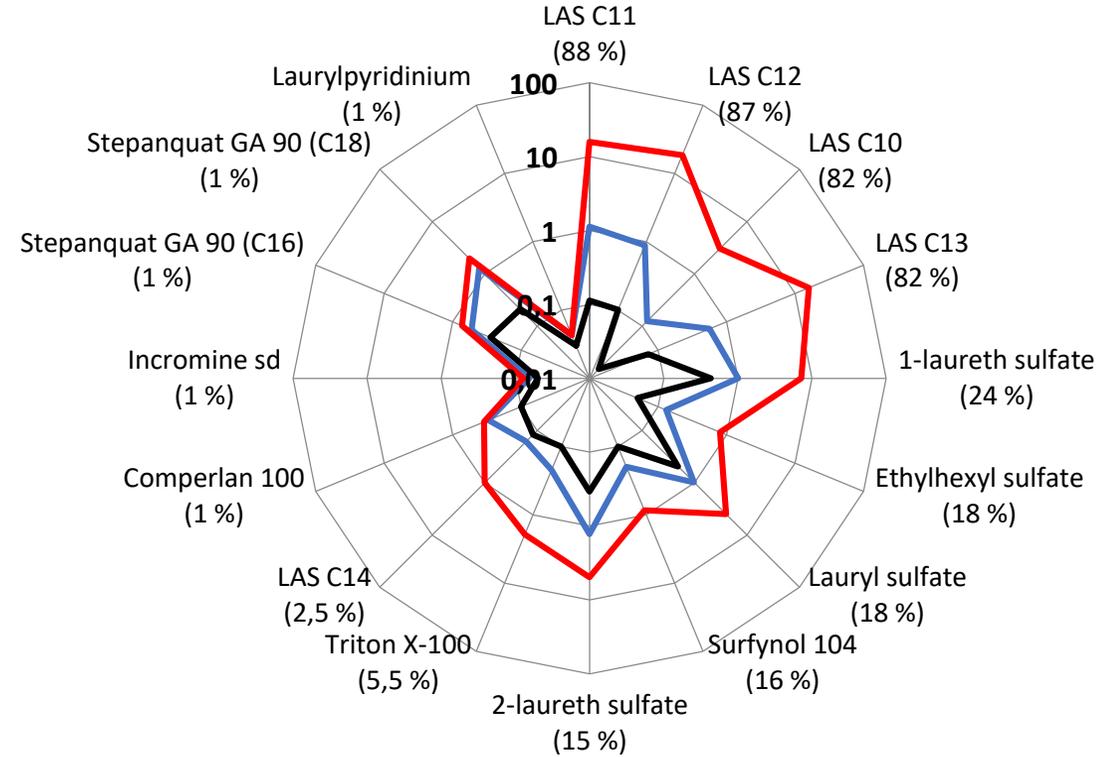
# Résultats Eau

- Imprégnation des milieux en métropole
  - | 6 biocides et 16 surfactants quantifiés sur 42 substances

## Biocides dans les eaux de surface de métropole



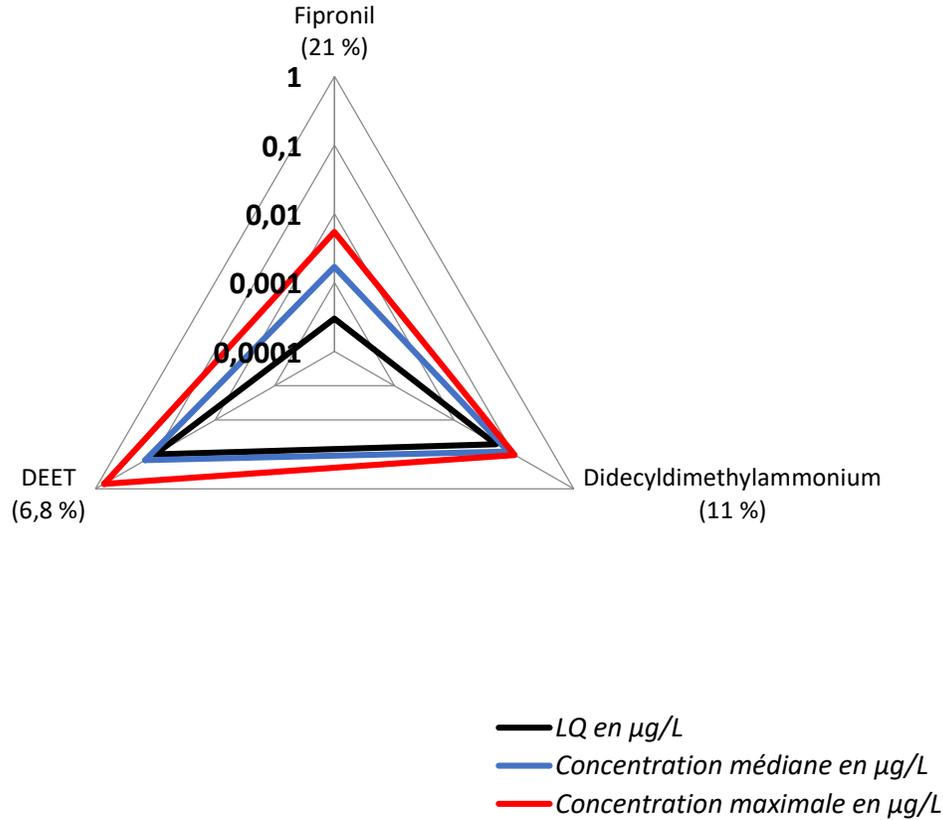
## Surfactants dans les eaux de surface de métropole



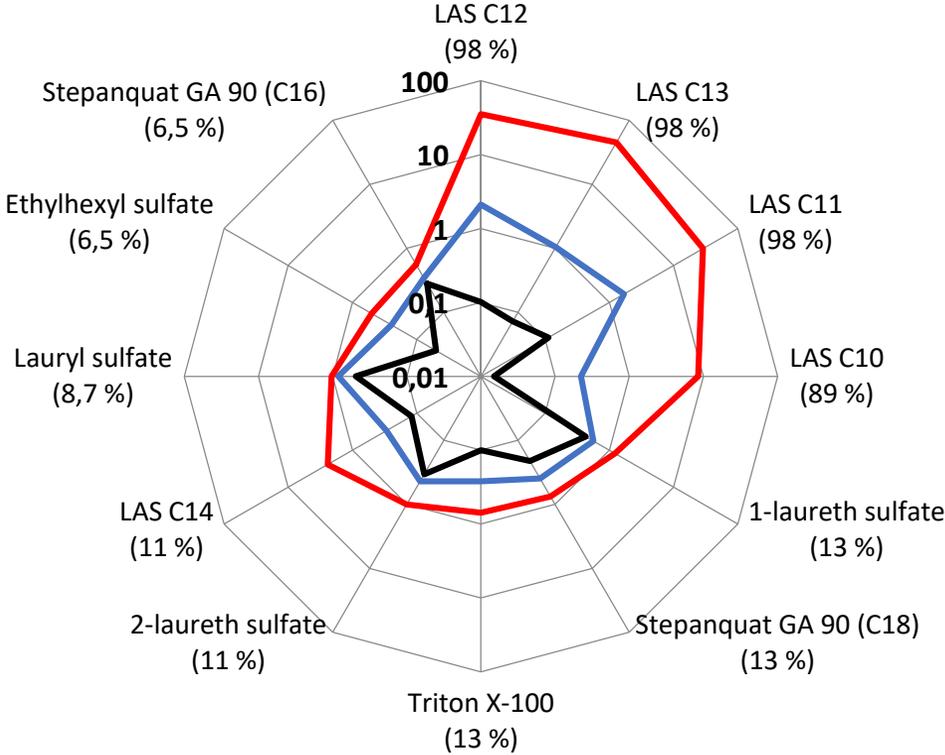
# Résultats Eau

- Imprégnation des milieux dans les DROM
  - | 3 biocides et 12 surfactants quantifiés sur 42 substances

