

Document public



# Suivi des résidus de substances pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques du bassin Loire-Bretagne

Rapport final

BRGM/RP-59371-FR  
mai 2011



Établissement public du ministère  
chargé du développement durable



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**



# Suivi des résidus de substances pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques du bassin Loire-Bretagne

Rapport final

**BRGM/RP-59371-FR**

mai 2011

Étude réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM

**L. Amalric, A. Togola**  
Avec la collaboration de  
**B. Lopez**

**Vérificateur :**

Nom : BERHO C.

Date : 26/05/2011

original signé

**Approbateur :**

Nom : HERVOUËT G.

Date : 23/05/2011

original signé

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique, l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

**Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2010.**

**Mots clés :** médicaments, antibiotiques, eaux de surface, eaux souterraines, eaux estuariennes, échantillonneurs intégratifs, POCIS.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**Amalric L., Togola A., Lopez B** (2011) - Suivi des résidus de substances pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques du bassin Loire-Bretagne. Rapport final. BRGM/RP-59371-FR, 73 p., 62 ill.

## Synthèse

Une quarantaine de résidus de substances pharmaceutiques répartis en 24 médicaments à usage humain dont 4 métabolites et 17 médicaments à usage mixte (humain et vétérinaire) ont été recherchés dans 62 sites d'eaux de surface, 10 eaux souterraines et 5 eaux estuariennes du bassin Loire-Bretagne.

Les sites d'eaux de surface sont déterminés de façon à représenter des pressions de faibles à importantes pour les principales composantes de l'occupation des sols du bassin, à savoir impact urbain et impact et type d'élevage.

Des résidus de médicaments sont présents dans l'ensemble des sites d'eaux superficielles répartis sur le bassin, aux périodes estivale et hivernale. Les niveaux de concentration sont sensiblement identiques pour les deux périodes. La moitié des sites montre des teneurs totales inférieures à 100 ng/L, l'autre moitié des teneurs allant principalement de 100 à 500 ng/L. Six à huit sites selon la période de prélèvement présentent des concentrations élevées pouvant atteindre 6 µg/L.

Un maximum de 22 résidus a été retrouvé, l'ensemble des sites présentant de 1 à 10 composés. La carbamazépine et l'oxazépam sont les deux molécules les plus fréquemment rencontrées. On constate une prédominance des analgésiques en période hivernale, due à leur plus forte consommation. En période estivale, les débits des cours d'eaux plus réduits permettent une détection d'une plus grande variété de composés. Les composés antibiotiques à usage mixte (humain et vétérinaire) sont quasi absents des échantillons, y compris pour les sites qualifiés d'une forte pression d'élevage.

En considérant les débits des cours d'eaux, les flux de composés pharmaceutiques (mg/j) sont plus importants sur la Loire, avec des valeurs croissant de l'amont vers l'aval, puis sur l'Allier. En comparant ces données aux pressions urbaines des différents sites, il n'est pas possible avec les données disponibles, de dégager une corrélation entre le flux et la pression urbaine. Certains cours d'eaux reliés à une faible pression urbaine présentent des flux parmi les plus importants. La relation entre la pression urbaine et la concentration dans le milieu apparaît plus évidente.

Pour les eaux souterraines sélectionnées dans les nappes où les transferts des polluants du sol à la nappe sont reconnus rapides et les plus conservatifs possibles, les résidus de médicaments sont moins nombreux (< 5) et les niveaux de concentration bien plus faibles (< 50 ng/l). Aucun composé antibiotique à usage mixte n'a été détecté.

Les 5 eaux estuariennes présentent de 2 à 19 molécules, à des concentrations de 5 à 150 ng/l en général. L'estuaire du Gouët présente le plus grand nombre de composés et aux teneurs les plus fortes, en raison très probablement de sa géométrie : estuaire étroit, présentant un débit et un renouvellement faibles.

Le suivi longitudinal de deux cours d'eaux montre que les résidus de médicaments émis à l'issue de la station de traitement des eaux usées persistent sur les premiers kilomètres. Les niveaux de concentrations sont proches, malgré une dégradation et une dilution possibles. Les concentrations dans le cours d'eau diffèrent selon la période de prélèvement.

L'emploi d'échantillonneurs intégratifs sur deux cours d'eau et une eau souterraine montre une bonne adéquation entre les mesures classiques (prélèvement ponctuel d'un litre) et les mesures intégrées sur un mois, en général ; les ordres de grandeurs sont respectés. De plus ces outils intégratifs permettent de mettre en évidence la présence de quelques molécules non détectées lors des prélèvements ponctuels en raison des limites de quantification, notamment des antidépresseurs qui peuvent présenter une écotoxicité à très faible teneur. Ces outils restent cependant délicats à positionner dans le milieu.

Ces travaux, par l'étude d'un plus grand nombre de sites répartis sur l'ensemble du bassin Loire-Bretagne et la recherche dans les milieux d'un grand nombre de composés pharmaceutiques, confirment le premier screening réalisé en 2006, et donc la présence des résidus de médicaments sur l'ensemble des eaux superficielles et jusqu'aux estuaires. Sur un plan plus large, les niveaux de concentrations sont cohérents avec les teneurs observées en Europe.

## Sommaire

<b>1. Contexte .....</b>	<b>11</b>
<b>2. Choix des sites de prélèvements .....</b>	<b>13</b>
2.1. SÉLECTION DES EAUX DE SURFACE POUR L'INVENTAIRE DU BASSIN LOIRE-BRETAGNE .....	13
2.2. SÉLECTION DES EAUX SOUTERRAINES POUR L'INVENTAIRE DU BASSIN LOIRE-BRETAGNE .....	18
2.2.1. Méthodologie de sélection des eaux souterraines .....	18
2.2.2. Sélection de zones potentiellement impactées par les résidus pharmaceutiques .....	19
2.2.3. Sélection de zones potentiellement impactées par l'élevage .....	25
2.2.4. Sites retenus.....	26
2.3. SÉLECTION DES STATIONS LITTORALES POUR L'INVENTAIRE DU BASSIN LOIRE-BRETAGNE .....	26
2.4. CHOIX DES SITES POUR L'ÉTUDE DES ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS INTÉGRATIFS ET DU SUIVI LONGITUDINAL .....	28
<b>3. Les substances recherchées.....</b>	<b>31</b>
3.1. COMPOSÉS PHARMACEUTIQUES SÉLECTIONNÉS .....	31
3.2. MÉTHODOLOGIE D'ANALYSE.....	33
3.2.1. Échantillonneurs passifs intégratifs .....	33
3.2.2. Prélèvements d'eaux ponctuels.....	33
<b>4. Résultats de l'inventaire du bassin Loire-Bretagne .....</b>	<b>35</b>
4.1. LES EAUX SUPERFICIELLES .....	35
4.1.1. Présence des substances pharmaceutiques d'usage humain .....	35
4.1.2. Cas de l'iopromide .....	40
4.1.3. Présence des molécules d'usages vétérinaire et mixte.....	44
4.1.4. Flux de substances pharmaceutiques .....	45
4.2. LES EAUX SOUTERRAINES .....	49
4.3. LES EAUX ESTUARIENNES .....	51
<b>5. Emploi des échantillonneurs passifs .....</b>	<b>55</b>

5.1. RÉSULTATS DE L'EMPLOI DES ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS SUR LE SITE D'EAU SOUTERRAINE « LE BOUILLON ».....	55
5.2. RÉSULTATS DE L'EMPLOI DES ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS SUR LES SITES D'EAUX DE SURFACE VILAINE ET YÈVRE .....	57
5.2.1. Site de la Vilaine .....	57
5.2.2. Site de la Yèvre, Bourges .....	60
<b>6. Étude des profils longitudinaux des rivières la Vilaine et l'Yèvre .....</b>	<b>65</b>
6.1. PROFIL LONGITUDINAL DE LA VILAINE.....	65
6.2. PROFIL LONGITUDINAL DE L'YÈVRE .....	68
<b>7. Conclusions.....</b>	<b>71</b>
<b>8. Bibliographie .....</b>	<b>73</b>

## Liste des illustrations

Illustration 1 : Quotation de la pression d'élevage et typologie de l'élevage du bassin Loire-Bretagne (source AELB, recensement agricole 2000). .....	14
Illustration 2 : Liste des stations de prélèvements (code station) réparties selon les pressions urbaine et d'élevage (source AELB, recensement agricole 2000). ...	14
Illustration 3 : Localisation des stations prélevées avec leurs coordonnées X et Y et leur code station.....	16
Illustration 4 : Localisation des 62 sites d'eaux de surface échantillonnés dans le bassin Loire-Bretagne. ....	16
Illustration 5 : Stations classées selon les débits des cours d'eaux (moyenne des deux flux mesurés en février 2009 et juillet 2010, en mg/jour).....	18
Illustration 6 : Localisation de la zone au nord-ouest de la pointe du Finistère. (Datation des eaux par la mesure des CFC BRGM/RP-56884-FR).....	21
Illustration 7 : Localisation de la zone au sud de La Roche-sur-Yon et des deux sites échantillonnés. ....	22
Illustration 8 : Localisation des points de mesure en amont et à l'aval de l'agglomération d'Orléans.....	23
Illustration 9 : Localisation de la zone de suivi des composés pharmaceutiques sur l'agglomération angevine. ....	25
Illustration 10 : Localisation des 10 sites d'eaux souterraines échantillonnées dans le bassin Loire-Bretagne.....	26
Illustration 11 : Localisation des eaux estuariennes prélevées avec leur code station.....	27

Illustration 12 : Localisation des 5 eaux estuariennes échantillonnées dans le bassin Loire-Bretagne. ....	27
Illustration 13 : Schéma détaillé d'un échantillonneur passif POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). ....	29
Illustration 14 : Photo d'un POCIS avant utilisation. ....	30
Illustration 15 : Photo d'un POCIS après son immersion dans le milieu. ....	30
Illustration 16 : Liste des 41 substances médicamenteuses recherchées avec leur famille thérapeutique.....	32
Illustration 17 : Méthode d'extraction et méthode d'analyse appliquées aux molécules, avec la limite de quantification instrumentale.....	34
Illustration 18 : Nombre d'échantillons positifs (Concentration > Limite de Quantification) avec les 1 <sup>er</sup> et 9 <sup>ème</sup> déciles, concentration maximale, et médiane pour chaque substance recherchée, pour les campagnes hivernale (février 2010) et estivale (juillet 2009). ....	36
Illustration 19 : Concentrations (ng/L) obtenues en substances pharmaceutiques d'usage humain par classe thérapeutique, campagne de juillet 2009. ....	37
Illustration 20 : Concentrations (ng/L) obtenues en substances pharmaceutiques d'usage humain par classe thérapeutique, campagne de février 2010. ....	37
Illustration 21 : Concentration totale en composés pharmaceutiques sans l'iopromide (ng/L) dans les eaux superficielles, pour les deux périodes de prélèvement, et pression urbaine. ....	38
Illustration 22 : Concentrations en résidus de médicaments à usage humain dans les eaux superficielles, en fonction de la pression urbaine (pression décroissante de 1 à 4) affectée à chaque site. ....	39
Illustration 23 : Concentrations (ng/L) en iopromide, campagne de juillet 2009. ....	40
Illustration 24 : Concentrations (ng/L) en iopromide, campagne de février 2010. ....	41
Illustration 25 : Concentrations (ng/L) en iopromide sur les sites d'eaux superficielles mesurées en hiver 2010 et en été 2009, triées par rapport aux valeurs hivernales. ....	42
Illustration 26 : Flux (mg/jour) de iopromide sur les sites présentant des valeurs positives, pour les deux campagnes, triés par rapport aux valeurs de février 2010. ....	43
Illustration 27 : Liste des échantillons d'eaux de surface contenant les composés pharmaceutiques à usage mixte ou vétérinaire, avec leurs concentrations (ng/l) pour les campagnes de 2009 et 2010. ....	44
Illustration 28 : Corrélations entre flux de substances à usage mixte (g/jour) et pression d'élevage (en ordre décroissant). ....	45
Illustration 29 : Corrélations entre flux de substances à usage mixte (g/jour) et pression urbaine (en ordre décroissant). ....	45
Illustration 30 : Flux de composés pharmaceutiques d'usage humain, (hors iopromide) exprimé en mg/jour sur les deux campagnes, et classement des stations par niveau de présence ; nd : non déterminé. ....	47
Illustration 31 : Classement des 20 sites d'eaux de surface les plus contaminés, par niveau de concentration en composés pharmaceutiques d'usage humain	

	(mg/l), avec et sans l'iopromide et en carbamazépine avec indication de ces concentrations exprimées (en ng/L), pour la campagne de juillet 2009. ...	48
Illustration 32 :	Étude de la corrélation entre le flux de carbamazépine et le flux des composés pharmaceutiques recherchés, dans les eaux superficielles, pour la campagne de juillet 2009. ....	49
Illustration 33 :	Substances médicamenteuses présentes dans les eaux souterraines en août 2009 et mars 2010 ; concentrations exprimées en ng/L ; nd : non déterminé. ....	50
Illustration 34 :	Substances médicamenteuses présentes dans les eaux estuariennes en août 2009 et mars 2010 ; concentrations exprimées en ng/L.....	52
Illustration 35 :	Composés pharmaceutiques quantifiés dans les eaux estuariennes parmi les 24 recherchés, en août 2009.....	53
Illustration 36 :	Composés pharmaceutiques quantifiés dans les eaux estuariennes parmi les 24 recherchés, en mars 2010.....	54
Illustration 37 :	Concentrations mesurées en substance pharmaceutique (en ng/L) dans l'estuaire du Gouët observées en 2006 et 2007 (BRGM/RP-55578-FR). ....	54
Illustration 38 :	Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur le site du Bouillon pour l'oxazépam, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique. ....	55
Illustration 39 :	Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur le site du Bouillon pour le sulfaméthoxazole, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.....	56
Illustration 40 :	Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur le site du Bouillon pour la carbamazépine, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.....	56
Illustration 41 :	Concentrations (ng/L) obtenues pour le suivi mensuel par échantillonnage passif sur le site de Rennes (Vilaine, Moulin d'Apigné) pour aténolol, métoprolol, oxazépam.....	57
Illustration 42 :	Concentrations (ng/L) obtenues pour le suivi mensuel par échantillonnage passif sur le site de Rennes (Vilaine, Moulin d'Apigné) pour sulfaméthoxazole, carbamazépine et diclofénac.....	58
Illustration 43 :	Concentrations (ng/L) obtenues pour le suivi mensuel par échantillonnage passif sur le site de Rennes (Vilaine, Moulin d'Apigné).....	58
Illustration 44 :	Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur la Vilaine, Moulin d'Apigné, pour la carbamazépine, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.....	59
Illustration 45 :	Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur la Vilaine, Moulin d'Apigné, pour le diclofénac, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.....	59

Illustration 46 : Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur la Vilaine, Moulin d'Apigné, pour l'aténolol, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique. ....	60
Illustration 47 : Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur la Vilaine, Moulin d'Apigné, pour le métoprolol, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique. ....	60
Illustration 48 : Suivi par échantillonnage passif sur le site de Bourges (Yèvre, Moulin Batard) : concentration en aténolol, métoprolol, oxazépam.....	61
Illustration 49 : Suivi par échantillonnage passif sur le site de Bourges (Yèvre, Moulin Batard) : concentrations en diclofénac, carbamazépine et sulfaméthoxazole.....	61
Illustration 50 : Suivi par échantillonnage passif sur le site de Bourges (Yèvre, Moulin Batard) : concentrations des autres composés détectés (1/2).....	62
Illustration 51 : Suivi par échantillonnage passif sur le site de Bourges (Yèvre, Moulin Batard) : concentrations des autres composés détectés (2/2).....	62
Illustration 52 : Comparaison échantillonneur passif/prélèvement ponctuel sur le site de Moulin Batard (Yèvre) pour la carbamazépine et le sulfaméthoxazole, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.....	63
Illustration 53 : Comparaison échantillonneur passif/prélèvement ponctuel sur le site de Moulin Batard (Yèvre) pour le sulfaméthoxazole, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique. ....	63
Illustration 54 : Photo aérienne représentant le positionnement des échantillonneurs passifs (POCIS) sur la rivière la Vilaine, pour le suivi du profil longitudinal de janvier 2009 à mars 2010 (P0-P1 = 840 m, P1-P2 = 1 150 m, P2-P3 = 3 640 m). ....	65
Illustration 55 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de la Vilaine, janvier 2009.....	66
Illustration 56 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de la Vilaine, juin 2009.....	67
Illustration 57 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de la Vilaine, octobre 2009.....	67
Illustration 58 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de la Vilaine, mars 2010.....	67
Illustration 59 : Photo aérienne représentant le positionnement des échantillonneurs passifs (POCIS) sur la rivière Yèvre, pour le suivi du profil longitudinal de janvier 2009 à mars 2010 (P0-P1 = 360 m, P1-P2 = 1 850 m, P2-P3 = 3 860 m). ....	68
Illustration 60 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de l'Yèvre, juin 2009.....	69
Illustration 61 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de l'Yèvre, octobre 2009.....	69
Illustration 62 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de l'Yèvre, mars 2010. ...	70



# 1. Contexte

Le BRGM aidé financièrement par l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne (AELB) a réalisé en 2006 dans le cadre du PNSE (Plan national santé environnement) une étude permettant d'effectuer un premier état des lieux des niveaux de contamination des eaux par les résidus de médicaments dans le bassin Loire-Bretagne (BRGM/RP-55578-FR). La recherche de 23 substances pharmaceutiques d'usage humain représentant différentes classes thérapeutiques (anti-inflammatoires, hypolipémiants, anti-psychotiques, antibiotiques...) et six métabolites, a montré, sur la douzaine de sites judicieusement sélectionnés, la présence de ces substances sur la quasi-totalité des prélèvements effectués, aussi bien dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines.

Ce constat, parmi les premiers sur le plan national, a légitimé un deuxième programme de recherche plus large sur le bassin Loire-Bretagne avec comme objectifs :

- d'élargir le nombre de sites échantillonnés pour avoir une vision plus représentative de l'ensemble du bassin Loire-Bretagne et notamment dans des zones de moindre densité de population, en sélectionnant soixante-deux sites d'eaux de surface, dix sites d'eaux souterraines et six eaux côtières ;
- d'intégrer la prise en compte de la variabilité temporelle et spatiale, en se focalisant sur le suivi rapproché de deux sites d'eaux superficielles ;
- de mettre en œuvre des technologies d'échantillonnage passif accumulatif, cette nouvelle approche devant permettre de mieux qualifier et quantifier le niveau de pollution des systèmes hydrologiques en accumulant sur plusieurs semaines les traces de contaminants habituellement indétectables dans les prélèvements ponctuels du fait de leur faible concentration dans le milieu ;
- d'étendre le nombre de résidus de médicaments recherchés en ajoutant à la liste de substances exclusivement à usage humain, des substances à usage vétérinaire.



## 2. Choix des sites de prélèvements

Lors de la première étude (BRGM/RP-55578-FR), des sites potentiellement impactés avaient été sélectionnés afin d'avoir une première vision de la possible présence de substances pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques du bassin Loire-Bretagne. Pour les eaux de surface, sept cours d'eau en aval des grandes agglomérations avaient été échantillonnés : l'Allier, station 36500, dans la commune de Limons en aval de Clermont-Ferrand (63), la Loire, station 51400, dans la commune de Meung-sur-Loire en aval d'Orléans (45), la Vienne, station 79000, dans la commune d'Isle, en aval de Limoges (87), le Clain, station 85500, dans la commune de Naintré, en aval de Poitiers (86), le Moine, station 143000, dans la commune de Saint-Crespin, en aval de Cholet (49), la Loire, station 134700, dans la commune de Montjean-sur-Loire, en aval d'Angers (49) et la Vilaine, station 20700, en aval de Rennes (35). Pour les estuaires, trois masses d'eau ont été suivies : EC11 l'estuaire du Gouët en aval de Saint-Brieuc, EC46 l'estuaire de la Loire et EC53 l'estuaire de la Sèvre Niortaise. Enfin, pour les eaux souterraines, deux nappes parmi les plus exposées ont été sélectionnées : une nappe libre sédimentaire où les activités d'élevage sont importantes : la masse d'eau 4081 des « sables et grès du Cénomaniens sarthois » et une nappe alluviale exposée aux rejets urbains : la masse d'eau 4114 des « Alluvions de la Loire Armoricaine », située entre Angers et Nantes.

Cette deuxième étude visait un nombre de points bien plus conséquent, afin de sélectionner des sites d'eaux de surface représentant des pressions de faibles à importantes pour les principales composantes de l'occupation des sols du bassin, à savoir impact urbain et impact et type d'élevage, et des sites d'eaux souterraines dans les nappes où les transferts des polluants du sol à la nappe sont reconnus rapides et les plus conservatifs possibles.

### 2.1. SÉLECTION DES EAUX DE SURFACE POUR L'INVENTAIRE DU BASSIN LOIRE-BRETAGNE

Les soixante-deux stations de prélèvement ont été sélectionnées pour couvrir de manière représentative les principales composantes de l'occupation du territoire dans la région (données AELB, état des lieux 2004) :

- pression agricole en termes d'élevage, faible à très importante ;
- type d'élevage (porcins, ovins, volailles, piscicole) ; une classification de la pression d'élevage a été faite selon la typologie de l'élevage et sa densité (Illustration 1) ;
- présence de rejets urbains (selon le type de station d'épuration de collectivité, la présence d'établissements hospitaliers, médicalisés...) ;
- impact urbain faible à très important.

**Typologie de l'élevage (au canton) du bassin Loire Bretagne**  
(ACP - CAH - AFD)

Gradient	Groupe	Ovins	Bovins	Porcins	Volaille
		absence d'élevage	7	----	----
↓	6	----	-	----	--
	5	--	-	---	---
	4	-/-	--	--	--
	3	---			
	2	--	----	--	----
	très forte densité et diversité des élevages	1	--	----	----

Illustration 1 : Quotation de la pression d'élevage et typologie de l'élevage du bassin Loire-Bretagne (source AELB, recensement agricole 2000).

	Pression urbaine			
	forte	moyenne	faible	très faible
Forte intensité forte diversité (volaille porc et bovin)	214000	134700	128490	177320
	207000	199078	148418	173200
	143000	119000	166800	163500
	192950	216000	118000	199370
	209990	207400	115200	127000
Forte intensité (surtout bovin)		11700	116800	110700
		159100	115580	
Intensité moyenne et assez diversifiée (porc volaille et un peu d'ovin)		108050	108500	
		217100		
		148590		
Intensité moyenne avec grande diversité sur les 4 types d'élevage	4100	86500	86320	27810
	9000		3645	3355
Forte intensité d'ovins et de bovins	8000	43800	600	100
	10130	19700	12200	27200
Faible intensité mais un peu de volaille	34650	106000	23100	50100
Faible intensité	70000	68800	46960	74647
			70300	70215
				68550

Illustration 2 : Liste des stations de prélèvements (code station) réparties selon les pressions urbaine et d'élevage (source AELB, recensement agricole 2000).

<b>Localisation globale</b>	<b>Dpt</b>	<b>Coord X</b>	<b>Coord Y</b>	<b>Code station</b>
QUEUNE à SOUVIGNY	03	667092	2171034	04043800
LOIRE à SAINTE-EULALIE	07	746983	1982084	04000100
PETITE SAULDRE à MENETREOL-SUR-SAUDRE	18	597604	2271895	04068550
ROSETTE à MEGRIT	22	260306	2383894	04166800
YAR à TREDUDER	22	164418	2421795	04173200
LOIR à ST DENIS LES PONTS - Aval CHATEAUDUN	28	522030	2341435	04106000
ELORN à COMMANA	29	131018	2395099	04177320
GUYOULT à MONT DOL	35	296185	2405820	04163500
AFF à PAIMPONT	35	264594	2340942	04199370
VILAINE à CESSON-SEVIGNE	35	309790	2354282	04204300
FLUME à PACE	35	293968	2361537	04207400
VILAINE à GUICHEN	35	293375	2341732	04209990
NAHON à SELLES-SUR-NAHON	36	533159	2223477	04070215
ECHANDON à SAINT-BRANCHS	37	485112	2250863	04074647
SAULDRE à SALBRIS	41	579695	2270365	04068800
SAULDRE à PRUNIER-SUR-LOIRE	41	549675	2258090	04070000
CHER à SAINT-AIGNAN	41	527265	2252800	04070300
BOULON à MAZANGE	41	496807	2313275	04108050
FURAN à ANDREZIEUX-BOUTHEON	42	749491	2060093	04008000
LOIRE à VEAUCHETTE	42	751060,	2064352	04009000
LOIRE à FEURS	42	745918	2084203	04010000
CHARPASSONNE à PANISSIERES	42	753903	2088981	04010130
AIX à GREZOLLES	42	724157	2096914	04011700
AIX à SAINT-GEORGES-DE-BAROILLE	42	739364	2094305	04012200
LOIRE à GOUDET	43	725223	1989155	04000600
DUNIÈRES à DUNIÈRES	43	756720	2026382	04003355
LOIRE à MALVALETTE	43	742477	2038326	04004100
ALLIER à SAINT-CHRISTOPHE-D'ALLIER	43	710919	1982991	04027200
SENOUIRE à SAINT-PAL-DE-SENOUIRE	43	703512	2028946	04027810
DE LA VALLEE ou JEANNEAU à RAILLE	44	328774	2288834	04146418
BOULOGNE à SAINT-PHILBERT-DE-GRAND-LIEU	44	300785	2233820	04148590
FALLERON à MACHECOUL	44	284806	2229312	04150500
CHÈRE à CHATEAUBRIANT	44	318800	2308790	04214000
LOIRE à JARGEAU	45	584025	2318955	04050000
OUSSANCE à INGRANNES	45	591817	2332990	04050100
LOIRE à MEUNG-SUR-LOIRE	45	552450	2313925	04051400
LOIRE à SAINT-MATHURIN-SUR-LOIRE	49	399647	2270825	04103200
LOIRE à MONTJEAN-SUR-LOIRE	49	358535	2270885	04134700
MOINE à SAINT CRESPIN SUR MOINE	49	330820	2239116	04143000
JOUANNE à FORCE	53	373185	2341540	04127000
MAYENNE à LOIGNE-SUR-MAYENNE	53	373075	2323220	04128490
VILAINE à BOURGON	53	347419	2359632	04200595
TARUN à PLUMELIN	56	207051	2330520	04192950
CLAIE à PLEUCADEUC	56	245329	2319857	04199078
VILAINE à RIEUX	56	264480	2296280	04216000
PENERF à SURZUR	56	230085	2296654	04217100

Localisation globale	Dpt	Coord X	Coord Y	Code station
NOHAIN à SAINT-MARTIN-SUR-NOHAIN	58	649875	2262005	04046960
SARTHE à MOULINS-LA-MARCHE	61	462249	2405283	04110700
HUISNE à CONDEAU	61	488881	2377340	04115580
ANCE DU NORD à SAUVESSANGES	63	721760	2043346	04003645
ALLIER à COURNON-D'AUVERGNE	63	669020	2082460	04031000
BEDAT à SAINT-LAURE	63	674380	2100445	04034650
ALLIER à LIMONS	63	686115	2108205	04036500
BOURBINCE à VITRY-EN-CHAROLLAIS	71	733795	2165005	04019700
LOIRE à BOURBON-LANCY	71	705735	2182140	04023100
LOIR à NOGENT-SUR-LOIR	72	454405,3	2298350	04108500
SARTHE à NEUVILLE-SUR-SARTHE	72	439190	2344160	04115200
HUISNE à AVEZE	72	476485	2360115	04116800
HUISNE à LE MANS	72	443245	2335139	04118000
SARTHE à ARNAGE	72	436138	2326026	04119000
CLAIN à SAINT-BENOIT	86	446133	2175541	04083000
CLAIN à NAINTRÉ	86	459590	2196320	04085500

Illustration 3 : Localisation des stations prélevées avec leurs coordonnées X et Y et leur code station.

