Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole

Exploitation des résultats à l'échelle de la métropole

Rapport final

Lopez B., Laurent A. (brgm)

Juin 2013

Document public

Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole

Rapport final

BRGM/RP-61853-FR
Juin 2013

Lopez B., Laurent A.

Vérificateur :	**Approbateur :**
Nom : Gourcy Laurence	Nom : Dörfliger Nathalie
Date : 27/06/2013	Date : 3/07/2013
Signature :	Signature :

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 9001:2008.

ONEMA
Office national de l'eau et des milieux aquatiques

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Mots clés : Polluants émergents, eaux souterraines, analyses chimiques, campagne exceptionnelle, métropole.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :
B. Lopez, A. Laurent, 2013 - Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole. Rapport final. BRGM/RP-61853-FR

© BRGM, 2013, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Contexte de programmation et de réalisation

Afin, entre autre, d'acquérir des connaissances sur des molécules aujourd'hui trop peu surveillées, la DEB a souhaité qu'en 2011 une campagne exceptionnelle d'analyses des substances présentes dans les eaux souterraines soient menée en métropole. Cet exercice se poursuivra par la réalisation en 2012 de campagnes similaires dans les cours d'eau et les eaux littorales de la métropole et des DOM d'une part, dans les eaux souterraines des DOM d'autre part.

En 2010, dans le cadre des conventions DEB-BRGM et ONEMA-BRGM (action 21), le BRGM a apporté un appui technique à la DEB pour l'organisation de cette campagne. La contribution du BRGM a porté sur : la sélection des substances à analyser, la présélection des sites de surveillance, les prescriptions pour les opérations de prélèvements et d'analyses y compris un appui direct à l'AERM&C pour la rédaction du marché d'analyses (en concertation avec Aquaref).

Les campagnes de prélèvements ont eu lieu au printemps et à l'automne 2011. Environ 500 points ont été prélevés en France métropolitaine.

Les auteurs

Benjamin Lopez

Hydrogéologue – chef de projet

b.lopez@brgm.fr

3, avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2 - France

Alexandre Laurent

Hydrogéologue - ingénieur

a.laurent@brgm.fr

3, avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2 – France

Les correspondants

Onema : ***Pierre-François Staub, dast, pf.staub@gmail.fr (chargé de mission onema)***

Partenaire : ***Benjamin Lopez, b.lopez@brgm.fr (chef de projet brgm)***

Autres partenaires : ***Sarah Bonneville, Stéphanie Croguennec (MEDDTL/DEB), Isabelle Fournier (AEAG), Magali Marchetto (AERM), Virginie Réthoré (AERM&C), Simon Lalauze (AESN), David Ratheau (AELB), Bernadette Cordonnier (AEAP), Anne Morin (Aquaref), Valéria Dulio, Fabrizio Botta, Sandrine Andres (INERIS)***

Droits d'usage :	*accès libre*
Couverture géographique :	***Nationale***
Niveau géographique :	***National***
Niveau de lecture :	***Professionnels, experts***
Nature de la ressource :	***Base de données, notice, tableau de données, couche information géographique***

Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole

Exploitation des résultats à l'échelle de la métropole

Lopez B., Laurent A.

Résumé

La campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole a été organisée dans le double objectif (i) d'anticiper et de contribuer à la révision des programmes de surveillance à fin 2014 par l'acquisition de données sur des molécules non analysées en routine et (ii) d'acquérir des connaissances sur la présence de molécules « nouvelles » et non surveillées actuellement. La mise en œuvre de cette campagne a été pilotée par la DEB assistée d'un comité de suivi réunissant les agences de l'eau (et notamment l'agence AERMC en charge du pilotage du marché analyses), l'ONEMA, la DGS, le BRGM, l'INERIS et Aquaref (Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques).

La campagne exceptionnelle réalisée en 2011 n'a concerné que les substances organiques (à l'exception des cyanures libres et des bromates). Pour chaque famille de substances (substances phytopharmaceutiques, produits pharmaceutiques, autres substances émergentes et substances dangereuses pour les eaux souterraines au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009), le BRGM (suppléé par l'INERIS sur le volet spécifique « autres substances émergentes ») a élaboré et mis en œuvre une méthodologie spécifique de sélection des substances. Les historiques de suivis et donc la connaissance des états de contaminations des eaux souterraines étant différents entre les familles de substances, les méthodes élaborées et mises en œuvre pour établir ces listes ont été adaptées à ces spécificités. 650 substances réparties en 3 lots ont ainsi été proposées et soumises à un marché public d'analyse. Deux Laboratoires prestataires ayant répondu pour l'analyse de 403 substances au total, ont été sélectionnés.

Les points de prélèvement en eau souterraine ont été choisis par le BRGM et les agences de l'eau après définition de critères de sélection (type d'aquifère, pression, accessibilité). A l'issue de ce travail, 498 points répartis sur l'ensemble du territoire métropolitain ont été sélectionnés. Conformément aux objectifs de la campagne d'analyses, tous les types de masses d'eau à nappe libre et tous les contextes de pressions ont été représentés.

A l'issue des deux campagnes de prélèvement organisées en 2011, 393191 résultats d'analyses ont été collectés par les agences de l'eau et transférés au BRGM. 180 substances ont été quantifiées au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle, soit 44 % des substances recherchées. Dans le détail, 41 substances phytosanitaires ont été quantifiées au moins une fois, soit 40 % environ des phytosanitaires recherchés au total. 61 substances pharmaceutiques différentes ont été quantifiées au moins une fois, soit environ 46 % des pharmaceutiques recherchés. 12 substances d'usage domestique ont été quantifiées au moins une fois, soit 50 % des substances domestiques recherchées. Enfin, 48 substances industrielles ont été quantifiées au moins une fois dans les eaux souterraines de métropole, soit 38 % environ des substances industrielles recherchées. Une analyse plus fine de la contamination des eaux souterraines à des échelles plus locales révèle la présence généralisée de certaines substances non recherchées de manière régulière, mais aussi des contaminations spécifiques plus localisées.

Mots clés : Polluants émergents, eaux souterraines, analyses chimiques, campagne exceptionnelle, métropole.

Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole

Exploitation des résultats à l'échelle de la métropole

Lopez B., Laurent A.

Synthèse

La campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole organisée en 2011 constitue un exercice ambitieux et novateur tant sur le plan organisationnel que sur les molécules recherchées. L'objectif initial de la campagne était d'acquérir des informations nouvelles sur la présence de substances actuellement pas ou peu recherchées dans les eaux souterraines dans des contextes géologiques et de pressions anthropiques variés. Le nombre de points de prélèvement investigués a donc été conséquent (près de 500) ainsi que le nombre de substances recherchées (plus de 400). Ces substances appartiennent à des familles variées couvrant un panel diversifié d'activités anthropiques potentiellement émettrices. Il s'agit de molécules phytosanitaires, pharmaceutiques, industrielles et d'usages courant. Toutes les molécules recherchées sont des substances organiques à l'exception du cyanure et des bromates. Deux campagnes de prélèvement ont été organisées en 2011, au printemps et à l'automne. Ces périodes correspondent à des conditions hydrogéologiques de hautes et basses eaux pour la majorité des prélèvements à l'exception de certains points soumis à des conditions hydroclimatiques spécifiques (fonte des neiges par exemple). A l'issue de l'exercice, 393191 analyses des concentrations en substances dans les eaux souterraines ont été réalisées.

La sélection des substances à rechercher et des points à prélever a fait l'objet d'un rapport détaillé publié en 2011 (Blum et al., 2011). Les méthodes développées pour la sélection des substances actuellement peu ou pas recherchées dans les eaux souterraines de métropole mais potentiellement présentes dans cette matrice représentent une première avancée dans le domaine de l'investigation de la qualité des eaux. Ces méthodes, différentes en fonction des familles de molécules sélectionnées, reposaient à la fois sur l'analyse des bases de données existantes, sur des recherches bibliographiques étendues à d'autres pays (européens et internationaux), sur la collecte et l'analyse des propriétés intrinsèques d'un nombre important de substances émergentes et sur l'identification des métabolites de substances mères actuellement quantifiées dans les eaux souterraines. Si l'ensemble des substances initialement sélectionnées n'a pas été analysé lors de la campagne exceptionnelle, les données et informations collectées et générées pour leur sélection peuvent être réutilisées (sous réserve d'une mise à jour pour certaines données) :

- pour l'organisation d'exercices similaires (étude prospective DOM, campagnes exceptionnelles des prochains cycles de gestion par exemple),

- comme éléments de comparaison avec des résultats de campagnes d'envergure plus locale,

- comme bases d'interprétation comme ce fut le cas pour cette campagne (notamment les données bibliographiques).

Les analyses chimiques ont été réalisées par des laboratoires privés dits « de routine » suite à l'émission d'un marché public. 3 lots de substances ont été créés : (i) substances phytopharmaceutiques ; (ii) substances pharmaceutiques et autres émergents ; (iii) substances dangereuses au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009. Si le laboratoire IPL a été retenu pour l'analyse des substances du premier lot et le laboratoire CARSO pour celles des lots 2 et 3, les réponses au marché ont été très variables. Seulement 33 % environ des substances phytosanitaires sélectionnées initialement (Lot1) ont été recherchées lors de la campagne exceptionnelle avec une dégradation importante de cette liste sur les métabolites d'intérêt. La campagne exceptionnelle n'apporte ainsi pas de plus-value importante sur la connaissance de la présence de substances phytosanitaires nouvelles dans les eaux souterraines de métropole. A l'inverse, plus de 85 % des substances listées dans le Lot2 et 99 % des substances du Lot3 ont été recherchées lors de la campagne exceptionnelle. L'intérêt de la campagne exceptionnelle repose ainsi principalement sur la connaissance de la présence de substances émergentes pharmaceutiques, industrielles et d'usages courant dans les eaux souterraines de métropole.

D'un point de vu organisationnel, les retours d'expériences sur le marché public pour l'analyse des substances, sur le déroulement des opérations de prélèvements et sur le rendu des résultats bruts d'analyses seront à prendre en compte dans le cas d'un renouvellement de cet exercice. Le caractère novateur du projet a induit de nombreux problèmes intervenus à plusieurs étapes de la campagne. Toutefois, ils ne représentent actuellement que le point de vue de l'organisme interprétateur des résultats et il serait intéressant de recueillir les avis de l'ensemble des acteurs de cette campagne soit :

- de l'agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse qui a piloté le marché d'analyse ;

- des agences de l'eau qui ont organisé les opérations de prélèvements et recueilli, transmis et bancarisé les résultats des laboratoires ;

- des laboratoires qui ont réalisé les analyses chimiques ;

- de la DEB qui a piloté l'ensemble du projet.

L'organisation de la campagne exceptionnelle « eaux souterraines métropole » sera aussi comparée à celle des campagnes « eaux souterraines DOM » et « eaux superficielles métropole et DOM » qui proposent une mise en œuvre tout à fait différente faisant notamment appel à des laboratoires publics de recherche pour l'analyse des substances à rechercher et centralisant l'ensemble des opérations de prélèvements, de collecte et de transmission des résultats. Ces différentes expériences permettront d'identifier les meilleures organisations pour l'élaboration de ce type de campagnes prospectives et ainsi optimiser la mise en œuvre d'exercices similaires à l'avenir.

L'interprétation des résultats de la campagne exceptionnelle est réalisée à l'échelle nationale principalement, les agences ayant émis le souhait de s'approprier les résultats à l'échelle de leur bassin. La compilation, l'agrégation et la mise en forme des

données issues de chaque agence dans un format commun ont nécessité un travail conséquent en raison de la grande variété des fichiers transmis au BRGM, tant sur leur format que sur le type d'informations transférées. Deux résultats majeurs ont été calculés à partir de la base de données unique ainsi créée : (i) l'occurrence des substances de la campagne exceptionnelle dans les eaux souterraines à l'échelle nationale et (ii) le niveau de contamination des eaux souterraines de métropole par ces substances. La première information permet de rendre compte de la présence ou non des substances dans les eaux souterraines de métropole. Elle est calculée à partir des fréquences de quantification de chaque substance sur l'ensemble des analyses réalisées. Elle dépend ainsi fortement des limites de quantification atteintes par les laboratoires lors de l'analyse des substances. La deuxième information précise les concentrations retrouvées dans les eaux souterraines. C'est une donnée complémentaire à la première qui devrait normalement être comparée à des valeurs seuils. Ces valeurs peuvent indiquer des niveaux de concentrations au-dessus desquels la substance est toxique ou écotoxique par exemple. Toutefois, le caractère émergent des substances recherchées lors de la campagne exceptionnelle induit un manque généralisé de valeurs seuils auxquelles il serait pertinent de comparer les concentrations retrouvées dans les eaux souterraines. En l'absence de données réglementaires, l'interprétation des niveaux de contamination prend un sens dans la comparaison, pour une même substance, des concentrations dans des contextes différents ou durant des périodes hydrologiques différentes. D'une manière globale et sans information sur les valeurs seuils de concentrations à ne pas dépasser, les substances les plus problématiques vis-à-vis des potentialités de transfert vers les eaux souterraines sont celles montrant les fréquences de quantification les plus fortes couplées à des concentrations absolues élevées dans les eaux souterraines.

174 substances ont été quantifiées au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle, soit 42 % des substances recherchées. Parmi ces substances, certaines attirent plus particulièrement l'attention en raison d'une présence généralisée à l'échelle nationale dans les eaux souterraines et/ou de concentrations particulièrement élevées ponctuellement, couplées à un manque d'information sur leur potentialité de transfert vers les eaux souterraines et/ou un manque de connaissance de leurs propriétés toxiques et écotoxiques. Dans le détail et par grande famille d'usage, les substances suivantes sont à considérer plus particulièrement.

- Substances phytosanitaires : acétaldéhyde, déséthyldéisopropylatrazine (DEDIA), metsulfuron-méthyle, 2,6-dichlorobenzamide et chloropicrine
- Substances pharmaceutiques : paracétamol, metformine, érythromicine, métronidazole, carbamazépine, tramadol, acide salicylique, codéine, acide fénofibrique, oxazepam, sulfamethoxazole, sotalol, furosémide, acide clofibrique, o-déméthyltramadol et trimétazidine
- Substances d'usage industriel : dibromochlorométhane, dibutylétain, monobutylétain, tolyltriazole, dichloronitrobenzène et formaldéhyde
- Plastifiants : diethylhexyl phtalate (DEHP) et N-butylbenzenesulfonamide (NBBS)
- Substances d'usage courant : acrylonitrile, galaxolide, isoquinoline et propylparaben.

Le détail des données d'occurrence et de niveau de contamination relevés lors de la campagne exceptionnelle pour chacune de ces substances est présenté en Annexe 5. Ces données sont accompagnées des informations connues à l'heure actuelle sur

leurs propriétés toxiques. Ces substances émergentes quantifiées dans les eaux souterraines de métropole ne sont pas inscrites à l'heure actuelle dans les programmes de suivis DCE réglementaires. Ainsi, en fonction des connaissances actuellement disponibles sur leurs propriétés de transfert, toxicologique et écotoxicologique, il pourrait être intéressant, soit de proposer des études approfondies dans les domaines où le manque d'informations est aujourd'hui criant, soit d'inscrire ces molécules dans les programmes de suivis de la qualité des eaux souterraines pour celles dont la présence dégrade l'état des masses d'eau au sens de la DCE.