## Biocides dans les eaux de surface des DROM



## Surfactants dans les eaux de surface des DROM



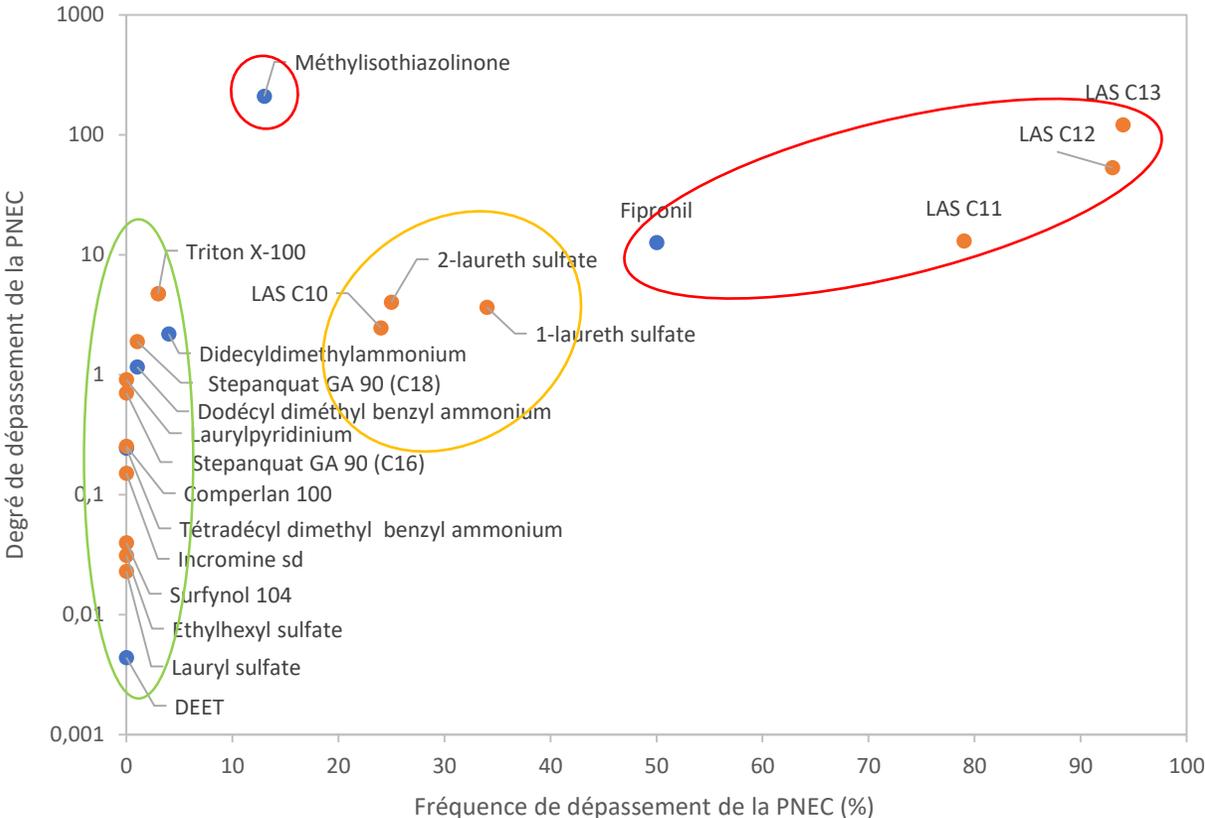
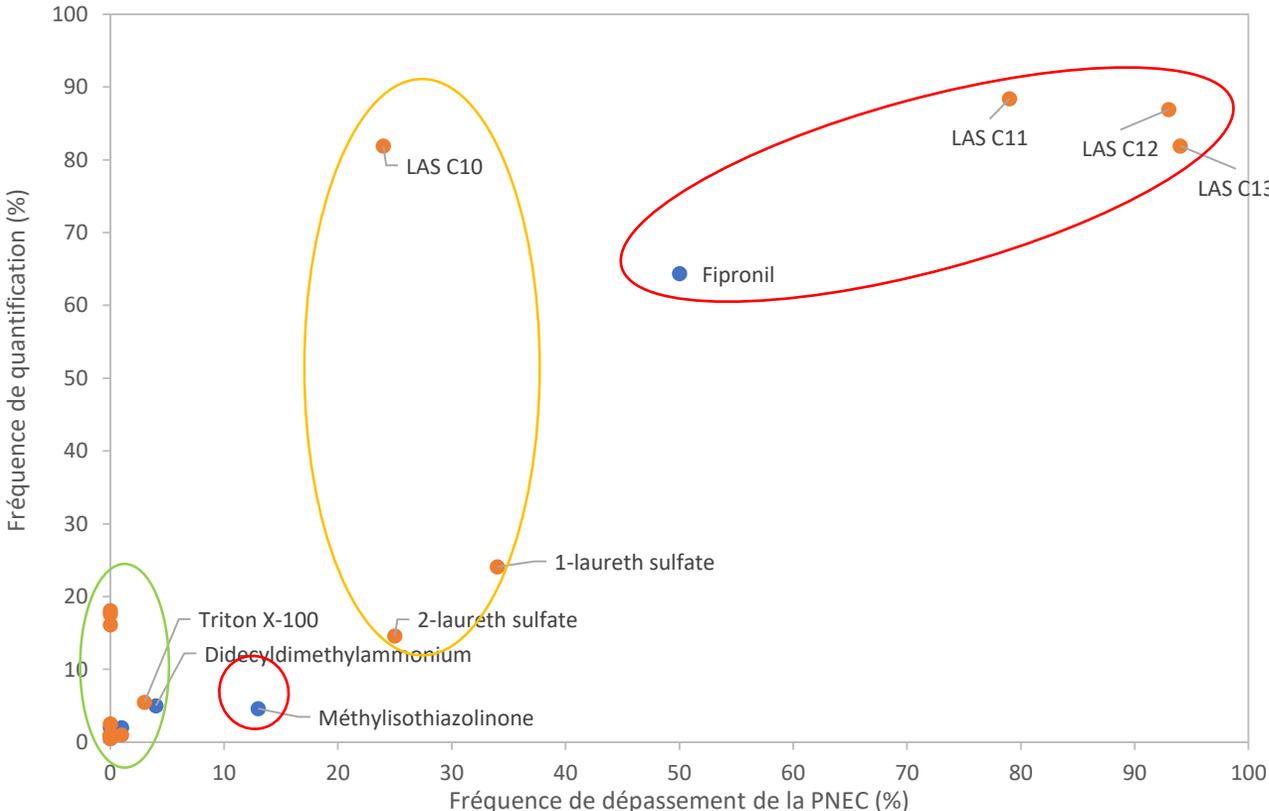
# Résultats Eau

- Dépassement des PNEC
  - | Peu critique : fréquence spatiale de dépassement de la PNEC inférieure à 7 % et degré de dépassement de la PNEC inférieur à 10
  - | Moyennement critique : fréquence spatiale de dépassement de la PNEC comprise entre 7 et 35 % et/ou degré de dépassement de la PNEC compris entre 10 et 100
  - | Très critique : fréquence de spatiale de dépassement de la PNEC supérieur à 35 % et/ou degré de dépassement de la PNEC supérieur à 100