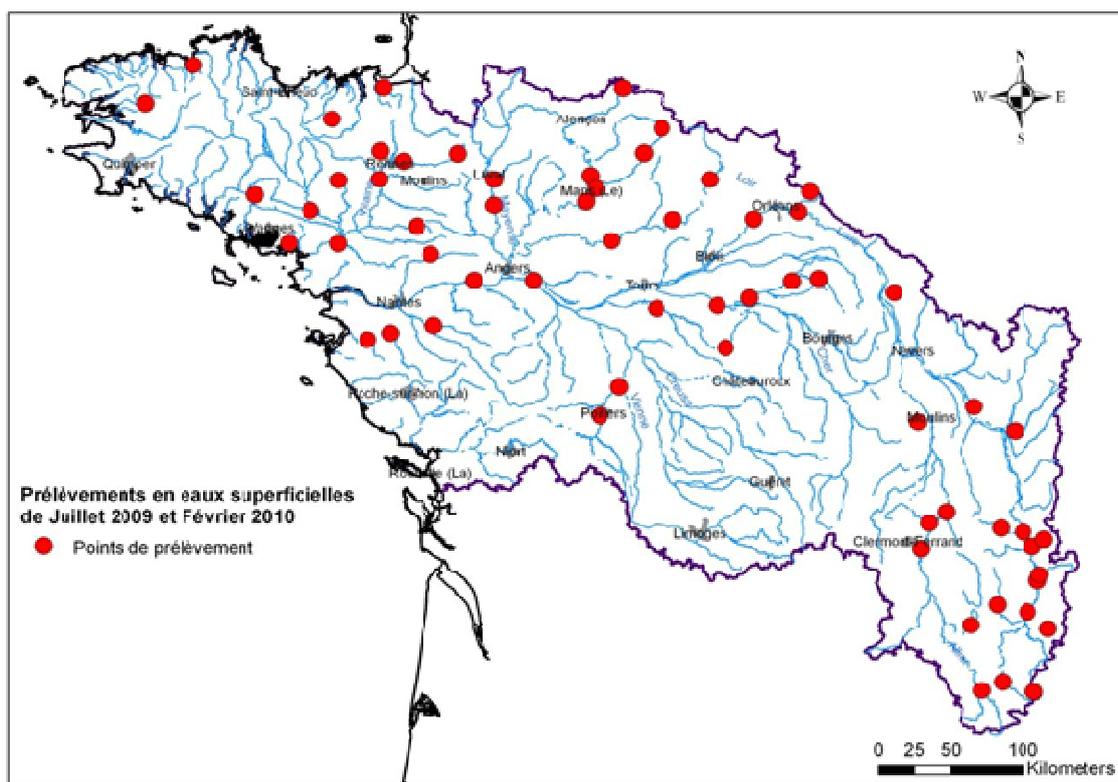


Illustration 4 : Localisation des 62 sites d'eaux de surface échantillonnés dans le bassin Loire-Bretagne.

Suivi des résidus de substances pharmaceutiques dans le bassin Loire-Bretagne

Localisation globale	Code station	Flux juillet 2009 (mg/jour)	Flux février 2009 (mg/jour)	Moyenne des 2 flux (mg/jour)
Loire à Jargeau	4050000	1 872 574	6 969 538	4421056
Loire à Meung-Sur-Loire	4051400	872 096	6 198 894	3535495
Loire à Montjean-Sur-Loire	4134700	987 688	5 950 435	3469061
Loire à Saint-Mathurin-Sur-Loire	4103200	776 876	5 313 264	3045070
Allier à Limons	4036500	1 467 688	1 960 355	1714021
Allier à Courmon-D'Auvergne	4031000	79 932	2 980 697	1530314
Furan à Andrezieux-Bouthéon	4008000	382 808	1 753 780	1068294
Loire à Feurs	4010000	270 517	1 390 927	830722
Loire à Veauchette	4009000	541 811	977 277	759544
Cher à Saint-Aignan	4070300	89 035	1 251 025	670030
Loire à Bourbon-Lancy	4023100	228 156	1 061 067	644611
Loir à Nogent-Sur-Loir	4108500	21 040	1 129 860	575450
Mayenne à Loigne-Sur-Mayenne	4128490	25 949	1 045 977	535963
Vilaine à Rieux	4216000	180 984	758 386	469685
Sarthe à Neuville-Sur-Sarthe	4115200	30 258	727 423	378841
Sarthe à Amage	4119000	120 714	633 108	376911
Bourbince à Vitry-En-Charollais	4019700	132 806	527 548	330177
Loire à Malvalette	4004100	48 903	412 730	230817
Dunières à Dunières	4003355	1 547	287 093	144320
Huisne à Le Mans	4118000	14 677	238 824	126750
allier à Saint-Christophe-D'allier	4027200	16 179	219 558	117868
Bedat à Saint-Laure	4034650	68 591	137 797	103194
Clain à Naintré	4085500	73 760	108 572	91166
Sauldre à Salbris	4068800	3 912	144 842	74377
Claie à Pleucadeuc	4199078	3 791	139 795	71793
Vilaine à Cesson-Sevigne	4204300	33 998	86 397	60198
Sauldre à Pruniers-En-Sologne	4070000	16 108	98 092	57100
Moine à Saint Crespin Sur Moine	4143000	21 667	76 544	49105
Chère à Chateaubriant	4214000	15 357	80 721	48039
Jouanne à Force	4127000	2 323	86 457	44390
Huisne à Avezé	4116800	9 309	73 950	41630
Boulogne à Saint-Philbert-De-Grand-Lieu	4148590	2 581	61 135	31858
Loir à St Denis Les Ponts	4106000	25 913	29 197	27555
Loire à Goudet	4000600	9 972	40 487	25229
Charpassonne à Panissières	4010130	356	48 705	24531
Nohain à Saint-Martin-Sur-Nohain	4046960	23 363	16 754	20059
Flume à Pace	4207400	12 396	20 045	16220
Petite Sauldre à Menetreol-Sur-Sauldre	4068550	449	27 507	13978
Aix à Saint-Georges-De-Baroille	4012200	7 302	19 182	13242
Queune à Souvigny	4043800	4 125	16 652	10388
Guyoult à Mont Dol	4163500		19 970	9985
Ance Du Nord à Sauvessanges	4003645	4 963	10 344	7654
Clain à Saint-Benoit	4083000	6 028	6 759	6394
Aix à Grezolles	4011700	4 024	6 762	5393
Huisne à Condeau	4115580	3 801	6 378	5090
Rosette à Megrit	4166800	2 716	7 294	5005
aff à Paimpont	4199370	43	8 805	4424
Senouire à Saint-Pal-De-Senouire	4027810	1 104	6 185	3645
Echandon à Saint-Branchs	4074647	110	6 751	3431
Yar à Treduder	4173200	80	2 199	1140
Vilaine à Bourgon	4200595	19	1 214	617
Elorn à Commana	4177320	303	769	536
De La Vallée Ou Jeanneau à Riaille	4146418	11	453	232
Falleron à Machedoul	4150500	62	/	31
Loire à Sainte-Eulalie	4000100	41	/	21
Vilaine à Guichen	4209990	/	/	/
Tarun à Plumelin	4192950	/	/	/
Penerf à Surzur	4217100	/	/	/
Boulon à Mazange	4108050	/	/	/
Sarthe à Moulins-La-Marche	4110700	/	/	/
Nahon à Selles-Sur-Nahon	4070215	/	/	/
Oussance à Ingrannes	4050100	/	/	/

*Illustration 5 : Stations classées selon les débits des cours d'eaux (moyenne des deux flux mesurés en février 2009 et juillet 2010, en mg/jour).*

Les stations de prélèvements sont réparties dans l'illustration 2 en fonction de la pression urbaine et de la pression d'élevage. La majeure partie des sites se situe dans des zones fortement impactées par les élevages, avec une grande diversité et une forte densité. La moitié des sites présentent une pression urbaine moyenne à forte.

Les noms des stations et leur code station figurent sur l'illustration 3. La localisation dans le bassin Loire-Bretagne est présentée sur l'illustration 4.

Les prélèvements des cours d'eaux ont été réalisés dans le cadre du réseau de surveillance commandité par l'Agence de l'Eau (RCS), en juillet 2009 et en février 2010.

Les flux ont été relevés aux deux périodes de prélèvement et sont indiqués dans l'illustration 5.

## **2.2. SÉLECTION DES EAUX SOUTERRAINES POUR L'INVENTAIRE DU BASSIN LOIRE-BRETAGNE**

### **2.2.1. Méthodologie de sélection des eaux souterraines**

De nombreuses interrogations se posent encore sur le devenir de ces composés et sur leur transfert possible dans les nappes d'eaux souterraines. Les premières mesures ponctuelles réalisées en 2006 dans les eaux souterraines de la nappe alluviale de la Loire à une vingtaine de kilomètres en amont de Nantes (Coudrecieux, point 03593X0010/P1) et dans la nappe libre des sables et grès du Cénomaniens à l'est du Mans (Le Cellier, point 04822X0049/F2) montrent un transfert possible de certains composés présents en quantité importante dans les eaux superficielles (BRGM/RP-55578-FR). L'objectif est maintenant de multiplier les points de mesures en nappes souterraines afin de rendre compte des possibles transferts des composés pharmaceutiques des eaux superficielles, des sols ou par infiltration directe vers les nappes d'eaux souterraines.

Les points les plus vulnérables sont recherchés en premier lieu avec pour objectif de comprendre quels sont les composés les plus représentés dans le milieu souterrain et quelle est la conservation de chacun d'entre eux lorsqu'ils transitent par les zones non saturées des aquifères libres. Au final, dix points de prélèvements sont sélectionnés suivant un certain nombre de critères permettant de se focaliser sur les zones supposées les plus critiques vis-à-vis d'une possible contamination en produits pharmaceutiques.

La sélection est basée sur des informations actuellement disponibles sur le bassin Loire-Bretagne :

- les points sont recherchés dans des masses d'eau à contexte géologique différents ;
- les points doivent posséder un historique d'évolution chimique et piézométrique (débit pour les sources) le plus complet possible et devraient donc appartenir au réseau de contrôle de surveillance (et/ou opérationnel) de la qualité de l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne.

Deux types de composés pharmaceutiques seront recherchés, les produits pharmaceutiques au sens large et les produits pharmaceutiques spécifiques à l'activité vétérinaire.

Dans le premier cas, les points de prélèvement sont choisis en priorité en aval des stations d'épuration qui traitent les effluents d'hôpitaux et/ou d'industries pharmaceutiques. Les données existantes sur le rendement des stations d'épuration du bassin Loire-Bretagne permettent de localiser les zones où la contamination serait la plus forte.

Pour les produits vétérinaires, les points sont sélectionnés en aval de grands élevages (porcins en Bretagne par exemple), la pression agricole étant déjà cartographiée lors de la création du réseau de surveillance qualité de l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne. Les piscicultures, malgré les changements de pratiques, peuvent potentiellement représenter des sources de contaminations ponctuelles. Des points de prélèvement en nappes superficielles sont alors recherchés en aval de ces sites afin de vérifier la présence ou l'absence de contamination induite par l'utilisation spécifique de substances destinées au traitement des poissons d'élevages.

Quelle que soit la source de pollution, les points sont sélectionnés dans les nappes où les transferts des polluants du sol à la nappe sont reconnus rapides et les plus conservatifs possibles : les datations des eaux grâce aux mesures des CFC (chlorofluorocarbones) déjà réalisées pour l'étude des transferts nitrate sur le bassin (BRGM/RP-56884-FR) permettent de sélectionner les nappes où les eaux sont les plus récentes (< 20 ans). De plus, les zones où les teneurs en nitrates sont fortes peuvent indiquer un transfert important des polluants vers les eaux souterraines. Ces zones sont étudiées en priorité pour le choix des points de suivi en produits pharmaceutiques bien que leur comportement dans les aquifères, encore mal connu, ne soit vraisemblablement pas le même que les nitrates.

## **2.2.2. Sélection de zones potentiellement impactées par les résidus pharmaceutiques**

### ***a) Masse d'eau de socle (4001, Léon et 4008, baie de Morlaix)***

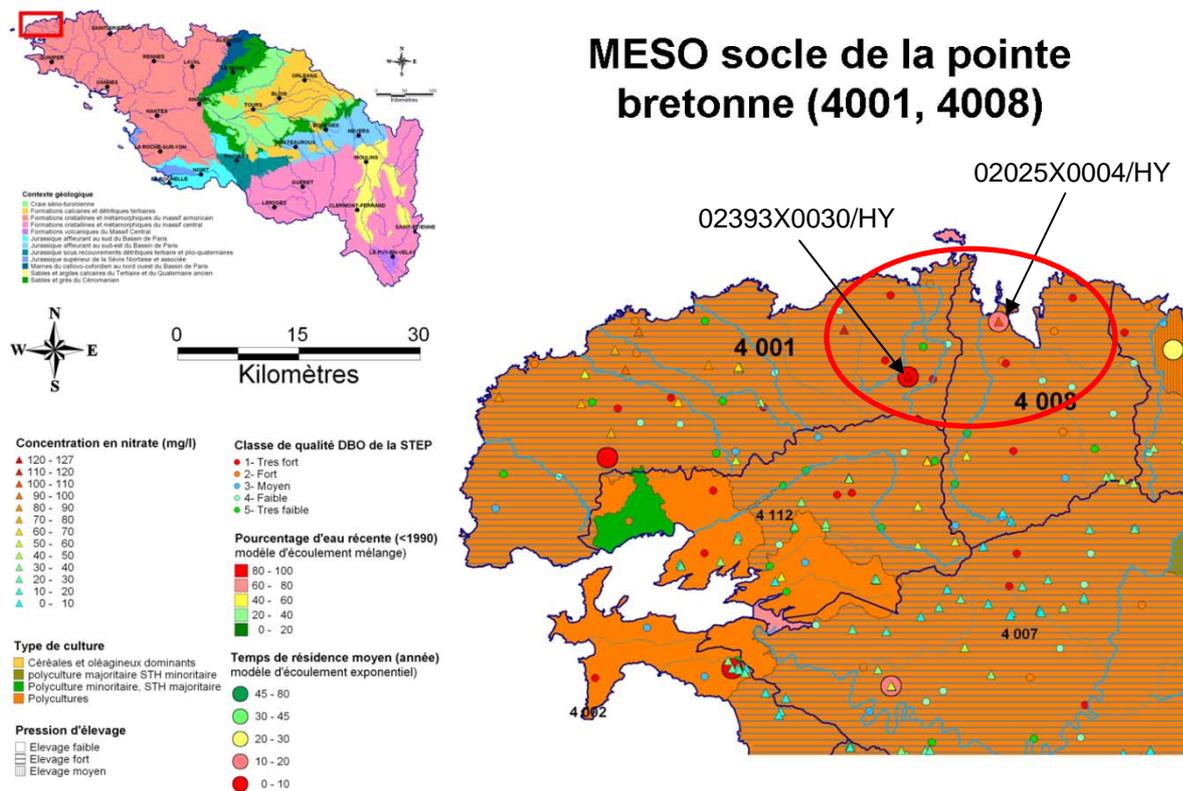
Critère de choix de ces deux masses d'eau :

- eaux récentes (âge apparent < 10 ans),
- teneurs en nitrate élevées (> 60 mg/l en moyenne),

- pression d'élevage porcin forte,
- piscicultures nombreuses à l'amont,
- stations de traitement des eaux usées à faibles rendements,
- comparaison possible avec les mesures réalisées en baie de Morlaix.

En Bretagne, au nord-ouest de la pointe du Finistère, au-dessus d'une ligne Brest-Morlaix, les eaux de la nappe superficielle du massif cristallin sont relativement récentes (< 10 ans) et les teneurs en nitrates sont élevées (> 60 mg/L). Il existe donc un transfert important des nitrates vers la nappe avec un impact rapide estimé en raison des faibles temps de résidence des eaux. Cette zone est caractérisée par une pression d'élevage forte (élevage porcin) et par une pression agricole de type polycultures. De nombreuses piscicultures sont présentes dans le secteur. De plus, proche du littoral, les stations d'épuration montrent des DBO (demande biologique en oxygène) élevées suggérant de fortes teneurs en matières organiques dans les eaux de rejets. Cette zone est ainsi retenue pour la mesure des résidus pharmaceutiques. Elle est repérée sur l'illustration 6.

Les résultats des campagnes de mesures pourraient être comparés avec les mesures réalisées en Baie de Morlaix dans les eaux de l'estuaire. Ce secteur de la Bretagne constituerait alors un bon indicateur des transferts potentiels de résidus pharmaceutiques d'origine vétérinaire vers les nappes.



*Illustration 6 : Localisation de la zone au nord-ouest de la pointe du Finistère.  
(Datation des eaux par la mesure des CFC BRGM/RP-56884-FR).*

Deux points appartenant au réseau de contrôle de la qualité des eaux sur le bassin Loire-Bretagne peuvent être sélectionnés (BRGM/RP-56884-FR) :

- 02025X0004/HY. Source à Caranter (altérites) dans la masse d'eau 4008, AEP, non exploité,
- 02393X0030/HY. Source de la nappe de socle à Plouvorn dans la masse d'eau 4001, AEP.

### **b) Calcaires et marnes du Jurassique (4041, 4042)**

Les critères de choix de ce secteur :

- proportion d'eau récente dans le jurassique importante (> 60 %),
- nombreux centres hospitaliers sur La Roche-Sur-Yon et trois cliniques vétérinaires (établissements réalisant des opérations plus lourdes que les cabinets vétérinaires),
- faible rendement des stations de traitement des eaux usées en général,
- masses d'eaux souterraine (MESO) 4041 et 4042 sédimentaires (Jurassique) pouvant être impactées saisonnièrement par les pollutions pharmaceutiques en rapport avec les variations saisonnières de pression anthropique (période touristique estivale),
- comparaison possible avec les mesures dans l'estuaire du Pertuis Breton.

Le secteur situé au centre du triangle La Roche-sur-Yon – Les Sables-d'Olonne – La Rochelle est à cheval sur les formations cristallines et métamorphiques du Massif Armoricaïn au nord et les formations sédimentaires du Jurassique au sud, en bordure du littoral. La proportion d'eau récente dans les formations du Jurassique est importante (plus de 60 %) les transferts pourraient être rapides dans la zone. L'intérêt du secteur repose sur la présence d'une vingtaine d'établissements hospitaliers (dont trois cliniques vétérinaires) sur l'agglomération de La Roche-sur-Yon ainsi que d'un hôpital aux Sables-d'Olonne. Les stations d'épuration reçoivent donc une quantité importante de résidus pharmaceutiques à traiter, de plus les DBO sont élevées. Une zone appelée spécifique localisée sur l'illustration 7, est ainsi sélectionnée.

Dans cette zone, deux solutions peuvent être retenues : il est possible de s'orienter vers un point de prélèvement dans les formations sédimentaires du Jurassique (en pointillés violet sur l'illustration 7). Cette zone côtière est réputée pour son attrait touristique. Un suivi saisonnier dans le secteur pourrait révéler (ou non) un cycle saisonnier d'évolution des concentrations en composés pharmaceutiques dans les nappes souterraines en fonction des variations saisonnières de population. Elle augmente sensiblement en période estivale au moment même des basses eaux où l'impact des pollutions est le plus important. On peut aussi considérer un point qui capte la nappe libre des formations cristallines et métamorphiques proche de La Roche-sur-Yon qui pourrait être plus impacté par la présence de résidus des activités hospitalière et vétérinaire, très implantées dans l'agglomération.

Dans le Dogger, deux points sont sélectionnés :

- 06074X0086/F3 dans la masse d'eau 4042 à Longueville-sur-Mer, irrigation,
- 06074X0069/HY dans la masse d'eau 4041 à Saint-Vincent-sur-Jard.

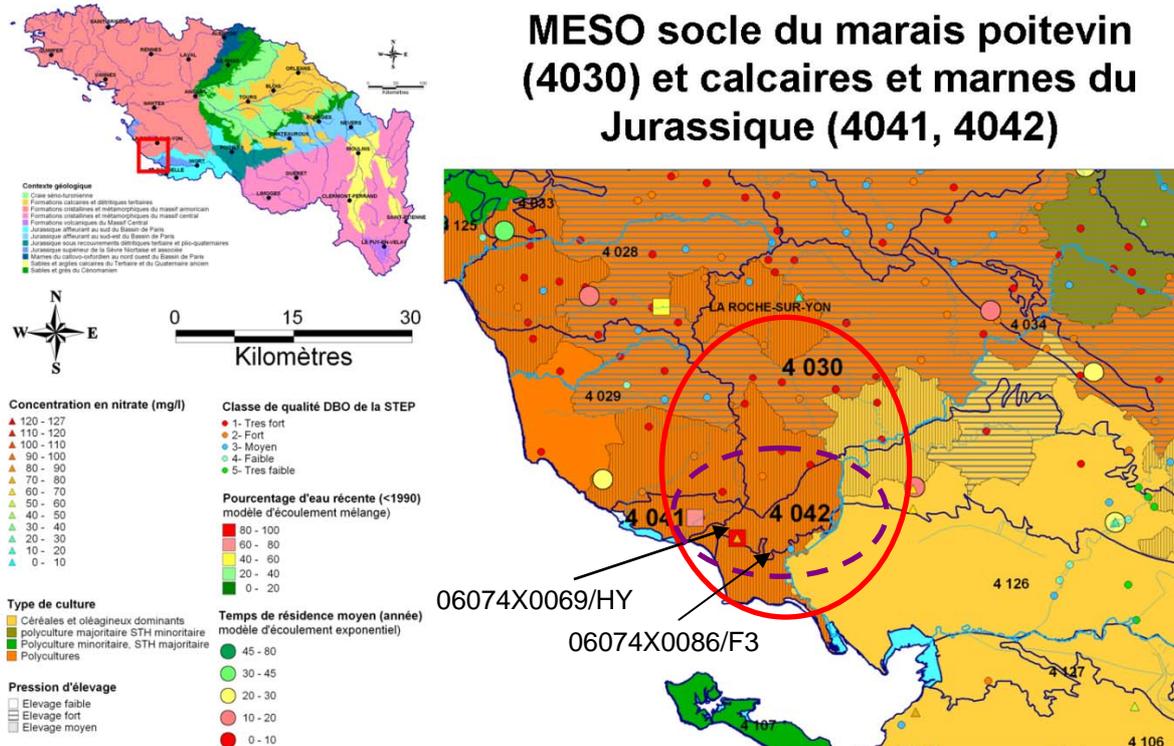


Illustration 7 : Localisation de la zone au sud de La Roche-sur-Yon et des deux sites échantillonnés.

### c) Masse d'eau des alluvions de la Loire en amont et à l'aval d'Orléans (4108)

Critère de choix du secteur :

- nappes alluviales généralement vulnérables vis-à-vis des transferts des polluants,
- sept hôpitaux et une dizaine de cliniques entre Orléans et Olivet,
- comparaison possible avec les mesures faites dans la Loire en aval d'Orléans,
- couplage des résultats avec des travaux sur les relations nappe/rivière.

Il est intéressant d'étudier les concentrations en produits pharmaceutiques dans les nappes alluviales en relation avec les rivières qui traversent les villes à forte densité d'établissements hospitaliers. Orléans et son agglomération regroupent sept hôpitaux et une dizaine de cliniques réparties entre Loire et Loiret. Ces activités conduisent à

l'émission d'une quantité importante de résidus pharmaceutiques déjà détectés dans la Loire en aval de la ville.

Le choix se porte ici sur deux points de prélèvement dans la nappe alluviale de la Loire, un en amont et un à l'aval de l'agglomération d'Orléans et de la confluence du Loiret avec la Loire (Illustration 8). Il n'existe pas d'information sur les temps de résidence dans ces formations alluviales mais on peut suspecter des temps relativement longs dans les sables fins à fraction argileuse. Toutefois, les fortes concentrations en produits pharmaceutiques mesurées dans la Loire pourraient constituer une source de pollution importante de la nappe alluviale, essentiellement en période de hautes eaux où la rivière alimente potentiellement l'aquifère qui lui est associé. Un suivi saisonnier à la fois dans la rivière et dans la nappe alluviale pourrait confirmer ou infirmer ces hypothèses.

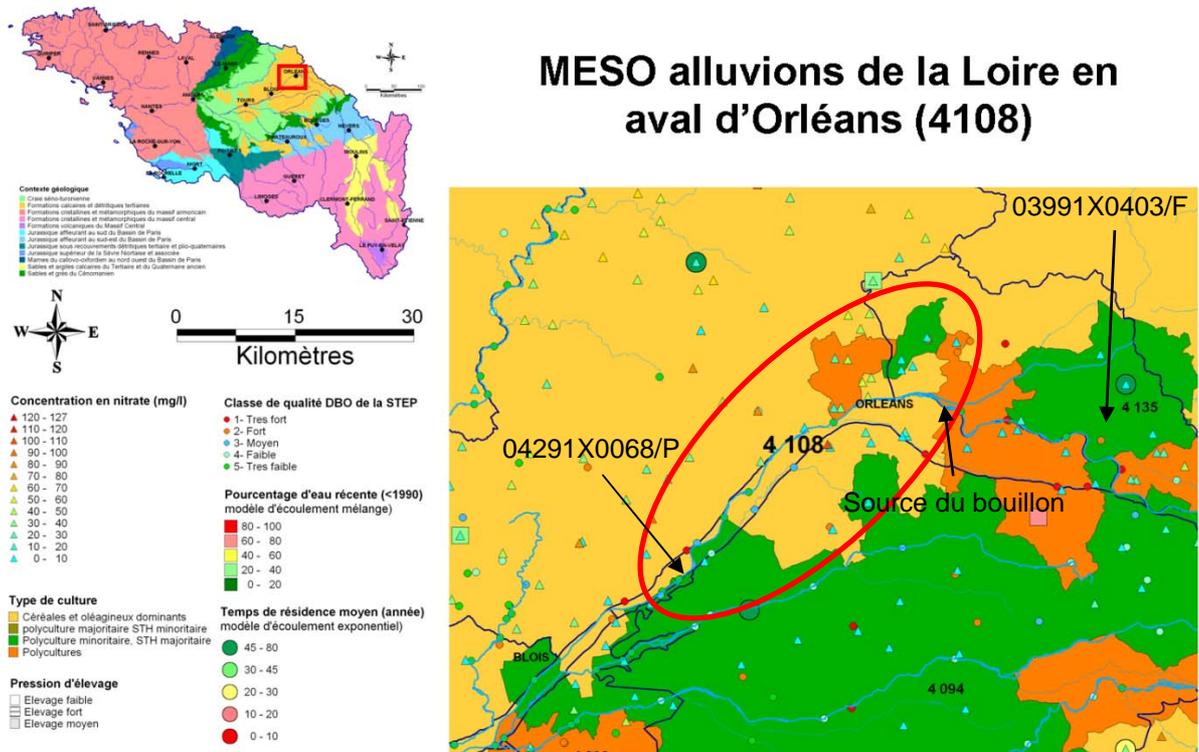


Illustration 8 : Localisation des points de mesure en amont et à l'aval de l'agglomération d'Orléans.

