

# Substances pertinentes à surveiller

## Des campagnes exceptionnelles nationales à l'avis agrément

Rencontres Nationales des Laboratoires  
Publics– 19 Novembre 2015 - St Malo

Jean Philippe GHESTEM - AQUAREF-BRGM

# Sommaire

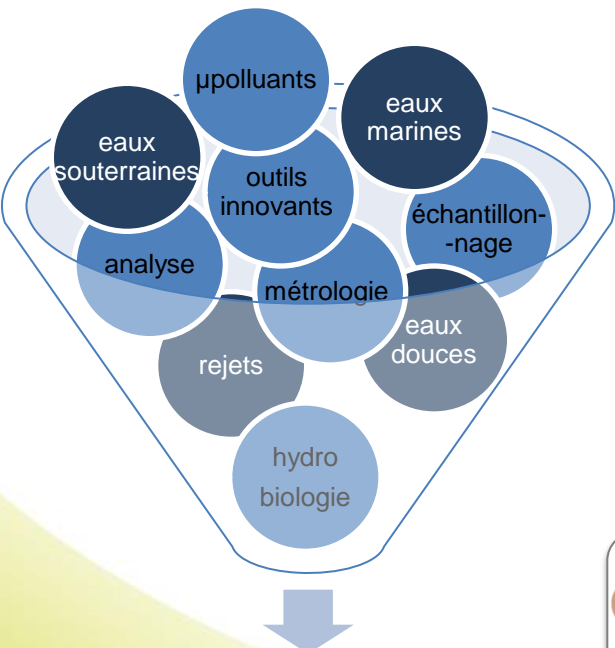
1. Présentation AQUAREF
2. Contexte
3. Exercices de priorisation et campagnes exceptionnelles nationales
4. Déclinaison pour la surveillance réglementaire
5. Conclusion



**Un besoin :**

- Assistance des pouvoirs publics pour la définition et la mise en œuvre de la surveillance des milieux aquatiques (rapport IGE, 2006)

- Organisation des collaborations préexistantes, centrée sur l'expertise collective
- Accord de partenariat entre les 5 membres
- Plan stratégique
- Soutien du MEDDE et de l'ONEMA



**expertise collective : actions communes /complémentaires**

		2 thématiques	
4 types de milieux/matrices	eaux de surface continentales eaux littorales et de transition	bioindication	chimie
	eaux souterraines		
	rejets canalisés		



## Pour quoi faire ?

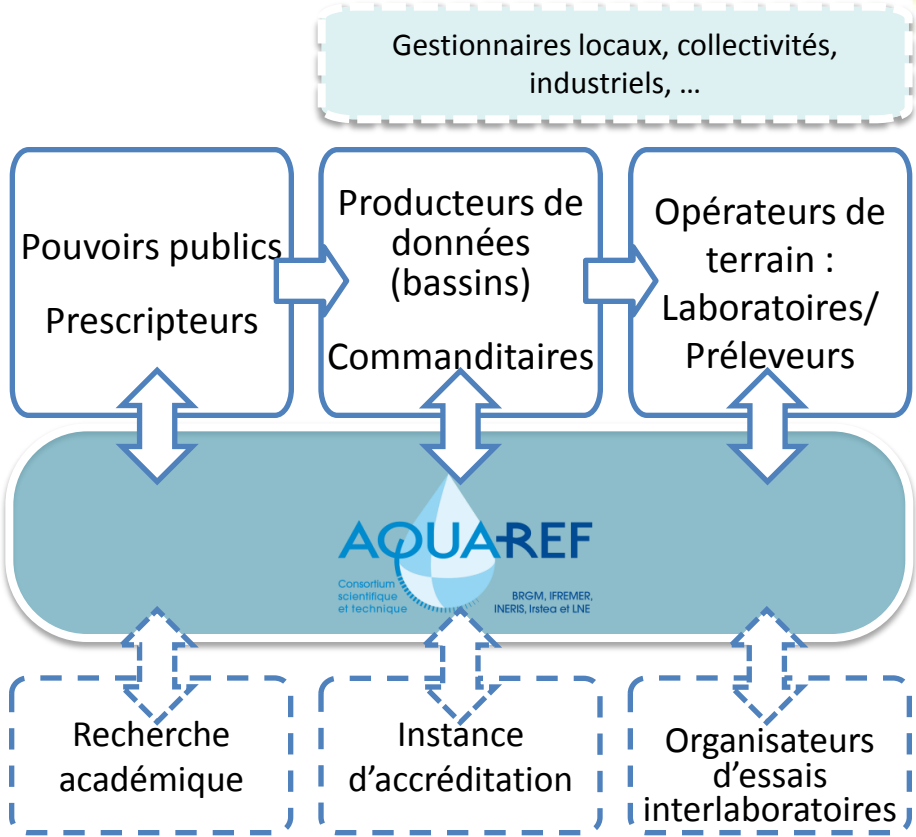
### ➤ Des missions

- Élaborer des règles relatives aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse afin de fiabiliser la qualité des données de surveillance