# Résultats Eau

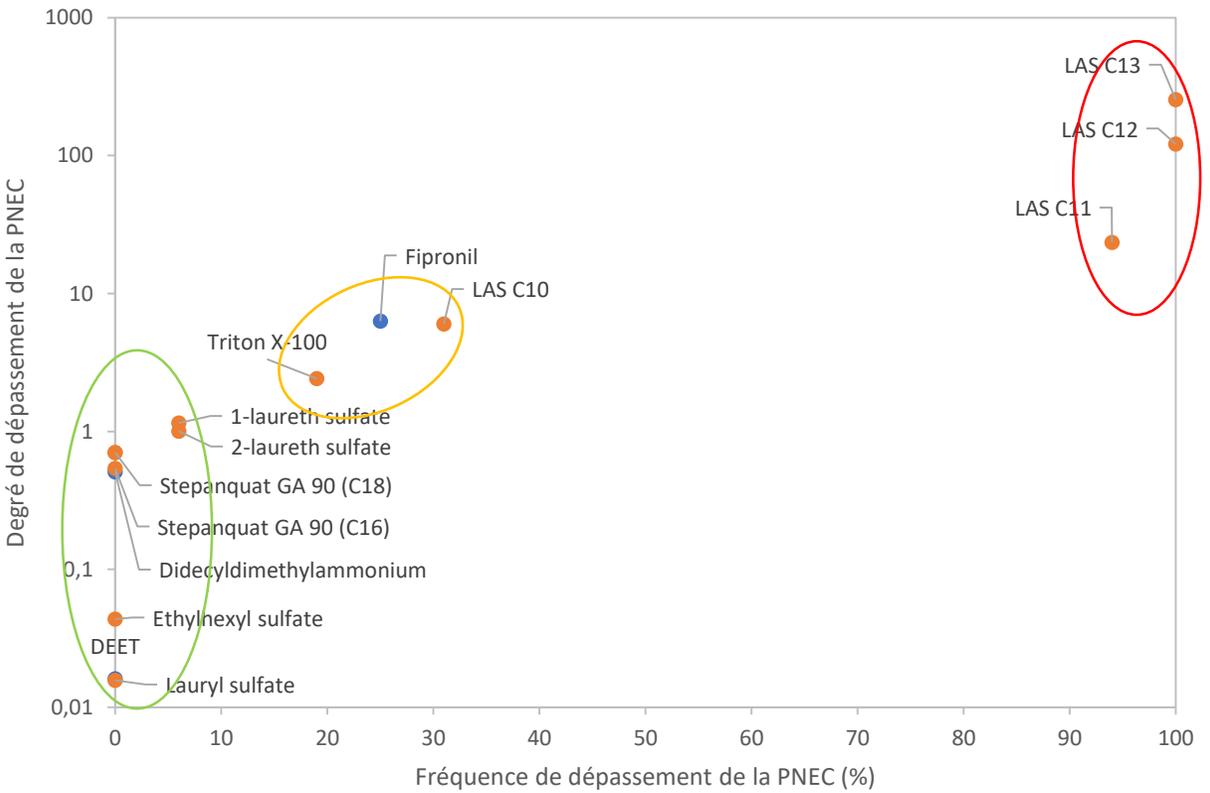
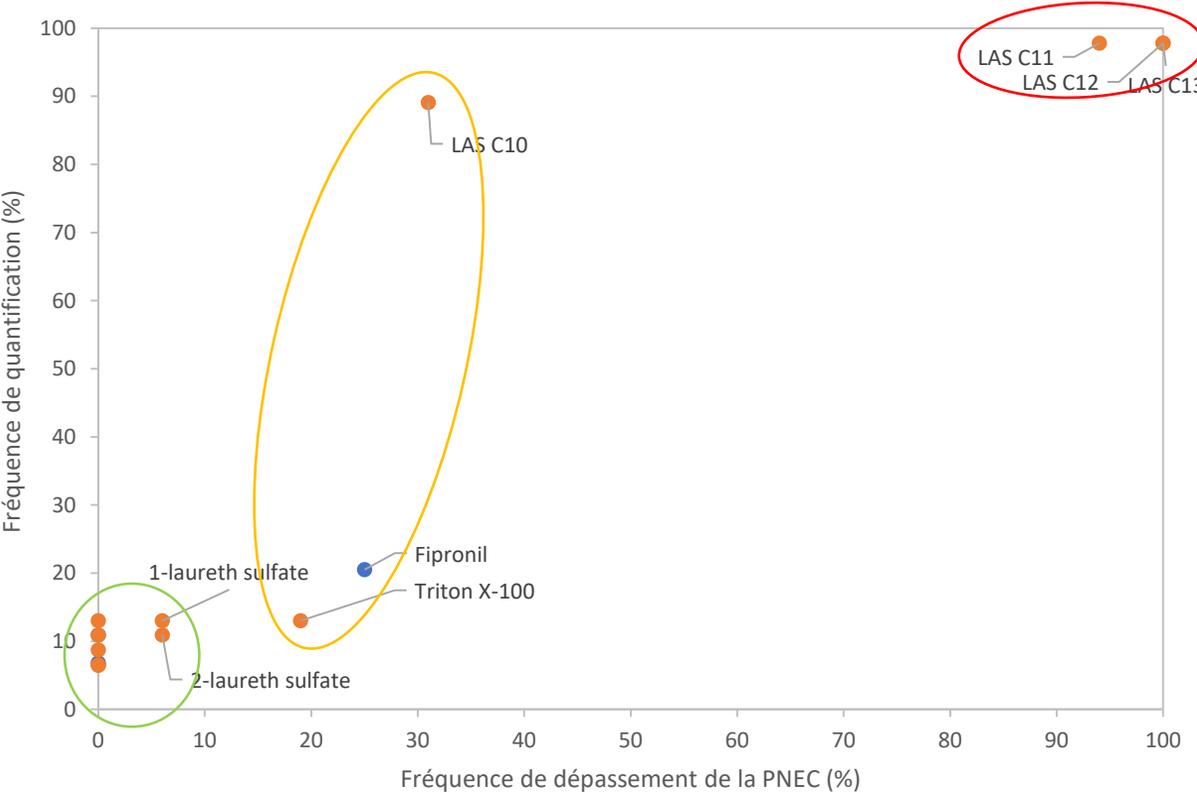
## ■ Dépassement des PNEC en métropole

- | Moyennement critiques : LAS C10, et 1- et 2- laureth sulfate
- | Très critiques : LAS C11, C12 et C13, fipronil et méthylisothiazolinone



# Résultats Eau

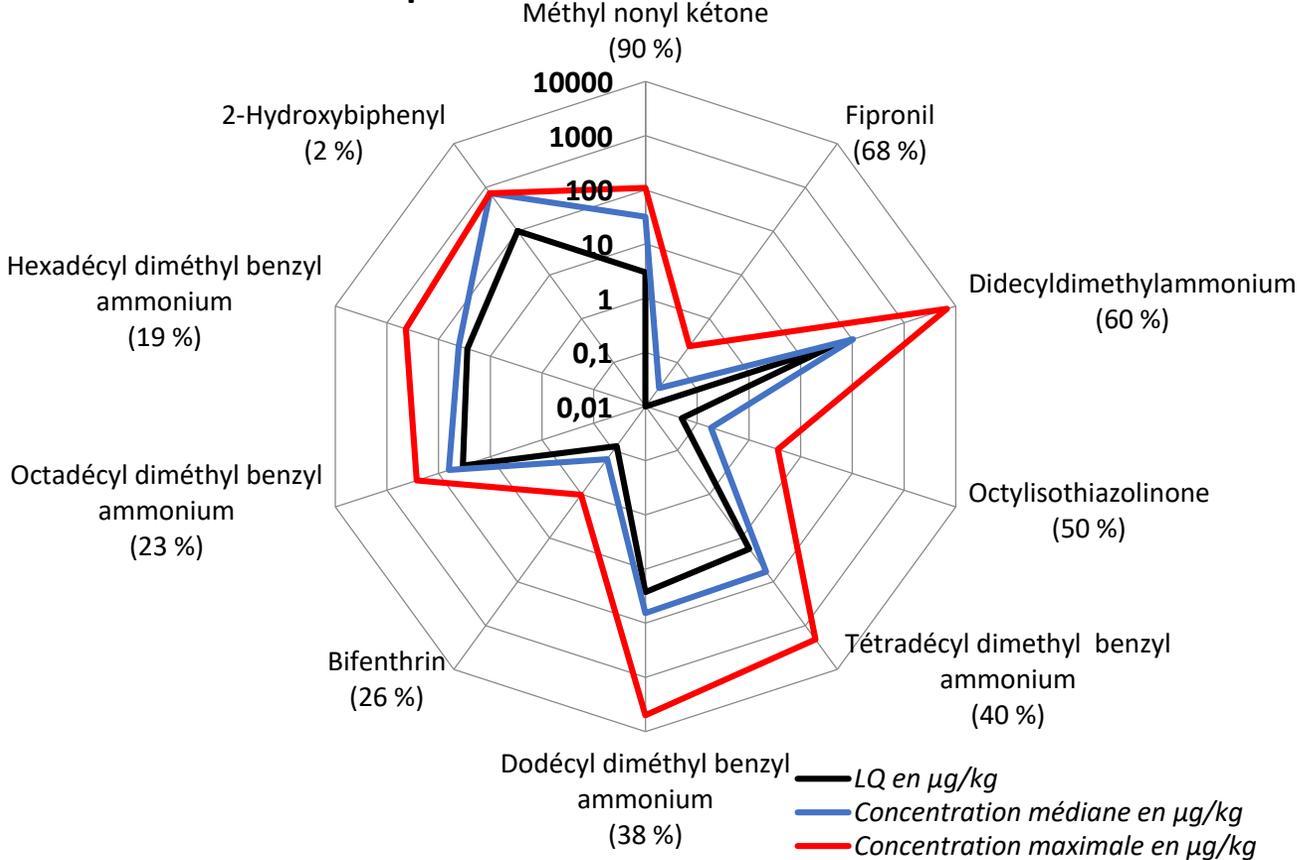
- **Dépassement des PNEC dans les DROM**
  - | Moyennement critiques : LAS C10, triton X-100 et fipronil
  - | Très critiques : LAS C11, C12 et C13