Sommaire

1. Introduction 21

1.1. CONTEXTE DE L'ACTION 21
1.1.1. Le plan micropolluants 2010-2013 21
1.1.2. Le plan national sur les résidus de médicaments dans les eaux (PNRM) 22
1.1.3. Les prochaines étapes de la Directive cadre sur l'eau 23
1.1.4. Les dispositions des SDAGE 23

1.2. OBJECTIFS DE LA CAMPAGNE D'ANALYSES EXCEPTIONNELLE 25

1.3. PILOTAGE DU PROJET 26

2. Rappel sur le choix des substances et des points de prélèvements 29

2.1. CHOIX DES SUBSTANCES RECHERCHEES 29
2.1.1. Substances phytopharmaceutiques (phytosanitaires) 29
2.1.2. Substances pharmaceutiques 31
2.1.3. Autres substances émergentes 32
2.1.4. Substances dangereuses (arrêté du 17 juillet 2009) 33
2.1.5. Bilan de la sélection des substances recherchées lors de la campagne exceptionnelle 35

2.2. CHOIX DES POINTS DE PRELEVEMENTS 36

3. Exploitation des résultats de la campagne exceptionnelle à l'échelle de la métropole 39

3.1. POINTS PRELEVES ET SUBSTANCES ANALYSEES 40
3.1.1. Répartition des points de prélèvements 40
3.1.2. Les substances analysées 41

3.2. LES SUBSTANCES NON QUANTIFIEES 44

3.3. LES SUBSTANCES QUANTIFIEES 47

3.4. FOCUS SUR LES SUBSTANCES LES PLUS FREQUEMMENT QUANTIFIEES A L'ECHELLE DE LA METROPOLE 53
3.4.1. Les substances phytosanitaires les plus fréquemment quantifiées 53
3.4.2. Les substances pharmaceutiques les plus fréquemment quantifiées 54
3.4.3. Les substances à usage industriel quantifiées 56
3.4.4. Les substances à usage domestique quantifiées 59

3.4.5. Les substances dangereuses à « usages multiples » quantifiées 60

3.5. NIVEAU DE CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES DE METROPOLE PAR LES SUBSTANCES RECHERCHEES LORS DE LA CAMPAGNE EXCEPTIONNELLE 63
3.5.1. Concentrations maximales, moyennes et MEC 95..... 63
3.5.2. Dépassement de valeurs seuils 82

3.6. OCCURRENCES ET NIVEAUX DE CONTAMINATION EN FONCTION DES PRESSIONS 86
3.6.1. Les substances phytosanitaires..... 86
3.6.2. Les substances pharmaceutiques 88
3.6.3. Les substances à usages industriels 90
3.6.4. Les substances à usages domestiques 92
3.6.5. Les dioxines et furanes..... 94

4. Pistes pour l'exploitation des résultats à l'échelle des bassins 97

4.1. COMPARAISON DES FREQUENCES DE QUANTIFICATION DES SUBSTANCES ENTRE LES BASSINS HYDROGRAPHIQUES 97
4.1.1. Les substances phytosanitaires..... 97
4.1.2. Les substances pharmaceutiques 98
4.1.3. Les substances à usages industriels 100
4.1.4. Les autres substances..... 101

4.2. VARIABILITE SPATIALE DES RESULTATS A L'ECHELLE DES BASSINS . 104
4.2.1. Sélection des substances 104
4.2.2. Représentation des données 106

5. Conclusions et perspectives 109

5.1. CONCLUSIONS 109

5.2. FOCUS SUR DES MOLECULES D'INTERET 111

5.3. PERSPECTIVES DE LA CAMPAGNE EXCEPTIONNELLE 113

6. Bibliographie 115

Liste des illustrations

Illustration 1 : Orientations et dispositions des SDAGE liées à la campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines.....24

Illustration 2 : Méthodologie générale de sélection des substances phytosanitaires à rechercher lors de la campagne exceptionnelle 2010. 31

Illustration 3 : Principe général de sélection des substances pharmaceutiques à rechercher lors de la campagne exceptionnelle 2010. 32

Illustration 4 : Principe de sélection des autres substances émergentes à rechercher lors de la campagne exceptionnelle (Travaux INERIS). 33

Illustration 5 : Principales étapes de la démarche adoptée pour sélectionner les substances prioritaires dangereuses à surveiller dans les eaux souterraines. 35

Illustration 6 : Réponses au marché des laboratoires retenus, en nombre de substances analysée par rapport au nombre de substances proposées,.....36

Illustration 7 : carte des points sélectionnés pour être prélevés à l'occasion de la campagne exceptionnelle 37

Illustration 8 : Points de la campagne exceptionnelle non prévus dans le cahier des charges initial. 40

Illustration 9 : Nombre de points de prélèvement par bassin et par campagne 41

Illustration 10 : Nombre de paramètres analysés par agence de l'eau 41

Illustration 11 : Substances non analysées dans les bassins Artois-Picardie, Loire-Bretagne et Rhin-Meuse. 42

Illustration 12 : Matrice simplifiée activités - polluants 43

Illustration 13 : Nombre de substances recherchées lors de la campagne exceptionnelle classées par grande famille d'usage. 43

Illustration 14 : Liste des substancess n'ayant jamais été quantifiées lors de la campagne exceptionnelle. 46

Illustration 15 : Substances phytosanitaires quantifiées au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle. Les données notées en rouge correspondent aux fréquences de quantification > 1 % et aux concentrations maximales > 0,1 µg/L. En gras sont les substances à la fois fréquemment quantifiées et à fortes concentrations maximales. 49

Illustration 16 : Substances pharmaceutiques quantifiées au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle. Les données notées en rouge correspondent aux fréquences de quantification > 1 % et aux concentrations maximales > 0,1 µg/L.En gras sont les substances à la fois fréquemment quantifiées et à fortes concentrations maximales. 51

Illustration 17 : Substances domestiques et d'autres usages quantifiées au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle. Les données notées en rouge correspondent aux fréquences de quantification > 1 % et aux concentrations maximales > 0,1 µg/L.En gras sont les substances à la fois fréquemment quantifiées et à fortes concentrations maximales. 51

Illustration 18 : Substances industrielles quantifiés au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle. Les données notées en rouge correspondent aux

fréquences de quantification > 1 % et aux concentrations maximales > 0,1 µg/L.En gras sont les substances à la fois fréquemment quantifiées et à fortes concentrations maximales. 52

Illustration 19 : Fréquences et limites de quantification des susbtances phytosanitaires les plus fréquemment quantifiées lors de la campagne exceptionnelle. 54

Illustration 20 : Fréquences et limites de quantification des susbtances pharmaceutiques les plus fréquemment quantifiées lors de la campagne exceptionnelle. 55

Illustration 21 : Fréquences et limites de quantification des perfluorés quantifiées lors de la campagne exceptionnelle. 57

Illustration 22 : Fréquences et limites de quantification des plastifiants quantifiés lors de la campagne exceptionnelle. 58

Illustration 23 : Fréquences et limites de quantification des susbtances à usage industriel les plus fréquemment quantifiées lors de la campagne exceptionnelle. 58

Illustration 24 : Fréquences et limites de quantification des substances à usage domestique les plus fréquemment quantifiées lors de la campagne exceptionnelle. 60

Illustration 25 : Fréquences et limites de quantification des dioxines et furanes recherchées lors de la campagne exceptionnelle. 61

Illustration 26 : Fréquences et limites de quantification des organoétains recherchés lors de la campagne exceptionnelle. 62

Illustration 27 : Tableau des niveaux de contamination des substances phytosanitaires quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L. 64

Illustration 28 : Graphique des niveaux de contamination des substances phytosanitaires quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 65

Illustration 29 : Tableau des niveaux de contamination des substances pharmaceutiques quantifiées et ayant dépassé la concentration 0,1 µg/L dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L. 67

Illustration 30 : Graphique des niveaux de contamination des pharmaceutiques quantifiés et ayant dépassé la concentration 0,1 µg/L dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 68

Illustration 31 : Tableau des niveaux de contamination des substances pharmaceutiques quantifiées et n'ayant jamais dépassé la concentration 0,1 µg/L dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L. 70

Illustration 32 : Graphique des niveaux de contamination des pharmaceutiques quantifiés et n'ayant jamais dépassé la concentration 0,1 µg/L dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 71

Illustration 33 : Tableau des niveaux de contamination des substances dangereuses quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L. 74

Illustration 34 : Graphique des niveaux de contamination des substances dangereuses quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 75

Illustration 35 : Tableau des niveaux de contamination des dioxines et furanes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L. 76

Illustration 36 : Graphique des niveaux de contamination des dioxines et furanes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 77

Illustration 37 : Tableau des niveaux de contamination des autres substances émergentes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L. 79

Illustration 38 : Graphique des niveaux de contamination des autres substances émergentes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 80

Illustration 39 : Fréquence de dépassement de valeur seuil pour les susbtances phytopharmaceutiques. 82

Illustration 40 : Liste des paramètres et valeurs seuils 83

Illustration 41 : Fréquence de dépassement pour les susbtances dangereuses 84

Illustration 42 : Fréquences de dépassement de la valeur guide 0,1 µg/L (FD 0,1 µg/L), fréquences de quantification (FQ), concentrations maximales (C max) et MEC 95 des substances ayant dépassé au moins une fois 0,1µg/L et quantifiées au moins 4 fois lors de la campagne exceptionnelle.Les substances sont classées par ordre de FD 0,1 µg/L décroissant. 85

Illustration 43 : Fréquences de quantification par type d'environnement aux points de prélèvements des substances phytosanitaires les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 87

Illustration 44 : Concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des substances phytosanitaires les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 88

Illustration 45 : Fréquences de quantification par type d'environnement aux points de prélèvements des substances pharmaceutiques les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 89

Illustration 46 : Concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des substances pharmaceutiques les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 90

Illustration 47 : Fréquences de quantification par type d'environnement aux points de prélèvements des substances à usage industriel les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 91

Illustration 48 : Concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des substances à usage industriel les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 92

Illustration 49 : Fréquences de quantification par type d'environnement aux points de prélèvements des substances à usage domestique quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 93

Illustration 50 : Concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des substances à usage domestique quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 94

Illustration 51 : Fréquences de quantification par type d'environnement aux points de prélèvements des dioxines et furanes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 95

Illustration 52 : Concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des dioxines et furanes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. 96

Illustration 53 : Tableau des fréquence de quantification des subtances phytopharmaceutiques (en gris, substances non quantifiées) 98

Illustration 54 : Tableau des fréquence de quantification des subtances pharmaceutiques(en gris, substances non quantifiées) 99

Illustration 55 : Tableau des fréquences de quantification des subtances à usages industriels(en gris, substances non quantifiées) 101

Illustration 56 : Tableau des fréquence de quantification des autres subtances..... 102

Illustration 57 : Sélection des substances par famille..... 105

Illustration 58 : Classification des substances par activités- sources polluantes 107

Illustration 59 : Fréquence de quantification (> 1 %) des susbtances phytopharmaceutiques quantifiées dans les 6 bassins. 127

Illustration 60 : Fréquence de quantification (> 1 %) des susbtances pharmaceutiques quantifiées dans les 6 bassins. 128

Illustration 61 : Fréquence de quantification (> 1 %) des susbtances à usages industriels quantifiées dans les 6 bassins. 129

Illustration 62 : Fréquence de quantification (> 1 %) des autres substances quantifiées dans les 6 bassins. 130

Illustration 63 : Représentation des concentrations en cyanures libres. 133

Illustration 64 : Représentation des substances « industrie chimique » et « multi-sources ». 134

Illustration 65 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne..... 136

Illustration 66 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne..... 137

Illustration 67 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne..... 138

Illustration 68 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne. 139

Illustration 69 : Concentrations en substances à usages « domestiques dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne..... 140

Illustration 70 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne..... 141

Illustration 71 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie. 144
Illustration 72 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie. 145
Illustration 73 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie 146
Illustration 74 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie. 147
Illustration 75 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie. 148
Illustration 76 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie. 149
Illustration 77 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne. 152
Illustration 78 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne. 153
Illustration 79 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne. 154
Illustration 80 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne. 155
Illustration 81 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne. 156
Illustration 82 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne. 157
Illustration 83 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse. 160
Illustration 84 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse. 161
Illustration 85 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse. 162
Illustration 86 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse. 163
Illustration 87 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse. 164
Illustration 88 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse. 165
Illustration 89 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse. 169
Illustration 90 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse. 171
Illustration 91 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse. 173

Illustration 92 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse. 175

Illustration 93 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse. 177

Illustration 94 : Concentrations en dioxines et furanes quantifiées dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse. 179

Illustration 95 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie. 182

Illustration 96 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie. 183

Illustration 97 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie. 184

Illustration 98 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie. 185

Illustration 99 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie. 186

Illustration 100 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie. 187

Liste des annexes

Annexe 1 Tableau récapitulatif des limites de quantification lorsque celles-ci diffèrent pour un même bassin et/ou entre bassin 117

Annexe 2 Graphiques de comparaison des fréquences de quantification maximales (> 1 %) des substances classées par grande famille d'usage et par bassin 125

Annexe 3 Cartographie des contaminations par grande famille d'usage des substances et par bassin 131

Annexe 4 Détail des données d'occurrence, des niveaux de contamination et des données écotoxicologiques disponibles sur les substances d'intérêt mises en évidence par la campagne exceptionnelle. 189

1. Introduction

1.1. CONTEXTE DE L'ACTION

1.1.1. Le plan micropolluants 2010-2013

On estime à plus de 110 000 le nombre de substances chimiques mises sur le marché communautaire. Sur ce nombre, plus de 100 000 sont des substances pour lesquelles peu d'informations sont disponibles sur les dangers qu'elles peuvent présenter. 30 000 d'entre elles seraient utilisées, importées ou produites à plus d'une tonne par an et seront mieux connues dans les prochaines années grâce au règlement REACH1. Ces substances entrent dans la composition de nombreuses formulations et interviennent dans de nombreux procédés (industriels, pratiques agricoles, …). Elles apparaissent aussi dans les activités quotidiennes des ménages (notamment combustion des produits pétroliers, chauffage, rejet de certaines substances dans les réseaux de collecte des eaux usées, …) et sont parfois présentes dans l'environnement de façon naturelle (bruit de fond géochimique des métaux par exemple). Parmi ces substances, **les micropolluants sont les substances qui sont susceptibles d'avoir une action toxique à des concentrations infimes**, dans un milieu donné (de l'ordre du microgramme par litre pour l'eau).

On retrouve ces substances dans les différents compartiments de l'environnement (eau, air, sol), par émission directe ou indirecte (ruissellement, drainage, retombées atmosphériques...), avec des effets potentiels directs ou indirects sur la santé humaine et les écosystèmes via notamment la contamination de la chaîne trophique. Les contaminations peuvent être significatives et parfois irréversibles. Par exemple, les polychlorobiphényles (PCB) utilisés pendant des décennies, notamment comme isolants dans les installations électriques, polluent encore les fleuves du fait de leur accumulation préférentielle dans les sédiments.

Partant du constat de contamination des milieux aquatiques par les micropolluants, et conscient des enjeux sanitaires et environnementaux, le ministère en charge de l'écologie (MEDDE), après une large concertation, engage **un plan national d'action pour la période 2010-2013**. Ce plan vient compléter et actualiser le plan national d'action contre la pollution des milieux aquatiques (PNAR) publié par l'arrêté du 30 juin 2005. Il contribue à satisfaire les objectifs fixés par la directive cadre sur l'eau et la directive cadre stratégie pour le milieu marin et renforcés par le Grenelle de l'environnement et le Grenelle de la mer.

La campagne exceptionnelle de recherche des micropolluants dans les eaux souterraines de métropole réalisée en 2011 s'intègre dans ce plan national d'action en répondant notamment aux objectifs de l'axe 2 : « Améliorer la connaissance de l'état des masses d'eau, dans le cadre du schéma national des données sur l'eau ».