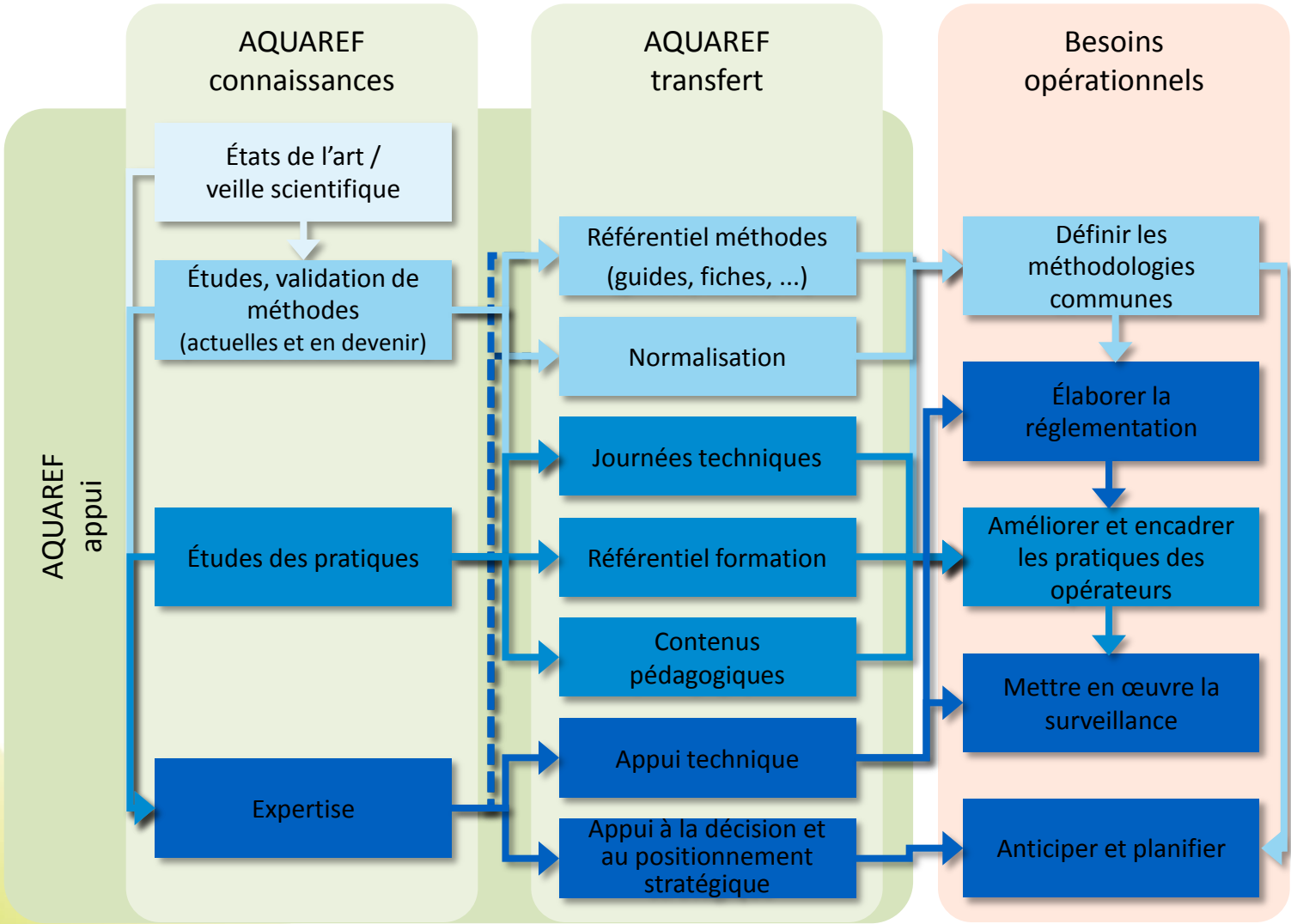


- Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance
- Contribuer aux Groupes d'experts européens

## Pour qui ? Avec qui ?



# Quelles activités/productions ?



## 2- Contexte

Substances pertinentes à surveiller

# Schéma simplifié des différentes listes réglementaires

## Directive Cadre Européenne sur l'eau

### Eau de surface

### Eau souterraine

Etat chimique

-----

Substances  
prioritaires

Etat écologique

-----

Polluants  
spécifiques  
PSEE

Substances  
pertinentes

Etat chimique

----

Principal.  
pesticides/NO3

Substances  
pertinentes



Liste  
européenne  
Rapportage  
européen

Liste Nationale  
Rapportage au  
niveau  
européen

Liste Nationale  
« Utilisation  
nationale »

« Liste  
européenne /  
nationale »  
Rapportage au  
niveau  
européen

Liste Nationale  
« Utilisation  
nationale »

# Substances pertinentes à surveiller

- Arrêté 20 avril 2005 : programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses.
- Etend la surveillance DCE au-delà des substances pour lesquelles des normes de qualité environnementale (NQE) sont fixées
- Objectif : acquérir de l'information sur les niveaux d'occurrence afin de pouvoir préciser le risque posé par ces dernières sur les ressources aquatiques.
- Substances :
  - Hors listes pour rapportage au niveau européen;
  - Retrouvées mais données insuffisantes (nombre, qualité, ...) pour évaluer le risque
  - Présentant un danger (avéré ou suspecté) : persistance, bioaccumulation, effets toxiques sur les écosystèmes aquatiques ou sur l'homme



# Place dans le cycle DCE

Campagne  
exceptionnelle (1  
fois/cycle )

Subst. pertinentes à  
surveiller (2 années  
consécutives /cycle)

Surveillance des PSEE  
(mise à jour 1 fois /cycle)