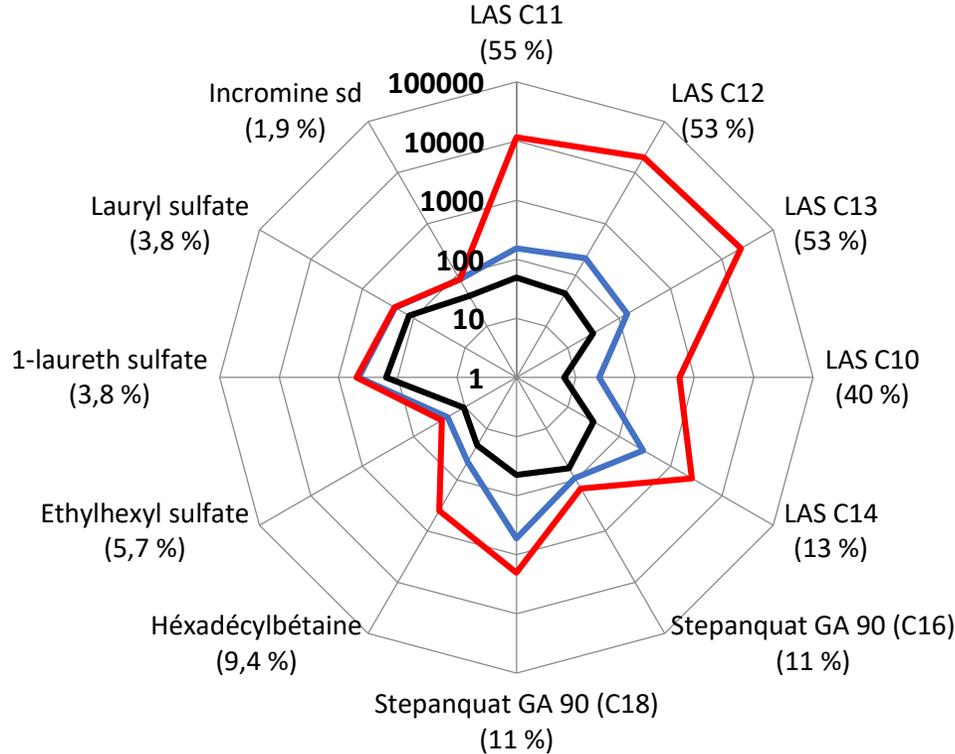
# Résultats Sédiment

- Imprégnation des milieux en métropole
  - | 10 biocides et 12 surfactants quantifiés sur 43 substances

## Biocides dans les sédiments de métropole



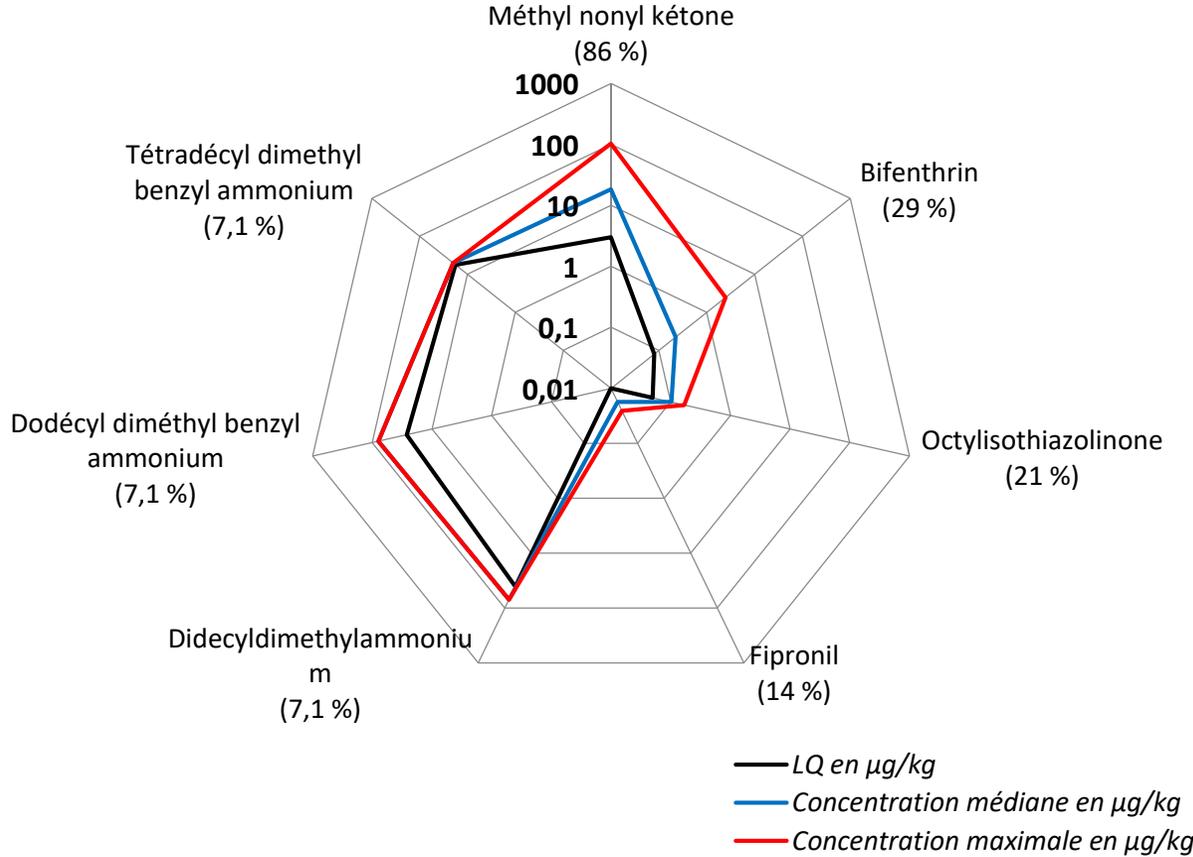
## Surfactants dans les sédiments de métropole



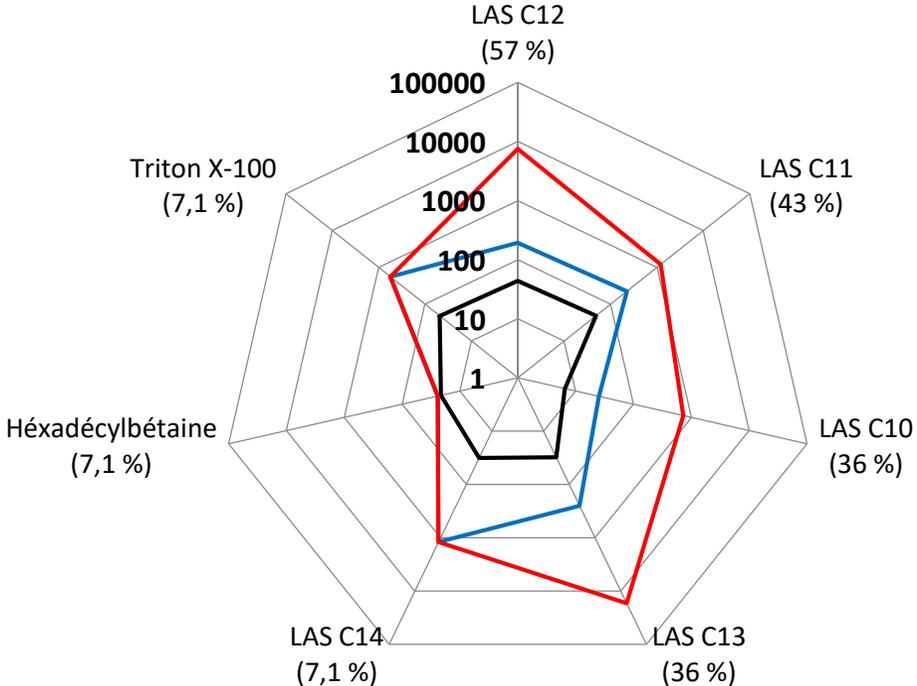
# Résultats Sédiment

- Imprégnation des milieux dans les DROM
  - | 7 biocides et 7 surfactants quantifiés sur 43 substances