1.1.2. Le plan national sur les résidus de médicaments dans les eaux (PNRM)

La France est le 4ème consommateur mondial de médicaments. Plus de 3 000 médicaments à usage humain et 300 médicaments vétérinaires sont actuellement disponibles sur le marché français. Les substances biologiquement actives contenues dans chaque spécialité pharmaceutique se caractérisent par une grande diversité de structure chimique. Les résidus de médicaments sont excrétés essentiellement dans les selles et les urines sous leur forme initiale ou sous la forme d'un ou plusieurs métabolites actifs ou non puis relargués dans les réseaux d'assainissement, les eaux usées et sur les sols en ce qui concerne la plupart des médicaments vétérinaires.

Depuis plusieurs années, la communauté scientifique, les pouvoirs publics et le public s'interrogent sur la présence dans les milieux aquatiques (eaux de surface, eaux souterraines, milieux de transfert, sols) et dans l'eau potable, à l'état de traces, de résidus de médicaments et sur leurs effets sur l'environnement et la santé humaine. Cette interrogation s'inscrit dans un contexte plus général de préservation de l'environnement et des ressources en eau, notamment contre les micropolluants, substances susceptibles d'avoir une action toxique à faible dose dans un milieu donné (de l'ordre du nano ou du microgramme par litre pour l'eau).

Les réglementations, européenne et française, relatives à la qualité des eaux ne prévoient actuellement pas de surveiller la présence des résidus de médicaments dans les différents compartiments aquatiques ou de fixer des normes de qualité pour ces substances, bien que la présence de certains micropolluants soit réglementée par la fixation de limites de qualité dans les milieux aquatiques ou de valeurs guide dans l'eau potable.

Le plan d'actions national de réduction de la présence de résidus médicamenteux dans les eaux (ou PNRM) a été élaboré par les ministres en charge de la santé et de l'écologie en concertation avec les institutionnels, chercheurs, professionnels de santé et également associations de professionnels, d'usagers, de malades et de défense de l'environnement.

Ce plan s'articule autour de 3 axes :

- l'évaluation des risques,
- la gestion des risques,
- la recherche,

avec en préambule, une action transversale concernant la priorisation des substances médicamenteuses.

De par les nombreux médicaments recherchés dans les eaux souterraines de métropole lors de la campagne exceptionnelle 2011, cette dernière s'inscrit pleinement dans le PNRM. La campagne répond notamment à l'objectif premier du plan décrit dans l'Axe A : « Evaluation des risques environnementaux et sanitaires ». Il s'agit en effet d'acquérir des connaissances scientifiques et techniques relatives à la présence,

au devenir et aux effets de ces médicaments sur l'environnement et sur la santé humaine. La campagne exceptionnelle permet de réaliser un état des lieux de la contamination des eaux souterraines de métropole par des résidus médicamenteux non recherchés jusqu'à présent.

1.1.3. Les prochaines étapes de la Directive cadre sur l'eau

Avec le rapportage des plans de gestion le 22 mars 2010 s'est ouvert un nouveau cycle du processus de mise en œuvre de la **Directive cadre sur l'eau 2000/60/CE** (DCE). En effet, ce rapportage passé, les Etats membres doivent préparer les échéances suivantes :

- la révision de l'état des lieux des masses d'eau attendue pour fin 2013 (DCE article 5.2) et notamment la révision des paramètres responsables d'un risque de non atteinte du bon état chimique,

- la révision des programmes de surveillance de l'état des eaux. Une lecture stricte de la DCE ne prévoit une mise à jour des programmes de surveillance qu'à fin 2015 (DCE annexe V.2.4). Cependant, une interprétation « pragmatique » de la DCE, telle qu'elle est d'ailleurs recommandée par le « Working Group C Groundwater » pour les eaux souterraines, prévoit une mise à jour de ces programmes en 2014. Le cycle de la DCE est en effet basé sur une période de 6 ans et il apparaît sensé que des programmes de surveillance mis à jour soient opérationnels début 2014.

1.1.4. Les dispositions des SDAGE

Fin 2009, les 6 Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) métropolitains ont été adoptés. Ils fixent pour la période 2010-2015 les « orientations fondamentales d'une gestion équilibrée et durable de la ressource en eau et les objectifs de qualité et de quantité des eaux » (article L212-1 du code de l'environnement).

Certaines des dispositions adoptées dans les SDAGE justifient l'acquisition de nouvelles connaissances sur la contamination chimique des eaux souterraines. La réalisation d'une campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines s'inscrit dans les objectifs fixés par ces dispositions.

Le tableau en Illustration 1 résume, pour chaque bassin, les orientations et les dispositions auxquelles la campagne exceptionnelle contribuera.

Bassin	***Orientations et dispositions du SDAGE en lien avec la campagne exceptionnelle***	
Adour-Garonne	Orientation A29 – Mettre en œuvre le programme de surveillance	
	Orientation D4 – Surveiller dans les eaux brutes et distribuées la présence de substances cancérigènes mutagènes et reprotoxiques (CMR)	*« L'Etat et ses établissements publics, en collaboration avec les services publics de l'eau, poursuivent la surveillance des résidus de substances phytosanitaires* ou à risques mutagènes* (CMR*), dans les eaux brutes et distribuées »*
Artois-Picardie (y compris district Sambre)	Orientation 5 – Améliorer la connaissance des substances dangereuses	*Disposition 7 – « Les services de l'État et ses établissements publics compétents poursuivent la recherche des substances dangereuses dans les milieux aquatiques, y compris les substances médicamenteuses »*
Corse	Orientation 2A – Poursuivre la lutte contre la pollution	*Disposition 1 – Compléter et améliorer la connaissance des pollutions et de leurs origines ainsi que leur suivi*
Loire-Bretagne	Orientation 5A – Poursuivre l'acquisition et la diffusion des connaissances	*« L'acquisition de connaissances en matière de pollution toxique porte [notamment sur] l'analyse de substances dans les milieux naturels dans la phase eau et/ou dans la phase sédiment. Concernant les milieux, un inventaire exceptionnel des substances dangereuses a été réalisé en 2005. Les analyses réalisées au titre du contrôle de surveillance de la directive cadre sur l'eau à partir de 2007 prolongeront cette première évaluation. En complément, des acquisitions de connaissances sur les « nouveaux polluants », tels que par exemple les perturbateurs endocriniens, sont indispensables »*
Rhône-Méditerranée	Disposition 5C-01	*Compléter et améliorer la connaissance de la pollution et de leurs origines ainsi que leur suivi*
Rhin et Meuse	Orientation T1 - O1 – Assurer à la population, de façon continue, la distribution d'une eau potable de qualité.	*Aucune disposition particulièrement ciblée sur la surveillance des substances bien que le SDAGE préciser que « les polluants émergents sont à surveiller »*
Seine-Normandie	Objectifs du chapitre 2.8	*Objectifs sur les substances dangereuses et prioritaires dont évolution des programmes de surveillance et inventaires et études*
	Disposition 22	*Rechercher les substances dans les milieux et les rejets*
	Disposition 147	*Poursuivre la recherche sur les substances dangereuses*
	Disposition 152	*Améliorer les connaissances*

Illustration 1 : Orientations et dispositions des SDAGE liées à la campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines

1.2. OBJECTIFS DE LA CAMPAGNE D'ANALYSES EXCEPTIONNELLE

C'est dans ce contexte et pour répondre aux lacunes de connaissances précédemment citées que la DEB a décidé d'organiser une campagne nationale d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines.

De façon sommaire, les attentes de la DEB vis-à-vis de cette campagne exceptionnelle sont :

- disposer de données sur des molécules qui, à la lumière des connaissances acquises depuis le cadrage du premier programme de surveillance en 2003 (MEDD, 2003) et des changements de pratique, mériteraient d'être d'avantage surveillées : molécules de substitution des triazines (ex. acetochlore), produits de dégradation des pesticides non recherchés malgré une quantification possible (ex. DEDIA), molécules nouvellement considérées comme « dangereuses » (ex. liste des substances dangereuses pour les eaux de surface de la directive 2008/105/CE), etc…

- acquérir des connaissances sur la présence de « nouveaux polluants » (ex. résidus de produits pharmaceutiques, perfluorés, etc..). Pour la plupart de ces molécules, la toxicité pour l'environnement et pour la santé humaine est encore à l'étude. Il s'agit cependant ici d'être prêt, en cas de toxicité avérée, à disposer d'information sur la présence de ces molécules dans les nappes. La campagne exceptionnelle permettra en outre de disposer d'un « état zéro » pour ces molécules. En effet si la connaissance de leurs propriétés de transfert vers les eaux souterraines est à ce jour très partielle (voire inexistante), les temps de transfert de l'eau vers les eaux souterraines sont tels qu'un décalage de quelques années entre le rejet et la présence dans les nappes est attendu. Autrement dit, même si les concentrations de certains polluants sont aujourd'hui infimes, il est possible que celles-ci soient significatives dans quelques années. A ce titre, une comparaison entre les résultats de la présente campagne et de futures analyses sera utile.

- vérifier qu'il n'existe pas de contamination « inattendue » des eaux souterraines. Malgré les efforts faits pour adapter les molécules analysées aux pressions qui s'exercent sur un point de prélèvement, des surprises sont possibles. D'une part parce que les écoulements souterrains ne sont pas entièrement connus (contamination possible via un cours d'eau, un autre aquifère, une circulation rapide, etc…), d'autre part parce que la connaissance des molécules appliquées n'est pas totale (cf. exemple du transfert possible du glyphosate vers les cours d'eau du Morvan, Dousset *et al*., 2004).

En résumé, l'objectif est double :

- Anticiper la **révision des programmes de surveillance à la fin 2014** par l'acquisition de données sur des molécules qui ne sont pas analysées en routine dans le cadre des programmes DCE (RCS et RCO). De plus, il était

prévu initialement une mise à jour de la liste minimale des substances à analyser dans le cadre de la campagne photographique du RCS de 2013 en fonction des résultats de la campagne exceptionnelle. Toutefois, les retards pris dans l'organisation et le traitement des résultats de cette dernière ne permettent pas de réaliser cet objectif.

- **Acquérir des connaissances sur la présence de molécules « nouvelles »** dans les eaux souterraines (résidus de médicaments et autres substances émergentes). A ce jour, il n'existe pour ces molécules aucune obligation réglementaire sur les niveaux de concentration à ne pas dépasser. Il ne s'agit donc en aucun cas de les intégrer en routine aux futurs programmes de surveillance DCE. La campagne exceptionnelle permettra cependant de disposer d'une image de leur présence dans les eaux souterraines et de préciser pour quelles molécules l'étude des priorités de transfert et de la toxicité devront être conduites en priorité.

Il est enfin important de préciser que les résultats issus de la campagne d'analyses ne serviront ni à la révision de l'évaluation de l'état chimique des eaux souterraines en 2013 (le nombre de points est trop faible pour cela), ni à la mise à jour des points qui composent aujourd'hui le RCS et le RCO.

1.3. PILOTAGE DU PROJET

La mise en œuvre de la campagne exceptionnelle est pilotée par la DEB assistée d'un comité de suivi réunissant les agences de l'eau, l'ONEMA, la DGS, le BRGM, l'INERIS et Aquaref.

Les rôles et les responsabilités de chacun par rapport aux différentes étapes techniques de préparation de la campagne peuvent être résumés ainsi :

- sélection des substances à analyser : BRGM (produits phytosanitaires, produits pharmaceutiques, substances dangereuses prioritaires) et INERIS (substances émergentes),
- prescriptions techniques pour la réalisation des analyses et des prélèvements : BRGM et Aquaref,
- présélection des points de prélèvement ou des secteurs : BRGM,
- sélection finale des points de prélèvement : agences de l'eau,
- réalisation des prélèvements : agences de l'eau,
- exploitation des résultats bruts à l'échelle nationale : BRGM
- expertises locales : agences de l'eau

La sélection des laboratoires d'analyses des substances recherchées lors de la campagne exceptionnelle a été réalisée par l'émission d'un marché public. L'agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse a pris en charge le pilotage de ce marché public sur les volets avis de publicité, réception et dépouillement des offres. Le mode de consultation choisi (groupement de commandes,…), ainsi que les documents (CCTP, règlement de la consultation, annexes…) rédigés préalablement au lancement de la consultation des laboratoires, ont été validés par un comité de pilotage constitué par la DEB, les Agences et le BRGM. Les candidats ont été choisis par une commission des

marchés constituée par toutes les Agences. Les marchés analyses – au total 3*6 = 18 - ont été exécutés par chaque Agence dans leur bassin respectif. Le cout financier des opérations de prélèvements et d'analyses dans chaque bassin a été pris en charge par chacune des agences concernées.

2. Rappel sur le choix des substances et des points de prélèvements

Ce travail a fait l'objet d'un rapport publié en 2011 et disponible sous Infoterre (Blum et al, 2011). Il est proposé dans ce rapport de faire un rappel synthétique des méthodes appliquées pour la sélection des substances pertinentes au regard des objectifs cités en 1.2.

2.1. CHOIX DES SUBSTANCES RECHERCHEES

Les grandes familles de substances recherchées lors de la campagne ont été définies par les membres du Groupe Technique DCE Eaux Souterraines (Cf. Relevé de conclusions de la Réunion du 12 février 2010 relative à la préparation de la campagne exceptionnelle sur les eaux souterraines). Il s'agit des substances phytopharmaceutiques, des produits pharmaceutiques, d'autres substances émergentes organiques et des substances dangereuses pour les eaux souterraines au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009. **La campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines réalisée en 2011 ne concerne ainsi que des substances organiques** (à l'exception des cyanures libres, des bromates et des organoétains). La recherche des composés inorganiques aurait en effet alourdi de manière déraisonnable, à la fois les procédures de prélèvement, les coûts d'analyse ainsi que l'exercice d'interprétation des résultats. Ces substances présentent en revanche un intérêt certain pour qualifier les eaux souterraines et leur recherche pourrait faire l'objet d'un projet à part entière sous forme d'une campagne spécifique.

Pour chaque famille de substances (substances phytopharmaceutiques, produits pharmaceutiques, autres substances émergentes et substances dangereuses pour les eaux souterraines au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009), le BRGM (suppléé par l'INERIS sur le volet spécifique « autres substances émergentes ») a élaboré et mis en œuvre une méthodologie de sélection des substances. Les historiques de suivis et donc la connaissance des états de contaminations des eaux souterraines sont différents entre les familles de substances. La méthodologie mise en œuvre pour établir les listes de la campagne exceptionnelle reflète ainsi ces différences avec des adaptations particulières par famille de molécules.

2.1.1. Substances phytopharmaceutiques (phytosanitaires)

Le principal critère pris en compte pour sélectionner les produits phytosanitaires à analyser est leur présence possible dans les eaux souterraines. Cet exercice s'appuie à la fois sur les mesures réalisées sur le territoire français, sur les analyses faites à l'étranger dans les eaux souterraines ainsi que sur les listes théoriques plus ou moins exhaustives de produits phytosanitaires qui peuvent donner des indications complémentaires sur la pertinence du suivi de certaines molécules.

Beaucoup de ces substances sont toutefois déjà couramment recherchées en métropole (par les agences de l'eau, les ARS, les collectivités locales, etc..). L'objectif de la campagne exceptionnelle étant de compléter les connaissances sur les substances présentes dans les eaux souterraines, et non d'être redondant avec les programmes en cours, un travail sur la fréquence de recherche des molécules a été mené en complément. Il permet de garantir que seules les molécules peu ou pas recherchées à l'heure actuelle sont proposées. De nombreux métabolites entrent dans cette catégorie. Or, pour la campagne exceptionnelle, les parents des métabolites sélectionnés ont été recherchés même s'ils étaient suivis par ailleurs. Il était en effet important de disposer d'analyses concomitantes de l'ensemble des molécules issues d'un même produit initial.