Deux points de prélèvement ont été retenus en début de projet :

- 03991X0403/F dans les alluvions de la Loire en amont d'Orléans, sur la commune de Tigy,
- 04291X0068/P dans les alluvions de la Loire à l'aval d'Orléans, sur la commune de Suèvre (lieu-dit la Boire). Toutefois, en raison d'une impossible accessibilité au point situé sur la commune de Suèvre, seul le point sélectionné en première approche sur la commune de Tigy est retenu.

Un point de remplacement est donc sélectionné proche d'Orléans :

- Source du Loiret (le Bouillon, absence de code BSS) situé sur la commune d'Olivet. Le système du Val d'Orléans est un système karstique établi entre les pertes au niveau de la Loire et de certains de ses affluents de rive droite, et des résurgences, dont les sources du Bouillon et de l'Abîme, qui donnent naissance au Loiret. La nappe d'eau souterraine présente en tout point à quelques mètres sous le sol et captée par plusieurs centaines de points d'eau (puits privés pour l'essentiel), occupe à la fois les alluvions et le calcaire sous-jacent à l'ouest de Châteauneuf-sur-Loire. Les axes de drainage des conduits karstiques bien développés influencent les niveaux piézométriques de la nappe entre les zones de pertes et le Loiret. Cette nappe, très productive, est fortement sollicitée par l'irrigation et les prélèvements pour l'eau potable qui se répartissent pour moitié chacun les volumes pompés (au total 35 millions de m<sup>3</sup> en année sèche, environ 28 millions par an, en année moyenne).

#### ***d) Masses d'eaux des alluvions de la Loire à l'aval d'Angers et ville d'Angers (4114 et 4105)***

Critères de choix de ces masses d'eau :

- vulnérabilité des nappes alluviales,
- huit hôpitaux et huit cliniques à Angers,
- suivi longitudinal dans les nappes alluviales de la Loire et mise en relation possible avec le suivi longitudinal dans le fleuve lui-même,
- teneurs en matières organiques biodégradables élevées dans les eaux des stations d'épuration (DBO élevées),
- substratum de socle différent de celui de la nappe alluviale en aval d'Orléans (sédimentaire).

Des mesures des concentrations en produits pharmaceutiques ont été réalisées dans la Loire, plus en aval, après la confluence avec la Sarthe qui reçoit les rejets d'Angers (BRGM/RP-55578-FR). Cette ville possède environ huit hôpitaux et autant de cliniques. Ce suivi longitudinal a révélé une augmentation des flux de substances pharmaceutiques par rapport aux mesures faites en aval d'Orléans. Ces produits semblent conservatifs et pourraient s'accumuler au fur et à mesure des apports. Il serait intéressant de vérifier s'il en est de même dans les eaux de la nappe alluviale de la Loire en choisissant un point de prélèvement dans la nappe alluviale de la Loire à l'aval d'Angers localisée sur l'illustration 9.

Les alluvions reposent ici sur les formations cristallines et métamorphiques du Massif armoricain dans lesquels les temps de résidence apparents sont généralement courts. De plus, dans cette zone, la charge en matières organiques biodégradables des stations d'épurations est plus élevée que celle des stations situées dans les environs de l'agglomération orléanaise. Il sera donc intéressant de voir s'il y a accumulation des composés pharmaceutiques dans la nappe alluviale, suivant ainsi le comportement observé dans la rivière, et d'estimer les différences qui peuvent exister en fonction des

DBO des stations d'épuration et du substratum de l'aquifère considéré. Un point sélectionné dans la ville d'Angers pourrait donner des informations sur le transfert possible des produits pharmaceutiques vers la nappe libre de socle sur laquelle repose l'agglomération.

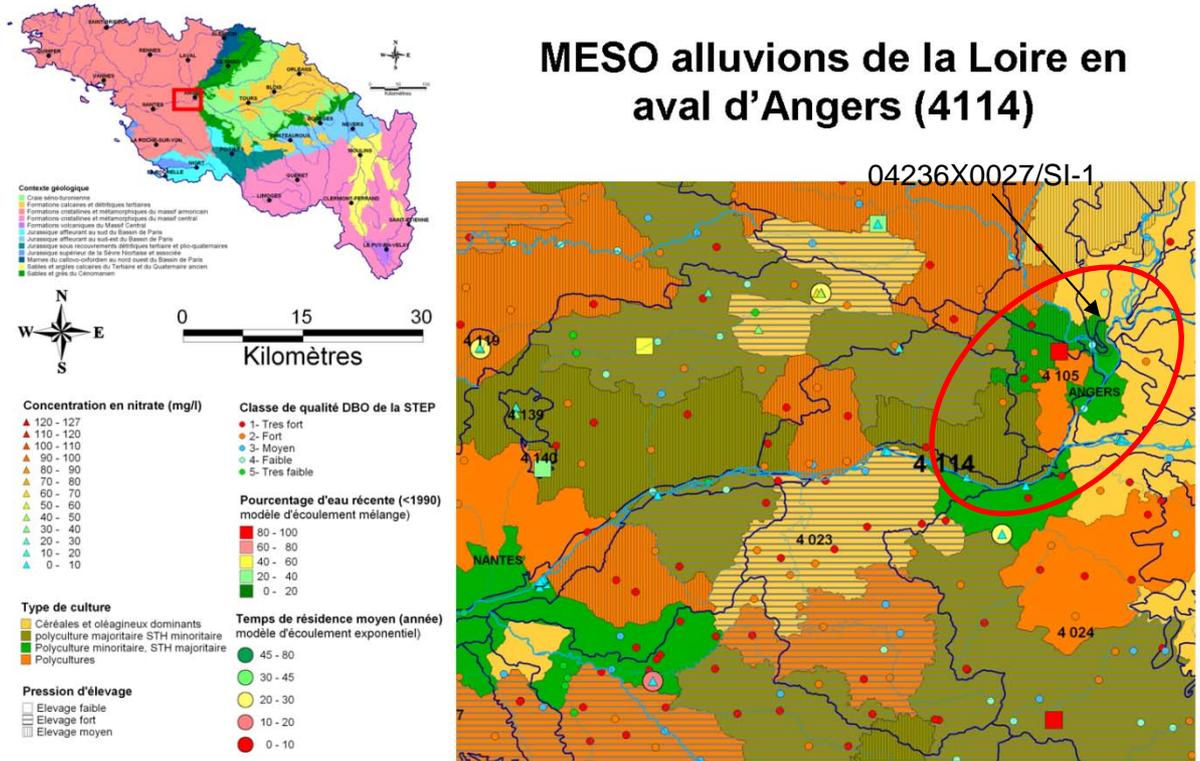


Illustration 9 : Localisation de la zone de suivi des composés pharmaceutiques sur l'agglomération angevine.

Un seul point de suivi a été trouvé dans la zone définie dans l'illustration 9, le point 04236X0027/SI-1 dans la communauté d'agglomération d'Angers (masse d'eau 4105), sur la commune d'Avrillé.

### 2.2.3. Sélection de zones potentiellement impactées par l'élevage

Deux sites précédemment étudiés en 2006 ont été conservés pour cette étude, car ils représentent les plus grands sites d'élevage différents du bassin Loire-Bretagne.

- élevage de porcs à Farges-en-Septaine (Nohant-en-Gout) : le point 05202X0010/FAEP1 dans les calcaires et marnes du jurassique supérieur, MESO 4077, qui appartient au RCS et au RCO,
- élevage de veaux à Chaudron-en-Mauges.

Un troisième site est ajouté, à 13 km au nord de Nevers, dans les formations sédimentaires du Jurassique (calcaires principalement). La source 05214X0001/

SOURCE pourrait être affectée par la présence d'une pisciculture située entre la ville et le point.

#### 2.2.4. Sites retenus

L'illustration 10 présente la localisation des dix eaux souterraines échantillonnées. Les prélèvements dans les nappes ont été réalisés par le BRGM, en août 2009 et en mars 2010.

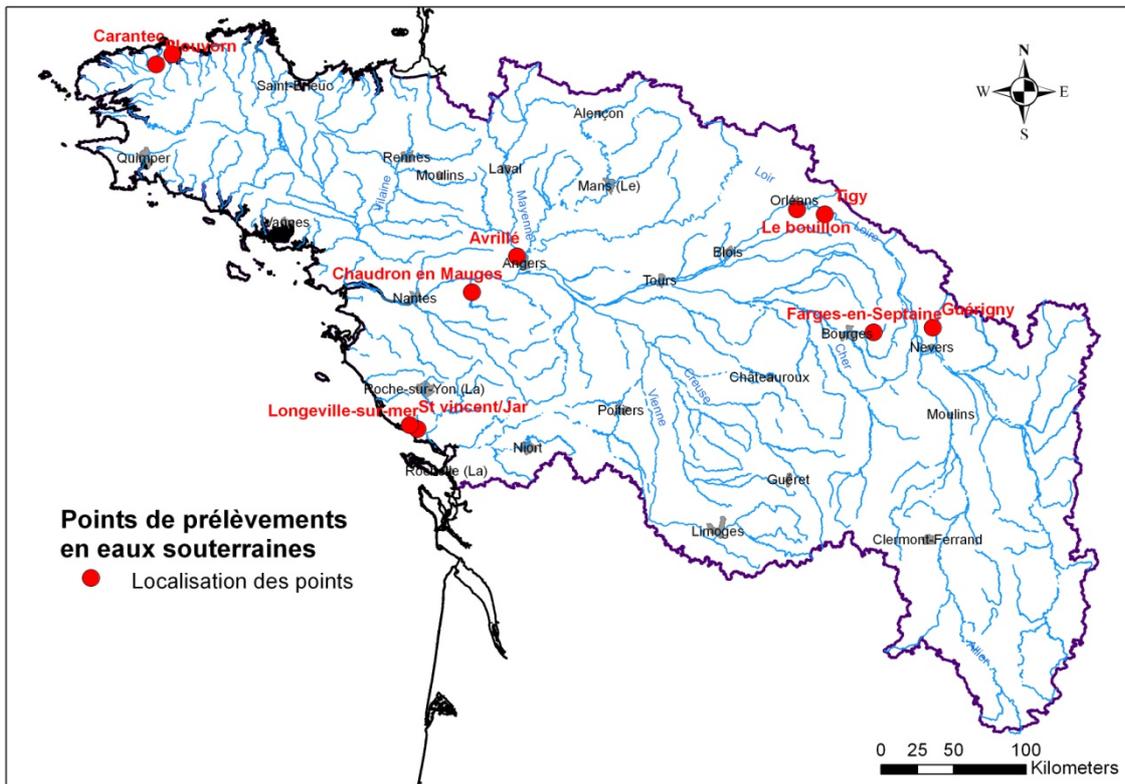


Illustration 10 : Localisation des 10 sites d'eaux souterraines échantillonnées dans le bassin Loire-Bretagne.

### 2.3. SÉLECTION DES STATIONS LITTORALES POUR L'INVENTAIRE DU BASSIN LOIRE-BRETAGNE

Cinq stations estuariennes ont été sélectionnées (Illustration 11) dont les trois stations précédemment étudiées en 2006-2008 :

- EC11 l'estuaire du Gouët en aval de Saint-Brieuc ; l'estuaire du Gouët permet d'obtenir une image d'un bassin d'usage mixte, à la fois agricole (présence d'une agriculture intensive) et anthropisé avec l'agglomération de la ville de Saint-Brieuc.

- EC46 l'estuaire de la Loire ; la Loire est le plus grand fleuve du bassin, elle se situe en aval d'une zone fortement anthropisée avec la présence de plusieurs agglomérations notamment Orléans, Tours, Angers, Nantes et Saint-Nazaire.
- EC53 l'estuaire de la Sèvre Niortaise ; l'estuaire de la Sèvre Niortaise possède une situation intermédiaire avec une population agglomérée de l'ordre de 80 000 habitants et une pression d'élevage assez faible.
- Estuaire de la Vilaine (FRGT27), qui est le deuxième grand fleuve de la Bretagne.
- Un point au large, à la pointe de Saint-Gildas, dans l'estuaire de la Loire.

Localisation globale	Localisation précise	Dpt	Code station
Estuaire de la Vilaine	Aval Trehiguier	56	/
Estuaire du Gouët EC11		22	n° 081E02
Estuaire Sèvre Niortaise EC53	Pont du brault	17	n° 1586
Estuaire de la Loire	Indre	44	n° 148000
Loire large GC46	Pointe St Gildas Large	44	n°28060045

Illustration 11 : Localisation des eaux estuariennes prélevées avec leur code station.

La localisation dans le bassin Loire Bretagne est présentée dans l'illustration 12.

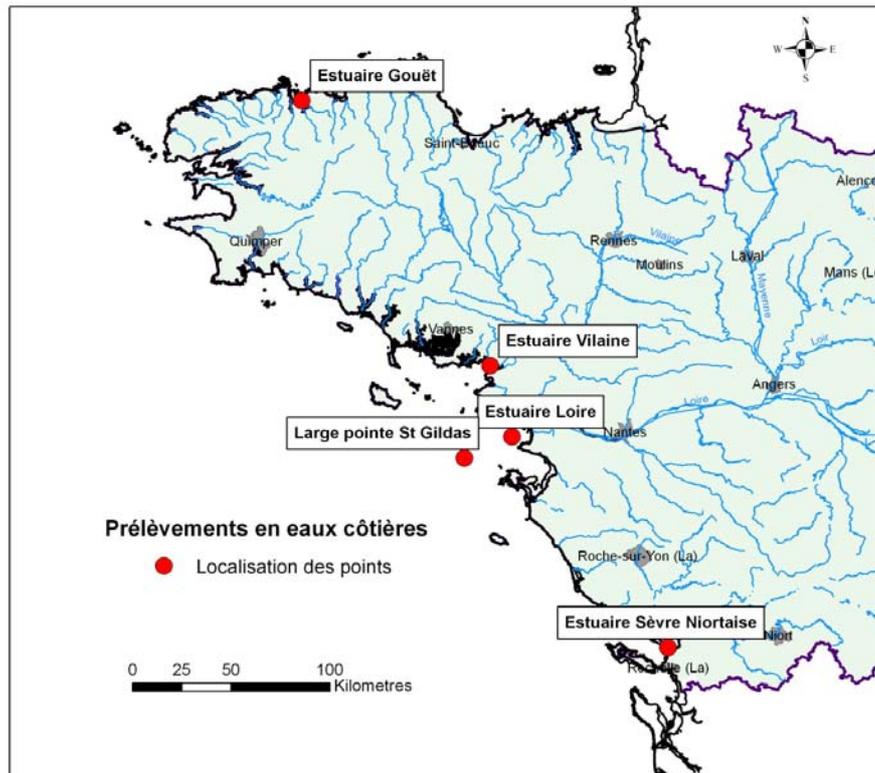


Illustration 12 : Localisation des 5 eaux estuariennes échantillonnées dans le bassin Loire-Bretagne.

Les eaux estuariennes ont été prélevées dans le cadre du réseau de surveillance commandité par l'Agence de l'Eau, en août 2009 et février 2010. Nous remercions les membres des CQEL pour la réalisation de ces prélèvements.

## **2.4. CHOIX DES SITES POUR L'ÉTUDE DES ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS INTÉGRATIFS ET DU SUIVI LONGITUDINAL**

Les échantillonneurs intégratifs sont un type d'outil nouveau, actuellement en développement, qui permet l'extraction du contaminant de sa matrice (eau) et sa concentration sur une phase solide (résine, polymère...).

Ces dispositifs permettent une vision qualitative et quantitative des substances présentes dans les compartiments aquatiques en les accumulant de façon linéaire au cours du temps d'exposition, ce qui permet de plus de résoudre les limites résultant de la quantification d'un élément à l'état de traces. Le résultat représente alors la concentration moyenne présente sur le site de prélèvement pendant la durée de l'exposition.

Les applications des échantillonneurs passifs sur des composés polaires comme les pesticides (Mazzella *et al.*, 2007) ou d'autres composés émergents (Alvarez *et al.*, 2007 ; Vrana *et al.*, 2006 ; Vrana *et al.*, 2007 ; Togola et Budzinski, 2007) sont en cours de développement. Ils ont été utilisés par le BRGM pour des paramètres organiques, dans le cadre du projet européen SWIFT-WFD, pour des prélèvements en eaux de surface et en eaux souterraines pour l'analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de pesticides. Des expérimentations sur site portant sur les comparaisons des différents outils disponibles ont été mises en place par le BRGM et appliquées aux pesticides, composés pharmaceutiques et HAP.

Ces outils ont déjà été déployés en France pour l'étude des substances pharmaceutiques dans différents systèmes aquatiques, estuariens, rivières, eaux souterraines, montrant leur efficacité pour le monitoring de ces substances (Togola et Budzinski, 2007).

L'échantillonnage passif est une technique basée sur la diffusion de molécules présentes dans le milieu échantillonné vers une phase réceptrice après passage d'une barrière de diffusion (membrane, gel, couche d'eau statique). Ce type de prélèvement est basé sur la différence de potentiel chimique du composé considéré entre les deux milieux, et peut se dérouler jusqu'à l'obtention d'un équilibre ou jusqu'au retrait de l'échantillonneur. La phase adsorbante est choisie de façon à présenter une affinité avec les composés recherchés.

L'inconvénient majeur des échantillonneurs passifs est la difficulté de calibration. Il existe peu de données de calibration et d'approches de calibration in situ des outils tenant compte des conditions environnementales. Or le taux d'échantillonnage (donnée de calibration) est affecté par les conditions environnementales du milieu (turbulences, température, biofouling, pH, salinité...).

Il existe plusieurs types d'échantillonneurs passifs. Les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) sont des échantillonneurs passifs intégratifs dédiés aux molécules organiques hydrophiles et plus précisément celles présentant un log de Kow compris entre 3 et 4. Le POCIS est composé d'une phase solide adsorbante disposée entre deux membranes en polyéthersulfone de diamètre de pores de 0,1 µm, le tout étant maintenu par deux disques métalliques (illustration 13).

Il existe à ce jour deux types de phases : une pour les pesticides et une plus spécifique pour les composés pharmaceutiques. Les membranes constituent des barrières de diffusion sélective permettant aux composés organiques polaires de migrer avant de se fixer sur la phase solide.

La calibration d'un POCIS est effectuée dans le régime pseudo linéaire de fonctionnement en utilisant des taux d'échantillonnage calculés en laboratoire. Actuellement plus de 120 molécules organiques hydrophiles ont pu être identifiées dans les extraits issus des POCIS.

Après exposition, la phase adsorbante est éluée au méthanol puis analysée par méthode chromatographique. La quantité de composés accumulés peut être exprimée en ng par g de phase de POCIS. La concentration moyenne dans l'eau ( $C_w$ ) au cours de l'exposition est calculée selon l'équation suivante :

$$C_w = m / R_s t$$

avec :  $m$  : masse accumulée en ng/g de POCIS

$R_s$  : taux d'échantillonnage (L/j/g de POCIS) issus de la littérature pour la molécule considérée

$t$  : durée d'exposition

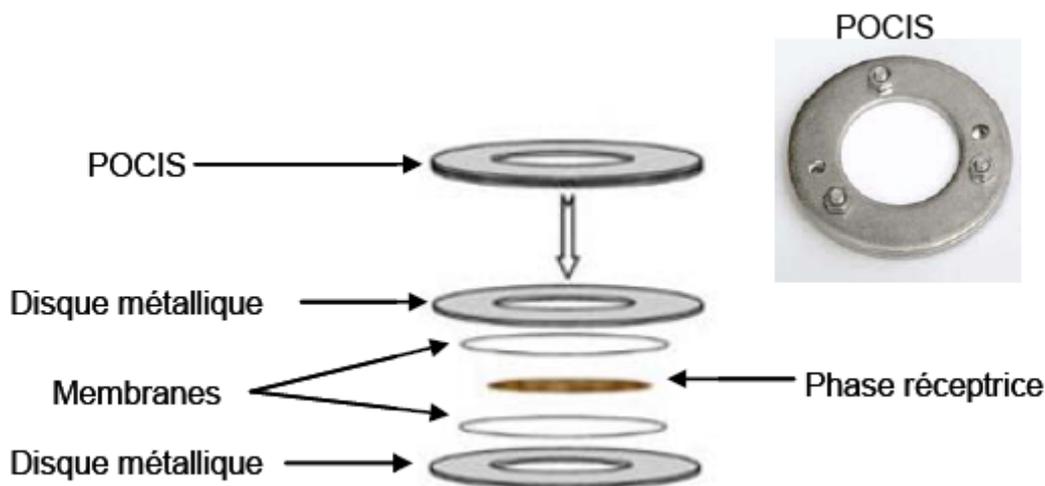


Illustration 13 : Schéma détaillé d'un échantillonneur passif POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler).

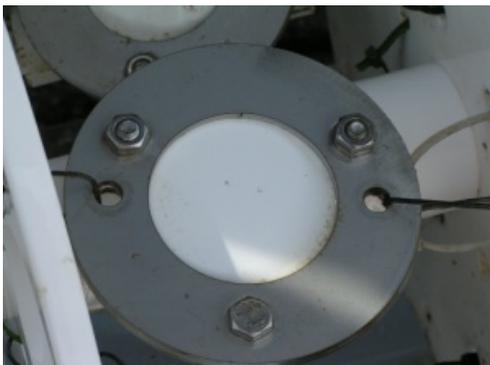
Dans le cadre de ce projet, l'étude du potentiel des échantillonneurs passifs intégratifs a été réalisée sur deux sites d'eaux superficielles sélectionnés avec l'aide de L'Agence

de l'Eau Loire-Bretagne, la Vilaine en aval de Rennes et l'Yèvre en aval de Bourges, et sur un site d'eau souterraine sélectionné par le BRGM : le Bouillon, source du Loiret, située à Orléans-la-Source.

Les prélèvements ponctuels ont été réalisés avec une fréquence mensuelle sur un an, de mars 2009 à mars 2010. Les échantillonneurs passifs POCIS ont été installés pour une période d'un mois, entre novembre 2008 et septembre 2009.

Pour le suivi de profil longitudinal permettant de suivre la dissipation des substances dans l'hydrosystème, les deux sites d'eaux superficielles (Vilaine et Yèvre) ont été échantillonnés en 4 points répartis sur des distances maximales de 20 km, à raison de 4 prélèvements sur un an, de mars 2009 à mars 2010.

Les échantillonneurs passifs sont installés dans des cages afin de les préserver des attaques physiques pouvant entraîner la rupture de la membrane. Ils sont immergés à partir du bord des rivières dans le courant, et arrimés. Les illustrations 14 et 15 présentent les POCIS avant et après leur immersion dans le milieu.



*Illustration 14 : Photo d'un POCIS avant utilisation.*



*Illustration 15 : Photo d'un POCIS après son immersion dans le milieu.*

## 3. Les substances recherchées

### 3.1. COMPOSÉS PHARMACEUTIQUES SÉLECTIONNÉS

Quarante et un composés pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire ont été recherchés. La liste figure dans l'illustration 16.

Le choix des substances médicamenteuses à usage humain (27 molécules) est basé sur des données d'occurrence et de consommation nationale (BRGM/RP-55578-FR).

Quatre métabolites et leurs composés parents font partie de la liste :

- l'acide fénofibrique, métabolite du fénofibrate,
- le 1-hydroxy-ibuprofène et le 2-hydroxy-ibuprofène, métabolites de l'ibuprofène,
- l'o-desméthylnaproxène, métabolite du naproxène,
- l'oxazépam qui est la forme active de plusieurs benzodiazépines : le diazépam, le nordiazépam, le prazépam, le clorzépate et le chlordiazépoxyde, mais qui est aussi commercialisé directement sous la forme active (Seresta<sup>®</sup>).

Au vu du très grand nombre de composés autorisés dans les élevages, le choix des substances vétérinaires a été effectué afin de couvrir le large panel de classes chimiques et d'usages selon les différents types d'élevage (BRGM/RP-58021-FR) en respectant les capacités analytiques du laboratoire. Les bêta-lactamines (pénicillines, céphalosporines) n'ont pas été recherchées car elles sont très rapidement dégradées dans l'environnement et donc peu susceptibles d'être retrouvées dans les échantillons.

La majorité des molécules sont d'usage mixte mais certaines sont spécifiques des usages vétérinaires, comme la lyncomycine (surtout élevage porcin), la marbofloxacin. De manière générale, les volumes utilisés sont beaucoup plus conséquents pour leur usage vétérinaire que pour l'usage humain (doses plus conséquentes, usages préventifs...). Quatorze molécules ont été retenues (illustration 16).

	Famille thérapeutique	Molécule - principe actif (PA)	
Composés pharmaceutiques	Psychotropes	alprazolam	
		bromazepam	
		diazepam	
		lorazepam	
		oxazepam	(métabolite et PA)
		zolpidem	
	Hypolipidemiants	gemfibrozil	
		bezafibrate	
		<i>acide fenofibrique</i>	(métabolite)
	Analgesiques	diclofenac	
		Ibuprofen	
		<i>1-hydroxy ibuprofen</i>	(métabolite)
		<i>2-hydroxy ibuprofen</i>	(métabolite)
		Naproxen	
		<i>o desmethylnaproxen</i>	(métabolite)
		ketoprofen	
	Beta-Bloquants	atenolol	
		metoprolol	
		propranolol	
	Antibiotiques	sulfamethoxazole	
trimethoprim			
Antiépileptique	Carbamazepine		
Antifongiques	clotrimazole		
	triclosan		
Produit de contraste	Iopromide		
Anticancéreux	Cyclophosphamide		
	Ifosfamide		
Composés antibiotiques à usage humain et vétérinaire	Macrolides	Erythromycine	
		Tylosine	
		Lincomycine	
	quinolone (1ère génération)	Acide oxolinique	
		Flumequine	
	quinolone (2ème génération)	Danofloxacin	
		Marbofloxacin	
		Enrofloxacin	
	Sulfamide	Sulfadiméthoxine	
		Sulfaquinoxaline	
		Sulfaméthazine	
		Sulfathiazole	
	Anti-inflammatoire	Dexaméthasone	
	Phytopharmaceutique	Enilconazole (=imazalil)	

Illustration 16 : Liste des 41 substances médicamenteuses recherchées avec leur famille thérapeutique.