**Etudes prospectives et  
campagne exceptionnelle**

*Acquisition données  
d'occurrence*

**Substances pertinentes à  
surveiller**

*Consolidation de  
l'information  
(longues séries)*

**Polluants Spécifiques  
Etat Ecologique  
&  
Contribution FR à  
l'Europe pour revision  
SP DCE**

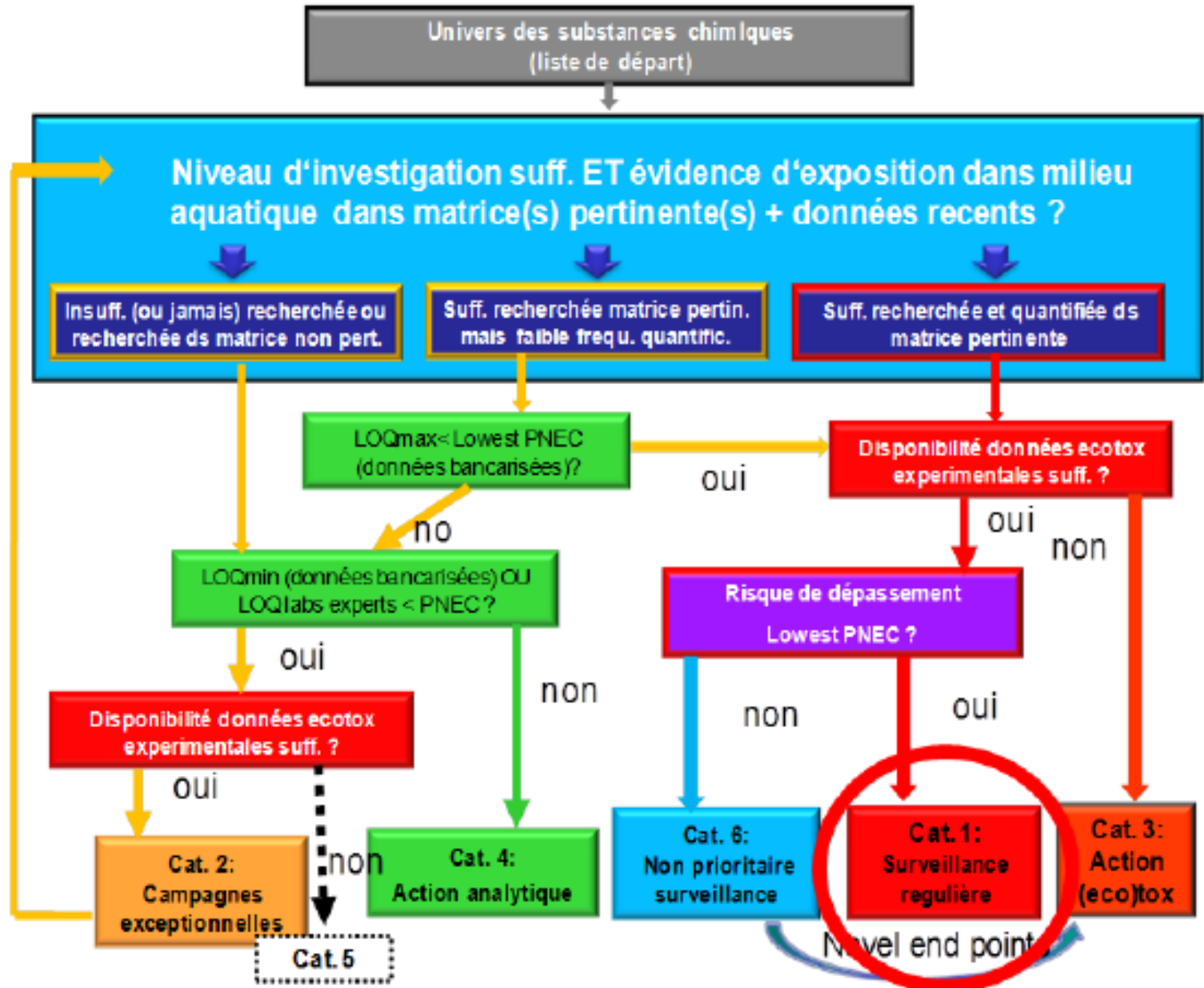
# 3- Exercices de priorisation et campagnes « exceptionnelles » nationales

# Priorisation des substances

- Très nombreuses substances potentiellement présentes
  - ex : 2300 substances candidates pour campex 2012
- Des groupes de travail spécifiques
  - CEP : comité d'experts priorisation (ministères, Ets publics, université, ONEMA)
  - Norman : Network of reference laboratories, research centres and related organizations for monitoring of emerging environmental substances
  - Contribution GT Nationaux
- Avant et après les campagnes exceptionnelles
- Critères
  - Danger:
    - Persistance, bioaccumulation, toxicité (PBT, vPvB)
    - Cancérogène, mutagène, reprotoxique (CMR)
    - Effets perturbateurs endocriniens (PE)
  - Risque
    - Fréquence de dépassement de la PNEC ou V seuil (au niveau des sites)
    - Degré de dépassement de la PNEC ou V seuil
  - Propriétés physico chimiques (transfert, stabilité, ....)



Travaux  
conduit spar  
le CEP  
« Comité  
national  
d'experts  
priorisation »



# Campagne exceptionnelle 2011 et Etude prospective 2012 :

**Fabrizio Botta et Benjamin Lopez**

<sup>1</sup>INERIS, BP 2 Parc ALATA – Verneuil en Halatte, 60550 France

<sup>2</sup>BRGM, 3, avenue Claude Guillemin, BP 36009, Orléans Cedex 2, 45060 France



E-mail contact:  
[fabrizio.botta@ineris.fr](mailto:fabrizio.botta@ineris.fr)  
Ou  
[b.lopez@brgm.fr](mailto:b.lopez@brgm.fr)



# Cadre et objectifs

- Deux plans nationaux
  - Plan National contre les Micropolluants dans le milieu aquatique (2010-2013) - Action 16 : Améliorer les connaissances de l'état des eaux
  - Plan National sur les résidus de médicaments (2011) - A1 : renforcer la connaissance de l'état des milieux
- Objectifs
  - Réaliser une évaluation à l'échelle nationale de la présence de substances émergentes dans toutes les matrices du milieu aquatique
  - Disposer de données sur des molécules nouvellement considérées comme « émergentes »
  - Vérifier qu'il n'existe pas de contamination « inattendue » des eaux souterraines