La liste de substances phytosanitaires peu ou pas recherchées mais potentiellement présentes dans les eaux souterraines de métropole aurait pu être affinée en considérant la toxicité et l'écotoxicité de chacune des molécules sélectionnées. Cependant, dans l'état actuel de la réglementation française et européenne (directive fille eaux souterraines 2006/118/CE) qui fixe une norme unique de 0,1µg/L à tous les pesticides individuels, quel que soit leur degré de toxicité, ce critère n'entre pas en compte pour la sélection des substances. Ce postulat sous-entend en effet une égale toxicité pour toutes les substances phytosanitaires.

La méthode globale de sélection des substances phytosanitaires proposées pour la campagne exceptionnelle est résumée par le schéma en Illustration 2.

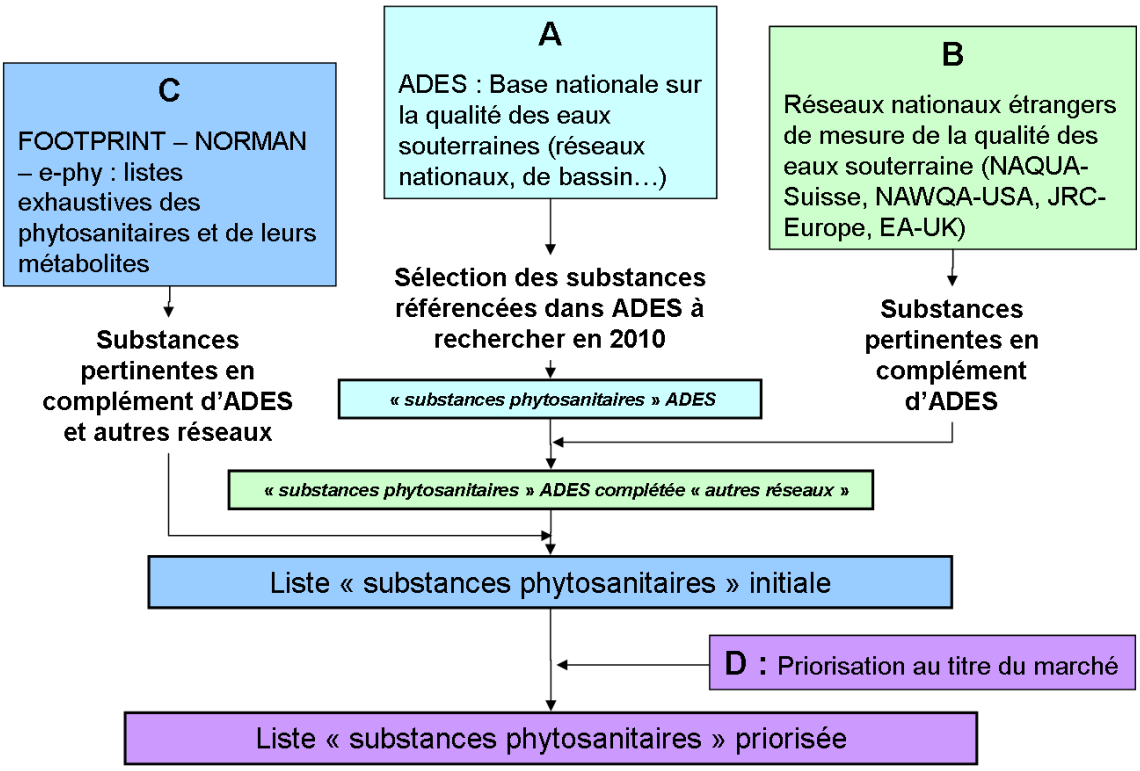


Illustration 2 : Méthodologie générale de sélection des substances phytosanitaires à rechercher lors de la campagne exceptionnelle 2010.

La méthode repose ainsi à la fois sur la recherche des molécules pertinentes :

- peu ou pas recherchées dans les eaux souterraines de métropole – analyse des données reportées dans ADES [A] ;
- peu ou pas recherchées en France mais quantifiées dans les eaux souterraines à l'étranger [B],
- dont la présence possible dans les eaux souterraines a été démontrée dans la littérature (propriétés de transfert, usages,…) et métabolites de parents fréquemment quantifiés dans les eaux souterraines de métropole [C].

Cette méthode a abouti à la sélection de 303 substances phytopharmaceutiques proposées pour être analysées lors de la campagne exceptionnelle. 172 de ces molécules sont des métabolites.

Ces substances ont ensuite été classées en deux catégories : « prioritaire » et « recommandée » [D] selon leur degré d'intérêt vis-à-vis de leur potentialité de présence dans les eaux souterraines. Ce classement a permis de moduler la note des réponses des laboratoires au marché public en favorisant ceux qui proposaient prioritairement les substances à forte présomption de présence dans les eaux souterraines.

2.1.2. Substances pharmaceutiques

La démarche adoptée pour la sélection des substances pharmaceutiques est une démarche pragmatique établie à partir de l'existant. L'objectif fut de réaliser une sélection opérationnelle, sans prétendre se substituer aux difficiles exercices scientifiques de hiérarchisation et de priorisation. La méthode de sélection proposée se nourrissait donc des résultats de travaux déjà réalisés et validés en France et à l'étranger. Contrairement aux substances phytosanitaires pour lesquelles la sélection s'était concentrée sur les composés peu ou pas recherchés, et devant la pauvreté des connaissances actuelles sur l'occurrence des substances pharmaceutiques dans le milieu souterrain, l'exercice de sélection fut ici orienté sur les médicaments déjà détectés dans les eaux souterraines en France ou à l'étranger et ceux dont les caractéristiques intrinsèques connues présagent d'un transfert possible vers le milieu souterrain et/ou d'une écotoxicité préoccupante.

La liste des substances pharmaceutiques à analyser en 2010 a donc été basée sur deux types de critères principaux résumés dans le schéma en Illustration 3: leur détection avérée dans les eaux souterraines (1ère approche, étape A) ainsi que leur potentialité de présence dans les eaux hiérarchisée et leur écotoxicité (2ème approche, étape B). L'étape finale (étape C) correspondait à la hiérarchisation des substances pharmaceutiques au titre du marché public. La sélection des substances pharmaceutiques à rechercher lors de la campagne exceptionnelle a débuté par l'analyse des résultats des mesures réalisées dans les réseaux de surveillance de la qualité des eaux souterraines en France et à l'étranger. Cette première liste

« substances pharmaceutiques détectées dans les ESO » fut alors complétée par l'exploitation des listes « théoriques » établies sur la base des connaissances sur le comportement et l'écotoxicité des molécules. Ces critères furent ensuite indirectement pris en compte pour la priorisation des substances sélectionnées.

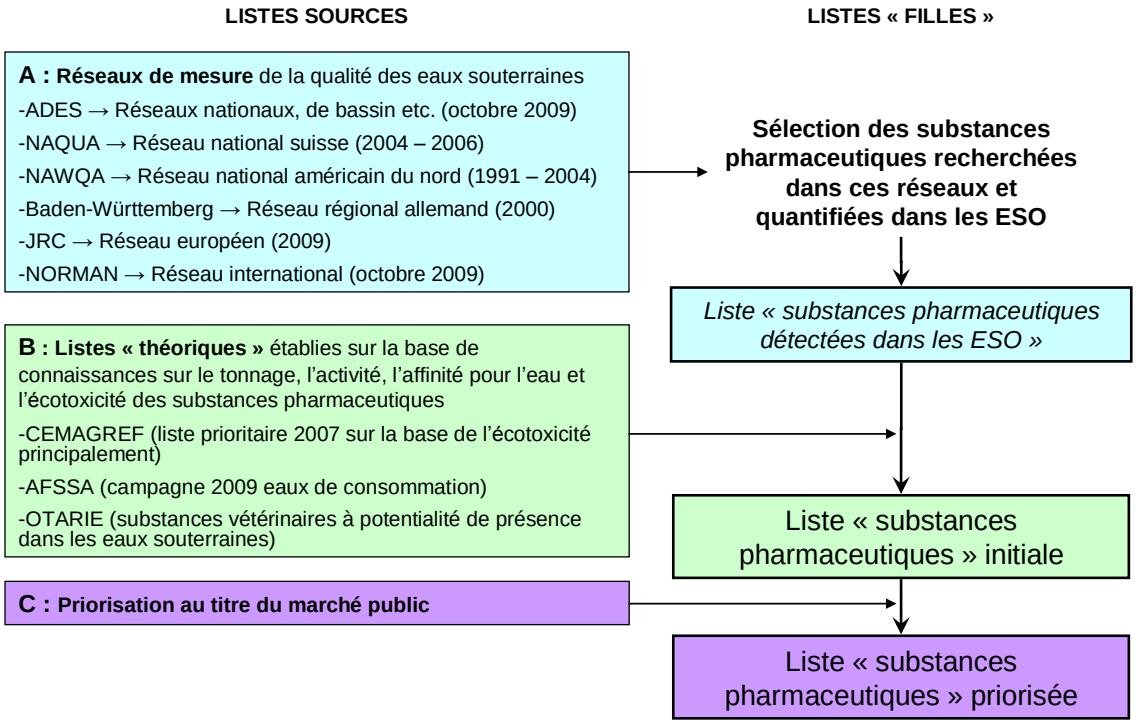


Illustration 3 : Principe général de sélection des substances pharmaceutiques à rechercher lors de la campagne exceptionnelle 2010.

La mise en œuvre de cette méthode a abouti à la sélection et à la proposition de recherche de 161 composés pharmaceutiques.

2.1.3. Autres substances émergentes

La sélection des autres substances émergentes (autres que pharmaceutiques) a été confiée à l'INERIS. La méthode mise en œuvre suit le schéma présenté en Illustration 4. Le jeu initial de substances a été construit par compilation et croisement de trois listes de substances : la liste des substances émergentes du réseau NORMAN, la liste des substances candidates à l'Annexe XIV de REACh et la liste des substances reprises à l'Annexe XVII (soumises à restriction) du règlement REACh.

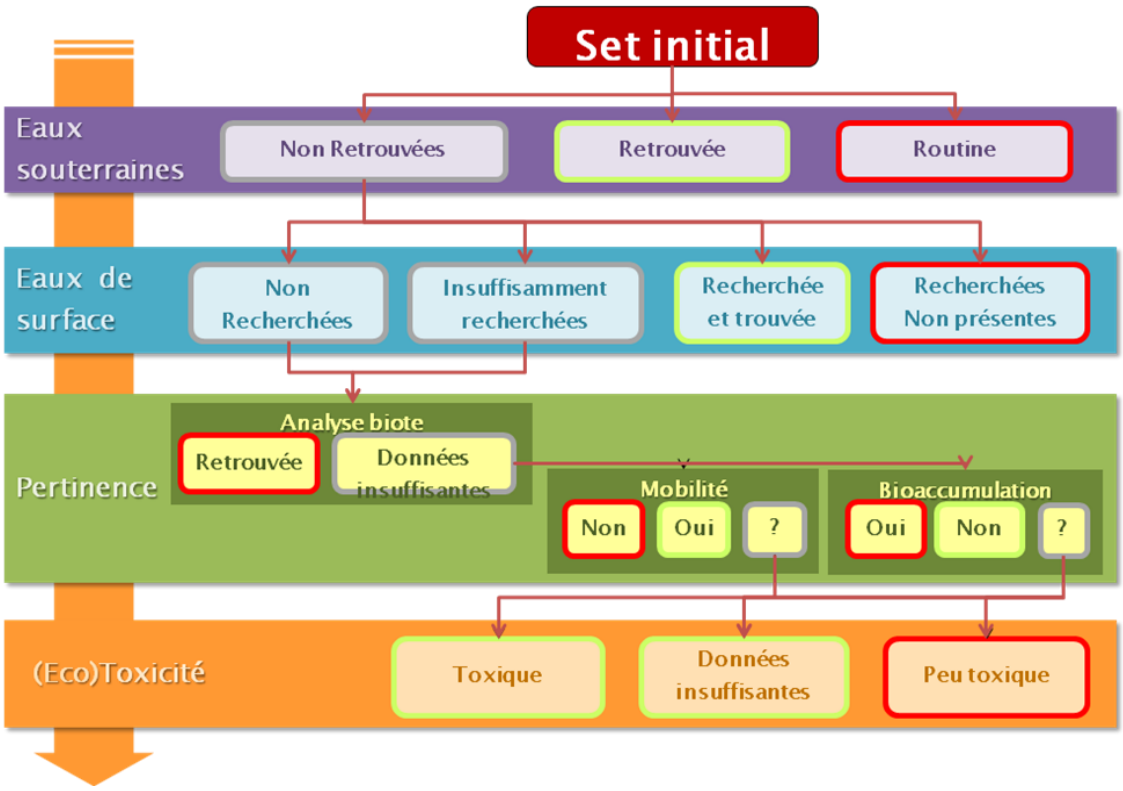


Illustration 4 : Principe de sélection des autres substances émergentes à rechercher lors de la campagne exceptionnelle (Travaux INERIS).

Au terme des différentes étapes du processus de sélection et sur la base des scores obtenus pour chaque substance, les substances ayant un score positif ou nul ont été retenues. Les substances ayant un score positif ont été considérées comme prioritaires dans le cadre de la campagne d'analyse devant être menée.

Les substances ayant un score nul sont celles sur lesquelles aucune donnée n'a pu être recensée dans les bases interrogées. A ce titre, elles n'ont pas été qualifiées de prioritaires, mais en tant que substances émergentes ou peu recherchées elles sont pertinentes dans le cadre de cette campagne exceptionnelle de mesures.

A l'issue de cette dernière étape de sélection, les substances qualifiées de prioritaires ou recommandées dans le cadre de cette campagne sont au nombre de 98.

2.1.4. Substances dangereuses (arrêté du 17 juillet 2009)

Afin de compléter les listes de substances à rechercher, il a été proposé qu'à l'occasion de la campagne exceptionnelle, les substances considérées comme

dangereuses pour les eaux souterraines au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009 soient analysées[1].

171 substances composent la liste I de cet arrêté. Or, des substances phytosanitaires, pharmaceutiques ou « émergentes » inscrites dans l'arrêté avaient déjà été sélectionnées pour être recherchées lors de la campagne exceptionnelle. Elles ne furent donc pas sélectionnées dans le cadre de la constitution de la liste « substances dangereuses ». D'autre part, certaines substances de l'arrêté du 17 juillet 2009 sont intégrées dans les programmes de surveillances de la qualité des eaux souterraines mis en place par les agences de l'eau dans le cadre de la DCE. Ces substances sont ainsi recherchées par bassin sur les points du RCS (Réseau de Contrôle de Surveillance) soit à l'occasion d'analyses de type photographique (comme en 2007), soit plus régulièrement lors des campagnes de suivi. Sans attendre la prochaine campagne photographique de 2013, certaines agences ont d'ores et déjà révisé leurs listes de substances à surveiller dans le cadre du RCS en intégrant certaines de ces substances. C'est pourquoi il a été proposé, pour la constitution de la liste « substances dangereuses », de sélectionner les substances de l'annexe 1 de l'arrêté du 17 juillet qui n'étaient pas analysées par au moins 4 bassins (en 2007 ou après d'après les marchés en cours, lors des campagnes photographiques ou de routine). De plus les substances inscrites dans l'arrêté du 17 juillet 2009 qui n'appartenaient pas à la famille des organiques (métalloïdes, radionucléides, etc…) ont été exclues de la campagne exceptionnelle. Cette démarche est schématisée par l'Illustration 5.