## **3.2. MÉTHODOLOGIE D'ANALYSE**

### **3.2.1. Échantillonneurs passifs intégratifs**

Les échantillonneurs sont ramenés au laboratoire et conservés au congélateur jusqu'à extraction. Les disques sont rincés à l'eau désionisée, démontés, puis la phase est récupérée dans un corps de cartouche vide. La phase est séchée puis éluée au méthanol pour récupérer les composés. Les extraits sont ensuite analysés en chromatographie en phase liquide avec détection par spectrométrie de masse en mode tandem (LC/MSMS) comme pour les autres types d'échantillons.

### **3.2.2. Prélèvements d'eaux ponctuels**

Les échantillons d'eaux sont prélevés en flacons de 1 litre en verre brun, et acheminés dans les glacières réfrigérées jusqu'au laboratoire.

Les échantillons ont été filtrés à 0,45 µm avant extraction sur support solide.

L'extraction est réalisée sur cartouche Oasis HLB, en absence ou en présence d'EDTA selon les molécules. Les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC/MSMS) ou par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC/MSMS) selon les molécules et les limites de détection optimales obtenues par ces deux techniques. L'emploi d'un standard interne est systématique pour les calibrations.

Dans tous les échantillons, un traceur (composé pharmaceutique deutéré, absent dans l'environnement) est ajouté avant tout traitement préalable, afin de suivre le bon déroulement du processus analytique. Le taux de récupération de cette molécule est supérieur à 60 %, garant du bon déroulement des étapes d'extraction et d'analyse.

L'illustration 17 regroupe les différentes méthodes appliquées avec la limite de quantification correspondante.

Ainsi pour chaque échantillon, 2 extractions et 3 analyses sont nécessaires pour identifier les 41 molécules.

Molécule	Extraction	Analyse	LQ (ng/l)
1-hydroxy ibuprofene	SPE Oasis HLB	GC/MSMS	14
2-hydroxy ibuprofene	SPE Oasis HLB	GC/MSMS	45
acide fenofibrique	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	5
acide oxolinique	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	20
alprazolam	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	5
atenolol	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	13
bezafibrate	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	5
bromazepam	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	6
carbamazepine	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	3
clotrimazole	SPE Oasis HLB	GC/MSMS	8
cyclophosphamide	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	10
danofloxacin	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	20
dexamethasone	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	5
diazepam	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	2
diclofenac	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	7
enilconazole (=imazalil)	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	10
enrofloxacin	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	25
érythromycine	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	5
flumequine	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	10
gemfibrozil	SPE Oasis HLB	GC/MSMS	7
ibuprofene	SPE Oasis HLB	GC/MSMS	13
Ifosfamide	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	10
lopromide	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	10
ketoprofene	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	7
lincomycine	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	5
lorazepam	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	6
marbofloxacin	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	30
metoprolol	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	5
naproxene	SPE Oasis HLB	GC/MSMS	5
o-desmethyl naproxene	SPE Oasis HLB	GC/MSMS	9
oxazepam	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	2
propranolol	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	10
sulfadiméthoxine	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	10
sulfaméthazine	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	5
sulfaméthoxazole	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	6
sulfaquinoxaline	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	5
sulfathiazole	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	5
triclosan	SPE Oasis HLB	GC/MSMS	15
triméthoprime	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	13
tylosine	SPE Oasis HLB + EDTA	LC/MSMS ESI+	10
zolpidem	SPE Oasis HLB	LC/MSMS ESI+	2

*Illustration 17 : Méthode d'extraction et méthode d'analyse appliquées aux molécules, avec la limite de quantification instrumentale.*

## 4. Résultats de l'inventaire du bassin Loire-Bretagne

### 4.1. LES EAUX SUPERFICIELLES

L'illustration 18 présente pour chaque substance médicamenteuse recherchée le nombre d'échantillons d'eaux de surface positifs (dont la concentration est supérieure à la limite de quantification) avec les 1<sup>er</sup> et 9<sup>ème</sup> déciles, la concentration maximale, et la médiane, pour les campagnes hivernale (février 2010) et estivale (juillet 2009).

Quatorze molécules, soit un tiers environ de la liste étudiée, sont absentes des 62 sites échantillonnés, dans les deux campagnes. Ce sont principalement les composés antibiotiques à usage humain et vétérinaire, les deux anticancéreux, le clotrimazole (antifongique) et l'alprazolam (psychotrope).

Huit molécules (soit 20 % de la liste étudiée) sont présentes dans moins de 5 % des sites et à des concentrations extrêmement faibles, proches des limites de quantification instrumentales. Il s'agit de quelques antibiotiques, (érythromycine, lincomycine, sulfadiméthoxine et sulfaméthazine) et de la majorité des psychotropes (bromazépam, diazépam, lorazépam et zolpidem).

Sept molécules (soit 17 % de la liste) sont présentes dans plus de 50 % des sites lors des deux campagnes : oxazépam (psychotrope), naproxène et son métabolite o-desméthyl naproxène (analgésiques), carbamazépine (antileptique), iopromide (produit de contraste), ou sur une seule des campagnes : ibuprofène et 2-hydroxy-ibuprofène (hiver 2010) et sulfaméthoxazole (antibiotique, été 2009).

Les concentrations maximales des molécules présentes sont en général inférieures à 0,5 µg/L, à l'exception de six molécules, l'oxazépam et l'iopromide lors des deux campagnes, l'acide fénofibrique, l'ibuprofène et son métabolite 2-hydroxy-ibuprofène pour la campagne hivernale (février 2010), et la carbamazépine pour la campagne estivale (juillet 2009).

#### 4.1.1. Présence des substances pharmaceutiques d'usage humain

Au cours des deux campagnes, les teneurs en substances pharmaceutiques ont été mesurées sur l'ensemble des 62 stations.

Les illustrations 19 et 20 présentent la localisation géographique sur le bassin Loire-Bretagne des résultats obtenus en concentration, pour les substances d'usage humain regroupées par classes thérapeutiques.

	Février 2010						Juillet 2009						
	Nb éch C > LQ Nb	1 <sup>er</sup> décile ng/L	g <sup>ème</sup> décile ng/L	C médiane ng/L	C Max ng/L		Nb éch C > LQ Nb	1 <sup>er</sup> décile ng/L	g <sup>ème</sup> décile ng/L	C médiane ng/L	C Max ng/L		
Psychotropes	alprazolam	0	<LQ	<LQ	<LQ	11	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
	bromazepam	1	2	<LQ	<LQ	5	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
	diazepam	1	2	<LQ	<LQ	5	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
	lorazepam	1	2	<LQ	<LQ	9	3	5	<LQ	<LQ	<LQ	12	
	oxazepam	55	89	<LQ	57	12	589	87	<LQ	152	25	595	
	zolpidem	1	2	<LQ	<LQ	5	2	3	<LQ	<LQ	<LQ	2	
	Hypolipidemiants	gemfibrozil	8	13	<LQ	11	243	12	19	<LQ	16	<LQ	45
		bezafibrate	8	13	<LQ	6	130	4	6	<LQ	<LQ	<LQ	16
		acide fenofibrique	16	26	<LQ	19	491	7	11	<LQ	5	<LQ	116
		diclofenac	15	24	<LQ	10	417	15	24	<LQ	25	<LQ	86
		ibuprofen	32	52	<LQ	54	521	9	15	<LQ	18	<LQ	132
		1-hydroxy ibuprofen	13	21	<LQ	20	141	6	10	<LQ	<LQ	<LQ	31
2-hydroxy ibuprofen		35	56	<LQ	175	957	20	32	<LQ	114	<LQ	213	
Naproxen		49	79	<LQ	105	282	37	60	<LQ	34	7	72	
o desmethylnaproxen		49	79	<LQ	163	241	36	58	<LQ	41	10	97	
ketoprofen		3	5	<LQ	<LQ	140	7	11	<LQ	6	<LQ	44	
atenolol		16	26	<LQ	26	298	9	15	<LQ	18	<LQ	134	
metoprolol		6	10	<LQ	<LQ	70	17	27	<LQ	12	<LQ	110	
propranolol	9	15	<LQ	12	116	9	15	<LQ	12	<LQ	41		
sulfamethoxazole	19	31	<LQ	12	125	38	61	<LQ	39	8	83		
trimethoprim	5	8	<LQ	<LQ	114	1	2	<LQ	<LQ	<LQ	28		
Carbamazepine	37	60	<LQ	23	181	55	89	<LQ	95	14	459		
clotrimazole	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
trichosan	21	34	<LQ	29	69	6	10	<LQ	<LQ	<LQ	77		
lopromide	35	56	<LQ	132	3579	34	55	<LQ	176	14	1147		
Cyclophosphamide	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Ifosfamide	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Erythromycine	3	5	<LQ	<LQ	16	1	2	<LQ	<LQ	<LQ	14		
Tylosine	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0		
Lincomycine	1	2	<LQ	<LQ	5	2	3	<LQ	<LQ	<LQ	13		
Acide oxolinique	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	/	/	/	/	/	/		
Flumequine	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Danofloxacin	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	1	2	<LQ	<LQ	<LQ	27		
Marbofloxacin	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Enrofloxacin	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Sulfadiméthoxine	1	2	<LQ	<LQ	39	2	3	<LQ	<LQ	<LQ	26		
Sulfaquinoxaline	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Sulfaméthazine	3	5	<LQ	<LQ	13	2	3	<LQ	<LQ	<LQ	26		
Sulfathiazole	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Dexaméthasone	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Enilconazole (=imazail)	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		

Illustration 18 : Nombre d'échantillons positifs (Concentration > Limite de Quantification) avec les 1<sup>er</sup> et 9<sup>ème</sup> déciles, concentration maximale, et médiane pour chaque substance recherchée, pour les campagnes hivernale (février 2010) et estivale (juillet 2009).

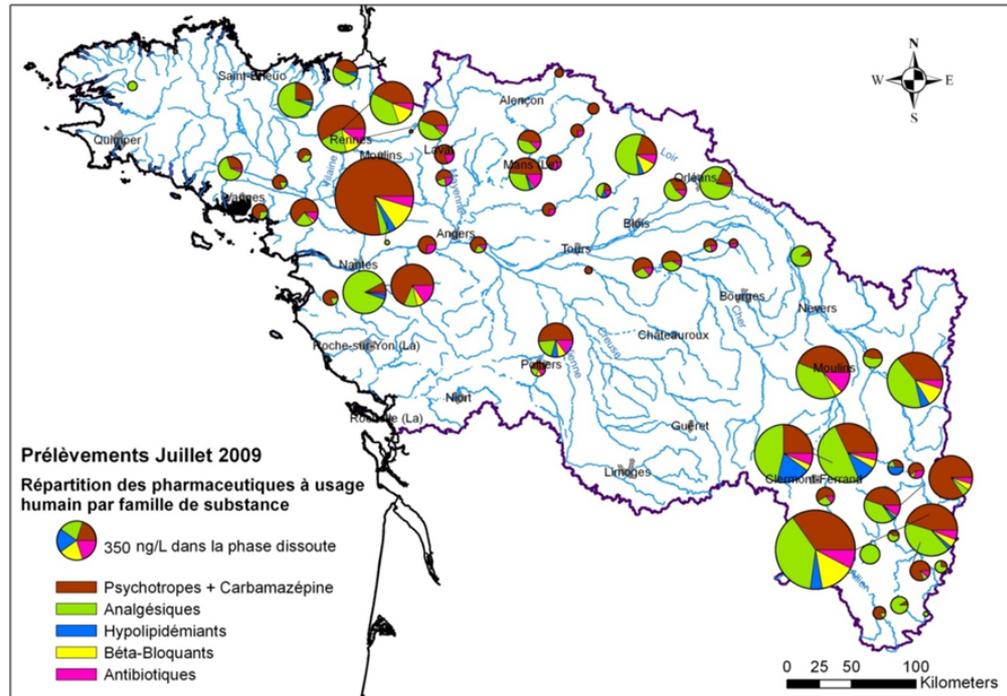


Illustration 19 : Concentrations (ng/L) obtenues en substances pharmaceutiques d'usage humain par classe thérapeutique, campagne de juillet 2009.

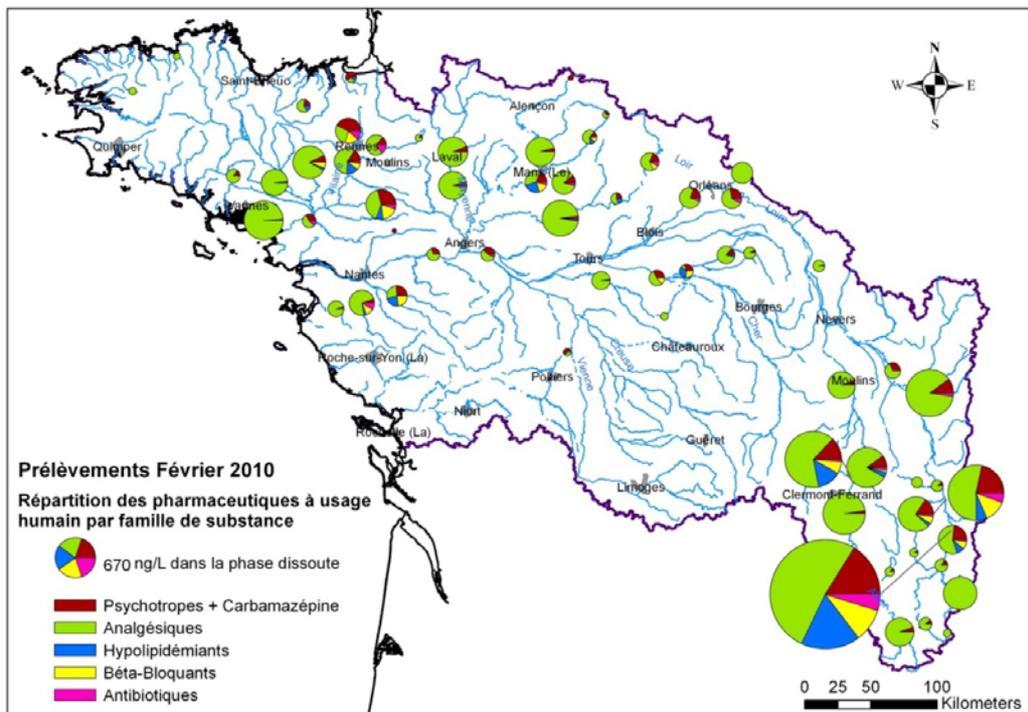


Illustration 20 : Concentrations (ng/L) obtenues en substances pharmaceutiques d'usage humain par classe thérapeutique, campagne de février 2010.

Suivi des résidus de substances pharmaceutiques dans le bassin Loire-Bretagne

Localisation globale	Code station	Pression urbaine	Somme sans iopromide (ng/L)	
			2009	2010
CHÈRE à CHATEAUBRIANT	4214000	Forte	1297	351
FURAN à ANDREZIEUX-BOUTHEON	4008000	Forte	1296	4710
ALLIER à LIMONS	4036500	nd	755	645
BEDAT à SAINT-LAURE	4034650	Forte	709	1297
BOURBINCE à VITRY-EN-CHAROLLAIS	4019700	Moyenne	657	898
LOIRE à VEAUCHETTE	4009000	Forte	570	328
QUEUNE à SOUVIGNY	4043800	Moyenne	556	306
VILAINE à GUICHEN	4209990	Forte	449	269
BOULOGNE à SAINT-PHILBERT-DE-GF	4148590	Moyenne	406	241
CHARPASSONNE à PANISSIERES	4010130	Forte	405	1195
FLUME à PACE	4207400	Moyenne	394	232
LOIR à ST DENIS LES PONTS - Aval Cf	4106000	Moyenne	348	128
MOINE à SAINT CRESPIN SUR MOINE	4143000	Forte	341	178
ROSETTE à MEGRIT	4166800	Faible	273	72
LOIRE à FEURS	4010000	Faible	261	491
LOIRE à JARGEAU	4050000	nd	231	153
CLAIN à NAINTRE	4085500	nd	223	23
SARTHE à ARNAGE	4119000	Moyenne	197	184
VILAINE à CESSON-SEVIGNE	4204300	nd	170	144
VILAINE à RIEUX	4216000	Moyenne	152	68
GUYOULT à MONT DOL	4163500	Très faible	135	49
TARUN à PLUMELIN	4192950	Forte	121	77
SARTHE à NEUVILLE-SUR-SARTHE	4115200	Faible	102	342
LOIRE à MEUNG-SUR-LOIRE	4051400	nd	97	173
NOHAIN à SAINT-MARTIN-SUR-NOHAIN	4046960	Faible	93	57
SENOUIRE à SAINT-PAL-DE-SENOUIR	4027810	Très faible	86	35
SAULDRE à PRUNIER-SUR-LOIRE	4070000	Forte	80	76
LOIRE à BOURBON-LANCY	4023100	Faible	80	104
LOIRE à MALVALETTE	4004100	Forte	79	69
CHER à SAINT-AIGNAN	4070300	Faible	78	99
JOUANNE à FORCE	4127000	Très faible	67	360
LOIRE à GOUDET	4000600	Faible	66	68
ALLIER à COURNON-D'AUVERGNE	4031000	nd	63	735
PENERF à SURZUR	4217100	Moyenne	56	631
AIX à GREZOLLES	4011700	Moyenne	52	49
LOIRE à MONTJEAN-SUR-LOIRE	4134700	Moyenne	52	66
FALLERON à MACHECOUL	4150500	Moyenne	51	107
LOIRE à SAINT-MATHURIN-SUR-LOIRE	4103200	nd	51	76
MAYENNE à LOIGNE-SUR-MAYENNE	4128490	Faible	47	315
CLAIE à PLEUCADEUC	4199078	Moyenne	45	291
AFF à PAIMPONT	4199370	Très faible	40	437
BOULON à MAZANGE	4108050	Moyenne	39	53
AIX à SAINT-GEORGES-DE-BAROILLE	4012200	Faible	38	56
CLAIN à SAINT-BENOIT	4083000	nd	37	3
ALLIER à SAINT-CHRISTOPHE-D'ALLIE	4027200	Très faible	37	338
HUISNE à LE MANS	4118000	Faible	33	215
DUNIÈRES à DUNIÈRES	4003355	Très faible	31	451
SAULDRE à SALBRIS	4068800	Moyenne	30	124
HUISNE à AVEZE	4116800	Faible	29	84
HUISNE à CONDEAU	4115580	Faible	29	18
ANCE DU NORD à SAUVESSENGES	4003645	Faible	29	29
LOIR à NOGENT-SUR-LOIR	4108500	Faible	28	531
ELORN à COMMANA	4177320	Très faible	20	23
SARTHE à MOULINS-LA-MARCHE	4110700	Très faible	16	10
ECHANDON à SAINT-BRANCHS	4074647	Très faible	12	135
PETITE SAULDRE à MENETREOL-SUR	4068550	Très faible	10	60
LOIRE à SAINTE-EULALIE	4000100	Très faible	6	24
DE LA VALLEE ou JEANNEAU à RIAILLI	4146418	Faible	5	8
YAR à TREDUDER	4173200	Très faible	4	20
VILAINE à BOURGON	4200595	nd	3	22
OUSSANCE à INGRANNES	4050100	Très faible	< LQ	187
NAHON à SELLES-SUR-NAHON	4070215	Très faible	< LQ	24

Illustration 21 : Concentration totale en composés pharmaceutiques sans l'iopromide (ng/L) dans les eaux superficielles, pour les deux périodes de prélèvement, et pression urbaine.

nd : non déterminé ; < LQ : inférieure à la limite de quantification ; surlignage : écarts significatifs (> 200 %) entre les ordre de grandeur des concentrations des deux périodes.

Les concentrations totales (sans prendre en compte l'iopromide) sont en général du même ordre de grandeur pour les deux périodes de prélèvement (été 2009 et hiver 2010), à l'exception de certains sites (illustration 21). Une vingtaine de sites présentent des ordres de grandeur de concentration significativement différents entre les deux périodes (illustration 21).

La moitié des sites montre des teneurs totales inférieures à 100 ng/L. Pour l'autre moitié, les concentrations vont de 100 à 500 ng/l principalement ; quelques sites (six à huit selon la période de prélèvement) présentent des concentrations élevées pouvant atteindre 6 µg/L.

*Illustration 22 : Concentrations en résidus de médicaments à usage humain dans les eaux superficielles, en fonction de la pression urbaine (pression décroissante de 1 à 4) affectée à chaque site.*

Concernant la répartition des substances on peut constater quelques différences entre les deux saisons :

- sur la campagne estivale, les classes thérapeutiques dominantes sont les analgésiques (due à la forte consommation), les psychotropes (oxazépam principalement) et la carbamazépine (composé le plus persistant) ;
- sur la campagne hivernale, la répartition selon les classes thérapeutiques montre classiquement une prédominance des analgésiques (ibuprofène, naproxène et métabolites) ; seuls deux sites n'en contiennent pas, contre treize en été. Sur la période hivernale, il y a une augmentation des quantités consommées des analgésiques et une réduction de leur dégradation dans les milieux, malgré leur bonne dégradabilité, due à la diminution des temps de résidence du fait de l'augmentation des débits des cours d'eaux ;
- on observe une variété de composés plus importante en période estivale sur de nombreux sites avec la présence des hypolipémiants, des antibiotiques et des bêtabloquants, malgré les conditions climatiques (température photolyse, temps de résidence long) qui favorisent la dégradation des molécules les plus labiles.

On constate que les concentrations des résidus de médicaments à usage humain retrouvées dans les cours d'eaux sont globalement liées à la pression urbaine des sites échantillonnés (illustration 22, détails des sites dans l'illustration 21). Plus la pression urbaine est faible, plus les niveaux de concentration sont bas, pour les deux saisons.

Les essais de corrélation entre les concentrations (ou flux en mg/j) de substances, le type de traitement appliqué par les stations de traitement des eaux usées, la capacité nominale ou le nombre d'habitants n'ont pas permis de dégager des conclusions exploitables, à partir des données disponibles.

#### 4.1.2. Cas de l'iopromide

L'iopromide, produit de contraste utilisé en milieu hospitalier et en médecine ambulatoire, est traité séparément. En effet, cette molécule qui n'avait pas été étudiée lors de l'étude précédente (BRGM/RP-55578-FR) présente des teneurs élevées selon les stations et non corrélées, en général, aux teneurs des autres composés. Sa répartition géographique dans le bassin Loire-Bretagne figure dans les illustrations 23 et 24.

Cependant, les concentrations mesurées en iopromide, même si elles sont élevées, sont en accord avec les valeurs rencontrées dans d'autres études européennes, notamment en Allemagne (Ternes, 2000), montrant des teneurs de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  dans les rejets de stations de traitement des eaux usées et de plusieurs centaines de  $\text{ng/L}$  dans les eaux de surface. Ce composé, très persistant, n'est pas dégradé dans les stations d'épuration.

Du fait de son usage, l'iopromide est relié aux pressions urbaines. On constate que les teneurs les plus fortes sont retrouvées sur des sites à pression urbaine forte en général (illustration 25).

Compte tenu des très fortes concentrations mesurées sur certains sites (Illustration 25), une mise en parallèle avec les données écotoxicologiques existantes pourrait s'avérer nécessaire pour approfondir les connaissances dans une étude spécifique.

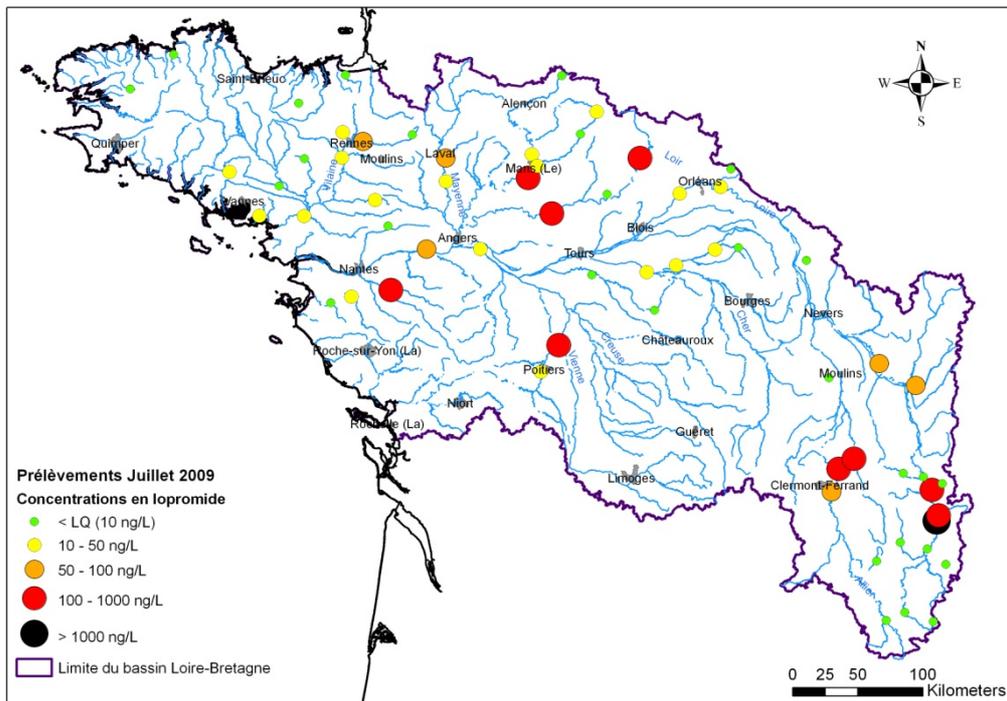


Illustration 23 : Concentrations (ng/L) en iopromide, campagne de juillet 2009.

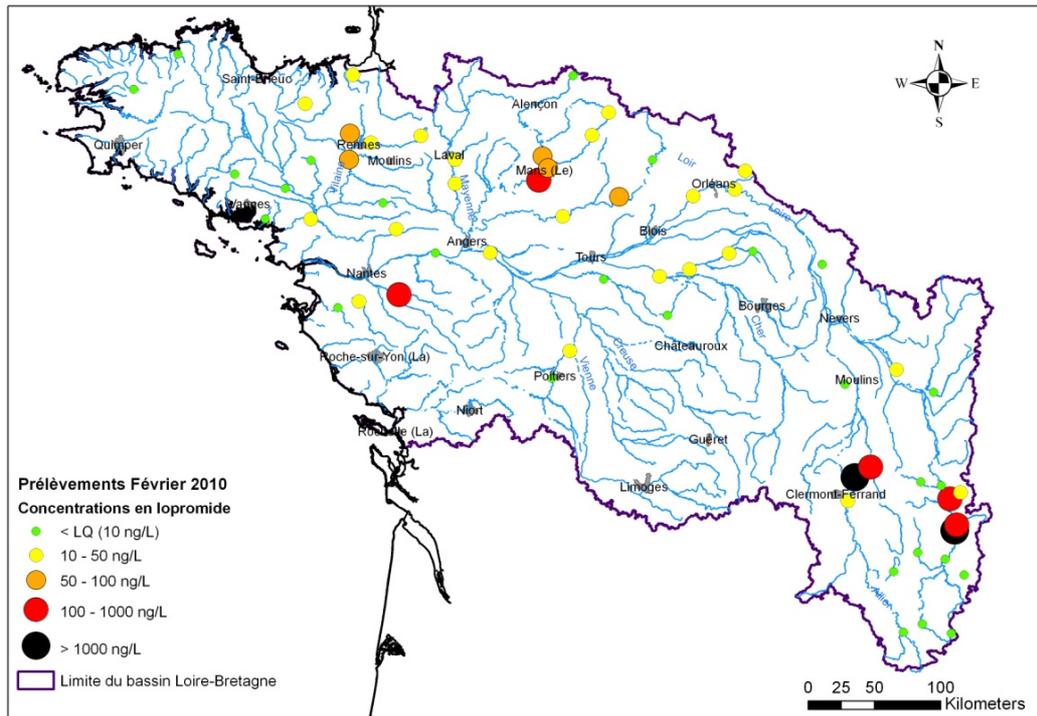


Illustration 24 : Concentrations (ng/L) en iopromide, campagne de février 2010.