## Biocides dans les sédiments des DROM



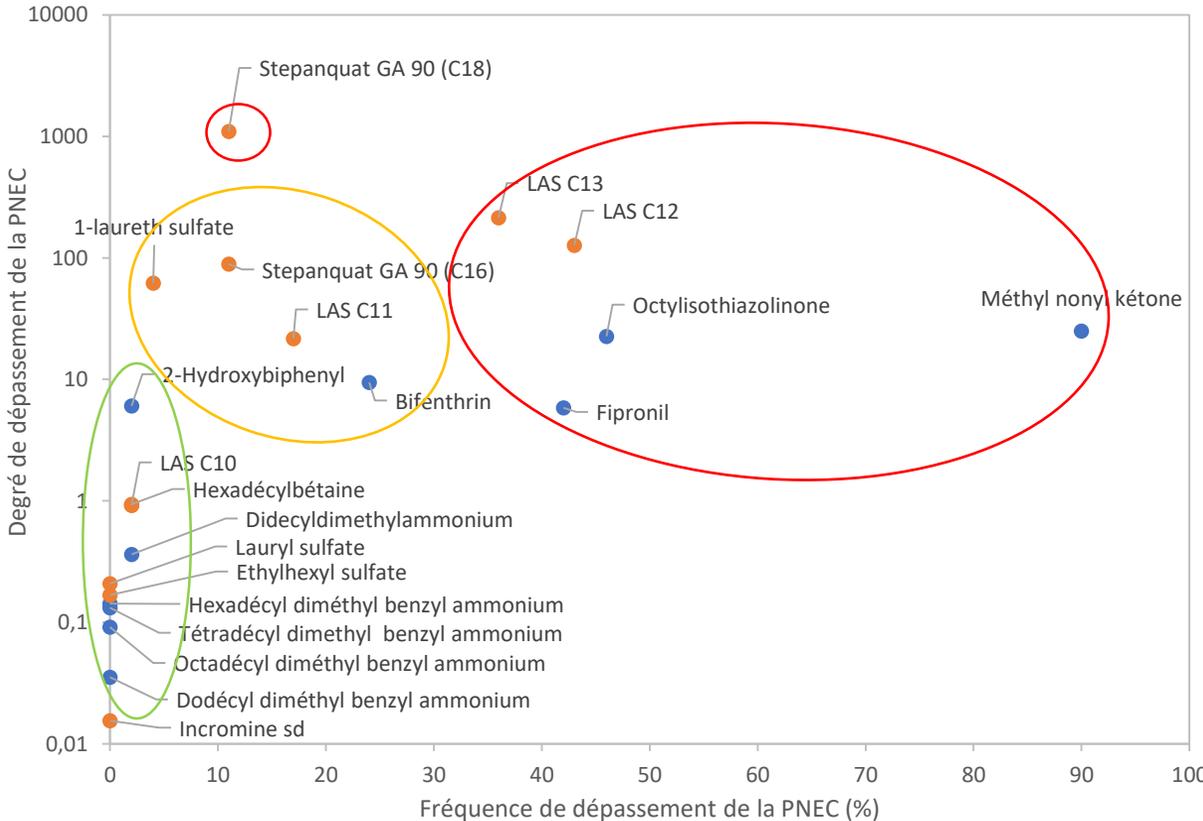
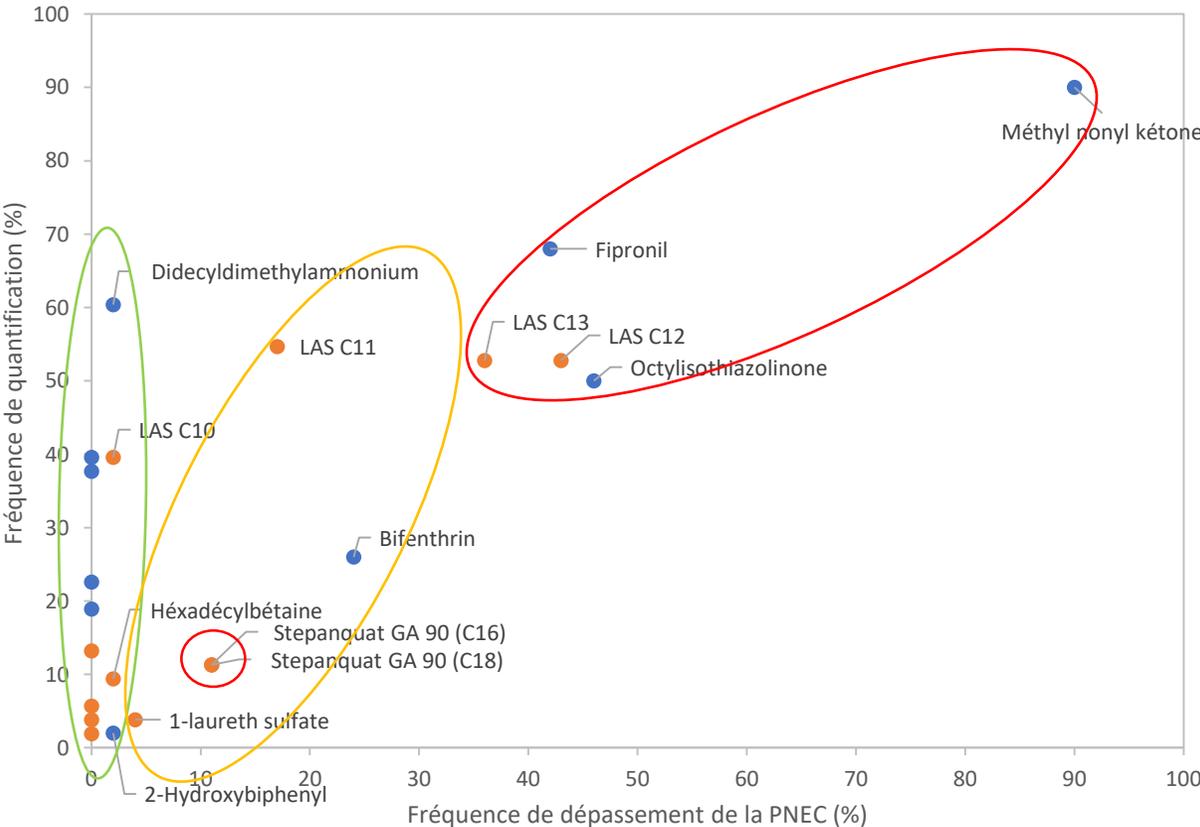
## Surfactants dans les sédiments des DROM



# Résultats Sédiment

## ■ Dépassement des PNEC en métropole

- | Moyennement critiques : LAS C11, 1-laureth sulfate, stepanquat GA C16 et bifenthrine
- | Très critiques : LAS C12 et C13, stepanquat GA C18, fipronil, octylisothiazolinone et méthyl nonyl kétone