[1] Annexe 1 de l'arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines

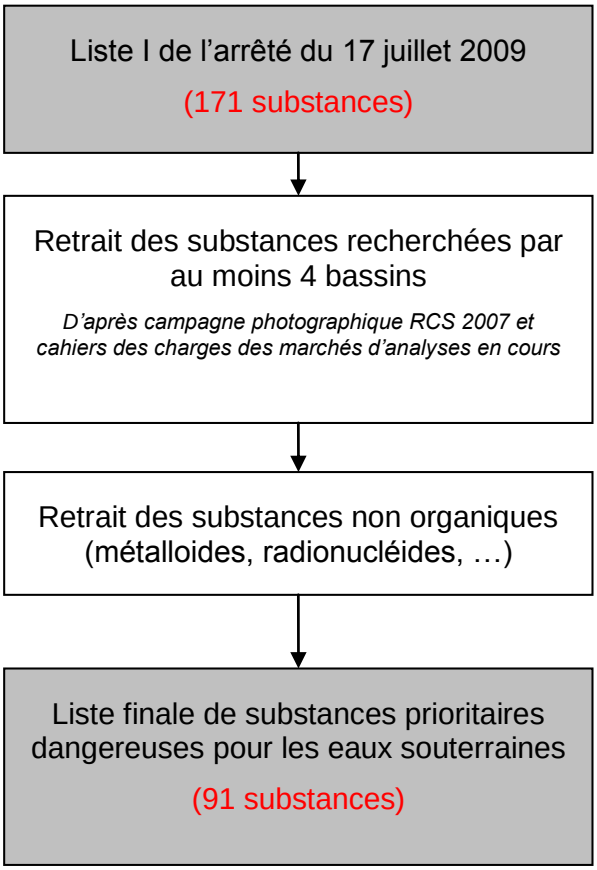


Illustration 5 : Principales étapes de la démarche adoptée pour sélectionner les substances prioritaires dangereuses à surveiller dans les eaux souterraines.

91 substances dangereuses au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009 ont ainsi retenues pour être recherchées lors de la campagne exceptionnelle.

2.1.5. Bilan de la sélection des substances recherchées lors de la campagne exceptionnelle

Une liste unique de substances à rechercher lors de la campagne exceptionnelle a été établie après le processus de sélection décrit précédemment. Cette liste réunissait 650 molécules d'intérêts vis-à-vis des objectifs de la campagne.

Afin de mobiliser les laboratoires de routine pour la réalisation des analyses de la campagne, un marché public a été émis. 3 lots de substances regroupées par grande famille ont été créés et soumis à appel d'offre. La maîtrise d'œuvre du marché pour l'analyse des substances a été confiée à l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse. 2 laboratoires ont été retenus pour la réalisation des analyses, IPL prenant en charge le Lot 1 « substances phytopharmaceutiques » et CARSO les lots 2 et 3 « substances pharmaceutiques et autres émergents » et « substances dangereuses de l'arrêté du 17 juillet 2009 » respectivement. Les réponses des laboratoires sur leurs

capacités à réaliser l'analyse des substances proposées ont été variables en fonction des lots. Ainsi, les réponses sont apparues très dégradées pour le lot 1 où le laboratoire retenu (IPL) n'était en capacité d'analyser qu'un tiers des substances proposées (Illustration 6). De nombreux métabolites n'ont ainsi pas été recherchés lors de cette campagne alors qu'ils faisaient l'intérêt de ce lot n°1.

Laboratoire	Lot	Nbre de substances proposées	Nbre de substances analysées	%
IPL	1 : substances phytopharmaceutiques	303	99	33 %
CARSO	2 : substances pharmaceutiques et autres émergents	256	214	85 %
CARSO	3 : substances dangereuses de l'arrêté du 17 juillet 2009	91	90	99 %

Illustration 6 : Réponses au marché des laboratoires retenus, en nombre de substances analysée par rapport au nombre de substances proposées,.

Pour les deux autres lots en revanche, les réponses sont apparues satisfaisantes de sorte que **l'intérêt de la campagne exceptionnelle s'est orienté vers la recherche des substances pharmaceutiques, des substances émergentes d'usages industriel et domestique et des substances dangereuses au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009.** 403 molécules constituent ainsi la liste des substances recherchées dans les eaux souterraines de métropole lors de la campagne exceptionnelle 2011. 8 substances supplémentaires ont été analysées par le laboratoire CARSO car issues de filières analytiques identiques à certaines mobilisées pour l'analyse de substances appartenant au lot n° 3.

2.2. CHOIX DES POINTS DE PRELEVEMENTS

Afin d'assurer une cohérence nationale dans le choix des stations, le BRGM a défini des critères de sélection des points de prélèvements. Ces critères reposent principalement sur les caractéristiques hydrogéologiques des masses d'eau, sur la variété des pressions visées (agricoles en distinguant cultures et élevage, urbaines, mixtes, milieu naturel ou semi-naturel) et sur les types d'ouvrages potentiellement sélectionnables (source ou forage d'une part, appartenance à un réseau de surveillance et notamment au réseau de surveillance de l'état chimique des masses d'eau d'autre part). Pour tenir compte des contraintes budgétaires et logistiques qu'un tel exercice impose, la DEB a proposé un cadrage du nombre de points à 500.

Pour accompagner ce travail, une **sectorisation des masses d'eau souterraine** en unités « homogènes » en termes de pressions et d'écoulement a été menée sur les bassins Rhin-Meuse, Artois-Picardie et Rhône-Méditerranée et Corse. Sur les bassins

Seine-Normandie et Loire-Bretagne, cette sectorisation existait déjà. Pour ces 5 bassins, les points retenus appartiennent tous au réseau de surveillance de l'état chimique des masses d'eau souterraine mis en place en réponse aux exigences de la DCE. Sur le bassin Adour-Garonne où la recherche de stations complémentaires était nécessaire et souhaitée par l'agence de l'eau, un travail plus approfondi a été mené par les services géologiques régionaux (en exploitant notamment la BSS, en procédant à des visites de terrain, etc…).

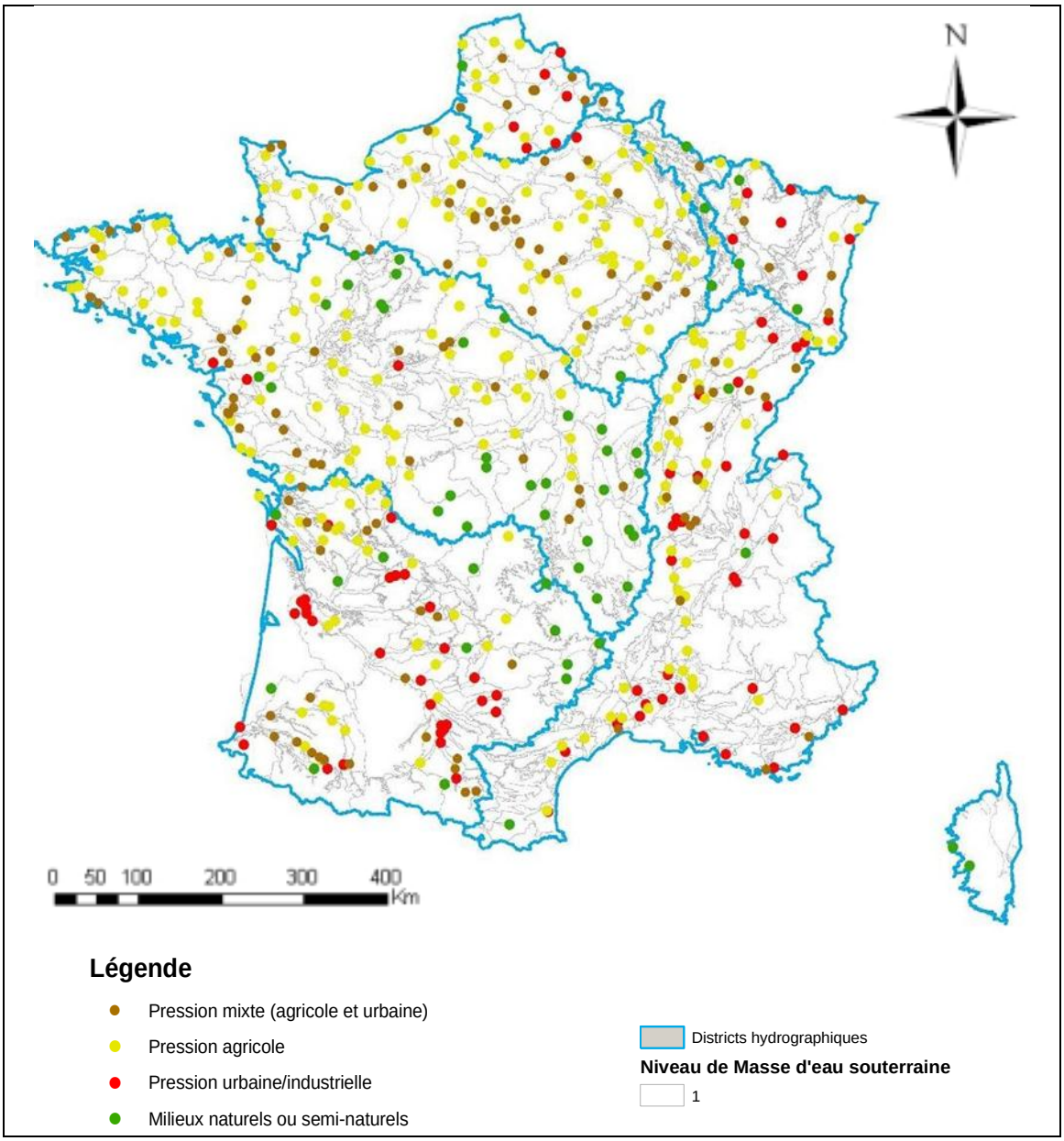


Illustration 7 : carte des points sélectionnés pour être prélevés à l'occasion de la campagne exceptionnelle

A l'issue de ce travail, **498 points répartis sur l'ensemble du territoire métropolitain ont été sélectionnés**. Conformément aux objectifs de la campagne d'analyses, tous les types de masses d'eau de niveau 1 et tous les contextes de pressions sont représentés. Ainsi 45 % des stations sont situées dans un contexte agricole (y compris élevage), 16 % en milieu urbain et/ou industriel, 27 % dans un environnement mixte (agricole et urbain/industriel), et 12 % dans un environnement, a priori, naturel ou semi-naturel. La connaissance des pressions qui s'exercent sur les points retenus n'est en effet pas exhaustive et des surprises sont possibles dans des milieux naturels ou semi-naturels.

3. Exploitation des résultats de la campagne exceptionnelle à l'échelle de la métropole

La campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole organisée en 2011 représente 393 191 analyses au total. Toutefois, l'exploitation de ces résultats bruts a été fortement contrainte par l'hétérogénéité des informations transférées. Ainsi, plusieurs hypothèses ont dû être émises pour en réaliser l'analyse : dans les bases de données au format SANDRE, le champ « code remarque » a été utilisé afin de distinguer les analyses quantifiées (code remarque = 1) des analyses non quantifiées (code remarque = 10), le champ « limite de quantification » étant trop peu ou mal renseigné. De la même manière, il a été nécessaire d'émettre l'hypothèse que la limite de quantification correspondait à la valeur inscrite dans le champ « résultat » lorsque le « code remarque » était à la valeur 10 (analyse non quantifiée). De façon surprenante sous cette hypothèse, plusieurs substances apparaissent avec des limites de quantification différentes alors qu'elles ont été analysées au sein d'une même campagne par un laboratoire unique et avec des types d'eau (eaux souterraines) qui n'induisent pas – à de rares exceptions près – d'effet matriciel. Enfin, dans un souci d'harmonisation des résultats à l'échelle nationale, l'ensemble des unités des analyses transmises a été converti en µg/L.

L'objectif premier de la campagne exceptionnelle 2011 est d'acquérir des connaissances sur la présence de molécules « nouvelles » dans les eaux souterraines. Deux informations complémentaires sont alors recherchées lors de l'analyse des résultats dans le but de qualifier et de quantifier la présence des substances recherchées lors de la campagne. Il s'agit :

- **De l'occurrence** des substances dans les eaux souterraines,
- **Du niveau de contamination** des eaux souterraines par les substances.

Ces deux concepts permettent d'appréhender à la fois l'existence d'une contamination et son intensité (occurrence et niveau de contamination respectivement). Pour cette étude, les résultats sont agrégés dans un premier temps à l'échelle de la métropole, les deux campagnes de prélèvements confondues. Les résultats sont ensuite analysés à l'échelle des 6 bassins hydrographiques afin d'identifier les spécificités locales s'il y a lieu. Enfin, les résultats obtenus lors de la première campagne de prélèvements sont comparés à ceux obtenus lors de la seconde campagne dans le but d'identifier d'éventuels effets saisonniers sur la présence et/ou le niveau de contamination des eaux souterraines par certaines molécules. Ce travail d'analyse nécessite toutefois une sélection préalable des molécules et des points de prélèvements sur lesquels il est réalisé.

3.1. POINTS PRELEVES ET SUBSTANCES ANALYSEES

3.1.1. Répartition des points de prélèvements

Deux campagnes de prélèvements ont été réalisées en 2011 dans le cadre de la campagne exceptionnelle. Si ces campagnes devaient initialement renseigner les périodes hautes eaux et basses eaux respectivement, des spécifiés hydrologiques locales ne permettent pas, pour l'exploitation à l'échelle nationale, d'interpréter les périodes de prélèvements comme représentatives d'états hydrodynamiques contrastés. Toutefois, la réalisation de deux campagnes de prélèvements – nommées C1 et C2 dans la suite du rapport – permet d'augmenter la représentativité des résultats à l'échelle du territoire métropolitain et d'approcher le critère « suffisamment recherché » nécessaire à la prise de décision quant à la nécessité de suivi de certaines substances.

Les opérations d'échantillonnages ont été confiées aux Agences de Bassin qui ont mobilisé leurs prestataires habituels en charge des prélèvements pour les programmes de suivis réglementaires (RCS et RCO). La liste des points de prélèvement présélectionnés comprend 498 codes BSS. Or, à l'issu de la campagne, 6 codes BSS supplémentaires ont été trouvés dans les fichiers de rendu des résultats. 5 points supplémentaires sont localisés dans le bassin Adour-Garonne et 1 point concerne le bassin Rhône-Méditerranée-Corse. Ces points sont listés dans l'Illustration 8.

Bassin	CODE_BSS
Adour-Garonne	07081X0507/F
Adour-Garonne	08031X0172/F
Adour-Garonne	10033X0067/F
Adour-Garonne	10094A0221/F
Adour-Garonne	10345X0217/F
Rhône-Méditerranée-Corse	06565X0001/SCE

Illustration 8 : Points de la campagne exceptionnelle non prévus dans le cahier des charges initial.

A l'échelle nationale, si 498 points avaient été sélectionnés initialement, 6 points supplémentaires ont été prélevés (Illustration 8), et 10 points initiaux ne l'ont pas été, mais :

- 485 points ont été prélevés au cours du premier semestre 2011 (C1)
- 475 points ont été prélevés au cours du second semestre 2011 (C2)

Ainsi, l'ensemble des points initialement prévus dans le cahier des charges de préparation de la campagne (Blum et al., 2011) n'a jamais été prélevé lors d'une même campagne C1 ou C2. De nombreuses contraintes organisationnelles et d'accès aux points de prélèvements en eaux souterraines expliquent ces constats et le fait que le nombre de points prélevés est différent entre la première et la seconde campagne comme reporté en Illustration 9.

Bassin	Nombre de points prélevé au total	Prélèvements en C1	Prélèvements en C2
Adour-Garonne	100	96	97
Artois-Picardie	23	21	22
Loire-Bretagne	139	139	134
Rhin-Meuse	28	28	27
Rhône-Méditerranée-Corse	102	100	98
Seine-Normandie	102	101	97

Illustration 9 : Nombre de points de prélèvement par bassin et par campagne

A l'issue des deux campagnes d'échantillonnage réalisées en 2011 dans le cadre de la campagne exceptionnelle, 494 points d'eau ont été prélevés au moins une fois. Sur ces 494 points de prélèvements, tous ont fait l'objet d'au moins une quantification d'une substance recherchée lors de la campagne exceptionnelle. En résumé, **100 % des 494 points échantillonnés lors de la campagne exceptionnelle ont fait l'objet d'une quantification d'au moins une substance recherchée.**

3.1.2. Les substances analysées

L'exploitation des résultats a été réalisée sur les substances qui justifient d'une représentation suffisante dans la campagne exceptionnelle. Deux critères de représentativité ont été élaborés. Dans un premier temps, les substances retenues sont celles analysées plus de 450 fois sur le total des deux campagnes de prélèvements (nommées C1 et C2 respectivement). Cette limite a été définie de façon arbitraire. Elle correspond à la moitié environ du nombre maximal d'analyses possible pour une substance de la campagne exceptionnelle. De plus, pour entrer dans l'exploitation, la substance doit être recherchée sur 4 bassins au moins. En effet, la répartition des paramètres analysés n'est pas tout à fait homogène à l'échelle nationale, comme le montre l'Illustration 10.