Localisation globale	Code station	Pression urbaine	iopromide (ng/L)	
			février 2010	juillet 2009
BEDAT à SAINT-LAURE	4034650	Forte	3579	502
FURAN à ANDREZIEUX-BOUTHEON	4008000	Forte	1584	1147
SARTHE à ARNAGE	4119000	Moyenne	252	277
LOIRE à FEURS	4010000	Faible	151	162
ALLIER à LIMONS	4036500	nd	147	323
LOIRE à VEAUCHETTE	4009000	Forte	141	428
MOINE à SAINT CRESPIN SUR MOINE	4143000	Forte	136	154
SARTHE à NEUVILLE-SUR-SARTHE	4115200	Faible	99	14
FLUME à PACE	4207400	Moyenne	56	20
BOULON à MAZANGE	4108050	Moyenne	56	<10
HUISNE à LE MANS	4118000	Faible	55	11
VILAINE à GUICHEN	4209990	Forte	53	32
LOIRE à MEUNG-SUR-LOIRE	4051400	nd	49	17
CHER à SAINT-AIGNAN	4070300	Faible	49	19
ALLIER à COURNON-D'AUVERGNE	4031000	nd	43	67
SAULDRE à SALBRIS	4068800	Moyenne	39	24
LOIR à NOGENT-SUR-LOIR	4108500	Faible	39	252
BOULOGNE à SAINT-PHILBERT-DE-GRAN	4148590	Moyenne	38	14
VILAINE à CESSON-SEVIGNE	4204300	nd	37	76
ROSETTE à MEGRIT	4166800	Faible	35	<10
LOIRE à SAINT-MATHURIN-SUR-LOIRE	4103200	nd	32	31
SAULDRE à PRUNIERS-EN-SOLOGNE	4070000	Forte	29	37
VILAINE à BOURGON	4200595	nd	25	<10
GUYOULT à MONT DOL	4163500	Très faible	24	<10
CLAIN à NAINTE	4085500	nd	22	178
DE LA VALLEE ou JEANNEAU à RIALLE	4146418	Faible	21	<10
LOIRE à JARGEAU	4050000	nd	20	14
LOIRE à BOURBON-LANCY	4023100	Faible	19	51
MAYENNE à LOIGNE-SUR-MAYENNE	4128490	Faible	18	24
HUISNE à AVEZE	4116800	Faible	16	<10
CHARPASSONNE à PANISSIERES	4010130	Forte	16	<10
HUISNE à CONDEAU	4115580	Faible	16	16
VILAINE à RIEUX	4216000	Moyenne	14	23
OUSSANCE à INGRANNES	4050100	Très faible	11	<10
JOUANNE à FORCE	4127000	Très faible	11	51
LOIRE à SAINTE-EULALIE	4000100	Très faible	<10	<10
LOIRE à GOUDET	4000600	Faible	<10	<10
DUNIÈRES à DUNIÈRES	4003355	Très faible	<10	<10
ANCE DU NORD à SAUVESSENGES	4003645	Faible	<10	<10
LOIRE à MALVALETTE	4004100	Forte	<10	<10
AIX à GREZOLLES	4011700	Moyenne	<10	<10
AIX à SAINT-GEORGES-DE-BAROILLE	4012200	Faible	<10	<10
BOURBINCE à VITRY-EN-CHAROLLAIS	4019700	Moyenne	<10	85
ALLIER à SAINT-CHRISTOPHE-D'ALLIER	4027200	Très faible	<10	<10
SENOUIRE à SAINT-PAL-DE-SENOUIRE	4027810	Très faible	<10	<10
QUEUNE à SOUVIGNY	4043800	Moyenne	<10	<10
NOHAIN à SAINT-MARTIN-SUR-NOHAIN	4046960	Faible	<10	<10
PETITE SAULDRE à MENETREOL-SUR-SA	4068550	Très faible	<10	<10
NAHON à SELLES-SUR-NAHON	4070215	Très faible	<10	<10
ECHANDON à SAINT-BRANCHS	4074647	Très faible	<10	<10
CLAIN à SAINT-BENOIT	4083000	nd	<10	17
LOIR à ST DENIS LES PONTS - Aval CHAT	4106000	Moyenne	<10	118
SARTHE à MOULINS-LA-MARCHE	4110700	Très faible	<10	<10
LOIRE à MONTJEAN-SUR-LOIRE	4134700	Moyenne	<10	54
FALLERON à MACHECOUL	4150500	Moyenne	<10	<10
YAR à TREDUDER	4173200	Très faible	<10	<10
ELORN à COMMANA	4177320	Très faible	<10	<10
TARUN à PLUMELIN	4192950	Forte	<10	16
CLAIE à PLEUCADEUC	4199078	Moyenne	<10	<10
AFF à PAIMPONT	4199370	Très faible	<10	<10
CHÈRE à CHATEAUBRIANT	4214000	Forte	<10	34
PENERF à SURZUR	4217100	Moyenne	<10	14

Illustration 25 : Concentrations (ng/L) en iopromide sur les sites d'eaux superficielles mesurées en hiver 2010 et en été 2009, triées par rapport aux valeurs hivernales.

nd : non déterminé ; < 10 : concentrations inférieures à la limite de quantification.

Si l'on considère les flux exprimés en mg/jour sur les deux campagnes (Illustration 26), on retrouve le lien entre pression urbaine et teneur en iopromide de manière plus nette, avec de fortes teneurs dans la Loire. Les teneurs dans d'autres cours d'eau non identifiés comme soumis à de fortes pressions urbaines (Bedat à Sainte-Laure, Cher à Saint-Aignan), restent sans explication. Certaines stations en revanche, identifiées comme soumises à de fortes pressions urbaines (Charpassonne à Panissieres, Tarun à Plumelin, Loire à Malvalette) présentent des teneurs en iopromide inférieures à 25 ng/L que ce soit en juillet ou en février. Il apparaît difficile par cette seule étude d'explicitier la répartition de ces teneurs dans le bassin.

Localisation globale	Code station	Urbaine	iopromide (mg/l)	
			février 2010	juillet 2009
LOIRE à SAINT-MATHURIN-SUR-LOIRE	4103200	nd	2249446	472269
LOIRE à MEUNG-SUR-LOIRE	4051400	nd	1764819	155524
LOIRE à JARGEAU	4050000	nd	914118	110148
SARTHE à ARNAGE	4119000	Moyenne	870051	169824
CHER à SAINT-AIGNAN	4070300	Faible	623248	21233
FURAN à ANDREZIEUX-BOUTHEON	4008000	Forte	589758	338847
ALLIER à LIMONS	4036500	nd	448371	627273
LOIRE à FEURS	4010000	Faible	428232	168004
LOIRE à VEAUCHETTE	4009000	Forte	421011	406771
BEDAT à SAINT-LAURE	4034650	Forte	380352	48579
SARTHE à NEUVILLE-SUR-SARTHE	4115200	Faible	210396	4281
LOIRE à BOURBON-LANCY	4023100	Faible	199305	147369
ALLIER à COURNON-D'AUVERGNE	4031000	nd	175994	84295
VILAINE à RIEUX	4216000	Moyenne	153820	27564
CLAIN à NAINTRÉ	4085500	nd	104117	58727
LOIR à NOGENT-SUR-LOIR	4108500	Faible	83924	186132
HUISNE à LE MANS	4118000	Faible	60598	4714
MAYENNE à LOIGNE-SUR-MAYENNE	4128490	Faible	59716	13441
MOINE à SAINT CRESPIEN SUR MOINE	4143000	Forte	58693	9789
SAULDRE à SALBRIS	4068800	Moyenne	46053	3172
SAULDRE à PRUNIER-SUR-LOGNON	4070000	Forte	36858	7329
VILAINE à CESSON-SEVIGNE	4204300	nd	22393	15134
HUISNE à AVEZE	4116800	Faible	14000	<
BOULOGNE à SAINT-PHILBERT-DE-GRAI	4148590	Moyenne	9684	88
GUYOULT à MONT DOL	4163500	Très faible	9666	<
HUISNE à CONDEAU	4115580	Faible	5707	2081
FLUME à PACE	4207400	Moyenne	4813	643
ROSETTE à MEGRIT	4166800	Faible	3572	<
JOUANNE à FORCE	4127000	Très faible	2526	1757
VILAINE à BOURGON	4200595	nd	1380	<
DE LA VALLEE ou JEANNEAU à RIAILLE	4146418	Faible	1256	<
CHARPASSONNE à PANISSIERES	4010130	Forte	650	<
LOIRE à MONTJEAN-SUR-LOIRE	4134700	Moyenne	<	1039671
BOURBINCE à VITRY-EN-CHAROLLAIS	4019700	Moyenne	<	17262
LOIR à ST DENIS LES PONTS - Aval CHA	4106000	Moyenne	<	8765
CLAIN à SAINT-BENOIT	4083000	nd	<	2730
CHÈRE à CHATEAUBRIANT	4214000	Forte	<	400

Illustration 26 : Flux (mg/jour) de iopromide sur les sites présentant des valeurs positives, pour les deux campagnes, triés par rapport aux valeurs de février 2010.

nd : non déterminé ; < : concentrations inférieures à la limite de quantification.

### 4.1.3. Présence des molécules d'usages vétérinaire et mixte

Les composés identifiés parmi la liste des quatorze antibiotiques d'usage mixte dans les échantillons d'eaux de surface sont présentés dans l'illustration 27. Seules cinq molécules ont été identifiées dans le bassin, et cela dans un très petit nombre de sites (13 % des sites échantillonnés) ; de plus les valeurs sont extrêmement faibles, de l'ordre de la limite de quantification instrumentale, en général.

Localisation globale	Code station	Juillet 2009					Février 2010			
		Macrolides		quinolone	Sulfamides		Macrolides		Sulfamides	
		Erythromycine	Lincomycine	Danofloxacin	Sulfadiméthoxine	Sulfaméthazine	Erythromycine	Lincomycine	Sulfadiméthoxine	Sulfaméthazine
		ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
FURAN à ANDREZIEUX-BOUTHEON	4008000	14	<5	27	<10	<5	16	<5	<10	<5
HUISNE à LE MANS	4118000	<5	<5	<20	<10	<5	<5	39	<5	<5
TARUN à PLUMELIN	4192950	<5	5	<20	<10	<5	<5	<5	<10	13
VILAINE à BOURGON	4200595	<5	<5	<20	15	15	<5	<5	<10	<5
VILAINE à CESSON-SEVIGNE	4204300	<5	<5	<20	26	26	<5	<5	<10	8
VILAINE à GUICHEN	4209990	<5	<5	<20	<10	<5	<5	<5	<10	6
VILAINE à RIEUX	4216000	<5	<5	<20	<10	<5	5	<5	<10	<5
PENERF à SURZUR	4217100	<5	13	<20	<10	<5	<5	5	<10	<5

*Illustration 27 : Liste des échantillons d'eaux de surface contenant les composés pharmaceutiques à usage mixte ou vétérinaire, avec leurs concentrations (ng/l) pour les campagnes de 2009 et 2010.*

Aucune des molécules retrouvées ne peut être identifiée comme d'un usage exclusif humain ou vétérinaire, ces substances macrolides, quinolone, sulfamides étant d'un usage mixte. La seule molécule analysée d'usage exclusivement vétérinaire est la lincomycine ; elle n'a été détectée qu'exceptionnellement et à de très faibles teneurs.

Si l'on essaie de relier ces teneurs aux pressions identifiées, pressions d'élevage (Illustration 28) ou pression urbaine (Illustration 29), on constate que les deux pressions ne sont pas dissociables.

Pour certains sites comme la Loire à Montjean (4134700), les deux types de pressions se cumulent pour atteindre de très forts flux.

Ces teneurs en composés à usage mixte ou vétérinaire restent cependant extrêmement faibles et éparses, ce qui ne permet pas de tirer de plus amples conclusions.

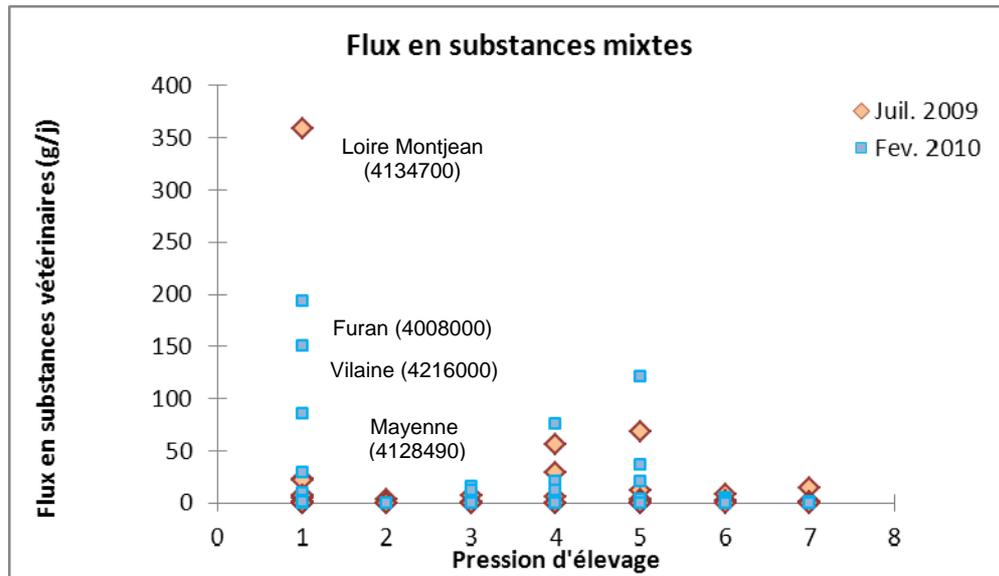


Illustration 28 : Corrélation entre flux de substances à usage mixte (g/jour) et pression d'élevage (en ordre décroissant).

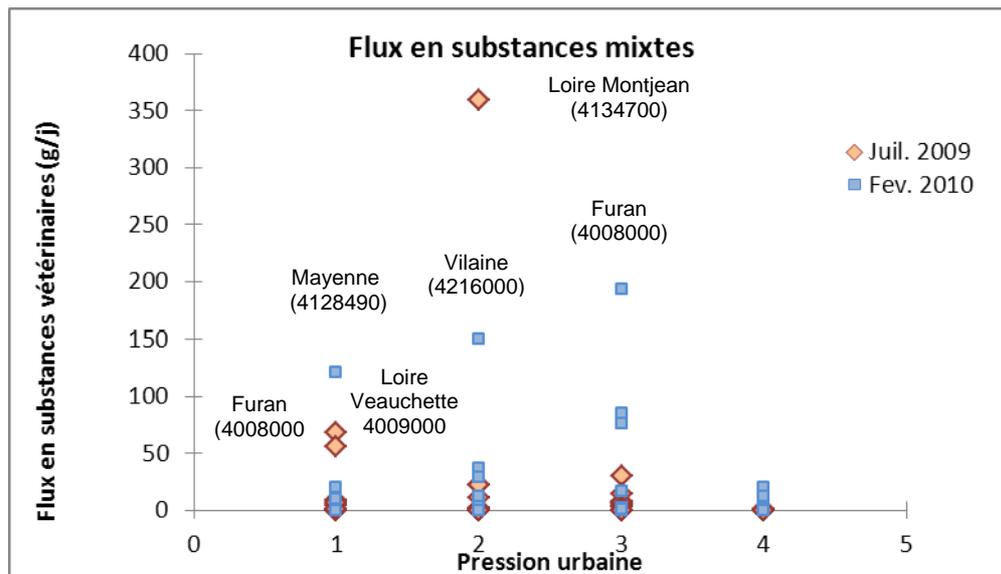


Illustration 29 : Corrélation entre flux de substances à usage mixte (g/jour) et pression urbaine (en ordre décroissant).

#### 4.1.4. Flux de substances pharmaceutiques

En considérant les données de débit (obtenues, en fonction des dates de prélèvements, par rapport à la station de mesure la plus proche), l'illustration 30 présente les stations d'échantillonnage par ordre décroissant de flux de substances pharmaceutiques d'usage humain.

Localisation globale	Code station	pression urbaine	février flux mg/jour	classement février	juillet flux mg/jour	classement juillet
Loire à Jargeau	4050000	nd	6 969 538	1	1 872 574	1
Loire à Meung-sur-Loire	4051400	nd	6 198 894	2	872 096	4
Loire à Montjean-sur-Loire	4134700	Moyenne	5 950 435	3	987 688	3
Loire à Saint-Mathurin-sur-Loire	4103200	nd	5 313 264	4	776 876	5
Allier à Cournon-d'Auvergne	4031000	nd	2 980 697	5	79 932	14
Allier à Limons	4036500	nd	1 960 355	6	1 467 688	2
Furan à Andrezieux-Boutheon	4008000	Forte	1 753 780	7	382 808	7
Loire à Feurs	4010000	Faible	1 390 927	8	270 517	8
Cher à Saint-Aignan	4070300	Faible	1 251 025	9	89 035	13
Loir à Nogent-sur-Loir	4108500	Faible	1 129 860	10	21 040	24
Loire à Bourbon-Lancy	4023100	Faible	1 061 067	11	228 156	9
Mayenne à Loigne-sur-Mayenne	4128490	Faible	1 045 977	12	25 949	20
Loire à Veauchette	4009000	Forte	977 277	13	541 811	6
Vilaine à Rieux	4216000	Moyenne	758 386	14	180 984	10
Sarthe à Neuville-sur-Sarthe	4115200	Faible	727 423	15	30 258	19
Sarthe à Arnage	4119000	Moyenne	633 108	16	120 714	12
Bourbince à Vitry-en-Charollais	4019700	Moyenne	527 548	17	132 806	11
Loire à Malvalette	4004100	Forte	412 730	18	48 903	17
Dunières à Dunières	4003355	Très faible	287 093	19	1 547	43
Huisne à Le Mans	4118000	Faible	238 824	20	14 677	28
Allier à Saint-Christophe-d'allier	4027200	Très faible	219 558	21	16 179	25
Sauldre à Salbris	4068800	Moyenne	144 842	22	3 912	37
Claie à Pleucadeuc	4199078	Moyenne	139 795	23	3 791	39
Bedat à Saint-Laure	4034650	Forte	137 797	24	68 591	16
Clain à Naintre	4085500	nd	108 572	25	73 760	15
Sauldre à Pruniers-en-Sologne	4070000	Forte	98 092	26	16 108	26
Jouanne à Force	4127000	Très faible	86 457	27	2 323	42
Vilaine à Cesson-Sevigne	4204300	nd	86 397	28	33 998	18
Chère à Chateaubriant	4214000	Forte	80 721	29	15 357	27
Moine à Saint-Crespin-sur-Moine	4143000	Forte	76 544	30	21 667	23
Huisne à Aveze	4116800	Faible	73 950	31	9 309	31
Boulogne à Saint-Philbert-de-Grand-Lieu	4148590	Moyenne	61 135	32	2 581	41
Charpassonne à Panissieres	4010130	Forte	48 705	33	356	46
Loire à Goudet	4000600	Faible	40 487	34	9 972	30
Loir à Saint-Denis-les-Ponts	4106000	Moyenne	29 197	35	25 913	21
Petite Sauldre à Ménétreol-sur-Sauldre	4068550	Très faible	27 507	36	449	45
Flume à Pace	4207400	Moyenne	20 045	37	12 396	29
Guyoult à Mont Dol	4163500	Très faible	19 970	38		58
Aix à Saint-Georges-de-Baroille	4012200	Faible	19 182	39	7 302	32
Nohain à Saint-Martin-sur-Nohain	4046960	Faible	16 754	40	23 363	22
Queune à Souvigny	4043800	Moyenne	16 652	41	4 125	35

Localisation globale	Code station	pression urbaine	février flux mg/jour	classement février	juillet flux mg/jour	classement juillet
Ance Du Nord à Sauvessanges	4003645	Faible	10 344	42	4 963	34
Aff à Paimpont	4199370	Très faible	8 805	43	43	51
Rosette à Megrit	4166800	Faible	7 294	44	2 716	40
Aix à Grezolles	4011700	Moyenne	6 762	45	4 024	36
Clain à Saint-Benoit	4083000	nd	6 759	46	6 028	33
Echandon à Saint-Branchs	4074647	Très faible	6 751	47	110	48
Huisne à Condeau	4115580	Faible	6 378	48	3 801	38
Senouire à Saint-Pal-de-Senouire	4027810	Très faible	6 185	49	1 104	44
Yar à Treduder	4173200	Très faible	2 199	50	80	49
Vilaine à Bourgon	4200595	nd	1 214	51	19	53
Elorn à Commana	4177320	Très faible	769	52	303	47
Jeanneau à Riaille	4146418	Faible	453	53	11	54
Falleron à Machecoul	4150500	Moyenne	nd	57	62	50
Loire à Sainte-Eulalie	4000100	Très faible	nd	58	41	52
Vilaine à Guichen	4209990	Forte	nd	55	nd	55
Tarun à Plumelin	4192950	Forte	nd	62	nd	56
Penerf à Surzur	4217100	Moyenne	nd	60	nd	57
Boulon à Mazange	4108050	Moyenne	nd	54	nd	59
Sarthe à Moulins-la-Marche	4110700	Très faible	nd	61	nd	60
Nahon à Selles-sur-Nahon	4070215	Très faible	nd	59	nd	61
Oussance à Ingrannes	4050100	Très faible	nd	56	nd	62

*Illustration 30 : Flux de composés pharmaceutiques d'usage humain, (hors iopromide) exprimé en mg/jour sur les deux campagnes, et classement des stations par niveau de présence ; nd : non déterminé.*

La Loire reste la zone la plus impactée par la présence de substances pharmaceutiques, avec des teneurs croissantes de l'amont vers l'aval, suivie par l'Allier.

Les teneurs mesurées en février en termes de flux sont beaucoup plus importantes que lors de la campagne de juillet. La plus faible dégradation des substances ainsi que les temps de transfert plus élevés (augmentation des débits) dans les cours d'eaux en période hivernale, sont deux explications possibles pour ces différences saisonnières.

L'illustration 31 présente le classement des vingt stations les plus contaminées selon chacun des critères : flux (mg/j) en composés pharmaceutiques à usage humain avec et sans iopromide et flux de carbamazépine. Le niveau de concentration de la carbamazépine suit globalement les teneurs retrouvées dans le milieu (totales ou sans l'iopromide).

Pour le site 4148590 (Boulogne à Saint-Philbert), la divergence de classement selon les deux approches (rang 40 en carbamazépine contre 9 pour la somme des médicaments ; illustration 31) est due à une concentration en analgésiques très élevée (> 350 ng/L pour une charge totale de 405 ng/L).

Le résultat obtenu sur le site 4108500 (Loir à Nogent-sur-Loir) met en évidence le fort impact de l'iopromide sur les résultats globaux de la campagne et donc sur le classement des stations. En effet, pour cette station, l'iopromide, avec une concentration de 252 ng/L, est responsable de 90 % de la concentration totale mesurée en composés pharmaceutiques (290 ng/L).

L'étude plus précise d'une relation entre le flux de carbamazépine et le flux de la totalité des composés pharmaceutiques montre une bonne corrélation dans le cas de la campagne estivale (illustration 32). Pour la campagne hivernale ou l'ensemble des deux campagnes, la relation est moins directe (coefficient de corrélation < 0,9).

Cet exercice permet de montrer que la carbamazépine, composé persistant, peut être utilisé comme première approche, en tant que traceur de la présence des composés pharmaceutiques, pour estimer leur niveau de présence dans les eaux de surface.

Localisation globale	Code station	Classement			Concentrations (ng/L)		
		somme pharma	somme sans iopromide	carbama zépine	somme pharma	somme sans iopromide	carbama zépine
Furan à Andrezieux-Boutheon	4008000	1	2	3	2442	1296	139
Chère à Chateaubriant	4214000	2	1	1	1331	1297	459
Bedat à Saint-Laure	4034650	3	4	9	1211	709	57
Allier à Limons	4036500	4	3	6	1078	755	105
Loire à Veauchette	4009000	5	6	4	998	570	137
Bourbince à Vitry-En-C.	4019700	6	5	8	742	657	84
Queune à Souvigny	4043800	7	7	10	556	556	57
Moine à Saint Crespin	4143000	8	13	5	495	341	123
Vilaine à Guichen	4209990	9	8	7	481	449	97
Sarthe à Arnage	4119000	10	18	21	474	197	21
Loir à St Denis Les Ponts	4106000	11	12	17	466	348	29
Loire à Feurs	4010000	12	15	12	423	261	48
Boulogne à Saint-Philbert	4148590	13	9	40	420	406	11
Flume à Pace	4207400	14	11	11	415	394	48
Charpassonne à Panissieres	4010130	15	10	2	405	405	142
Clain à Naintre	4085500	16	17	13	401	223	39
Loir à Nogent sur Loir	4108500	17	52	37	280	28	12
Rosette à Megrit	4166800	18	14	15	273	273	33
Vilaine à Cesson-Sevigne	4204300	19	19	14	245	170	34
Loire à Jargeau	4050000	20	16	23	245	231	18
Vilaine à Rieux	4216000	21	20	16	175	152	32
Guyoult à Mont Dol	4163500	23	21	18	135	135	27
Jouanne à Force	4127000	26	31	20	118	67	25
Loire à Malvalette	4004100	35	29	19	79	79	25

*Illustration 31 : Classement des 20 sites d'eaux de surface les plus contaminés, par niveau de concentration en composés pharmaceutiques d'usage humain (mg/j), avec et sans l'iopromide et en carbamazépine avec indication de ces concentrations exprimées (en ng/L), pour la campagne de juillet 2009.*

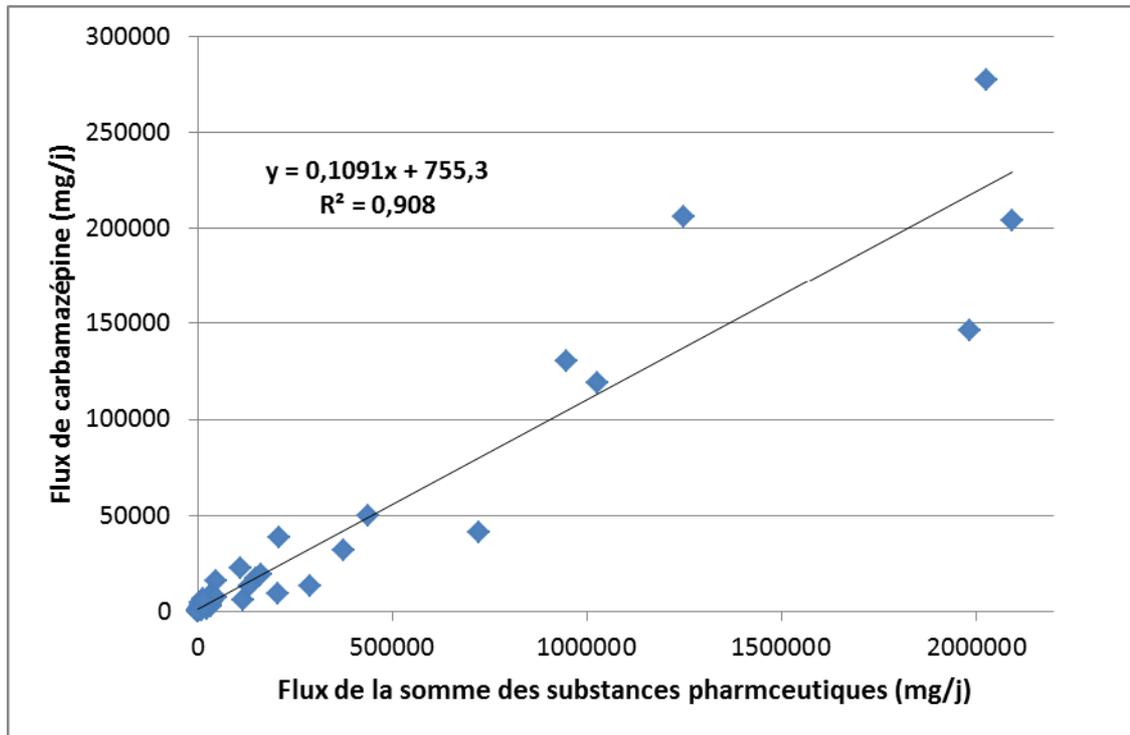


Illustration 32 : Étude de la corrélation entre le flux de carbamazépine et le flux des composés pharmaceutiques recherchés, dans les eaux superficielles, pour la campagne de juillet 2009.