**Campagne  
exceptionnelle 2011**

***Eaux souterraines  
Métropole***

**Etude prospective  
2012**

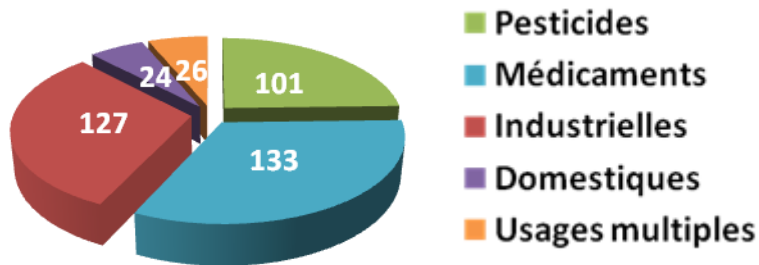
***Eaux de surface  
Métropole + DOM***

***et***

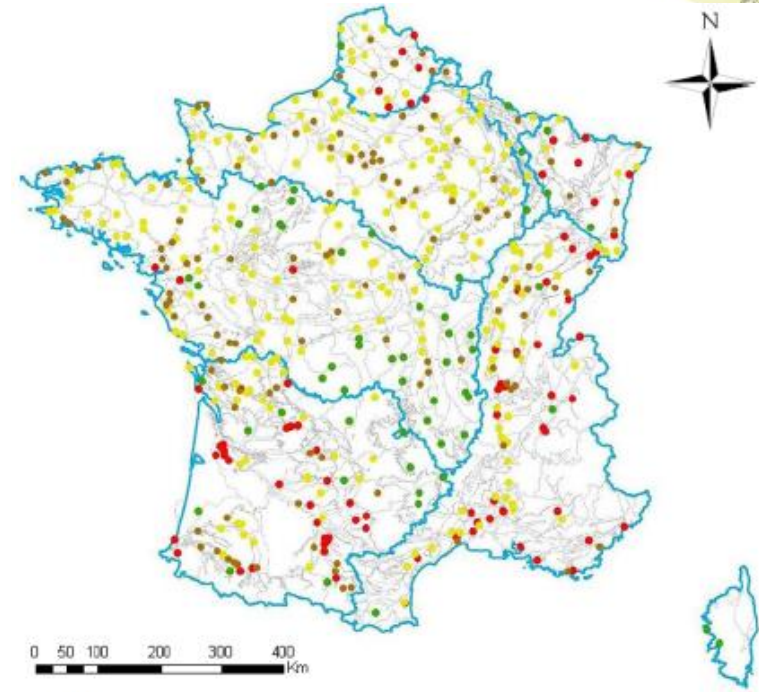
***Eaux souterraines  
DOM***

# Eaux souterraines 2011

- 411 substances recherchées



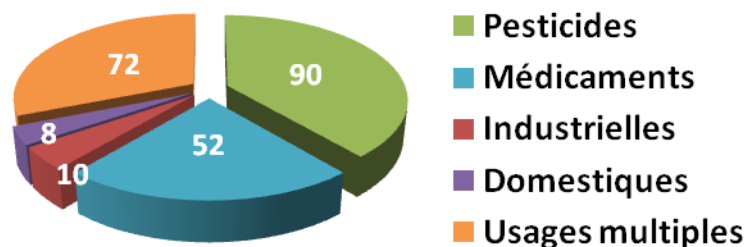
- 494 points de prélèvements
  - 2 campagnes de prélèvements :
    - Printemps/été 2011
    - Automne/hiver 2011
- Appel d'offre
- 3 lots de substances (pesticides/émergents/arrêté 2009)
- 2 laboratoires prestataires
- Prestataires AE pour l'échantillonnage



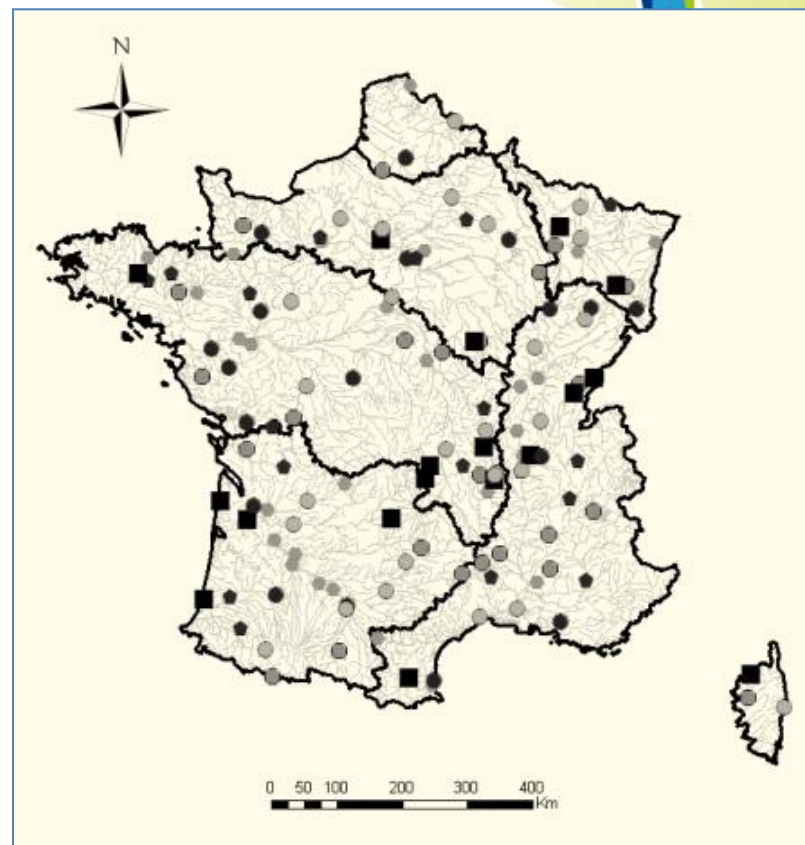
**393 191 résultats d'analyses**

# Eaux de surface 2012 (métropole/ DOM)

- 82 substances recherchées dans l'eau
- 134 substances dans les sédiments



- 115 points de prélèvement **cours d'eau**  
*3 campagnes de prélèvements eaux et 1 campagne sédiment*
- 18 points de prélèvement **plans d'eau**  
*1 campagne de prélèvements eaux et sédiment*
- 20 points de prélèvement **eaux littorales**  
*1 campagne de prélèvements sédiment + outils innovants*
- Laboratoires de recherche / Prestataires AE pour l'échantillonnage



**50 000 résultats d'analyses exploitables**



# Etude prospective 2012 : pas seulement la métropole mais aussi les 5 DOM...



**Près de 30 000  
résultats d'analyses**

## EAUX DE SURFACE

## EAUX LITTORALES

## EAUX SOUTERRAINES

**X 100 Eau  
X 134 Sed**

**4 labos**

**24  
Cours d'eau  
+  
1 Plan d'eau**

**X 3 Eau  
X 1 Sed**

**SBSE (80 mol)  
POCIS (35 mol) 5 points  
20 points X 1 Sed**

**40 points**

**X 2 Eau**

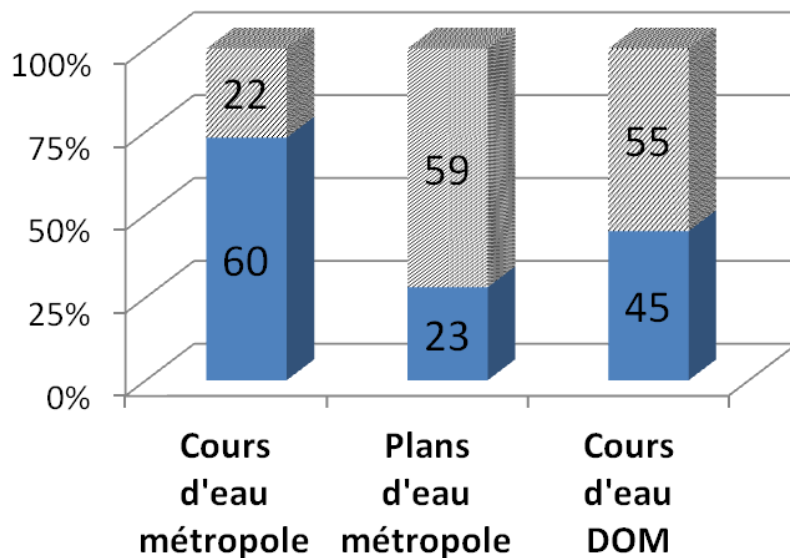
**191  
Molécules  
3 labos**

Famille de substances	Eau de surface métropole	Eau souterraine métropole
Antioxydants	5	
Biocides	11	5
Retardateurs de flammes	11	11
Produits divers	1	69
Organoplomb	3	
HAP et produits de combustion	19	
Perfluorés et produits de transformation	6	13
Produits de soins corporels	4	10
Pesticides	67	103
Médicaments	39	126
Plastifiants	6	10
Tensioactifs	4	
Antisalissures (Organoétain)	4	3
PCB, dioxines, furanes		36
Colorants		25