Bassin	Nombre de paramètres total	C1	C2
Adour-Garonne	412	408	411
Artois-Picardie	408	408	408
Loire-Bretagne	410	408	410
Rhin-Meuse	401	399	401
Rhône-Méditerranée-Corse	411	409	411
Seine-Normandie	411	409	411

Illustration 10 : Nombre de paramètres analysés par agence de l'eau

En Adour-Garonne, le dibutylétain a été rendu sous le code SANDRE 1771 (gelé) lors de la première campagne et sous le code 7074 (dibutyletain cation) lors de la seconde. Ceci explique le nombre de 412 substances analysées sur ce territoire. Dans la suite

de l'exploitation à l'échelle nationale, les résultats des paramètres dibutylétain (code SANDRE 1771) et dibutylétain cation (code SANDRE 7074) sont sommés car correspondant à l'analyse de la même molécule.

Le tableau en Illustration 11 liste les substances non analysées dans les bassins Artois-Picardie, Loire-Bretagne et Rhin-Meuse. 3 substances de cette liste (perindoprilat, 2,4D-ester et 14-hydroxyclarithromycin) présentaient des codes SANDRE erronés dans le marché initial pouvant expliquer l'absence de ces analyses dans les rendus de certains bassins. Enfin, l'agence Rhin-Meuse ayant strictement transmis les résultats d'analyses des substances listées dans les marchés, les résultats de 8 substances non prévues dans le marché initial mais analysées par le laboratoire de la campagne exceptionnelle (filières analytiques identiques) ne sont pas pris en compte lors de l'exploitation.

Bassin	Substances non analysées	Code SANDRE	Lot du marché
Artois-Picardie	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine	2571	3
	Butalbital	3284	2
	Perindoprilat	6837	Erreur de code SANDRE dans le marché initial (6838) – Lot2
Loire-Bretagne	2,4-D-ester	2522	Erreur de code SANDRE dans le marché initial (6942) – Lot1
Rhin-Meuse	Trichlorobenzène-1,2,4	1283	Pas dans le marché initial
	Chloronaphtalène-1	1603	Pas dans le marché initial
	Chloronaphtalène-2	1604	Pas dans le marché initial
	Trichlorobenzène-1,2,3	1630	Pas dans le marché initial
	Hexachlorodibenzo-p-dioxine	2564	Pas dans le marché initial
	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzodioxine	2566	Pas dans le marché initial
	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	2586	Pas dans le marché initial
	3,4,5-trichloroaniline	7019	Pas dans le marché initial
	14-Hydroxyclarithromycin	7041	Erreur de code SANDRE dans le marché initial (6537) – Lot2

Illustration 11 : Substances non analysées dans les bassins Artois-Picardie, Loire-Bretagne et Rhin-Meuse.

Ainsi, l'exploitation des résultats de la campagne exceptionnelle repose sur l'analyse de la présence de 411 substances dans les eaux souterraines de métropole.

Pour la suite de l'exploitation, afin d'initier l'interprétation des résultats, les substances ont été classées par grande famille d'usage. Ce classement reprend le principe de la « matrice simplifiée activités – polluants », édité dans le cadre d'une méthodologie des

diagnostics de site par le ministère en charge de l'environnement en 2007. Cette matrice comporte 5 grands types d'activités listés dans l'Illustration 12.

Activités - sources polluantes
Agriculture
Santé - Pratique médicale
Industrie chimique - Fabrication de produits
Domestique / Consommation par la population
Multi-sources

Illustration 12 : Matrice simplifiée activités - polluants

Cette matrice a été transposée aux substances de la campagne exceptionnelle. Ainsi, pour l'exploitation des résultats à l'échelle nationale, 5 classes de substances ont été considérées (Illustration 13). Il faut toutefois noter la difficulté de classer certaines substances qui présentent plusieurs usages différents ou qui peuvent être émises par des sources différentes. Il est ainsi possible que des substances classées dans cette étude comme appartenant à une catégorie spécifique soient classées autrement dans d'autres exercices.

Famille d'usage des substances recherchées	**Nombre de substances recherchées en eaux souterraines de métropole**
Substances phytosanitaires	101
Substances pharmaceutiques	133
Substances d'usage industriel	127
Substances d'usage domestique	24
Autres substances émergentes à usage multiple	26
TOTAL	411

Illustration 13 : Nombre de substances recherchées lors de la campagne exceptionnelle classées par grande famille d'usage.

Afin de qualifier la présence possible d'une substance de la campagne exceptionnelle dans les eaux souterraines de métropole, la fréquence de quantification (FQ) a été calculée pour chaque substance selon l'Equation 1. Le calcul prend en compte l'ensemble des analyses réalisées lors des campagnes C1 et C2. L'information est donc globalisée à l'échelle de la métropole et pour l'année complète 2011 dans un premier temps.

$$FQ\ (\%) = \frac{Nombre\ d'analyses\ quantifiées\ (code\ remarque=1)}{Nombre\ d'analyses\ totales} \times 100 \qquad \textit{Équation 1}$$

Ces résultats dépendent par définition des limites de quantification atteintes par les laboratoires pour l'analyse des substances. C'est pourquoi les résultats d'occurrence sont toujours accompagnés d'une indication sur les limites de quantifications analytiques. Dans le cas où ces limites sont identiques, la comparaison des fréquences de quantification des molécules prend un sens pertinent pour comparer les occurrences.

3.2. LES SUBSTANCES NON QUANTIFIEES

231 substances n'ont jamais été quantifiées lors de la campagne exceptionnelle soit 56 % des 411 paramètres recherchés. Les substances jamais quantifiées sont présentées dans le tableau en Illustration 14. 60 substances non quantifiées sont des phytosanitaires, 72 des pharmaceutiques, 79 appartiennent à la famille d'usage « industriel », 11 sont d'usage domestique et 9 sont classées comme « autre usage ».

Le nombre moyen d'analyses pour chaque substance non quantifiée est de 952 (de 879 à 1077 sauf pour le périndoprilat et le butalbital analysés 457 fois) réparties sur les deux campagnes de prélèvements C1 et C2 et sur 494 points de prélèvement en eaux souterraines de métropole. L'ensemble des contextes hydrogéologiques rencontrés à l'échelle du territoire métropolitain a ainsi été investigué et, à l'exception de pollutions ponctuelles très localisées, un panel important et diversifié de pressions est représenté par la campagne exceptionnelle. Il est ainsi possible d'estimer que ces substances ont été « suffisamment recherchées » selon la définition faite à la fois pour la sélection des substances à rechercher lors de la campagne exceptionnelle (Blum et al., 2011) et par le Comité d'Expert Priorisation (CEP, 2010). Pourtant, ce n'est pas nécessairement parce qu'une substance n'a pas été quantifiée lors de la campagne exceptionnelle qu'elle est réellement absente des eaux souterraines. La quantification dépend en effet de la limite de quantification (LQ) avec laquelle la substance a été analysée et donc de la capacité analytique du laboratoire. L'analyse des LQ est réalisée lors du bilan de l'exploitation des résultats (§ 3.3) afin de statuer de l'intérêt ou non de mener des actions de développement analytique pour la recherche de certaines substances non quantifiées.

Famille d'usage	Nom Paramètre	Code SANDRE	Code CAS	LQ max (µg/L)
Phytosanitaire	1-(3-chloro-4-methylphenyl)uree	2934	590393-14-9	0,02
	1,2,4-triazole	6808	288-88-0	1
	1,3-dichloropropene	1487	542-75-6	0,5
	3-chloro-4-methylaniline	2820	121-86-8	0,02
	Abamectin	2007	71751-41-2	0,02
	Bensultap	5542	17606-31-4	0,02
	Bromure de methyle	1530	74-83-9	0,1
	Carbofuran	1130	1563-66-2	0,02
	Carfentrazone-ethyl	2976	128639-02-1	0,02
	Chlormequat	2097	999-81-5	0,2
	Chlorure de choline	2977	67-48-1	0,5
	Clethodim	2978	99129-21-2	0,02
	Clofentezine	1868	74115-24-5	0,02
	Cycloxydime	2729	101205-02-1	0,02
	Cyhexatin	2979	13121-70-5	0,2
	Cypermethrine	1140	52315-07-8	0,02
	Cyromazine	2897	66215-27-8	0,05
	Dazomet	1869	533-74-4	0,02
	Demeton-O-Methyl	1151	867-27-6	0,02
	Demeton-S-Methyl	1153	919-86-8	0,02
	Demeton-S-Methyl sulfone	1154	17040-19-6	0,02
	Diclofop-methyl	1171	51338-27-3	0,02
	Didesmethyldiuron	1930	2327-02-8	0,05
	Dodine	2933	2439-10-3	0,02
	Fenazaquin	2742	120928-09-8	0,05
	Fenbutatin oxide	2078	13356-08-6	0,02
	Fenhexamid	2743	126833-17-8	0,02
	Fenoxaprop	5691	95617-09-7	0,02
	Fentine hydroxyde	2091	76-87-9	0,02
	Flutolanil	2985	66332-96-5	0,02
	Foramsulfuron	2806	173159-57-4	0,02
	Fosetyl	1816	15845-66-6	0,02
	Fosthiazate	2744	98886-44-3	0,02
	Indoxacarbe	5483	173584-44-6	0,02
	Iodosulfuron	2563	185119-76-0	0,02
	Manebe	1705	12427-38-2	2
	Mefenpyr diethyl	2930	135590-91-9	0,02
	Mepanipyrim	5533	110235-47-7	0,02
	Mercaptodimethur (Methiocarb)	1510	2032-65-7	0,02
	Metam-sodium	2088	137-42-8	2
	Metiram	2067	9006-42-2	2
	Monocrotophos	1880	6923-22-4	0,02
	Picoxystrobine	2669	117428-22-5	0,02
	Pretilachlore	1949	51218-49-6	0,035
	Prochloraz	1253	67747-09-5	0,02
	Propachlor	1712	1918-16-7	0,02
	Propinebe	2989	12071-83-9	2
	Propylene thiouree	6214	2122-19-2	0,5
	Pymetrozine	5416	123312-89-0	0,05
	Pyraclostrobine	2576	175013-18-0	0,05
	Sethoxydime	1808	74051-80-2	0,02
	S-Metolachlore	2974	87392-12-9	0,02
	Sulfosulfuron	2085	141776-32-1	0,02
	Thiamethoxam	6390	153719-23-4	0,02
	Thiofanox	1715	39196-18-4	0,02
	Thiram	1718	137-26-8	2
	Triazoxide	2990	72459-58-6	0,05
	Trifloxystrobine	2678	141517-21-7	0,05
	Zirame	1722	137-30-4	2
	Zoxamide	2858	156052-68-5	0,02

Famille d'usage	Nom Paramètre	Code SANDRE	Code CAS	LQ max (µg/L)
Pharmaceutique	14-Hydroxy-clarithromycine	7041	81103-11-9	0,05
	17 beta estradiol	5397	50-28-2	0,025
	2-hydroxy-atorvastatine	6840	214217-86-4	100
	4-hydroxy-atorvastatine	6841	214217-88-6	100
	Acetylsulfamethoxazole	7001	723-46-6	5
	Acide diatrizoïque	6701	117-96-4	0,5
	Albendazole	6740	54965-21-8	0,005
	Alprazolam	5370	28981-97-7	0,005
	Altrenogest	6778	850-52-2	5
	Amoxicilline	6719	26787-78-0	0,1
	Androsterone	5378	53-41-8	0,1
	Bezafibrate	5366	41859-67-0	0,005
	Bromazepam	5371	1812-30-2	0,005
	Butalbital	3284	77-26-9	0,005
	Cefazoline	6718	25953-19-9	0,2
	Chlormadinone	5405	1961-77-9	0,1
	Clorsulon	6748	60200-06-8	0,2
	Clotrimazole	5360	23593-75-1	0,2
	Cloxacilline	6762	7081-44-9	0,2
	Cyamemazine	6724	3546-03-0	0,1
	Cyclophosphamide	6733	50-18-0	0,005
	Danofloxacine	6677	112398-08-0	0,1
	Dehydronifedipine	6756	67035-22-7	5
	Diazepam	5372	439-14-5	0,01
	Dihydrostreptomycine Sulfate	6849	57-92-1	1
	Diltiazem	6729	42399-41-7	0,005
	Diosmetine	6738	520-34-3	0,5
	Dopamine	6737	51-61-6	0,5
	Drospirenone	6757	67392-87-4	5
	Dydrogesterone	6714	152-62-5	0,01
	Enoxacine	6768	74011-58-8	10
	Ethinylestradiol	2629	57-63-6	0,025
	Fenofibrate	5368	49562-28-9	0,005
	Florfenicol	6764	73231-34-2	100
	Fluvoxamine	6739	54739-18-3	0,1
	Hydrocodone	6648	125-29-1	0,005
	Hydroxycarbamide	6705	127-07-1	1
	Hydroxy-metronidazole	6730	4812-40-2	0,005
	Iobitriol	6706	136949-58-1	0,5
	Levamisole	6711	14769-73-4	0,005
	Levonorgestrel	6770	797-63-7	5
	Lincomycin	6570	859-18-7	0,005
	Lorazepam	5374	846-49-1	0,005
	Maduramicine ammonium alpha	6775	84878-61-5	100
	Marbofloxacine	6700	115550-35-1	0,1
	Monensine	6715	17090-79-8	0,2
	Naproxen	5351	22204-53-1	0,05
	Narasine	6741	55134-13-9	0,1
	Norethindrone	5400	68-22-4	0,005
	Norfloxacin	6761	70458-96-7	100
	Norfluoxetine	6772	83891-03-6	5
	O desmethylnaproxene	6843	23981-47-7	200
	Omeprazole	6766	73590-58-6	100
	Oxycodone	6682	76-42-6	0,002
	Oxytetracycline	6532	79-57-2	0,005
	Penicillin G	6752	61-33-6	500
	Perindoprilat	6837	95153-31-4	0,005
	Phenazine	6311	92-82-0	0,005
	Pravastatine	6771	81131-70-6	100
	Prednisolone	6734	50-24-8	0,01
	Ramipril	6780	87333-19-5	5
	Ramiprilate	6779	87269-97-4	5
	Ranitidine	6529	66357-35-5	0,005
	Sertraline	6769	79617-96-2	5
	S-Iopamidol	6754	62883-00-5	500
	Sulfadimethoxine	6576	122-11-2	0,005
	Sulfamethazine	6525	57-68-1	0,005
	Sulfathiazole	6572	72-14-0	0,005
	Testosterone	5384	58-22-0	0,005
	Tetracycline	6750	60-54-8	100
	Tylosine	6523	1401-69-0	0,005
	Zolpidem	5376	82626-48-0	0,005