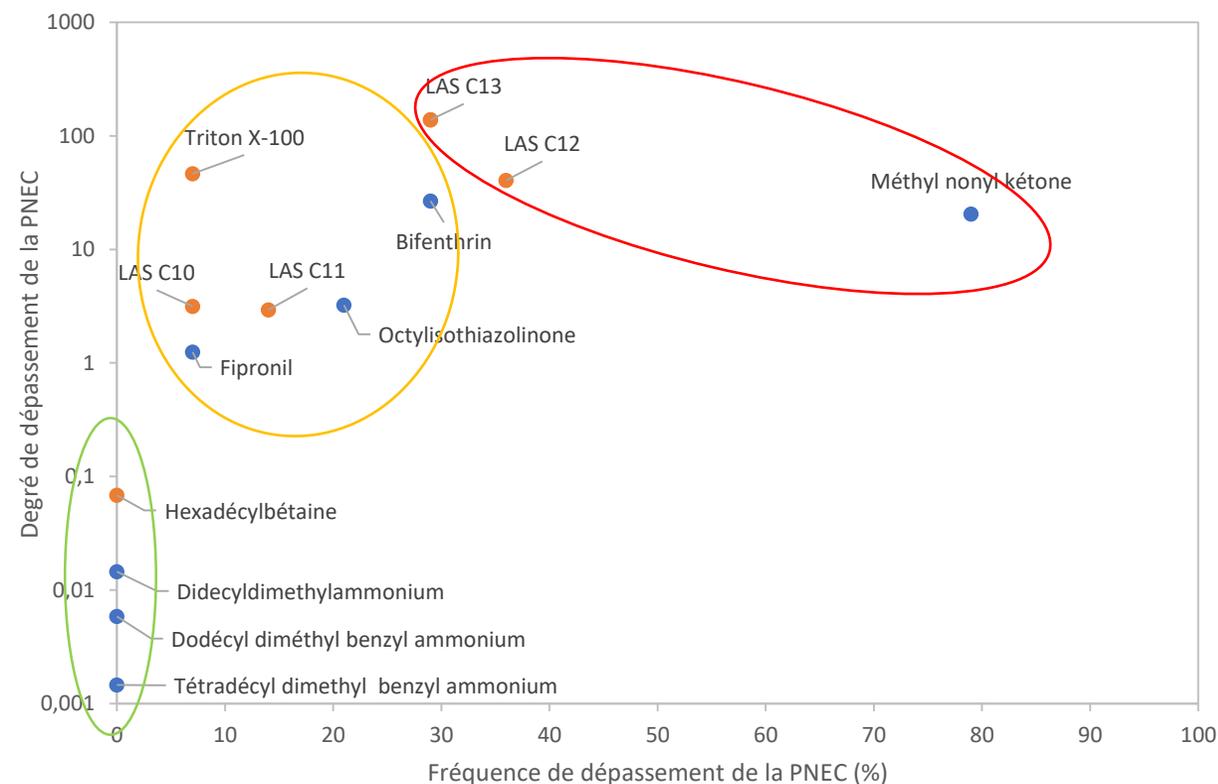
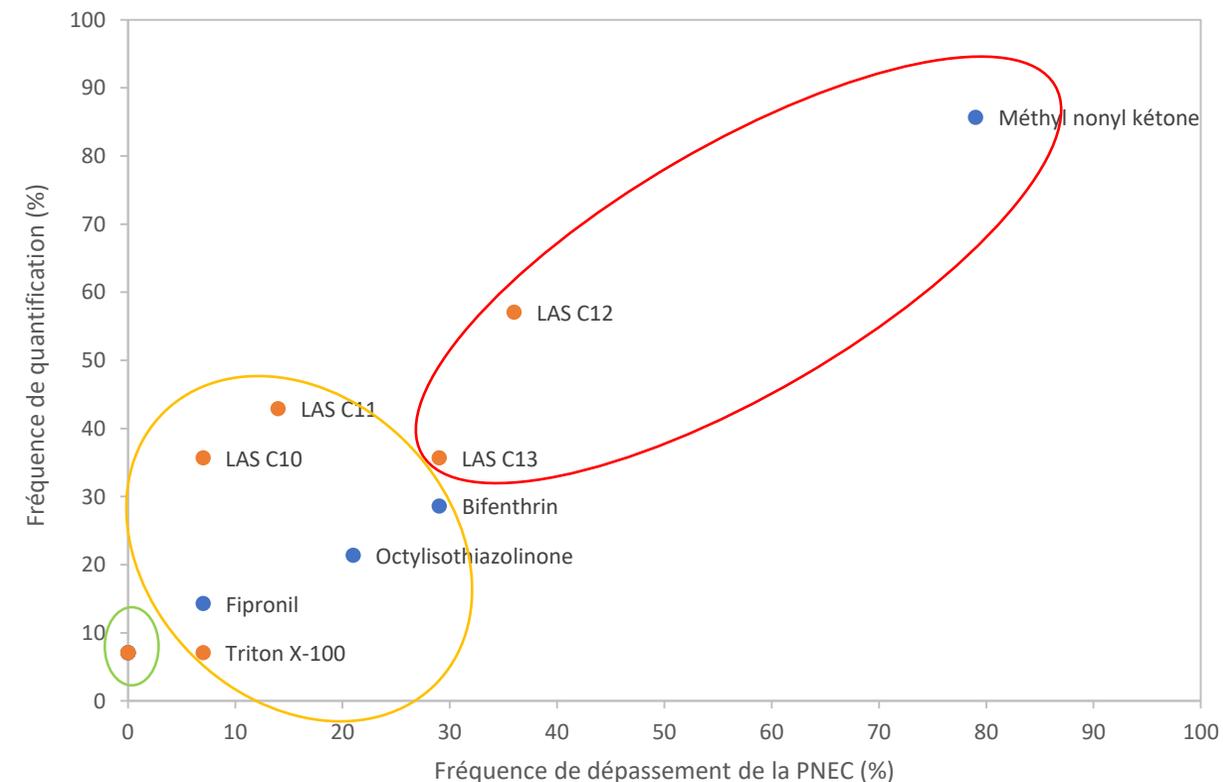


# Résultats Sédiments

## ■ Dépassement des PNEC dans les DROM

| Moyennement critiques : LAS C10 et C11, triton X-100, fipronil, octylisothiazolinone et bifenthrin

| Très critiques : LAS C12 et C13, et méthyl nonyl kétone



# Synthèse des résultats de dépassement de PNEC

| Criticité du dépassement de la PNEC | Usage       | Métropole  |  | DROM   |  |
|-------------------------------------|-------------|--|--|--|--|
|                                     |             | Eau  | Sédiment   | Eau  | Sédiment   |
| <b>Forte</b>                        | Surfactants | <i>LAS C11</i><br><b>LAS C12</b><br><b>LAS C13</b>                     | <b>LAS C12</b><br><b>LAS C13</b><br><i>Stepanquat GA (C18)</i>               | <i>LAS C11</i><br><b>LAS C12</b><br><b>LAS C13</b> | <b>LAS C12</b><br><b>LAS C13</b>                                     |
|                                     | Biocides    | <b>Fipronil</b><br><i>Méthylisothiazolinone</i>                        | <b>Fipronil</b><br><i>Octylisothiazolinone</i><br><i>Méthyl nonyl kétone</i> | -  | <i>Méthyl nonyl kétone</i>   |
| <b>Moyenne</b>                      | Surfactants | <i>LAS C10</i><br><b>1-laureth sulfate</b><br><i>2-laureth sulfate</i> | <i>LAS C11</i><br><b>1-laureth sulfate</b><br><i>Stepanquat GA (C16)</i>     | <b>LAS C10</b><br><b>Triton X-100</b>              | <b>LAS C10</b><br><i>LAS C11</i><br><b>Triton X-100</b>              |
|                                     | Biocides    | -  | <i>Bifenthrine</i>   | <b>Fipronil</b>                                    | <i>Bifenthrine</i><br><b>Fipronil</b><br><i>Octylisothiazolinone</i> |

**Gras** : critique dans l'eau et dans le sédiment

*Italique* : critique en métropole et dans les DROM

Indicateurs de dépassement de PNEC : **Vert** = robuste ; **Bleu** : vigilance, **Orange** : biaisé car LQ > PNEC

## Priorisation des substances EMNAT par le CEP - Catégories d'action proposées

|                      |  |
|----------------------|--|
| <b>Cat 1A+</b>       | Suff. recherchées et fréquemment quantifiées avec risque potentiel identifié ( $MEC_{95} > PNEC$ ) (enjeux généralisés)  |
| <b>Cat 1A</b>        | Suff. recherchées et fréquemment quantifiées, pas de risque identifié ( $MEC_{95} < PNEC$ ) (occurrence diffuse)   |
| <b>Cat 1B</b>        | Suff. recherchées et peu quantifiées, qualité des données compatible avec PNEC et risque potentiel identifié (au moins 1 site où $MEC_{max} > PNEC$ ) (enjeux ponctuels / au niveau local) |
| <b>Cat 2 / Cat 5</b> | Substances insuff. recherchées, qui méritent d'être suivies dans les programmes de surveillance nationale  |
| <b>Cat 3</b>         | Suff. recherchées et suff. quantifiées, PNEC non robuste   |
| <b>Cat 4</b>         | Suff. recherchées et insuff. quantifiées et qualité des données insuffisante   |
| <b>Cat 6</b>         | Suff. recherchées et insuff. quantifiées, qualité des données compatible avec PNEC; pas de risque potentiel identifié ( $MEC_{max} < PNEC$ sur tous les sites investigués)                 |