# Occurrence des molécules émergentes dans les eaux de surface (2012)

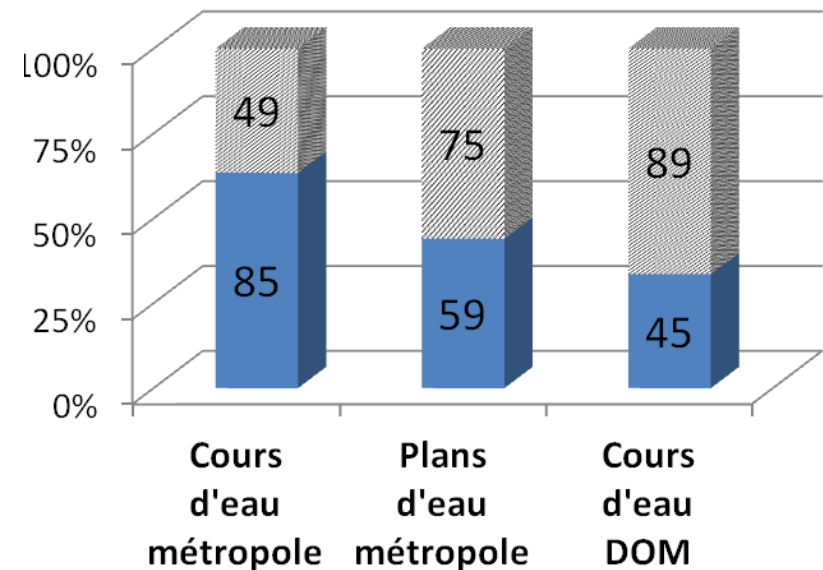
## Matrice Eau

▨ Substances non quantifiées ■ Substances quantifiées



## Matrice Sédiment

▨ Substances non quantifiées ■ Substances quantifiées



- Additifs d'essence
- Pesticides (et métabolites)
- Médicaments
- Plastifiants
- Produits de soins corporels
- Autres produits industriels

# Les molécules émergentes dans les eaux de surface de métropole (n=~400 eau, n=~150 sédiment)

## Produits de soins corporels



**3 parabenes**  
**FQ > 95%**  
**eau**  
**Conc. range =**  
**5 – 2500 ng/L**

**Methylparaben**  
**FQ = 35%**  
**sédiment**

## Plastifiants



**4 phtalates**  
**FQ > 80%**  
**eau**  
**Conc. range:**  
**1 – 18000 ng/L**

**Benzobutyl pht**  
**FQ = 38%**  
**sédiment**

## BPA



**FQ > 80%**  
**eau**  
**Conc. range:**  
**1 – 3600 ng/L**

**FQ = 2%**  
**sédiment**  
**Conc. max:**  
**71 ng/g**

## Pesticides/ Biocides



**TOP FQ eau**  
**Carbendazim (~50%)**  
**Acetochlor**  
**Prochloraz**

**TOP FQ sédiment**  
**DDT (>50%)**  
**Pendimethalin**  
**Terbutryn**

## Médicaments



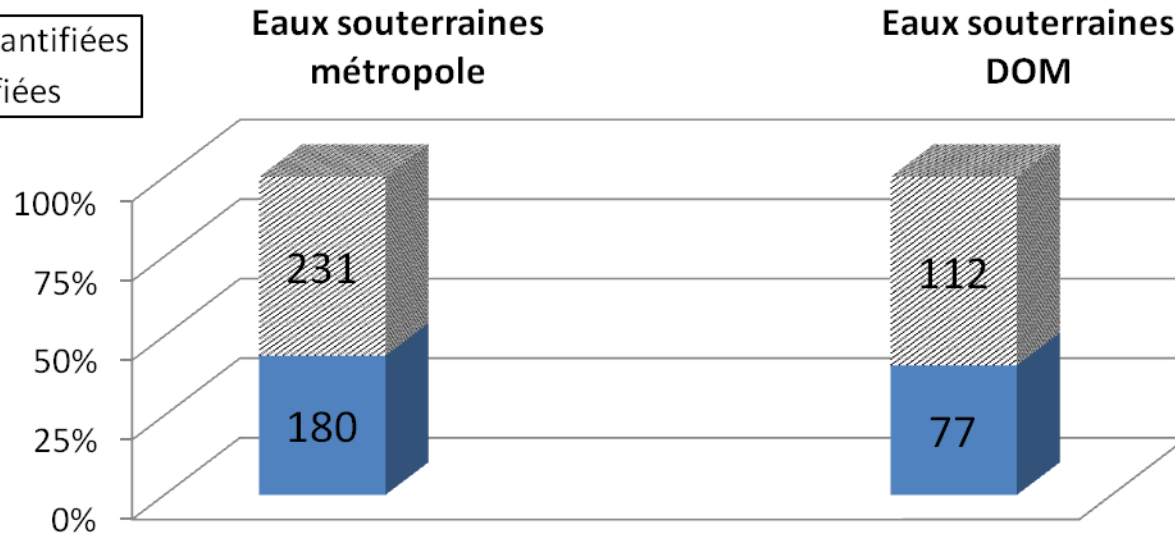
**TOP FQ eau**  
**Carbamazepin (>70%)**  
**Oxazepam**  
**Ketoprofen**