Famille d'usage	Nom Paramètre	Code SANDRE	Code CAS	LQ max (µg/L)
Industriel	1-chloronaphtalene	1603	90-13-1	0,04
	2,3,4-Trichloroaniline	2734	634-67-3	0,04
	2,4,5-trimethylaniline	6654	137-17-7	0,5
	2,4-Dimethylaniline	5689	95-68-1	0,1
	2,6-Dimethylaniline	5690	87-62-7	0,1
	2-chloronaphtalene	1604	91-58-7	0,04
	2-Mercapto-benzothiazole	6252	149-30-4	3
	2-Naphthylamine	6691	91-59-8	0,5
	3,3'-Dimethylbenzidine	6243	119-93-7	0,1
	3,4,5-trichloroaniline	7019	634-91-3	0,04
	3,4-Dimethylaniline	6375	95-64-7	0,1
	4,4'-Methylene bis(2-methylaniline)	6689	838-88-0	0,1
	4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)	6638	101-14-4	0,5
	4,4'-Methylenedianiline	6640	101-77-9	0,5
	4,4'-oxydianiline	6641	101-80-4	0,5
	4,4'-thiodianiline	6655	139-65-1	0,5
	4-amino azobenzene	6672	60-09-3	0,5
	4-Aminobiphenyl xenylamine	6692	92-67-1	0,5
	4-methyl-m-phenylenediamine	6198	95-80-7	0,5
	6-methoxy-m-toluidine, p-cresidine	6645	120-71-8	0,1
	Acrylamide	1457	79-06-1	0,1
	alpha-hexabromocyclododecane	6651	134237-50-6	0,5
	Aniline	2605	62-53-3	0,2
	Aniline, N-methyl-	3353	100-61-8	0,5
	BDE100	2915	89084-64-8	0,001
	BDE153	2912	68631-49-2	0,001
	BDE154	2911	207122-15-4	0,001
	BDE183	2910	207122-16-5	0,001
	BDE47	2919	5436-43-1	1,25
	Benzylbutylphthalate (BBP)	1924	85-68-7	0,4
	Beta-hexabromocyclododecane	6652	134237-51-7	0,5
	Chlorobenzene	1467	108-90-7	0,5
	Chloronaphtalene	6224	25586-43-0	0,022
	Di-“isodecyl” phthalate (DIDP)	6658	26761-40-0	5
	Di-“isononyl” phthalate (DINP)	6215	28553-12-0	5
	Dibutylnitrosamine (NDBA)	6174	924-16-3	0,1
	Dichloronitrobenzene-3,5	1613	618-62-2	0,1
	Dichlorophenol-2,5	1649	583-78-8	0,04
	Dichlorophenol-2,6	1648	87-65-0	0,04
	Dichlorophenol-3,4	1647	95-77-2	0,04
	Dimetylphthalate (DMP)	1489	131-11-3	0,4
	Di-n-octylphthalate (DOP)	3342	117-84-0	0,4
	Diphenylamine	5478	122-39-4	0,1
	Epichlorohydrine	1494	106-89-8	0,1
	gamma-hexabromocyclododecane	6653	134237-52-8	0,5
	Hexachloropentadiene	2612	77-47-4	1
	m-Methylaniline	3351	108-44-1	0,1
	N,N-Dimethylaniline	6292	121-69-7	0,1
	N-ethylperfluorooctanesulfonamide (EtFOSA)	6662	4151-50-2	0,01
	N-Nitrosodimethylamine (NDMA)	6620	62-75-9	0,2
	N-Nitrosomorpholine (NMOR)	6175	59-89-2	0,2

Famille d'usage	Nom Paramètre	Code SANDRE	Code CAS	LQ max (µg/L)
Industriel	PCB 114	5433	74472-37-0	0,0003
	PCB 123	5434	65510-44-3	0,0003
	PCB 125	2943	74472-39-2	0,005
	PCB 128	1884	38380-07-3	0,001
	PCB 157	5435	69782-90-7	0,0003
	PCB 167	5436	52663-72-6	0,0003
	PCB 169	1090	32774-16-6	0,0003
	PCB 170	1626	35065-30-6	0,01
	PCB 189	5437	39635-31-9	0,0003
	PCB 194	1625	35694-08-7	0,001
	PCB 209	1624	2051-24-3	0,001
	PCB 35	1240	37680-69-6	0,001
	PCB 37	2031	38444-90-5	0,005
	PCB 44	1628	41464-39-5	0,01
	PCB 54	2048	15968-05-5	0,001
	PCB 66	5803	32598-10-0	0,005
	PCB 81	5432	70362-50-4	0,0003
	Pentachloroethane	5924	76-01-7	0,1
	Perfluorotetradecanoic acid (PFTDA)	6547	376-06-7	0,02
	Phosphate de tributyle	1847	126-73-8	0,1
	Tetrabromo bisphenol A bis	6657	21850-44-2	0,1
	Trichlorobenzene-1,2,3	1630	87-61-6	1
	Trichlorophenol-2,3,5	1643	933-78-8	0,1
	Trichlorophenol-2,3,6	1642	933-75-5	0,1
	Trichlorophenol-3,4,5	1723	609-19-8	0,1
	Trimethylbenzene-1,2,3	1857	526-73-8	1
	Trimethylbenzene-1,2,4	1609	95-63-6	1
	Triphenyl phosphine oxide	6685	791-28-6	0,1
Drogue	Heroin	6669	561-27-3	0,01
Domestique	Camphor	6681	76-22-2	0,2
	Celestolide (ADBI)	6650	13171-00-1	0,1
	Ethyl-paraben	6644	120-47-8	0,04
	Isoborneol	6646	124-76-5	0,2
	Isobutyl-paraben	6663	4247-02-3	0,04
	Methyl triclosan	6664	4640-01-1	0,2
	Methyl-iso-propylcyclohexenone, Carvone	6679	6485-40-1	0,05
	Methyl-paraben	6695	99-76-3	0,04
	Phantolide (AHDI)	6656	15323-35-0	0,1
	Traseolide (ATII)	6680	68140-48-7	0,1
	Triclosan	5430	3380-34-5	1
Autre	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	2592	57117-44-9	0,0000005
	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine	2569	40321-76-4	0,0000005
	2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane	2589	57117-31-4	0,0000005
	Microcystin-LA	6836	96181-79-9	1000
	Microcystin-LR	2058	101043-37-2	0,04
	Microcystin-RR	5490	111755-37-4	0,2
	Microcystin-YR	5489	101064-48-6	0,2
	Tin(1+), tributyl-	2879	36643-28-4	0,001

Illustration 14 : Liste des substancess n’ayant jamais été quantifiées lors de la campagne exceptionnelle.

3.3. LES SUBSTANCES QUANTIFIEES

180 substances ont été quantifiées au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle, soit 44 % des substances recherchées.

Les substances quantifiées au moins une fois sont listées dans les tableaux en Illustration 15 (substances phytosanitaires), Illustration 16 (substances pharmaceutiques), Illustration 17 (substances d'usages domestique et autre) et en Illustration 18 (substances industrielles). Dans chaque tableau, les substances sont classées par fréquence de quantification cumulée (C1 + C2) décroissante. Les fréquences de quantification cumulées supérieures ou égales à 1 % et les concentrations maximales supérieures ou égales à 0,1 µg/L sont notées en rouge. Les substances notées en gras cumulent une fréquence de quantification supérieure à 1 % et une concentration maximale supérieure à 0,1 µg/L. La valeur 0,1 µg/L représente une valeur réglementaire pour les substances phytosanitaires uniquement. Toutefois, comme mentionné par la suite, en l'absence de valeurs seuils réglementaires de concentration dans les eaux souterraines pour la majorité des substances émergentes recherchées lors de la campagne exceptionnelle, la valeur 0,1 µg/L est utilisée par défaut. Ainsi, même si elle ne permet pas de décrire la capacité qu'a une eau souterraine de satisfaire ou non tel ou tel usage, cette valeur permet une comparaison normalisée des niveaux de concentration atteints par des substances différentes en des points de prélèvements différents. En première approximation, à l'échelle nationale et bien que la valeur seuil 0,1 µg/L soit déterminée de façon arbitraire, les substances dont la fréquence de quantification est supérieure à 1 % sur l'ensemble des analyses et dont la concentration maximale dépasse 0,1 µg/L peuvent apparaitre plus problématiques.

Dans le détail, 41 substances phytosanitaires ont été quantifiées au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle, soit 40 % environ des phytosanitaires recherchés au total. 14 ont été quantifiés à une fréquence supérieure à 1 % et 31 ont dépassé au moins une fois la valeur de concentration seuil 0,1 µg/L. Les 14 substances phytosanitaires quantifiées sur plus de 1 % des analyses réalisées lors de la campagne exceptionnelle ont dépassé au moins une fois la valeur 0,1 µg/L.

61 substances pharmaceutiques différentes ont été quantifiées au moins une fois dans les eaux souterraines de métropole lors de la campagne exceptionnelle, soit environ 46 % des pharmaceutiques recherchés au total. 14 montrent des fréquences de quantifications cumulées supérieures à 1 % et 20 ont égalé ou dépassé la valeur de concentration 0,1 µg/L. 7 substances pharmaceutiques cumulent une fréquence de quantification supérieure à 1 % et une concentration maximale égale ou supérieure à 0,1 µg/L.

12 substances d'usage domestique ont été quantifiées au moins une fois lors des campagnes de prélèvements de la campagne exceptionnelle, soit 50 % des substances domestiques recherchées. Parmi ces 12 substances quantifiées, 3 l'ont été à une fréquence supérieure à 1 %. 8 substances domestiques ont égalé ou dépassé au moins une fois la valeur de concentration 0,1 µg/L.

Parmi les 26 autres substances émergentes recherchées lors de la campagne exceptionnelle, 18 ont été quantifiées au moins une fois dans les eaux souterraines de métropole, soit une proportion d'environ 70 %. 17 de ces substances appartiennent à la famille des substances dangereuses au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009 (Lot 3). 8 montrent une fréquence de quantification supérieure à 1 % et 2 seulement ont des teneurs maximales supérieures à 0,1 µg/L.

Enfin, 48 substances industrielles ont été quantifiées au moins une fois dans les eaux souterraines de métropole lors de la campagne exceptionnelle, soit 38 % environ des substances industrielles recherchées. 28 de ces substances sont référencées dans la liste des substances dangereuses de l'arrêté du 17 juillet 2009. 16 substances industrielles ont été quantifiées avec une fréquence égale ou supérieure à 1 % alors que 27 sur les 48 quantifiées ont dépassé au moins une fois la concentration 0,1 µg/L. 7 substances industrielles cumulent une fréquence de quantification supérieure à 1 % et une concentration maximale égale ou supérieure à 0,1 µg/L

La suite de l'exploitation présente les détails des résultats par substance en focalisant tout d'abord sur celles qui ont été le plus fréquemment quantifiées puis, dans un second temps, sur celles qui présentent les concentrations maximales et MEC95 ($95^{ème}$ percentile des concentrations maximales aux points de prélèvements) les plus élevés.

Substances phytosanitaires quantifiées							
Substances	**SANDRE**	**CAS**	**N analyses**	**FQ (%)**	**LQ max (µg/L)**	**C max (µg/L)**	**Lot**
Deisopropyldeethylatrazine (DEDIA)	1830	3397-62-4	941	41.4%	0.07	2.38	1
Deethylatrazine	1108	6190-65-4	1068	36.2%	0.02	1.9	1
Atrazine	1107	1912-24-9	1068	18.5%	0.02	0.35	1
6-deisopropyl atrazine (DIA)	1109	1007-28-9	1068	8.1%	0.03	0.21	1
Bentazone	1113	25057-89-0	1069	7.9%	0.02	1.18	1
Simazine	1263	122-34-9	1070	6.8%	0.02	0.13	1
Oxadixyl	1666	77732-09-3	1067	4.1%	0.02	0.4	1
Deethylhydroxyatrazine (DEHA)	3159	19988-24-0	941	3.9%	0.05	1.17	1
Diuron	1177	330-54-1	1070	3.7%	0.02	0.18	1
2,6-dichlorobenzamide (BAM)	2011	2008-58-4	1067	2.9%	0.02	0.42	1
Metolachlor	1221	51218-45-2	1070	2.8%	0.02	0.95	1
Metsulfuron-methyle	1797	74223-64-6	941	1.9%	0.16	1.23	1
Chlortoluron	1136	15545-48-9	1067	1.9%	0.02	0.37	1
Isoproturon	1208	34123-59-6	1070	1.2%	0.02	0.89	1
Dimethenamide	1678	87674-68-8	1067	0.7%	0.04	0.26	1
Boscalide	5526	188425-85-6	941	0.4%	0.02	0.06	1
Didemethylisoproturon	2847	56046-17-4	940	0.3%	0.02	0.02	1
Ethylenethiourea	5648	96-45-7	941	0.3%	0.5	2	1
Imazapyr	2090	81334-34-1	941	0.3%	0.02	0.28	1
Propiconazole	1257	60207-90-1	941	0.3%	0.02	0.04	1
Isoxadifen-ethyle	2807	163520-33-0	1067	0.3%	0.02	1.01	1
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methylurea	1929	3567-62-2	941	0.2%	0.02	0.07	1
3,4-dichloroaniline	1586	95-76-1	941	0.2%	0.1	2.1	1
Desmethylisoproturon	2738	34123-57-4	941	0.2%	0.02	0.11	1
Florasulam	2810	145701-23-1	941	0.2%	0.02	0.07	1
Flupyrsulfuron methyle	2565	144740-54-5	941	0.2%	0.02	0.18	1
Acetamiprid	5579	135410-20-7	1067	0.2%	0.02	0.07	1
Fluazinam	2984	79622-59-6	1067	0.2%	0.05	1.88	1
2,4-D-ester	2522	1928-43-4	670	0.1%	0.02	0.02	1
2-chlorobenzoic acid (2-CBA)	6798	118-91-2	941	0.1%	0.02	0.03	1
Carbosulfan	1864	55285-14-8	941	0.1%	0.02	0.37	1
Dichlorophene	2981	97-23-4	941	0.1%	0.02	0.34	1
Dinocap	5619	39300-45-3	941	0.1%	0.02	0.3	1
Imazamox	2986	114311-32-9	941	0.1%	0.02	0.12	1
Mesosulfuron methyle	2578	208465-21-8	941	0.1%	0.02	0.06	1
Permethrine cis	5682	61949-76-6	941	0.1%	0.02	0.13	1
Coumafene (warfarin)	2972	81-81-2	1067	0.1%	0.02	0.38	1
Imazalil	1704	35554-44-0	1067	0.1%	0.05	0.07	1
Mepiquat	1969	15302-91-7	1067	0.1%	0.2	0.7	1
Prosulfuron	2534	94125-34-5	1067	0.1%	0.02	0.1	1
Propyzamide	1414	23950-58-5	1079	0.1%	0.02	0.011	2

Illustration 15 : Substances phytosanitaires quantifiées au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle. Les données notées en rouge correspondent aux fréquences de quantification > 1 % et aux concentrations maximales > 0,1 µg/L. En gras sont les substances à la fois fréquemment quantifiées et à fortes concentrations maximales.