## Critères / indicateurs catégorisation substances

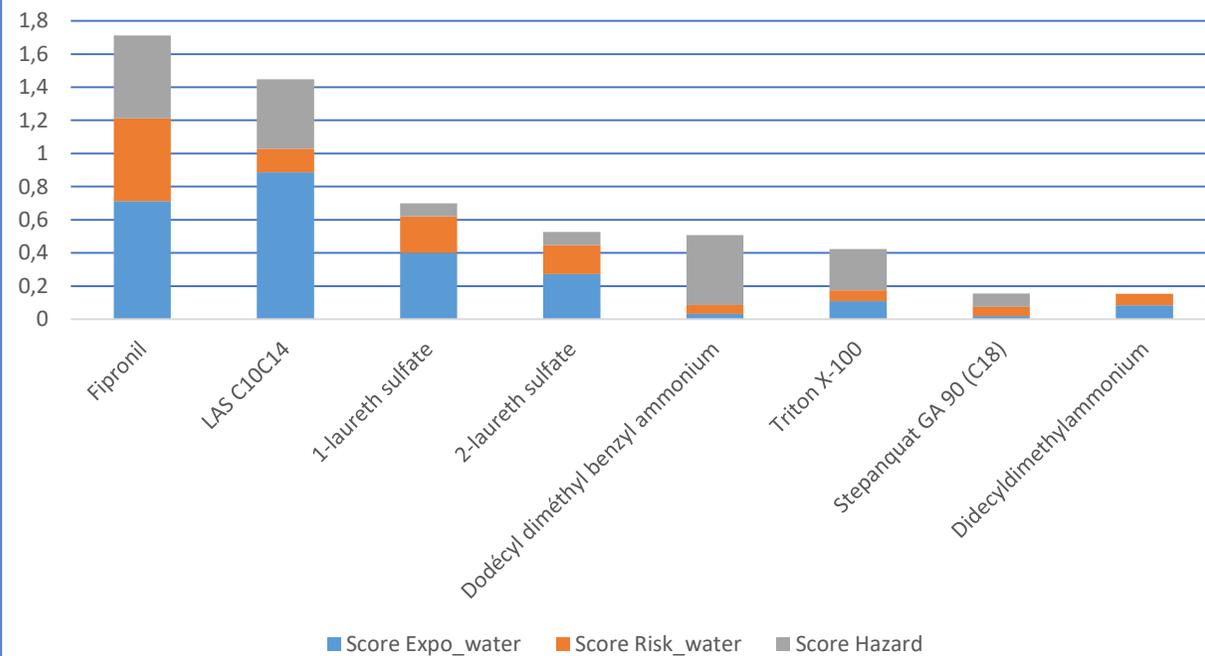
- Substances suffisamment recherchées
  - | Recherchées sur > 400 stations (i.e. 25% des 1600 stations RCS)
- Substances suffisamment quantifiées
  - | Fréquence de quantification (analyses) > 1%
- Analyses « compatibles » en termes de qualité
  - | Analyses avec LOQ < PNEC
- Substances pour lesquelles la qualité analytique du jeu de données est suffisante
  - | Substances pour lesquelles > 20 % des analyses ont LOQ < PNEC
- Données expérimentales suffisantes pour évaluation danger?
  - | PNEC ECO, PNECeau (validée), P-PNEC EXP (validée)
- Risque potentiel identifié
  - | ***MEC95/PNEC*** > 1 (MEC95 = 95ème percentile des concentrations maximales par station relevées pour une substance donnée)

## Critères / indicateurs priorisation substances

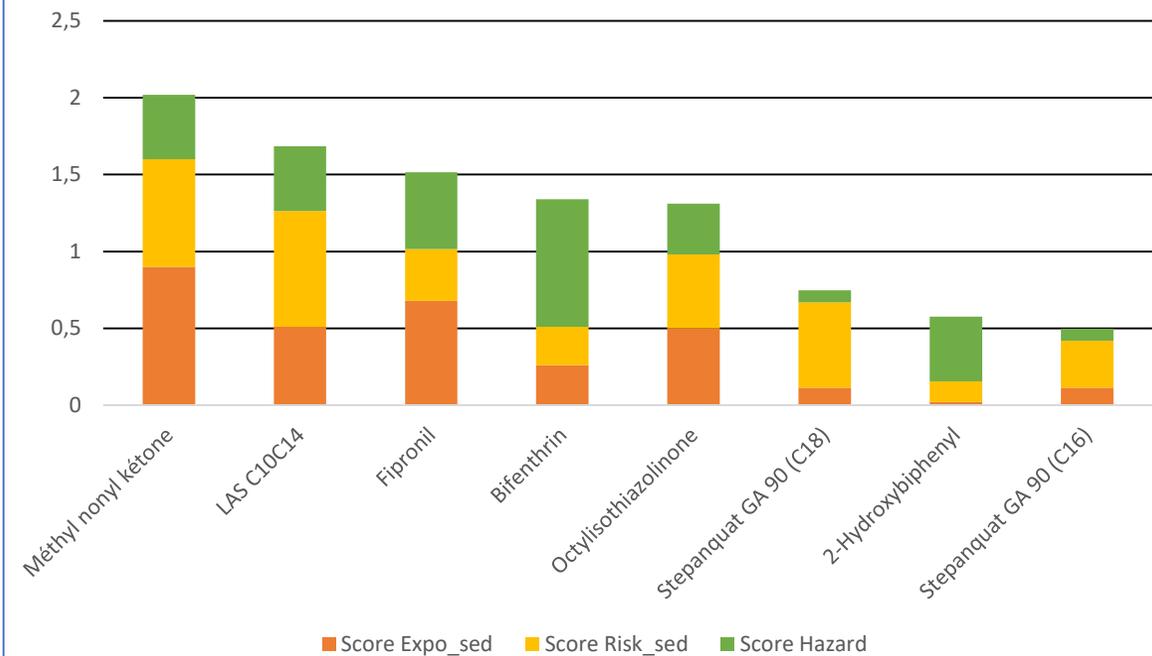
- Un score est attribué à chaque substance
  - | Somme des scores Occurrence, Risque et Danger
- Score Occurrence (0-1)
$$\{ \text{FQ (analyses)} + \text{FQ (sites)} \} / 2$$
  - | FQ% (analyses) : Nb analyses quantifiées / Nb total analyses
  - | FQ% (sites) : Nb sites avec données quantifiées / Nb total sites analysés
- Score Risque (0-1)
$$(\text{Score Degré dépass PNEC} + \text{Fréq dépass PNEC}) / 2$$
- Score Danger (0-1,33)
$$[(\text{Score PE}) + (\text{Score CMR}) + \text{Score (P)} + (\text{PBT/vPvB})] / 3$$