**TOP FQ sédiment**  
**Amiodarone (>40%)**  
**Diosgenin**  
**Miconazole**

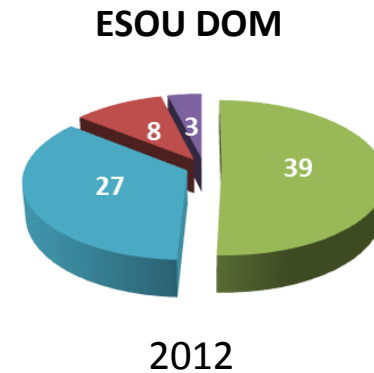
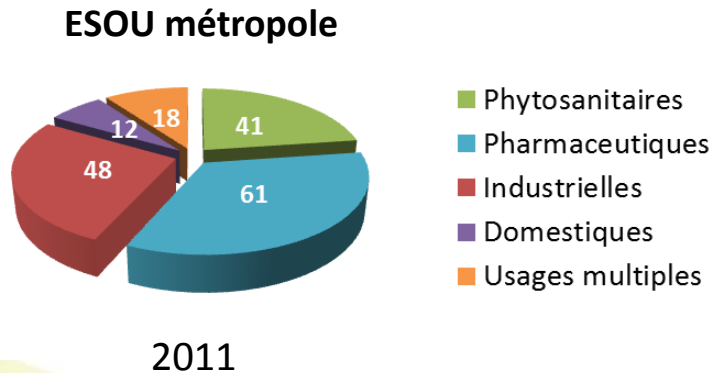
**Conc. >> PNEC**

# Occurrence des molécules émergentes dans les eaux souterraines

▨ Substances non quantifiées  
■ Substances quantifiées



## Répartition des substances quantifiées par grande famille d'usage



# Les polluants émergents dans les eaux souterraines de métropole (n ≈ 950 analyses par molécules)

## Produits de la vie quotidienne



**Caffeine**  
 FQ > 40%  
*Conc. range = 25 – 1000 ng/L*

**Cotinine**  
 FQ > 5%  
*Conc. range = 5 – 122 ng/L*

**Propylparaben**  
 FQ = 0,5%

## Plastifiants BPA



9 phtalates recherchés ;  
4 quantifiés  
 FQ > 18% (DEHP)

**Diéthyl phtalate**  
*Conc. range: 100 – 5500 ng/L*

**BPA**  
 FQ > 8%  
*Conc. range: 100 – 12 000 ng/L*

## Dioxin-like



7 dioxines  
 FQ > 60%  
*Conc. range = 0,5 pg/L - 0,13 ng/L*

8 furanes  
 FQ > 38%  
*Conc. range = 0,5 pg/L - 0,11 ng/L*

1 PCB (31)  
 FQ = 0,1%

## Pesticides



28 herbicides  
 FQ DEDIA > 40%  
*Conc. range = 20 - 2380 ng/L*

9 fongicides  
 Oxadixyl  
 FQ > 4 %  
*Conc. max = 400ng/L*

6 insecticides

## Médicaments



60 PPs quantifiés  
*Conc. range = 5 - 2460 ng/L*  
 (Hydrochlorothiazide)

Top 3 FQ  
**Acetaminophen (>25%)**  
**Carbamazepin (>15%)**  
**Metformine (>7%)**

# Conclusions

- 400 000 données disponibles sur des polluants très peu étudiés
- Quantification de substances peu ou pas recherchées jusqu'à ce jour
  - certains médicaments et pesticides, additifs d'essence, produits de soin corporels, PFOS, dioxines et furanes dans les eaux souterraines...
- Identification de substances potentiellement dangereuses pour le milieu aquatique
- Données permettant la mise à jour des listes de substances pertinentes à surveiller au niveau national



Arrêté surveillance 07/08/2015  
Quels niveaux de performance cibler pour ces substances ?  
Révision de l'avis agrément

# 4 - Déclinaison opérationnelle pour la surveillance

Appui AQUAREF pour la révision de l'avis agrément



# Révision de l'avis agrément

- Mission d'AQUAREF d'appui aux donneurs d'ordre, gestionnaires
- Appui à la révision des textes réglementaires
  - Arrêté surveillance
  - Avis agrément suite modification de l'arrêté surveillance
    - Révision de la liste européenne des substances prioritaires et modifications (matrices, NQE, codes CAS, ...)
    - Révision de la liste des polluants de l'état écologique
    - Révision des listes nationales de substances pertinentes à surveiller (ESU, ESO)
    - Adaptations, mises à jour de l'avis sur les eaux résiduaires (substances « oubliées » principalement)

# Révision de l'avis agrément

Objectif : définir des limites de quantification pour l'ensemble de couples paramètres/matrice de l'arrêté surveillance

- GT AQUAREF : BRGM, INERIS, IRSTEA, LNE
- Action menée avec échanges réguliers avec
  - GT nationaux (GT substances, GT eau souterraine)
  - DEB et ONEMA
- LQ commune aux ESC et ESO (eaux douces)

# Contraintes pour les LQ

- Substances prioritaires, PSEE et substances ESO

- Directive QAQC 2009/90/CE : Exigences européennes pour les substances prioritaires et substances de l'état écologique

LQ  $\leq$  30% NQE ( Norme de Qualité Environnementale pour ESU)

LQ  $\leq$  30% NQ (Norme de qualité ou VS Valeur seuil pour les ESO)

Si besoin : meilleures techniques disponibles n'entraînant pas de cout excessif.

- Substances pertinentes ESU et ESO (cf campex)

- Risque :

- Degré et fréquence de dépassement de la **PNEC (Predicted No Effect Concentration)**

- Occurrence : MEC95 ou MEC 50

- 95<sup>ème</sup> percentile ou médiane des concentrations maximales observées sur l'ensemble des stations

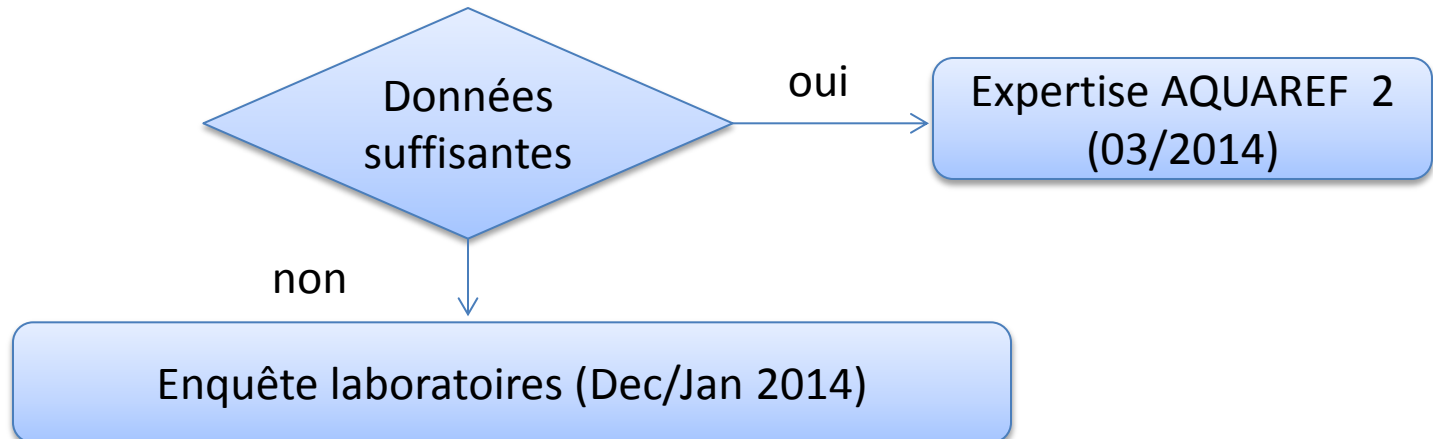
LQ  $\leq$  PNEC (pour pouvoir évaluer le risque)