## 4.2. LES EAUX SOUTERRAINES

Des résidus de composés pharmaceutiques ont été retrouvés dans chacune des eaux souterraines échantillonnées, en été 2009 comme au printemps 2010 (illustration 33).

Les molécules présentes sont peu nombreuses au regard de la liste recherchée :

- sept substances ont été détectées en août 2009 : oxazéпам, naproxène et son métabolite o-desméthyl naproxène, 2-hydroxy-ibuprofène, sulfaméthoxazole, carbamazépine et lincomycine, à des concentrations variant de 5 à 70 ng/L ;
- cinq de ces substances sont à nouveau détectées en mars 2010 : oxazéпам, naproxène et son métabolite o-desméthyl naproxène, carbamazépine et lincomycine, à des concentrations variant de 5 à 40 ng/L.

Les composés présents sont majoritairement issus des médicaments à usage humain. Aucun des 14 composés à usage mixte ou vétérinaire n'a été quantifié au-dessus de la limite de quantification ; seule la lincomycine, antibiotique d'usage vétérinaire, est présente dans l'un des sites, à Chaudron-en-Mauges, mais à une valeur proche de la limite de quantification, en 2009 et 2010.

	sulfaméthoxazole (ng/L)		Naproxen (ng/L)		Carbamazépine (ng/L)		oxazepam (ng/L)		2-hydroxy-ibuprofen (ng/L)		o-desmethyl-naproxen (ng/L)		Lincomycine (ng/L)		Nombre molécules		somme des concentrations (ng/L)		
	août 2009	mars 2010	août 2009	mars 2010	août 2009	mars 2010	août 2009	mars 2010	août 2009	mars 2010	août 2009	mars 2010	août 2009	mars 2010	août 2009	mars 2010	août 2009	mars 2010	
Chaudron en Mauges			38					24	50			69	41	6	8	4	3	162	73
Avrillé			15	39							51					2	1	66	39
Guérigny				5												0	1	0	5
Nohant Farges en Septaine				18			3				10	11				1	3	10	32
Longeville			6	17								21				1	2	6	38
Boursaudière/St Vincent sur Jard			5	13								20				1	3	5	38
Carentec				13	7	13						15				1	3	7	41
Plouvorn				17								35				0	2	0	52
Tigy			5	4												1	1	5	4
Bouillon	8				14	14	17	27						nd		3	2	38	41

Illustrations 33 : Substances médicamenteuses présentes dans les eaux souterraines en août 2009 et mars 2010 ; concentrations exprimées en ng/L ; nd : non déterminé.

En concentration cumulée, la teneur varie de 5 à 40 ng/L au printemps et de 5 à 70 ng/L en été, à l'exception du site de Chaudron-en-Mauges qui présente aux deux périodes les valeurs les plus fortes avec 73 ng/L et 162 ng/L. L'un des plus deux plus gros élevages du bassin se trouve sur ce site avec un élevage de bovins.

Les sites de Tigy et Guérigny peuvent être considérés comme vierges, car seul le naproxène y a été identifié et a une valeur très proche de la limite de quantification instrumentale.

Ces niveaux de concentration sont cohérents avec les premiers travaux de 2006 qui montraient déjà la présence de la carbamazépine (23 ng/L) et de l'oxazépam (3 ng/L) dans deux autres eaux souterraines, une nappe alluviale « Le Cellier » et une nappe libre « Les Luarts » à des niveaux très faibles (BRGM/RP-55578-FR). Cependant le bromazépam qui avait été retrouvé dans ces deux sites précédents n'a pas été mis en évidence dans les dix sites échantillonnés de ce projet. En revanche, le naproxène et son métabolite ont été identifiés notamment en mars 2010.

L'élargissement du nombre de sites échantillonnés sur le bassin Loire-Bretagne a permis de mettre en évidence la présence d'un plus grand nombre de composés pharmaceutiques que lors du premier screening de 2006, à des concentrations en général inférieures à 50 ng/L, mais également la présence de sites non impactés.

### **4.3. LES EAUX ESTUARIENNES**

Dans les eaux estuariennes, les composés à usage mixte (14 molécules), les anticancéreux et produit de contraste (3 molécules) n'ont pas pu être recherchés.

Sur les 24 composés à usage humain recherchés, 2 à 19 molécules ont été retrouvées (illustration 34) selon la saison. Pour les cinq sites, le plus grand nombre de molécules a été constaté durant la période estivale.

Les concentrations individuelles varient entre 5 et 150 ng/L en général, à l'exception de l'oxazépam dans l'estuaire du Gouët qui présente une teneur proche de 750 ng/L en été 2009 (illustrations 34 à 36).

Les concentrations cumulées varient entre 23 et 133 ng/L, sauf pour l'estuaire du Gouët qui peut présenter une teneur voisine de 1 600 ng/L.

Ces concentrations individuelles et cumulées sont plus basses que celles observées dans les trois estuaires (Gouët, Loire, Sèvre-Niortaise) suivis pendant les quatre mois de juillet à octobre 2006 : 2 à 2183 ng/L pour les substances considérées individuellement et de 160 à 4 675 ng/L pour la somme des composés (illustration 37, BRGM/RP-55578-FR).

	sulfaméthoxazole	triméthoprim	diclofénac	atenolol	metoprolol	propranolol	gemfibrozil	lorazepam	ibuprofen	ketoprofen	Naproxen	bezafibrate	Carbamazépine	oxazepam	bromazepam	acide fénofibrique	2-hydroxy ibuprofen	o desmethylnaproxen	trilosan	Nombre molécules	Somme concentrations
<b>Vilaine/Aval Trehiguier</b>	août 2009						8				17	6	7					22		5	60
	fév 2010										10		10					10		3	30
<b>Estuaire du Gouët - 081E02</b>	août 2009	84	16	87	24	36	54	18	23	19	101	9	79	747	8	26	115	150		18	1602
	fév 2010	9		14	22	10	17	39			30	9	22	91		54	146	51	16	14	544
<b>Estuaire Sèvre Niortaise - 1586</b>	août 2009						24				15	4	6					24		5	73
	fév 2010							20			12	5	11							4	48
<b>Indre - 148000</b>	août 2009	12									36	9	23					37		5	118
	fév 2010			9								8	26				57			4	100
<b>Pte St Gildas Large - 28060045</b>	août 2009										7	2	2							2	9
	fév 2010										9							25		2	34

Illustration 34 : Substances médicamenteuses présentes dans les eaux estuariennes en août 2009 et mars 2010 ; concentrations exprimées en ng/L.

Cependant on constate à nouveau en 2009 et 2010 que l'estuaire du Gouët semble montrer un profil de pollution différent des autres sites : nombre de molécules plus important (jusqu'à 19 molécules retrouvées sur les 24 recherchées) et concentrations plus fortes. Il s'agit d'un estuaire étroit, présentant un débit faible et dont le renouvellement n'est pas très important. Cela peut expliquer les valeurs plus élevées constatées systématiquement, dues probablement à une accumulation des composés dans le milieu. Pour compléter ces conclusions, une étude plus large sur ce site avec notamment les prélèvements des cours d'eaux concernés serait nécessaire.

Les trois autres estuaires présentent des profils similaires en ce qui concerne le nombre et le type de substances médicamenteuses présentes (illustrations 35 et 36), et le niveau de concentration. Le prélèvement réalisé au large, près de la Pointe de Saint-Gildas, montre des niveaux de concentration un peu plus bas.

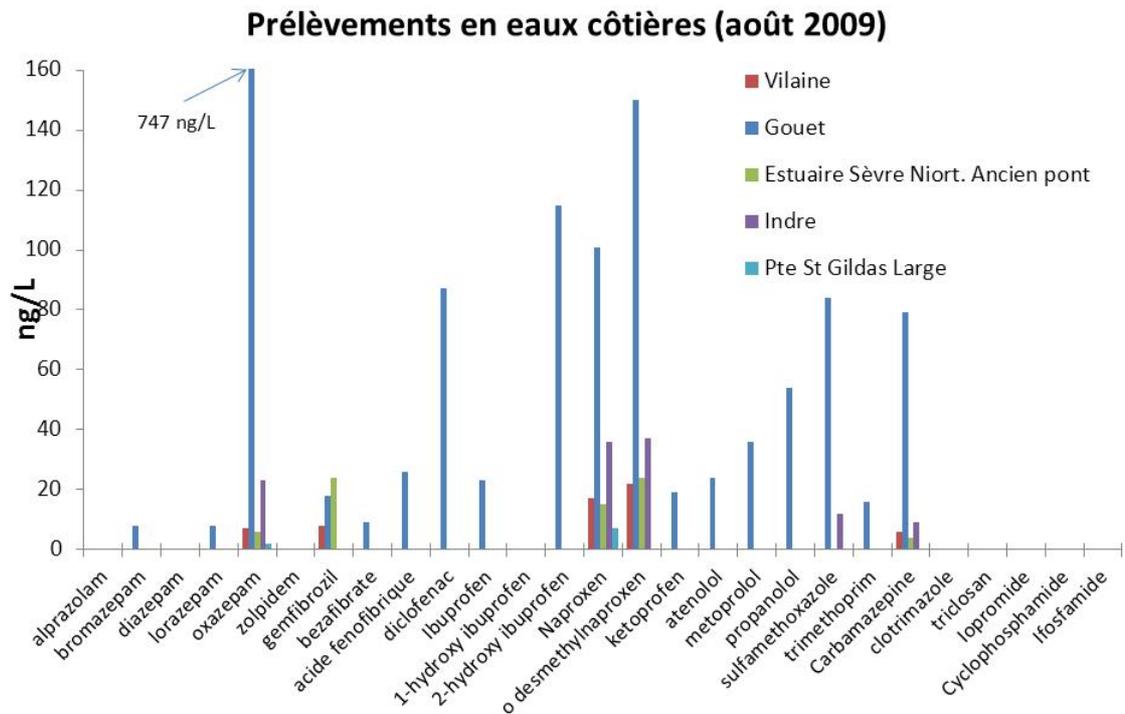


Illustration 35 : Composés pharmaceutiques quantifiés dans les eaux estuariennes parmi les 24 recherchés, en août 2009.

### Prélèvements en eaux côtières (mars 2010)

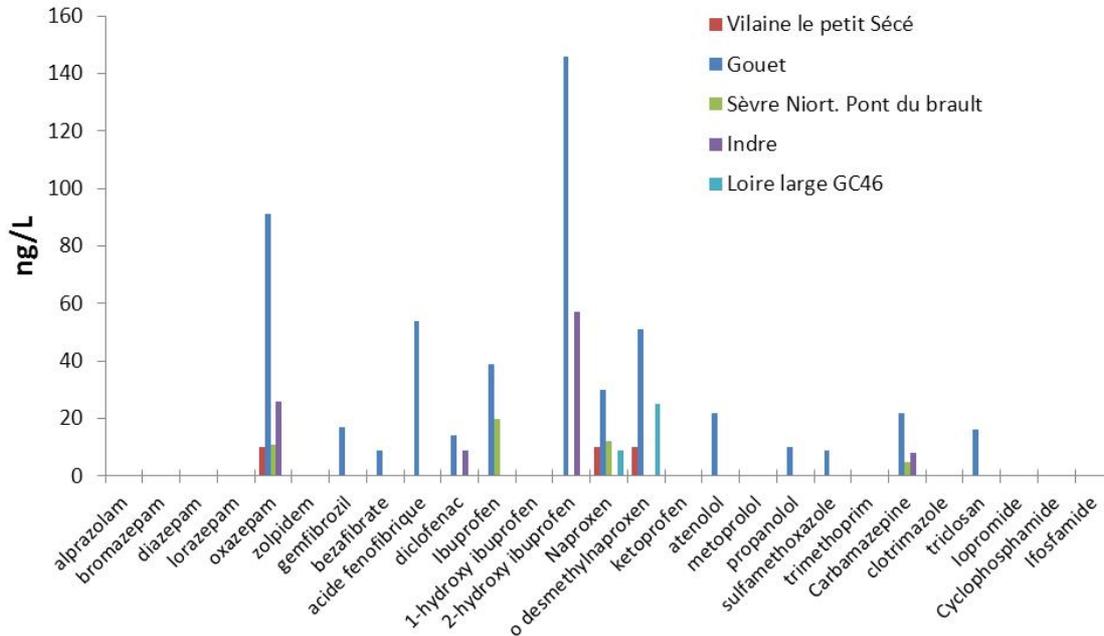


Illustration 36 : Composés pharmaceutiques quantifiés dans les eaux estuariennes parmi les 24 recherchés, en mars 2010.

### Estuaire du Gouët

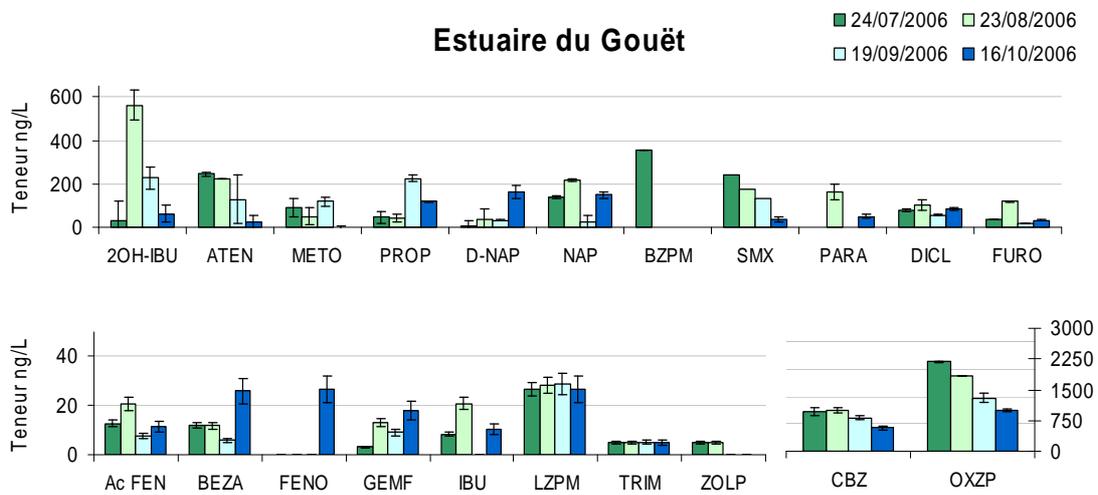


Illustration 37 : Concentrations mesurées en substances pharmaceutique (en ng/L) dans l'estuaire du Gouët observées en 2006 et 2007 (BRGM/RP-55578-FR).

## 5. Emploi des échantillonneurs passifs

Pour effectuer des mesures plus représentatives des niveaux moyens de contamination des systèmes étudiés, de nouveaux outils permettant une mesure intégrative sur l'ensemble de la période d'exposition (de 10 à 30 jours en moyenne) ont été déployés : les échantillonneurs passifs intégratifs. L'utilisation de données de calibration issues de la littérature permet d'estimer une concentration moyenne intégrée sur le temps, à partir de la masse de composé accumulée.

### 5.1. RÉSULTATS DE L'EMPLOI DES ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS SUR LE SITE D'EAU SOUTERRAINE « LE BOUILLON »

Le site le Bouillon étant bien protégé (Parc floral situé à Orléans-la-Source), l'intégralité des échantillonneurs passifs a été récupérée pour chaque campagne de prélèvement.

Sur l'ensemble de la campagne, seules trois molécules ont été détectées dans les échantillons ponctuels et dans les échantillonneurs passifs : la carbamazépine, l'oxazépam et le sulfaméthoxazole et ce de façon systématique.

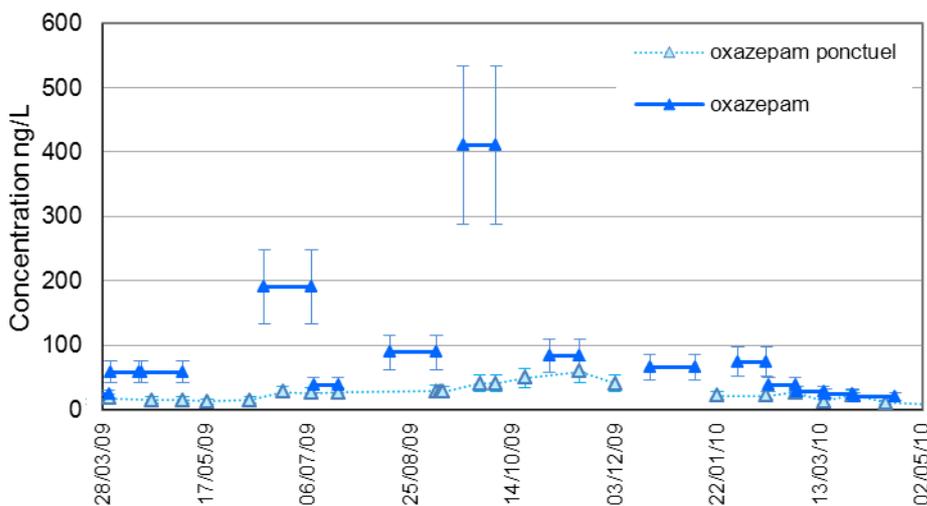


Illustration 38 : Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur le site du Bouillon pour l'oxazépam, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.

Les données, mesures classiques et mesures intégrées, sont comparées en tenant compte de l'incertitude de mesure de la méthode d'analyse classique au laboratoire. L'adéquation entre les mesures classiques et les mesures intégrées sur un mois, réalisée sur une période d'un an (Illustration 38, Illustration 39, Illustration 40) est assez bonne pour les 3 molécules, sauf pour une campagne (juin 2009) probablement en raison d'une forte variation de débit : augmentation juste avant le prélèvement ponctuel. Les ordres de grandeur sont néanmoins respectés. On constate que les teneurs sont relativement faibles et constantes sur l'année.

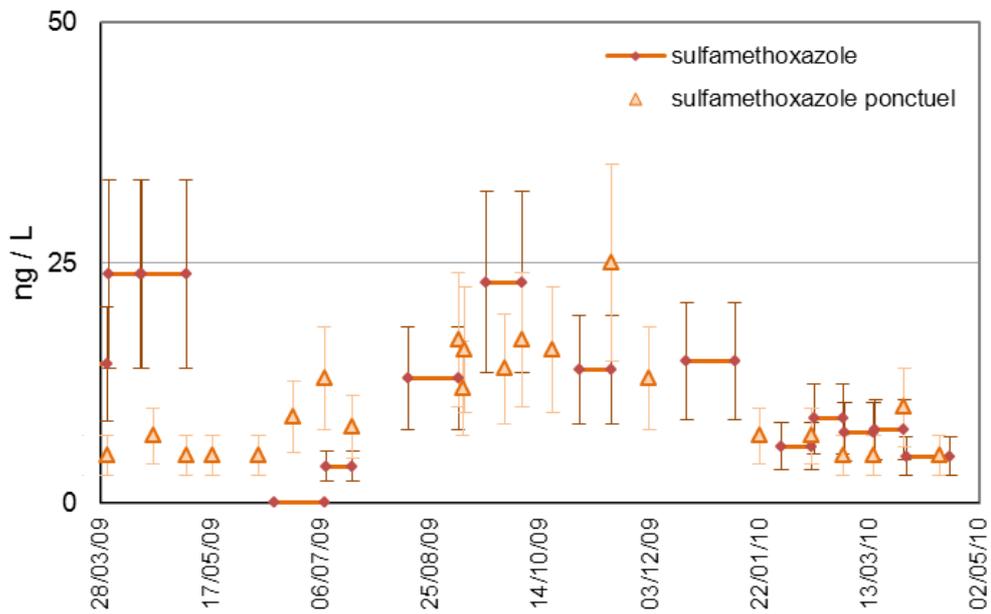


Illustration 39 : Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur le site du Bouillon pour le sulfaméthoxazole, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.

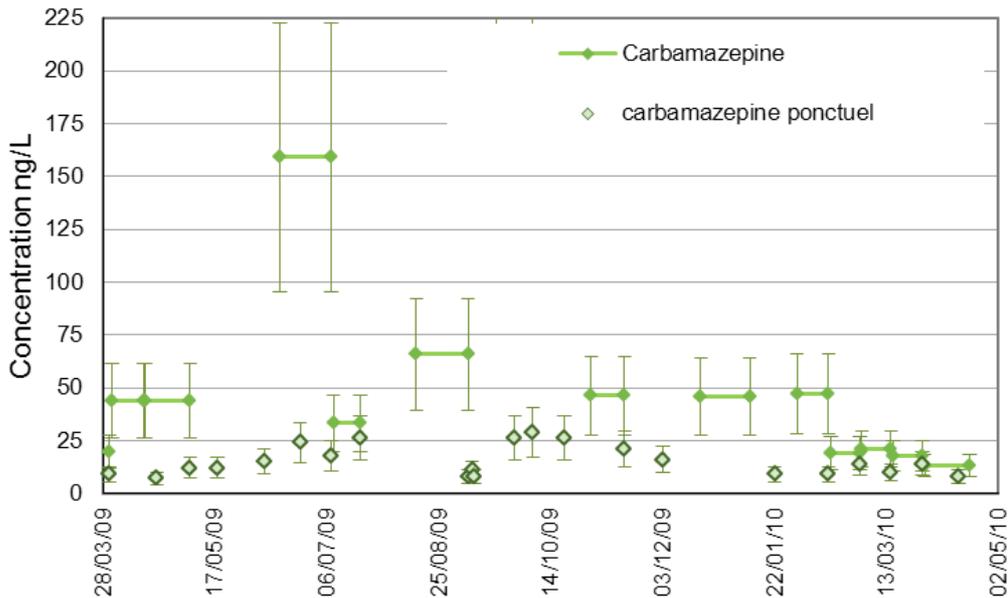


Illustration 40 : Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur le site du Bouillon pour la carbamazépine, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.

## 5.2. RÉSULTATS DE L'EMPLOI DES ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS SUR LES SITES D'EAUX DE SURFACE VILAINE ET YÈVRE

Sur ces campagnes de mesure, les échantillonneurs passifs sont installés dans le cours de la rivière : Moulin d'Apigné à Rennes sur la Vilaine et Moulin Batard à Bourges sur la Yèvre. Les conditions climatiques (période de crue, fort débit, accessibilité des sites au public) ont entraîné la perte de quelques échantillonneurs passifs (1/12 sur le site de Rennes, 3/12 sur le site de Bourges).

### 5.2.1. Site de la Vilaine

Les mesures effectuées sur le site de Rennes (concentrations moyennes dans l'eau intégrées sur un mois d'exposition), montrent des teneurs élevées en oxazépam, aténolol et métoprolol (Illustration 41) ainsi qu'en carbamazépine, diclofénac et sulfaméthoxazole (Illustration 42). Ces composés sont aussi retrouvés dans les échantillons ponctuels classiques.

Un certain nombre de molécules présentent des concentrations estimées dans l'eau grâce aux échantillonneurs passifs beaucoup plus basses que dans les prélèvements classiques (Illustration 43), où elles ne sont qu'exceptionnellement retrouvées car à des concentrations proches ou inférieures aux limites de détection des méthodes classiques.

Certaines molécules sont détectées à des niveaux très bas dans les échantillonneurs passifs et sont absentes des analyses classiques, comme l'alprazolam, le triméthoprim, le lorazépam et le diazépam.

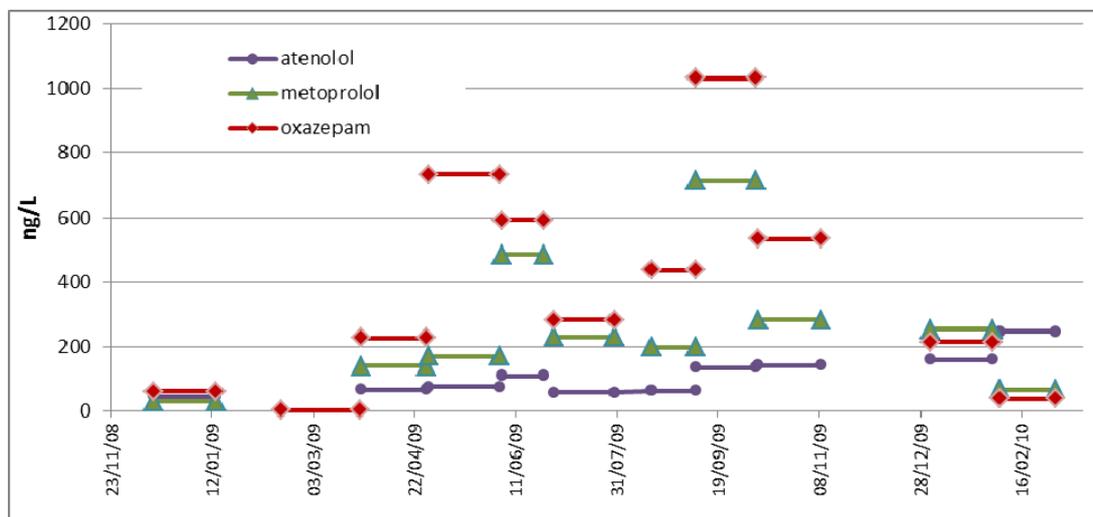


Illustration 41 : Concentrations (ng/L) obtenues pour le suivi mensuel par échantillonnage passif sur le site de Rennes (Vilaine, Moulin d'Apigné) pour aténolol, métoprolol, oxazépam.