# Résultats de priorisation: substances recommandées au titre de SPAS priorité 1

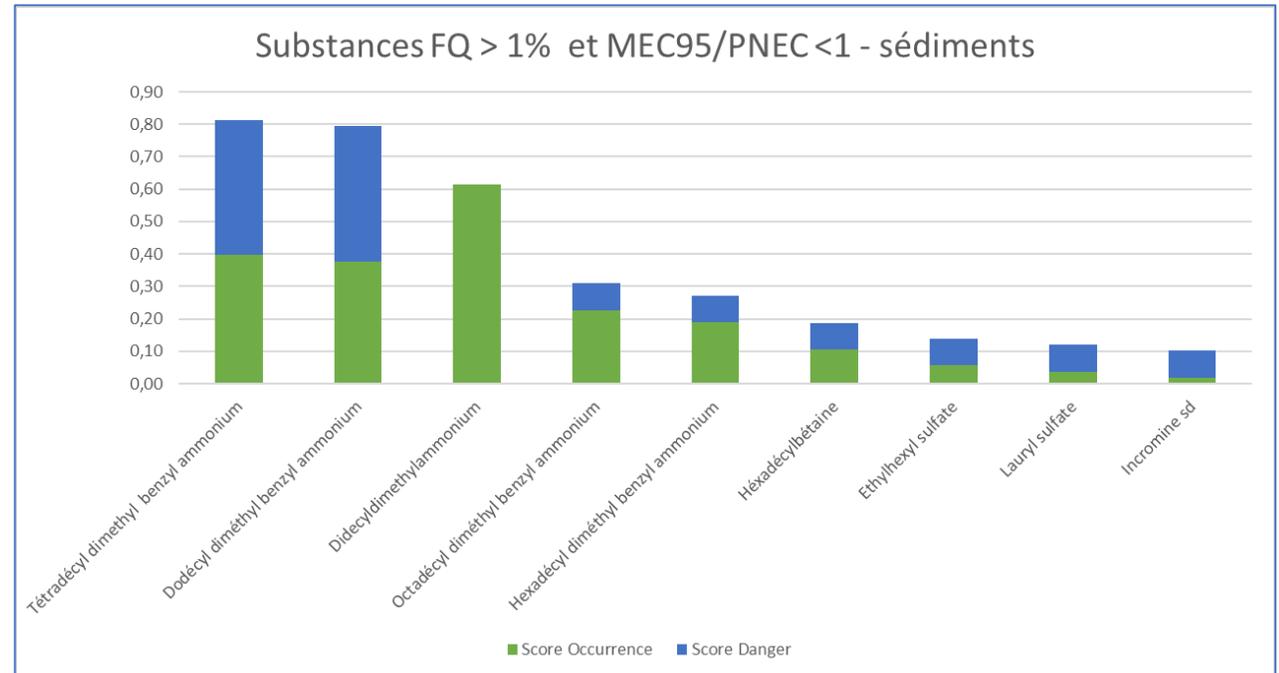
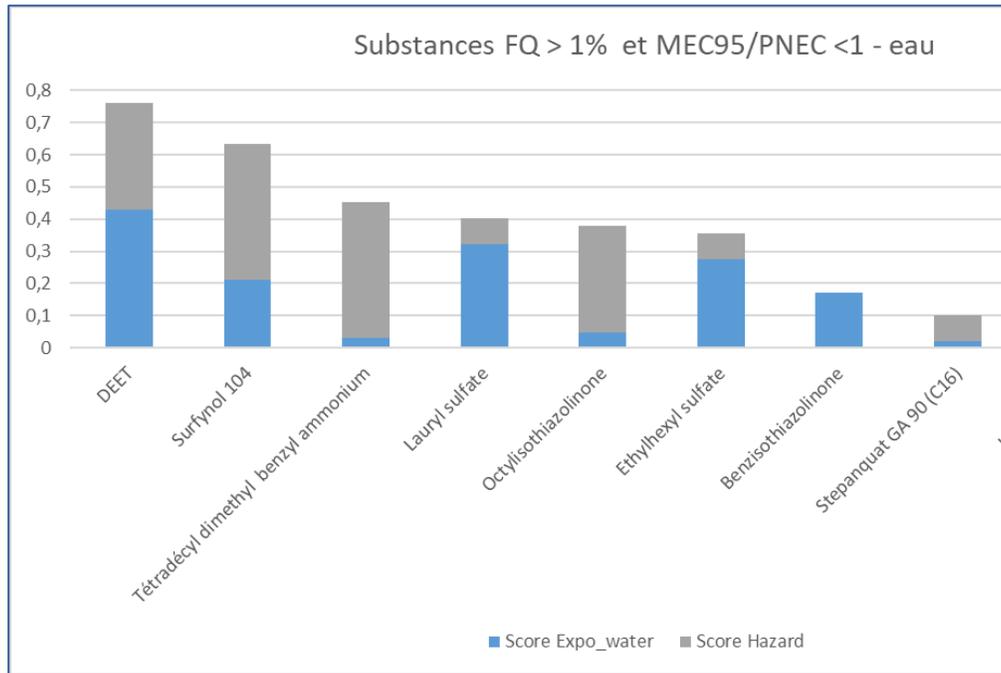
Substances FQ >1% et MEC95/PNEC >1 - eau



Substances FQ >1% et MEC95/PNEC > 1 - sédiments



# Résultats de priorisation: substances recommandées au titre de SPAS priorité 2



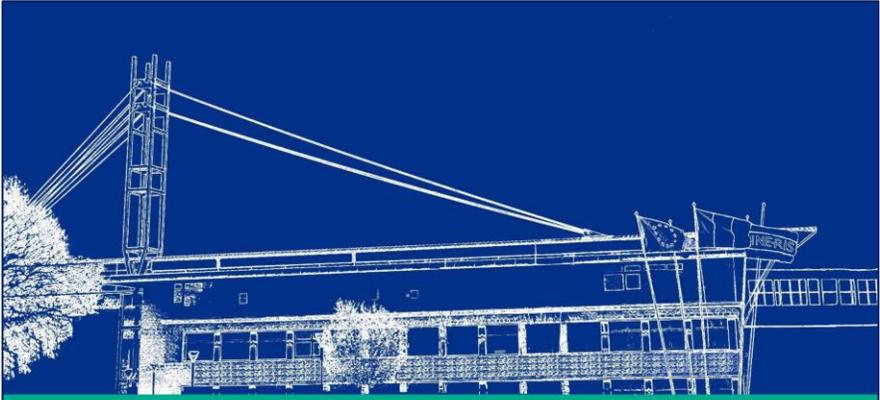
# Résultats de priorisation

| Catégorie / groupe | Substances proposées par CEP au titre de SPAS cycle 3   | Remarques   |
|--------------------|---|---|
| Biocides           | Fipronil; Méthyl nonyl kétone; DEET; 2-Hydroxybiphenyl (eau)<br>Bifenthrin; Flufenoxuron ; Cyfluthrin; Dichlofluanid (sédiments)  |   |
| Biocides           | Dodécyl diméthyl benzyl ammonium; Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium; Didecyldiméthylammonium; Dodécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium; Octadécyl diméthyl benzyl ammonium (séd); Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium (séd) ; Tétradécyl diméthyl éthylbenzyl ammonium  | Sels d'ammonium quaternaire (à suivre comme groupe)   |
| Biocides           | Octylisothiazolinone (OIT); Méthylisothiazolinone (MIT); Benzisothiazolinone (BIT); 4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one (DCOIT)  | Isothiazolinones (à suivre comme groupe)<br>PNEC ont évolué suite à la 1ere étape de priorisation. Avec les nouvelles PNEC (ECHA), risque de dépassement de la PNEC faible ou absent (MEC95/PNE C < 1). Cependant pour certains isothiazolinones MEC95/PNEC > 0,1). Sur la base de considerations sur les effets mélange: à suivre ces substances comme groupe (SPAS cycle 3) |
| Surfactants        | LAS C10C14; 1-laureth sulfate ; Stepanquat GA 90 (C18); Surfynol 104 (priorité eau); 2-laureth sulfate (priorité eau); Stepanquat GA 90 (C16); Lauryl sulfate; Triton X-100 (priorité eau) ; Ethylhexyl sulfate; Hédécylbétaine (priorité sédiments); Incromine sd (priorité faible); Comperlan 100 (priorité faible) |   |

## Conclusion et perspectives

- EMNAT : une campagne prospective sur 53 substances ciblées dans l'eau, les sédiments, les eaux de rejets, les boues et les MES
- 98 sites en métropole et dans les DROM et 14 000 données récoltées
- Entre 33 et 52 % des substances recherchées ont été détectées au moins une fois, dans l'eau et les sédiments, en métropole et dans les DROM
- Fréquences de quantification élevées dans l'eau et les sédiments : LAS C10-C13, fipronil, méthyl nonyl cétone
- Dépassements de PNEC très critiques dans l'eau et les sédiments : LAS C10-C13, fipronil, méthyl nonyl cétone, méthylisothiazolinone, octylisothiazolinone, stepanquat GA C18
- Traitement des données par le CEP pour la priorisation des SPAS pour 3<sup>e</sup> cycle
- Traitement des données STEU, continuum fluvial, pressions chimiques, MES

# Merci de votre attention



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 172894 - 2169068 - v3.0

30/11/2020

**Campagne Emergents Nationaux 2018 (EMNAT 2018)**  
Résultats de la recherche de contaminants émergents dans les eaux de surface et les rejets de STEU