et/ou LQ  $<$  MEC 50 (pour pouvoir mieux évaluer l'occurrence)

# Méthodologie

Liste initiale  
 Substances priorisées et Données associées  
 Concentrations à cibler (PNEC, VS, NQ, MEC50)

Expertise AQUAREF 1 (12/2013)  
 Expérience labo AQUAREF  
 Connaissance marché, techniques disponibles, normalisation  
 Données AE 2007-2010 dont LQ  
 Données LABEAU



# Méthodologie

- Enquête auprès des laboratoires (Jan 2014)
  - Cf. rapport sur le site AQUAREF
    - Ghestem, Feray– Appui à la révision des listes de substances pertinentes à surveiller : Enquête sur les capacités analytiques des laboratoires – Rapport AQUAREF 2014
  - 214 couples paramètres/supports
  - 44 réponses de laboratoires : fort taux de réponse !
  - Question sur la faisabilité de l'analyse
    - Oui, sous accréditation
    - Oui, hors accréditation
    - En cours de développement
    - Non
  - Si analyse faisable, valeur de la LQ

# Enquête laboratoires 2014

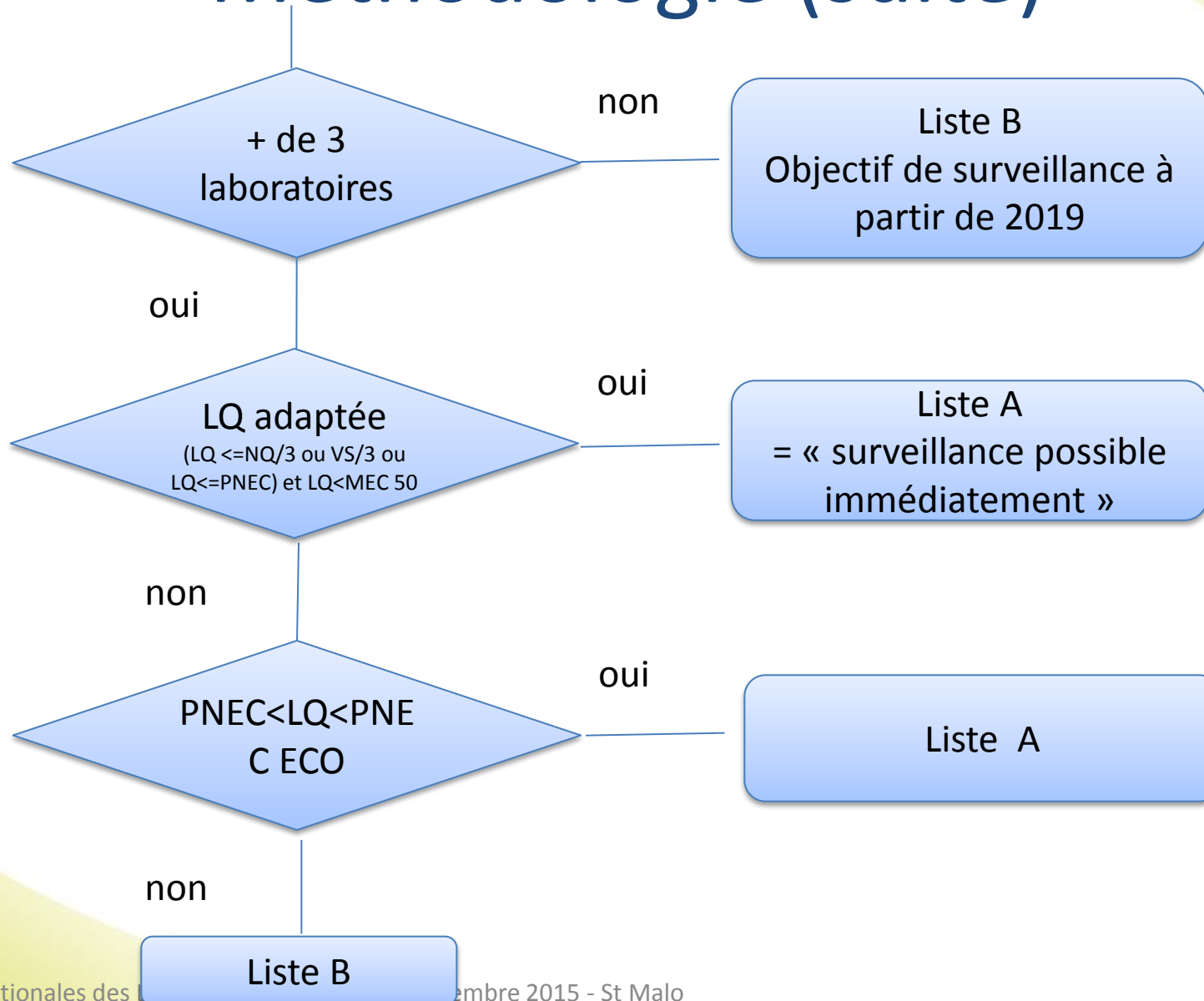
SEDIMENT					
Pas de réponse		En développement		Un seul laboratoire	
5430	Triclosan	2628	Diethylstilbestrol	1185	Fénarimol
6618	Galaxolide	2983	Difethialone	1733	Benzo(j)fluoranthène
6989	Triclocarban	5296	Carbamazepine	1892	Rimsulfuron
7140	Midazolam	5353	Ketoprofene	2735	Tétrachlorobenzène
		5360	Clotrimazole	2766	Bisphenol A
		5369	Acide fenofibrique	3004	Dibenzothiophène
		5396	Estrone	3383	Dodécyl phénol
		5397	17 beta-Estradiol	6164	7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene
		5400	Norethindrone	6658	Diisodecyl phthalate
		5776	Hexachlorophene	7091	Dibenzo(a,l)pyrene
		6536	4-Methylbenzylidene camphor	7095	Coronene
		6560	Acide sulfonique de perfluorooctane	7105	Dibenzo(a,c)anthracene
		6693	Propylparaben	7106	Dibenzo(aj)anthracene
		6716	Amiodarone	7114	Benzo(c)phenanthrene
		6870	Niflumic acid	7116	1-Methylchrysene
		7020	Plomb diethyl		
		7022	Plomb triethyl		
		7099	2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol		
		7100	3-Methylcholanthrene		
		7101	4-sec-Butyl-2,6-di-tert-butylphenol		
		7102	Anthanthrene		
		7111	1-Methylpyrene		
		7112	6-Methylchrysene		
		7117	Decahydronaphtalene		
		7118	Diosgenin		
		7124	Triphenylene		