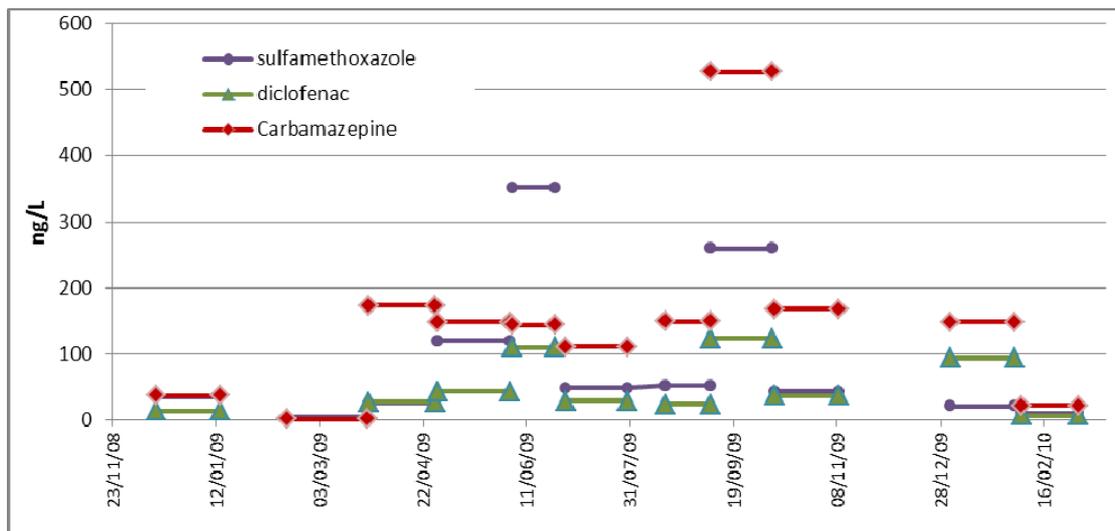


Illustration 42 : Concentrations (ng/L) obtenues pour le suivi mensuel par échantillonnage passif sur le site de Rennes (Vilaine, Moulin d'Apigné) pour sulfaméthoxazole, carbamazépine et diclofénac.

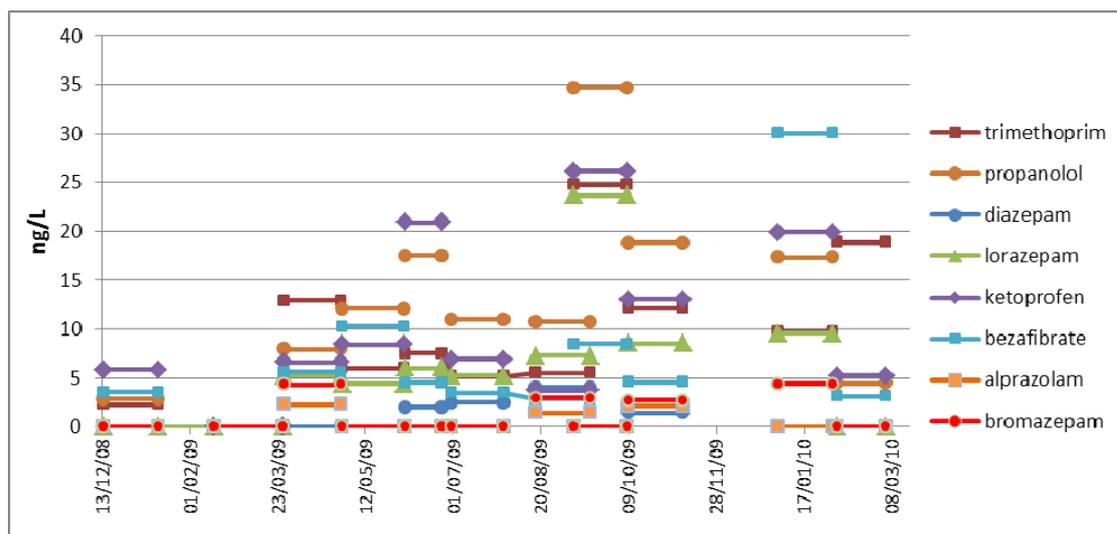


Illustration 43 : Concentrations (ng/L) obtenues pour le suivi mensuel par échantillonnage passif sur le site de Rennes (Vilaine, Moulin d'Apigné).

On voit ici l'intérêt de tels dispositifs qui permettent une détection plus fine des molécules présentes dans les milieux. Les antidépresseurs pouvant présenter une écotoxicité à très faible teneur, la capacité de pouvoir en détecter de très faibles traces est un bénéfice non négligeable.

Pour les quelques molécules détectées systématiquement à des niveaux supérieurs aux limites de quantification dans les échantillons ponctuels, une comparaison avec les résultats par échantillonnage passif peut être effectuée.

Dans le cas de la carbamazépine (Illustration 44) ou du diclofénac (Illustration 45), la cohérence entre les deux types de résultats est clairement mise en évidence. Les conclusions sont identiques pour l'oxazépam et le sulfaméthoxazole.

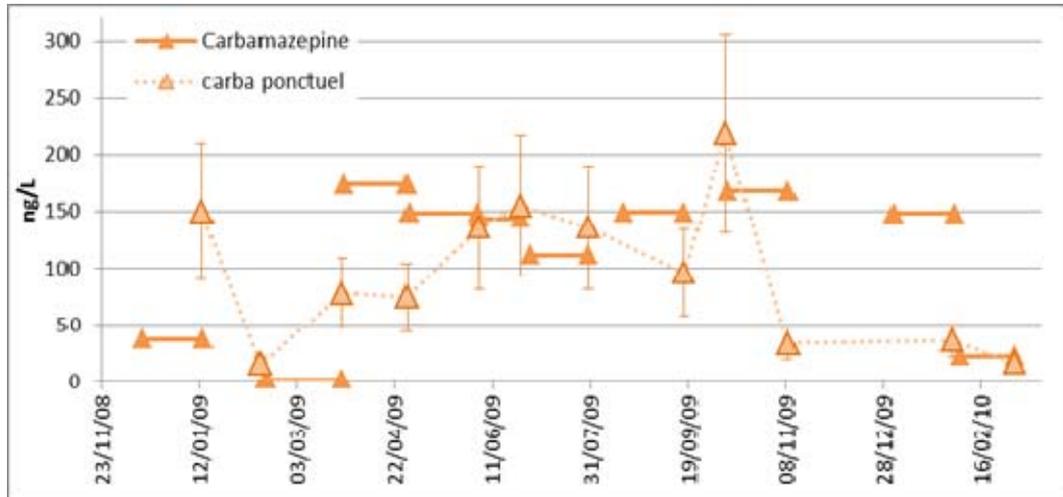


Illustration 44 : Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur la Vilaine, Moulin d'Apigné, pour la carbamazépine, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.

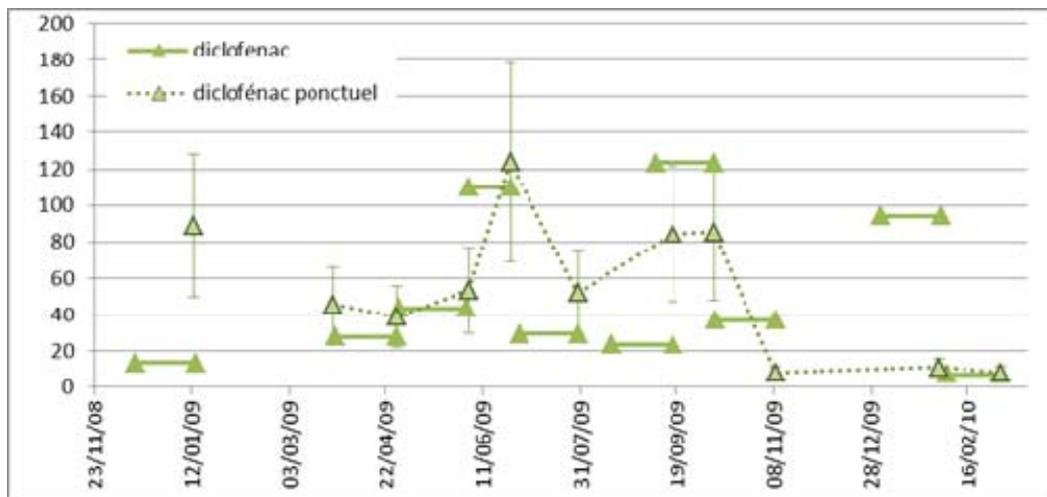


Illustration 45 : Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur la Vilaine, Moulin d'Apigné, pour le diclofénac, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.

Pour estimer les teneurs moyennes dans l'eau, l'utilisation des constantes d'échantillonnage (Rs) obtenues en laboratoire est nécessaire. Pour certaines molécules dont ces constantes ont été obtenues expérimentalement, comme l'aténolol, on obtient une bonne concordance entre mesure ponctuelle et échantillonneur passif (Illustration 46). Pour d'autres molécules, dont le métoprolol, pour lesquelles ces

données n'ont pas été acquises, l'extrapolation par classe chimique (soit l'utilisation du Rs de l'aténolol) n'est pas possible au vu des résultats : les résultats entre prélèvement ponctuel et échantillonneur passif diffèrent trop (Illustration 47). Il est donc nécessaire de faire des calibrations molécule par molécule et non par famille chimique.

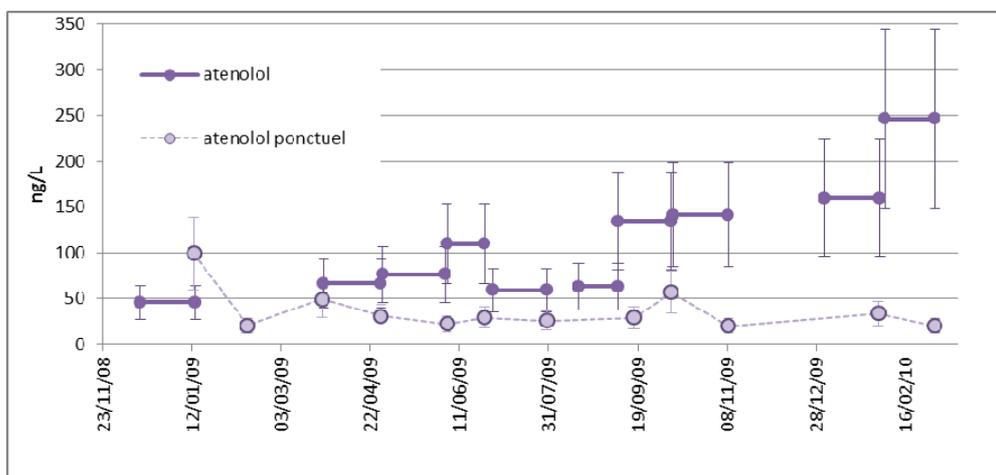


Illustration 46 : Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur la Vilaine, Moulin d'Apigné, pour l'aténolol, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.

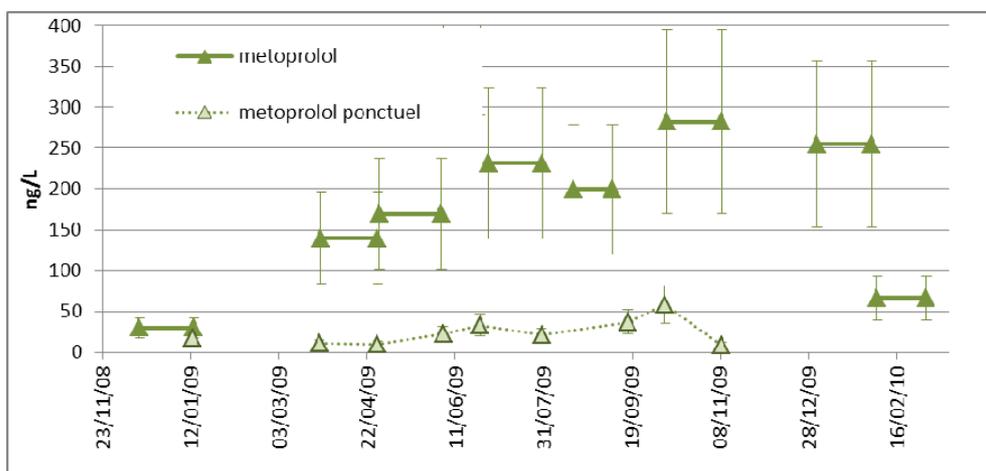


Illustration 47 : Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues par échantillonnage passif et prélèvement ponctuel réalisés mensuellement sur une année sur la Vilaine, Moulin d'Apigné, pour le métoprolol, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.

### 5.2.2. Site de la Yèvre, Bourges

Les mêmes types de résultats sont observés entre les deux sites de Vilaine et de Yèvre avec des niveaux de détection et un nombre de molécules identifiées plus faibles sur la Yèvre.

Les mesures sur la Yèvre montrent des teneurs moyennes élevées en oxazépam, aténolol et métoprolol (illustration 48) ainsi qu'en carbamazépine, diclofénac et sulfaméthoxazole (illustration 49). Ces composés sont aussi retrouvés dans les échantillons ponctuels classiques.

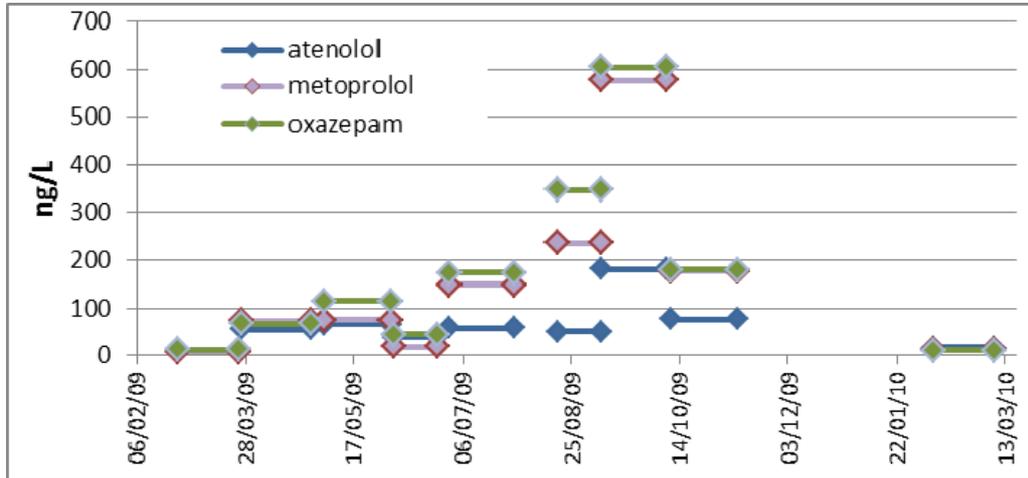


Illustration 48 : Suivi par échantillonnage passif sur le site de Bourges (Yèvre, Moulin Batard) : concentration en aténolol, métoprolol, oxazépam.

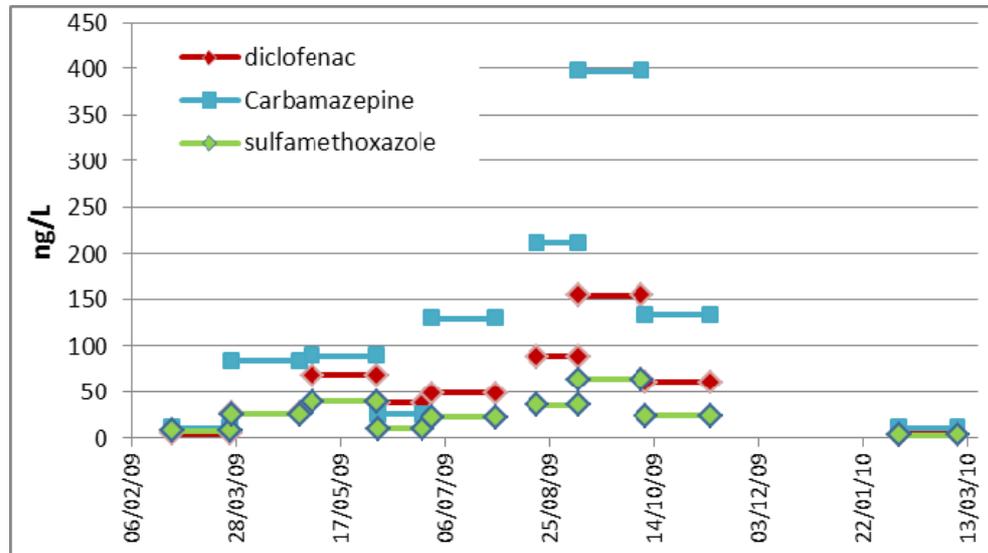


Illustration 49 : Suivi par échantillonnage passif sur le site de Bourges (Yèvre, Moulin Batard) : concentrations en diclofénac, carbamazépine et sulfaméthoxazole.

Alprazolam, lorazépam, triméthoprim, kétoprofène, bézafibrate, propranolol et bromazépam sont des substances détectées de manière exceptionnelle dans les analyses ponctuelles alors qu'elles sont systématiquement présentes dans les échantillonneurs passifs (Illustration 50 et Illustration 51).

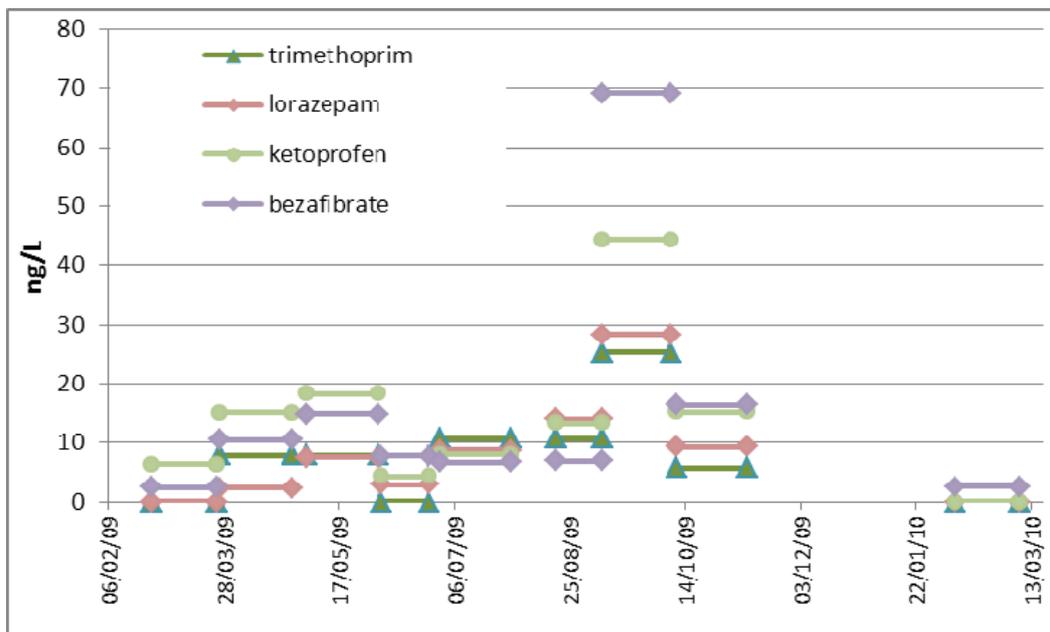


Illustration 50 : Suivi par échantillonnage passif sur le site de Bourges (Yèvre, Moulin Batard) : concentrations des autres composés détectés (1/2).

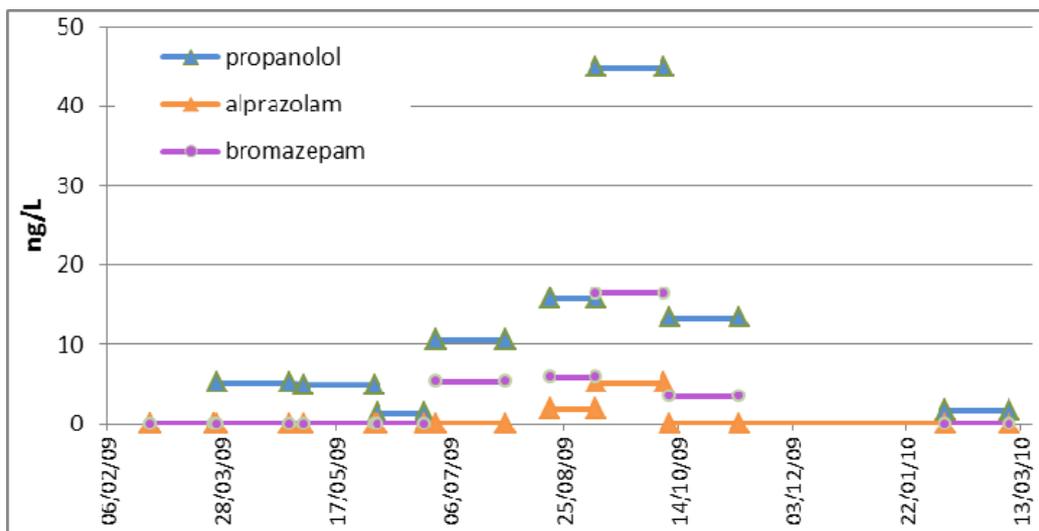


Illustration 51 : Suivi par échantillonnage passif sur le site de Bourges (Yèvre, Moulin Batard) : concentrations des autres composés détectés (2/2).

La cohérence entre les résultats des échantillonneurs passifs et des analyses ponctuelles reste correcte (Illustration 52 et Illustration 53), d'autant plus que la fraction considérée n'est pas exactement la même : filtration à 0,45 µm pour les prélèvements classiques et barrière à 0,1 µm pour les échantillonneurs passifs. Seuls certains échantillonnages (septembre 2009) semblent nettement discordants et cela pour toutes les molécules, comme la carbamazépine ou le sulfaméthoxazole présentés dans les

illustrations 52 et 53. Cela peut éventuellement être expliqué par des modifications du milieu (débit, forte pluie, matières en suspension).

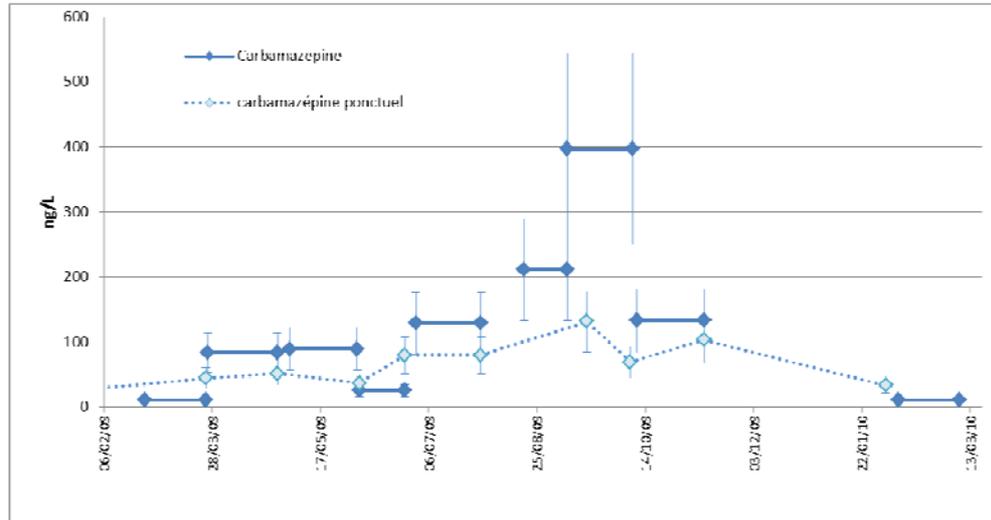


Illustration 52 : Comparaison échantillonneur passif/prélèvement ponctuel sur le site de Moulin Batard (Yèvre) pour la carbamazépine et le sulfaméthoxazole, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.

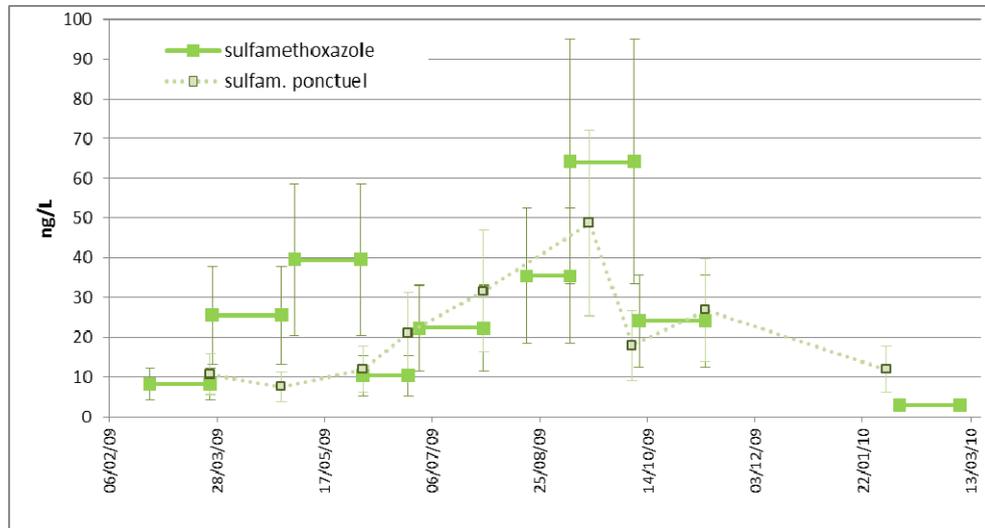


Illustration 53 : Comparaison échantillonneur passif/prélèvement ponctuel sur le site de Moulin Batard (Yèvre) pour le sulfaméthoxazole, avec prise en compte de l'incertitude de mesure de la méthode classique.