# Enquête laboratoires 2014

EAU					
Pas de réponse		En développement		Un seul laboratoire	
3004	Dibenzothiophène	1738	Dibromoacétonitrile	5299	N-Butylbenzenesulfonamide
3362	Tetraéthyle de plomb	2628	Diethylstilbestrol	5424	Sotalol
5566	Cyanamide	6536	4-Methylbenzylidene camphor	6547	Acide Perfluorotetradecanoïque
6520	Cotinine	6548	Perfluorooctanesulfonamide (PFOSA)	6550	Acide perfluorodécane sulfonique
6657	Tetrabromobisphenol A bis	6755	Metformine	6660	Tolyltriazole
6664	Methyl triclosan	6770	Levonorgestrel	6761	Norfloxacine
6686	Octocrylene	6870	Niflumic acid	7011	1-Hydroxy Ibuprofen
6751	1,7-Diméthylxanthine	7022	Plomb triethyl	7522	beflubutamide
6757	Drospirenone				
6842	Carboxyibuprofen				
7020	Plomb diethyl				
7117	Decahydronaphtalene				
7129	Irganox 1076				
7131	Tetrabromobisphenol A (TBBPA)				
7140	Midazolam				
7141	1,3,5-Benzenetriol				
7345	Bixafen				

- Substances nouvelles , difficultés notamment sur la matrice sédiment
- Données utilisées pour la suite des travaux sur la détermination des LQ

# Méthodologie (suite)





# Substances pertinentes

- Consultation des laboratoires agréés (Mai 2015)
  - Pilotage ONEMA DEB et appui AQUAREF
  - Demande d'avis sur les LQ proposées par AQUAREF
  - Réponses via les associations de laboratoires
    - ASLAE, ALCESE, COPREC, APROLAB, F2PE, UCIE

Eau : LQ relevées d'un facteur moyen de 2,7 pour 65 substances sur 296

Sédiment : LQ relevées d'un facteur moyen de 3,8 pour 23 substances sur 36

# Conclusion

	ESU Eau	ESU Sed	ESO
Nombre de substances	105	73	224
En liste A	87	36	196
En liste B	67	37	28

- Propositions AQUAREF de LQ pour environ 300 substances sur la base
  - D'objectifs environnementaux : NQE, PNEC, NQ, VS, ...
  - D'exigences européennes : Directive QAQC
  - De la faisabilité technique : Expertise AQUAREF, Enquête laboratoires, données LABEAU, Normes d'analyse, ...
- Travail important sur codification SANDRE
  - Alkylphénols, PFOS, ...

# Conclusion

- Recommandations AQUAREF approuvées par l'ONEMA et prescrites par le ministère (Avis)
- Rappel :
  - Listes de surveillance
    - Ministère, Ets Publics, AE/OE, ONEMA, ...
  - Objectifs environnementaux (NQE, PNEC,...)
    - Commission européenne, INERIS, ...
  - Recommandations sur les performances
    - AQUAREF



Avis agrément du 08/11/2015

## Rapports technico-scientifiques

**Botta et Dulio (2014)**

Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM

**Lopez et. al. (2013)**

Résultats de l'étude prospective 2012 ESO DOM

**Dulio et Andrès (2013)**

Référentiel méthodologique pour la priorisation des micropolluants des milieux aquatiques

## Rapports retour d'expérience organisation analyse/ transport/prélèvements



**Lestremau et Strub (2012)**

Cahier des charges analyses

**Lepot et Botta (2012)**

Cahier des charges  
prélèvements DOM

**Botta (2014)**

Retour d'expérience  
organisationnel



Environ Sci Pollut Res (2014) 21:11370–11379  
DOI 10.1007/s11356-014-3089-z

RESEARCH ARTICLE

**A national reconnaissance for selected organic micropollutants in sediments on French territory**

Emmanuelle Vulliet · Alexandra Berlioz-Barbier · Florent Lafay · Robert Baudot · Laure Wiest · Antoine Vauchez · François Lestremau · Fabrizio Botta · Cécile Cren-Olivé

**Botta F. et al.** An innovative and comprehensive study to identify relevant emerging contaminants in French surface waters

**Dulio V. et al.** Parabens in water and sediment : occurrence in river and lakes in different rural and urban environments

**Andres S. et al** Applicability of sediment quality standard derived using standardized equilibrium partitioning method for the assessment of water bodies' status



## Rapports technico-scientifiques

**Blum et al. (2011)** Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines  
Contribution au cahier des charges techniques

**Lopez et Laurent (2013)** Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines  
Exploitation des résultats à l'échelle de la métropole

**Courbin et al. (2012)** Etude prospective 2012-2013. Opérations d'échantillonnage et d'analyses et premiers résultats relatifs aux eaux souterraines des DOM. Rapport intermédiaire

**Lopez et al. (2013)** Recherche de contaminants organiques dans les eaux souterraines des DOM en 2012-2013

**Lopez B. et al. (STOTEN accepted)**  
Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants.

SETAC 2014

**Togola A. et al.** Pharmaceuticals and PCPs in groundwater: Results from French National screening

**Lopez B. et al.** National screening on selected organic compounds in groundwater



# Merci de votre attention !

- Merci à mes collègues AQUAREF, INERIS et BRGM