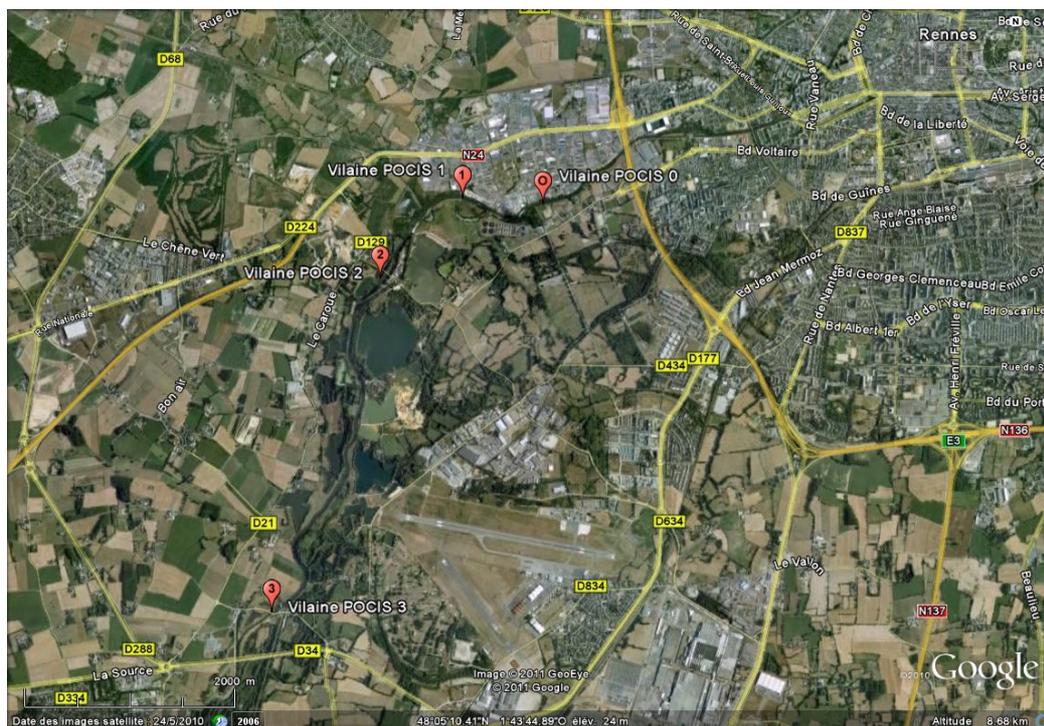
## 6. Étude des profils longitudinaux des rivières la Vilaine et l'Yèvre

Le devenir des substances pharmaceutiques dans l'environnement depuis leurs points d'introduction principaux (rejets de station d'épuration, élevage intensif...) est influencé par différents phénomènes (dégradation, adsorption...) difficiles à évaluer.

Deux sites d'eaux superficielles ont fait l'objet d'un suivi de profil longitudinal afin de suivre la dissipation des substances dans l'hydro-système, en prélevant quatre points sur des distances maximales de 20 km, avec une fréquence saisonnière sur un an, afin de suivre les changements dus aux modifications climatiques (temps de résidence des eaux, variabilité dans les procédés de dégradation (photodégradation et biodégradation)).

### 6.1. PROFIL LONGITUDINAL DE LA VILAINE

Les échantillonneurs passifs ont été positionnés sur une distance de 4 790 m, le long de la Vilaine (Illustration 54), avec un site en amont de la station d'épuration et trois sites en aval. Les profils ont été réalisés à 4 périodes entre janvier 2009 et mars 2010.



*Illustration 54 : Photo aérienne représentant le positionnement des échantillonneurs passifs (POCIS) sur la rivière la Vilaine, pour le suivi du profil longitudinal de janvier 2009 à mars 2010 (P0-P1 = 840 m, P1-P2 = 1 150 m, P2-P3 = 3 640 m).*

Sur la campagne de janvier (Illustration 55), la stabilité des concentrations moyennes dans le milieu après la zone d'introduction de la station de traitement de eaux usées (km 0) montre la faible dégradabilité des substances dans ces conditions (temps de résidence court lié aux forts débits, faible biodégradation et photodégradation dans le milieu). Les teneurs moyennes sont relativement faibles pour toutes les molécules (valeur maximale 100 ng/L).

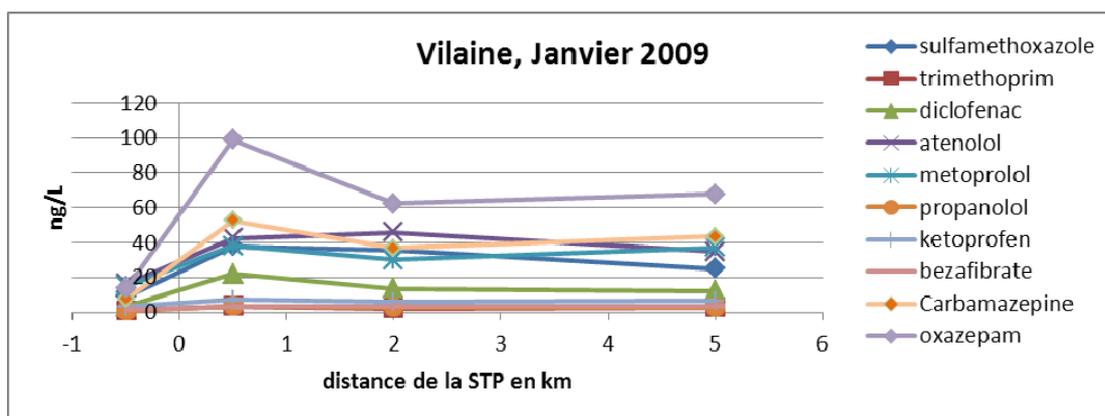


Illustration 55 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de la Vilaine, janvier 2009.

La campagne de juin (Illustration 56) montre les fortes conséquences du positionnement de l'échantillonneur passif dans la rivière. Pour ces campagnes, les échantillonneurs passifs sont installés en bordure de rivière et fixés sur les berges. Le rejet de la station de traitement de eaux usées, en condition de faible débit, n'est pas homogénéisé et plutôt orienté vers l'autre berge : l'échantillonneur passif peut alors se retrouver mal exposé dans le milieu.

La meilleure solution, même si elle reste très difficile à mettre en œuvre, est le positionnement de l'échantillonneur dans le cours de la rivière (par des accès à des pontons ou fixation sur le fond ou par usage de corps mort). Cette campagne nous permet néanmoins de voir la rapide dégradation de la majorité des molécules (sauf carbamazépine) entre les points 2 et 4 km.

Les concentrations moyennes mesurées (jusqu'à 600 ng/L) sont plus élevées que pour la campagne précédente, mais la rapide dégradation limite l'impact potentiel sur le milieu.

Les concentrations mesurées sur la campagne d'octobre (Illustration 57) sont très élevées, jusqu'au µg/L pour la carbamazépine et l'oxazépam. Les concentrations sont supérieures à toutes celles mesurées sur cette zone. Le point en aval direct de la station de traitement des eaux usées présente la concentration la plus importante, ce qui indique qu'il a été bien positionné dans le panache. Les valeurs de métoprolol sont sûrement surestimées, comme explicité précédemment. Les teneurs dans le milieu restent stables entre 2 et 4 km, montrant une part négligeable de dégradation.

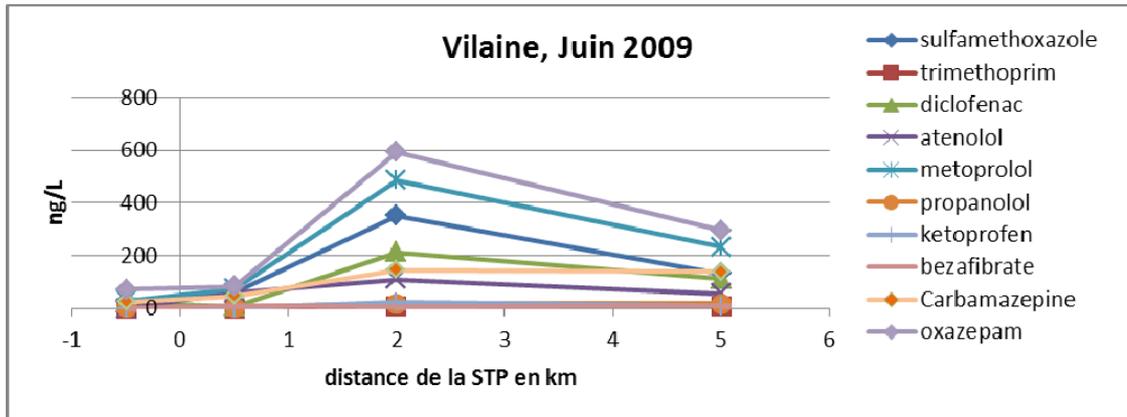


Illustration 56 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de la Vilaine, juin 2009. Le point 1 (0,840 km) présente des valeurs anormalement faibles, probablement dues à un mauvais positionnement de l'échantillonneur passif en dehors du panache de la STEP.

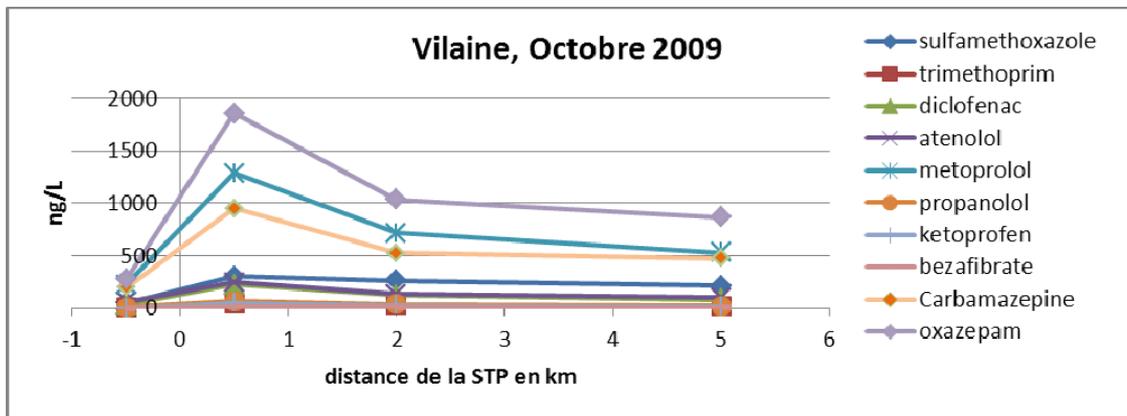


Illustration 57 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de la Vilaine, octobre 2009.

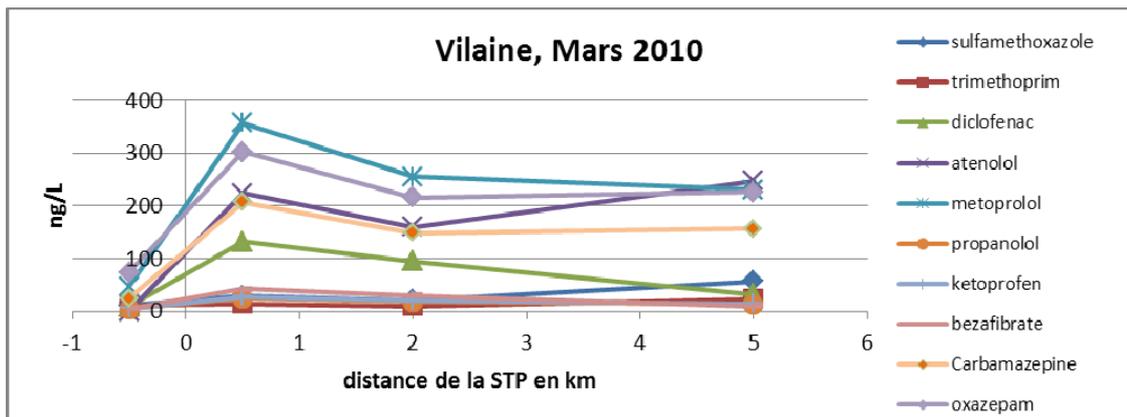


Illustration 58 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de la Vilaine, mars 2010.

Pour la 4<sup>ème</sup> campagne de mesures, les teneurs mesurées se rapprochent de celles de juin voire de janvier, avec toujours une faible dégradation des composés pharmaceutiques dans le milieu (illustration 58).

Sur l'ensemble des quatre campagnes, l'apport de l'amont de la rivière en substances pharmaceutiques est négligeable. La principale source de composés sur cette zone est bien la station de traitement de eaux usées de la ville de Rennes.

## 6.2. PROFIL LONGITUDINAL DE L'YÈVRE

Les quatre échantillonneurs ont été positionnés sur une distance de 5 710 m, le long de l'Yèvre (Illustration 59), avec un site en amont de la station d'épuration et trois sites en aval.

Les conditions climatiques (crues) n'ont pas permis de récupérer les échantillonneurs passifs de la campagne de janvier.

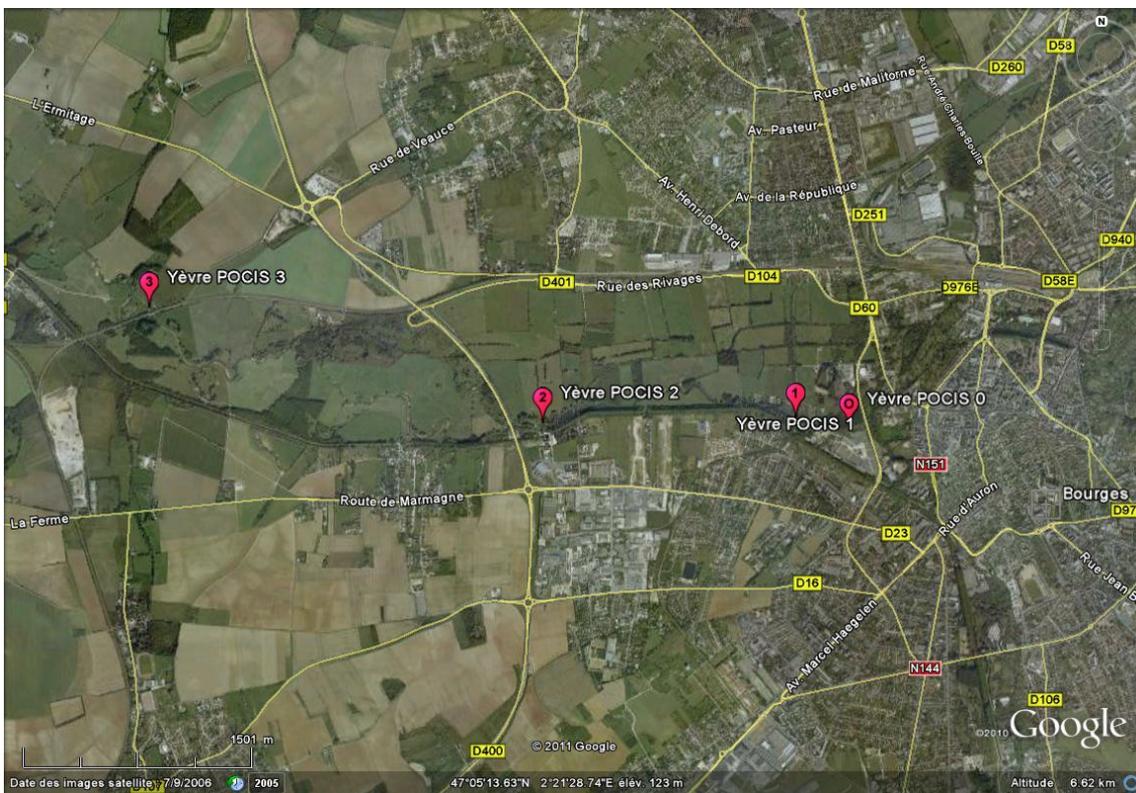


Illustration 59 : Photo aérienne représentant le positionnement des échantillonneurs passifs (POCIS) sur la rivière Yèvre, pour le suivi du profil longitudinal de janvier 2009 à mars 2010 (P0-P1 = 360 m, P1-P2 = 1 850 m, P2-P3 = 3 860 m).

Pour la campagne de juin (Illustration 60), les concentrations sont toujours inférieures à 100 ng/L pour toutes les molécules. La dégradation est très faible sur les 5 km étudiés.

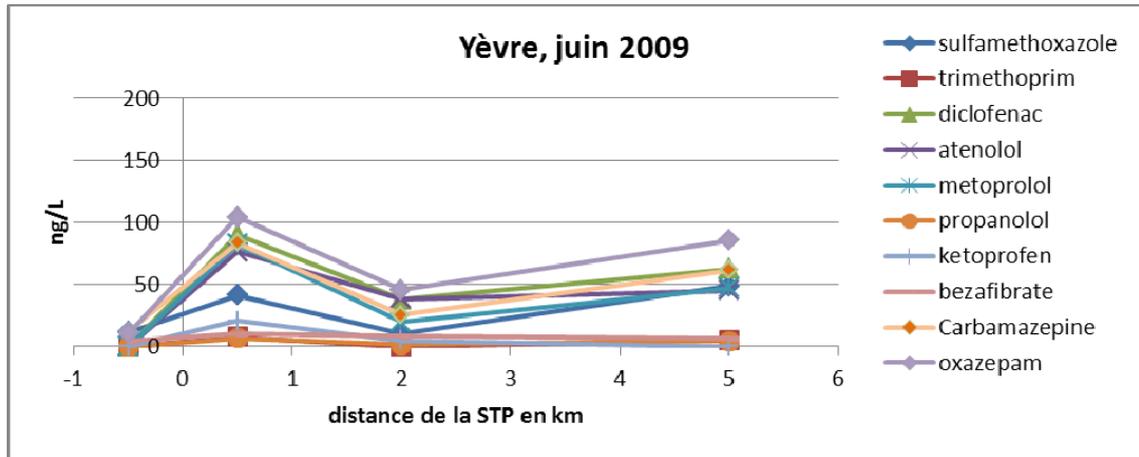


Illustration 60 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de l'Yèvre, juin 2009.

Les concentrations mesurées en octobre 2009 (Illustration 61) sont les plus élevées de l'ensemble de la campagne annuelle (même résultats observés pour la Vilaine). La dégradation dans la rivière à lieu dans les premiers kilomètres puis est relativement faible plus loin de la station d'épuration.

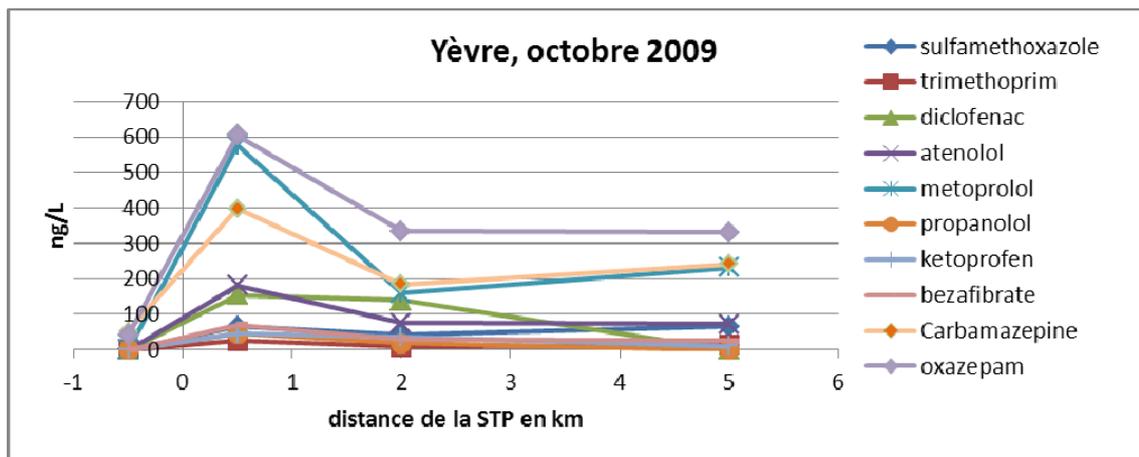


Illustration 61 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de l'Yèvre, octobre 2009.

Les concentrations mesurées sur la campagne de mars 2010 (Illustration 62) sont très faibles (inférieures à 50 ng/L) pour toutes les composés. Les différences de concentration entre les différents sites ne sont pas significatives pour conclure à une dégradation ou à une persistance des substances dans ces conditions.

L'utilisation des échantillonneurs passifs permet d'obtenir des informations intégrées afin de déterminer la dégradabilité des substances d'intérêt. Les fluctuations des rejets, les difficultés d'échantillonnage ponctuel pour respecter les temps de résidence et obtenir des informations exploitables sont autant de paramètres difficiles à prendre en compte et qui ne sont plus nécessaires lors de l'utilisation des échantillonneurs passifs.

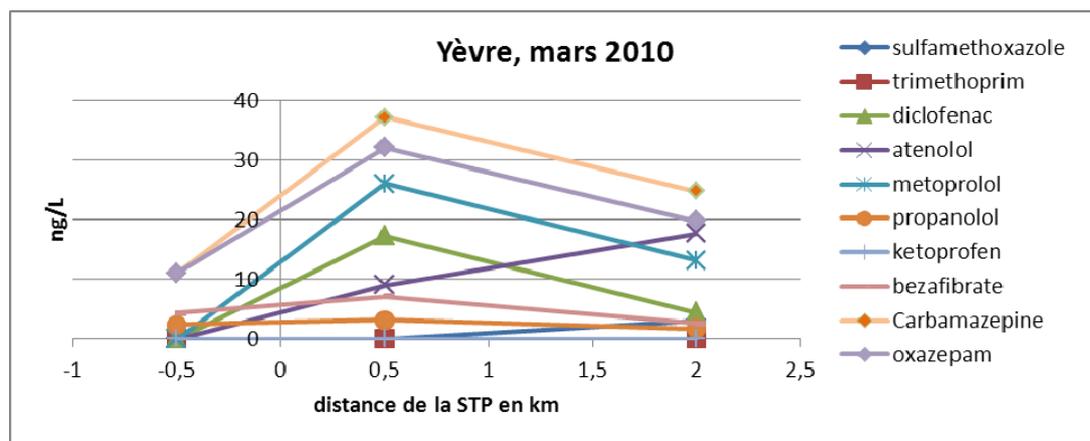


Illustration 62 : Suivi par échantillonnage passif du profil longitudinal de l'Yèvre, mars 2010.

## 7. Conclusions

Tous les sites échantillonnés sur le bassin Loire-Bretagne montrent la présence plus ou moins marquée de substances pharmaceutiques parmi les 41 de la liste étudiée, mais à des teneurs très variées. Deux à 22 molécules ont été quantifiées sur l'ensemble des sites. Les eaux souterraines sont globalement épargnées par la présence de ce type de composés anthropiques. Les cours d'eaux, en revanche, petits ou grands, transportent ces résidus qui sont présents jusque dans les estuaires.

Ces informations sur la nature des familles de médicaments, leur répartition et leurs niveaux de concentration sur l'ensemble du bassin peuvent contribuer à la sélection des molécules pharmaceutiques pertinentes pour une surveillance des milieux au plan national. Les molécules qu'il serait judicieux de suivre afin de tracer l'activité humaine sont l'oxazépam (psychotrope), le naproxène, l'ibuprofène (analgésiques) et leur métabolite (o-desméthylnaproxène et 2-hydroxyibuprofène), l'iopromide (agent de contraste), le sulfaméthoxazole (antibiotique) et la carbamazépine (antiépileptique). La carbamazépine apparaît comme un traceur adapté au suivi de l'ensemble des résidus de médicaments, à usage humain en tout cas.

Les différences entre les concentrations observées lors des deux périodes de prélèvement, été et hiver, sont faibles ; de la même façon, le nombre de sites se révélant positif est sensiblement équivalent. Cela ne permet pas de dégager une période optimale pour les campagnes de prélèvement pour ce type de composés, exception faite de la carbamazépine qui est présente dans 90 % des sites en été, contre 60 % des sites en hiver. Dans l'hypothèse du suivi de cette seule molécule en tant que traceur d'une présence de résidus pharmaceutiques, la période estivale serait la plus propice.

Compte tenu des très fortes concentrations en iopromide mesurées sur certains sites, une mise en parallèle avec les données écotoxicologiques existantes pourrait s'avérer nécessaire pour approfondir les connaissances. En effet, si aucune toxicité aiguë n'a été mise en évidence pour ce composé jusqu'à de très fortes doses (> 10 g/L), les effets chroniques à faibles doses sont méconnus.

Les échantillonneurs passifs intégratifs pourraient être utilisés pour la surveillance des milieux ; ils fournissent les mêmes conclusions en termes de type de molécules présentes dans le milieu et d'une façon générale de niveaux de concentration. De plus, ils permettent de détecter un plus grand nombre de composés non accessibles par les échantillonnages classiques du fait de leur faible concentration dans le milieu. Cela a notamment été mis en évidence dans cette étude pour les antidépresseurs (alprazolam, bromazépam). Cette capacité accumulative des échantillonneurs passifs devrait permettre de les utiliser comme sentinelle afin d'identifier au plus tôt la présence de substances anthropiques dans les eaux de surface et notamment les eaux souterraines. Cela permet également l'emploi des échantillonneurs passifs en lien avec les mesures d'impact écotoxicologique, pour obtenir des informations sur les

substances présentes chacune à de très faibles teneurs mais dont le mélange complexe peut induire des effets non négligeables.

En ce qui concerne la compréhension du transfert et du devenir des résidus de médicaments, l'utilisation des échantillonneurs passifs permet d'obtenir des informations intégrées nécessaires pour déterminer la persistance ou la labilité des substances. En effet, les fluctuations des rejets, les difficultés d'échantillonnage ponctuelles pour respecter les temps de résidence et obtenir des informations exploitables sont autant de paramètres difficiles à prendre en compte et qui ne sont plus influant pour les échantillonneurs passifs. Cependant, les concentrations moyennes sont estimées avec des données de calibration de laboratoire, donc ne prenant pas en compte les conditions du milieu qui peuvent influencer l'accumulation sur l'échantillonneur passif (débit, matières en suspension) ; cela reste donc une estimation de la concentration moyenne dans l'eau.

Un soin particulier doit être apporté lors de leur mise en place dans le milieu naturel, afin d'une part d'être représentatif du milieu que l'on veut étudier, et d'autre part afin ne pas les perdre (crue, vol...).

## 8. Bibliographie

**Alvarez D., Huckins J.N., Petty J.D. et al.** (2007) - Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). In: *Comprehensive Analytical Chemistry*, p.171-197. Ed. by R. Greenwood, G. Mills and B. Vrana. Elsevier.

BRGM/RP-55578-FR **Togola A., Amalric L., Bristeau S.** (2008) - Les substances pharmaceutiques dans les eaux superficielles et souterraines du bassin Loire-Bretagne.

BRGM/RP-56884-FR **Baran N., Gourcy L., Lopez B., Bourgine B., Mardhel V.** (2009) -Transfert des nitrates vers les eaux souterraines à l'échelle du bassin Loire-Bretagne - Phase 1 : temps de transfert, tendances et typologie des aquifères

BRGM/RP-58021-FR **Togola A., Desforges M.** (2009) - Substances pharmaceutiques à usage vétérinaires dans les effluents agricoles : synthèse bibliographique.

**Mazzella N., Dubernet J., Delmas F.** (2007) - Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of Chromatography A*, 1154, p. 42-51.

**Togola A.** (2006) - Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques. Thèse biogéochimie-chimie analytique appliquée à l'environnement, Université Bordeaux 1 Sciences et technologies. 391 p.

**Ternes T. and Hirsch R.** (2000) - Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment, *Environ Sci Technol* 34, p. 2741-2748.

**Togola A., Budzinski H.** (2007) - Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Anal. Chem.*, 79, p. 6734-6741.

**Vrana B., Mills G.A., Dominiak E. et al.** (2006) - Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution*, 142, p. 333-343.

**Vrana B., Mills G. A., Kotterman M. et al.** (2007) - Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution*, 145, p. 895-904.



**Centre scientifique et technique**  
**Service métrologie, monitoring et analyses**  
3, avenue Claude-Guillemin  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34