Substances pharmaceutiques quantifiées							
Substances	**SANDRE**	**CAS**	**N analyses**	**FQ (%)**	**LQ max (µg/L)**	**C max (µg/L)**	**Lot**
Acetaminophen (paracetamol)	5354	103-90-2	954	26.9%	0.005	0.481	2
Carbamazepine	5296	298-46-4	954	14.7%	0.005	0.083	2
Metformine	6755	657-24-9	954	7.8%	5	1.577	2
Tramadol	6720	27203-92-5	954	7.3%	0.005	0.176	2
Oxazepam	5375	604-75-1	953	4.3%	0.005	0.04202	2
Acetylsulfamethoxazole	5356	723-46-6	954	3.2%	0.005	0.043	2
Erythromycin	6522	114-07-8	954	2.5%	0.005	1.872	2
Sotalol	5424	3930-20-9	954	2.5%	0.005	0.051	2
Isoquinoline	6643	119-65-3	954	2.3%	0.01	0.033	2
Codeine	6683	76-57-3	954	1.9%	0.2	0.1	2
Metronidazole	6731	443-48-1	954	1.7%	0.005	0.596	2
O-desmethyltramadol	6767	73986-53-5	954	1.6%	5	0.05	2
Trimetazidine	6732	5011-34-7	954	1.6%	0.005	0.035	2
Fenofibric acid	5369	26129-32-8	954	1.4%	0.005	0.149	2
Ketoprofen	5353	22071-15-4	954	0.8%	0.005	0.354	2
Hydrochlorothiazide	6746	58-93-5	953	0.7%	0.025	2.46	2
Clofibric acid	5408	882-09-7	954	0.7%	0.005	0.123	2
Oxolinique Acide	6710	14698-29-4	954	0.7%	0.005	0.539	2
Acetylsalicylic acid	5355	50-78-2	956	0.7%	0.2	1	2
Ciprofloxacin	6540	85721-33-1	954	0.6%	0.005	0.043	2
Furosemide	5364	54-31-9	954	0.6%	0.005	0.189	2
1-hydroxy-ibuprofene	7011	53949-53-4	864	0.6%	5	0.01	2
Amiodarone	6716	1951-25-3	953	0.5%	0.005	0.009	2
Ibuprofen	5350	15687-27-1	953	0.5%	0.005	0.067	2
O-desmethylvenlafaxine	6785	93413-62-8	953	0.5%	5	0.062	2
Carbamazepine 10,11-epoxide	6725	36507-30-9	954	0.5%	0.005	0.024	2
Imatinib	6713	152459-95-5	954	0.5%	0.005	0.142	2
Sulfadiazine	6758	68-35-9	954	0.5%	5	0.025	2
Clarithromycin	6537	81103-11-9	954	0.3%	0.005	0.042	2
Ofloxacine	6533	82419-36-1	954	0.3%	0.005	0.028	2
Phenazone	5420	60-80-0	954	0.3%	0.005	0.044	2
Doxycycline (anhydrous)	6791	94088-85-4	956	0.3%	0.005	0.074	2
Beta-hydroxy-acide Simvastatine	5358	79902-63-9	953	0.2%	0.005	0.01	2
Diclofenac	5349	15307-86-5	953	0.2%	0.01	0.024	2
Amlodipine	6781	88150-42-9	954	0.2%	5	0.017	2
Chlortetracycline	6743	57-62-5	954	0.2%	0.005	0.02	2
Cytarabine	6712	147-94-4	954	0.2%	0.005	0.01	2
Enrofloxacine	6784	93106-60-6	954	0.2%	5	0.012	2
Fluoxetine	5373	54910-89-3	954	0.2%	0.005	0.051	2
Ibuprofen carboxylic acid	6842	15935-54-3	954	0.2%	100	0.274	2
Acide-p-Chlorobenzoïque	5367	74-11-3	953	0.1%	0.1	0.143	2
Buflomedil	6742	55837-25-7	953	0.1%	0.005	0.031	2
Gestodene	6749	60282-87-3	953	0.1%	5	0.012	2
Ivermectine	6760	70288-86-7	953	0.1%	100	0.114	2
17 alpha estradiol	5399	57-91-0	954	0.1%	0.025	0.0125	2
4-androstenedione	5385	63-05-8	954	0.1%	0.005	0.115	2
Ampicilline	6759	69-53-4	954	0.1%	5	0.015	2
Atenolol	5361	29122-68-7	954	0.1%	0.005	0.01	2
Dihydrocodeine	6647	125-28-0	954	0.1%	0.002	0.007	2
Estrone	5396	53-16-7	954	0.1%	0.025	0.0125	2
Fenbendazole	6482	43210-67-9	954	0.1%	0.005	0.007	2
Flumequine	5635	42835-25-6	954	0.1%	0.005	0.016	2
Gemfibrozil	5365	25812-30-0	954	0.1%	0.005	0.008	2

Substances pharmaceutiques quantifiées							
Substances	**SANDRE**	**CAS**	**N analyses**	**FQ (%)**	**LQ max (µg/L)**	**C max (µg/L)**	**Lot**
Losartan	6699	114798-26-4	954	0,1%	0,005	0,039	2
Metoprolol	5362	37350-58-6	954	0,1%	0,01	0,006	2
Morphine	6671	57-27-2	954	0,1%	0,001	0,003	2
Progesterone	5402	57-83-0	954	0,1%	0,005	0,103	2
Propranolol	5363	525-66-6	954	0,1%	0,005	0,02	2
Sulfaquinoxaline	6575	59-40-5	954	0,1%	0,005	0,008	2
Trimethoprime	5357	738-70-5	954	0,1%	0,005	0,186	2
Amprolium	6707	137-88-2	956	0,1%	0,005	0,024	2

Illustration 16 : Substances pharmaceutiques quantifiées au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle. Les données notées en rouge correspondent aux fréquences de quantification > 1 % et aux concentrations maximales > 0,1 µg/L.En gras sont les substances à la fois fréquemment quantifiées et à fortes concentrations maximales.

Substances	**SANDRE**	**CAS**	**N analyses**	**FQ (%)**	**LQ max (µg/L)**	**C max (µg/L)**	**Lot**
Substances domestiques quantifiées							
Caffeine	6519	58-08-2	954	39,8%	0,025	1,01	2
Cotinine	6520	486-56-6	954	6,5%	0,005	0,122	2
17-dimethylxanthine	6751	611-59-6	1035	1,7%	50	0,225	2
Sucralose	6667	56038-13-2	953	0,7%	1	1,072	2
Octocrylene	6686	6197-30-4	953	0,6%	0,1	0,085	2
Galaxolide	6618	1222-05-5	954	0,6%	0,05	0,184	2
Propyl-paraben	6693	94-13-3	953	0,4%	0,04	0,134	2
Musk xylene	6342	81-15-2	947	0,2%	0,2	0,475	2
Musk ketone	6687	81-14-1	954	0,2%	0,1	1,304	2
N,N-Diethyltoluamide	5797	134-62-3	954	0,2%	0,05	0,117	2
Musk ambrette	6688	83-66-9	954	0,1%	0,1	0,439	2
Cocaine	6665	50-36-2	954	0,1%	0,005	0,012	2
Substances d'autres usages quantifiées							
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine	2575	35822-46-9	949	61,0%	0,0000005	0,000066	3
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane	2596	67562-39-4	949	38,6%	0,0000005	0,00011	3
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzodioxine	2566	3268-87-9	902	29,8%	0,000003	0,00013	3
Octachlorodibenzofurane	5248	39001-02-0	903	6,6%	0,000003	0,000052	3
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane	2597	55673-89-7	949	4,7%	0,0000005	0,0000026	3
Dibutyletain cation	7074	1002-53-5	955	2,41%	0,002	0,14	3
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	2586	51207-31-9	903	1,4%	0,0000002	0,000001	3
Monobutyletain	2542	78763-54-9	948	1,1%	0,002	0,022	3
Hexachlorodibenzo-p-dioxine (H6CDD)	2564	34465-46-8	903	0,4%	0,000001	0,00002	3
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxine	2562	1746-01-6	949	0,4%	0,0000002	0,00000091	3
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	2572	57653-85-7	949	0,3%	0,0000005	0,0000034	3
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	2573	19408-74-3	949	0,2%	0,0000005	0,000015	3
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	2593	60851-34-5	949	0,2%	0,0000005	0,0000054	3
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine	2571	39227-28-6	906	0,1%	0,0000005	0,0000016	3
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane	2591	70648-26-9	949	0,1%	0,0000005	0,00000074	3
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane	2594	72918-21-9	949	0,1%	0,0000005	0,0000005	3
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane	2588	57117-41-6	949	0,1%	0,0000005	0,00000097	3
Chloropicrin	1472	76-06-2	954	0,1%	1	1,4	2

Illustration 17 : Substances domestiques et d'autres usages quantifiées au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle. Les données notées en rouge correspondent aux fréquences de quantification > 1 % et aux concentrations maximales > 0,1 µg/L.En gras sont les substances à la fois fréquemment quantifiées et à fortes concentrations maximales.

Substances industrielles quantifiées							
Substances	**SANDRE**	**CAS**	**N analyses**	**FQ (%)**	**LQ max (µg/L)**	**C max (µg/L)**	**Lot**
Cyanures libres	1084	57-12-5	952	31,1%	0,14	3,96	2
Perfluorohexane sulfonate (PFHS)	6830	355-46-4	954	20,3%	2	0,232	2
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)	6560	1763-23-1	954	20,2%	0,005	0,592	2
Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	6616	117-81-7	947	18,6%	0,4	2,97	2
Tolyltriazole	6660	29385-43-1	954	17,4%	0,01	16,535	2
Perfluorooctanoic acid (PFOA)	5347	335-67-1	954	11,2%	0,005	2,555	2
Perfluorohexanoic acid (PFHxA)	5978	307-24-4	954	8,6%	0,005	0,352	2
Bisphenol A	2766	80-05-7	953	8,0%	0,1	11,985	2
Dibromochloromethane	1158	124-48-1	953	4,9%	0,5	66	3
Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	5977	375-85-9	954	4,6%	0,005	0,046	2
Perfluorodecane sulfonate (PFDS)	6550	335-77-3	954	4,1%	0,005	0,011	2
N-Butylbenzenesulfonamide (NBBS)	5299	3622-84-2	954	2,4%	0,5	5,589	2
Perfluorononanoic acid (PFNA)	6508	375-95-1	954	2,3%	0,005	0,155	2
Perfluorodecanoic acid (PFDA)	6509	335-76-2	954	2,0%	0,005	0,029	2
Acetaldehyde (Ethanal)	1454	75-07-0	954	1,2%	15	502	3
Perfluorooctane sulfonamide (PFOSA)	6548	754-91-6	954	1,0%	0,005	0,018	2
Formaldehyde	1702	50-00-0	954	0,9%	5	34	3
Perfluorododecanoic acid (PFDoA)	6507	307-55-1	954	0,9%	0,01	0,029	2
anthracene	1458	120-12-7	953	0,6%	0,01	0,02	2
Bromates	1751	15541-45-4	955	0,6%	3	10	3
BDE99	2916	60348-60-9	951	0,3%	0,001	0,0012	3
Acide monochloroacetique	1465	79-11-8	952	0,3%	0,5	1,4	3
Dichloronitrobenzene-2,4	1616	611-06-3	952	0,3%	0,1	38,463	3
Tetrachlorobenzene	2735	12408-10-5	952	0,3%	0,02	0,41	3
Dinitrotoluene-2,4	1578	121-14-2	949	0,2%	0,1	0,9	3
Dinitrotoluene-2,6	1577	606-20-2	949	0,2%	0,1	0,2	3
Trinitrotoluene	2736	118-96-7	949	0,2%	0,1	0,1	3
Chloronitrobenzene-1,2	1469	88-73-3	951	0,2%	0,04	0,286	3
2-nitrotoluene	2613	88-72-2	952	0,2%	0,04	6,955	3
Chloronitrobenzene-1,4	1470	100-00-5	952	0,2%	0,2	0,4	3
Dichloronitrobenzene-2,3	1617	3209-22-1	952	0,2%	0,1	1,643	3
Dichloronitrobenzene-3,4	1614	99-54-7	952	0,2%	0,1	11,867	3
Diethylphthalate (DEP)	1527	84-66-2	952	0,2%	0,4	0,76	2
Trichlorobenzene-1,2,4	1283	120-82-1	906	0,1%	1	1,9	3
Dichlorophenol-3,5	1646	591-35-5	949	0,1%	0,04	0,09	3
O-Methylaniline	3356	95-53-4	949	0,1%	0,1	0,071	3
p-Methylaniline	3359	106-49-0	949	0,1%	0,1	0,071	3
Trichloroaniline-2,4,6	1595	634-93-5	951	0,1%	0,04	0,02	3
2,4,5-Trichloroaniline	2732	636-30-6	952	0,1%	0,04	0,027	3
Acrylonitrile	2709	107-13-1	952	0,1%	2	12,3	3
Chloronitrobenzene-1,3	1468	121-73-3	952	0,1%	0,1	0,069	3
Dichloronitrobenzene-2,5	1615	89-61-2	952	0,1%	0,1	0,502	3
Dichlorophenol-2,3	1645	576-24-9	952	0,1%	0,04	0,11	3
Di-n-butylphthalate (DBP)	1462	84-74-2	952	0,1%	0,4	0,74	2
Nitrobenzene	2614	98-95-3	952	0,1%	0,2	0,1	3
Nitrilotriacetic acid (NTA)	1521	139-13-9	953	0,1%	5	2,9	2
Perfluoro-n-undecanoic acid (PFUnA)	6510	2058-94-8	954	0,1%	0,01	0,015	2
PCB 31	1886	16606-02-3	1077	0,1%	0,01	0,005	3

Illustration 18 : Substances industrielles quantifiés au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle. Les données notées en rouge correspondent aux fréquences de quantification > 1 % et aux concentrations maximales > 0,1 µg/L.En gras sont les substances à la fois fréquemment quantifiées et à fortes concentrations maximales.

3.4. FOCUS SUR LES SUBSTANCES LES PLUS FREQUEMMENT QUANTIFIEES A L'ECHELLE DE LA METROPOLE

Un focus sur les substances les plus fréquemment quantifiées à l'échelle de la métropole est réalisé en prenant la fréquence 1 % comme valeur de référence. Cette valeur correspond approximativement à 10 quantifications lors de la campagne exceptionnelle. Les substances qui présentent une fréquence de quantification égale ou supérieure à 1 % sont ainsi qualifiées d'occurrentes dans les eaux souterraines, leur présence dans cette matrice étant avérée.

3.4.1. Les substances phytosanitaires les plus fréquemment quantifiées

14 substances phytopharmaceutiques recherchées lors de la campagne exceptionnelle ont été quantifiées à une fréquence supérieure à 1 %. Les fréquences de quantification de ces substances sont représentées sur l'Illustration 19. Les LQ reportées sur les graphiques correspondent aux limites les plus fréquemment atteintes pour l'analyse des substances présentées.

Parmi elles, l'atrazine et 4 de ces métabolites représentent les pesticides les plus fréquemment quantifiés dans les eaux souterraines de métropole. **La déisopropyl-déséthyl-atrazine (DEDIA) est la molécule dérivée de pesticide la plus quantifiée (41,4 %) alors qu'elle n'est pas inclue dans les programmes de surveillance DCE de suivi de la qualité des eaux souterraines**. Les autres métabolites de l'atrazine le sont quant à eux. Les autres substances phytopharmaceutiques quantifiées dans les eaux souterraines lors de cette campagne sont connus pour la plupart. Ils ont été recherchés car ils sont des parents de métabolites pertinents, malheureusement non analysés par les laboratoires ayant répondu au marché public (Lot 1).

Néanmoins, parmi les substances suffisamment recherchées et quantifiées sur plus de 1 % des analyses, 2 attirent plus particulièrement l'attention :

- le 2,6-dichlorobenzamide (code SANDRE 2011)
- le metsulfuron-méthyle (code SANDRE 1797)

Le 2,6-dichlorobenzamide (aussi appelé BAM) est un métabolite du dichlobénil (interdit) et du fluopicolide (autorisé) non recherchés lors de cette campagne. La présence de leur métabolite dans les eaux souterraines de métropole, si elle a déjà été mise en évidence par d'autres réseaux, est confirmée par la campagne exceptionnelle.

Le metsulfuron-méthyle est quant un herbicide mais aussi un métabolite fraction majeure (>0,8) du iodosulfuron-methyl-sodium. , La molécule mère, recherchée lors de cette campagne, n'a jamais été quantifiée dans les eaux souterraines. Les données bibliographiques disponibles sur les fréquences de quantification du metsulfuron-méthyle font état de valeurs reportées très inférieures (0,03 % dans ADES) à la fréquence de quantification relevée lors de la campagne exceptionnelle (2,3 %). Cette différence constitue un point de questionnement.

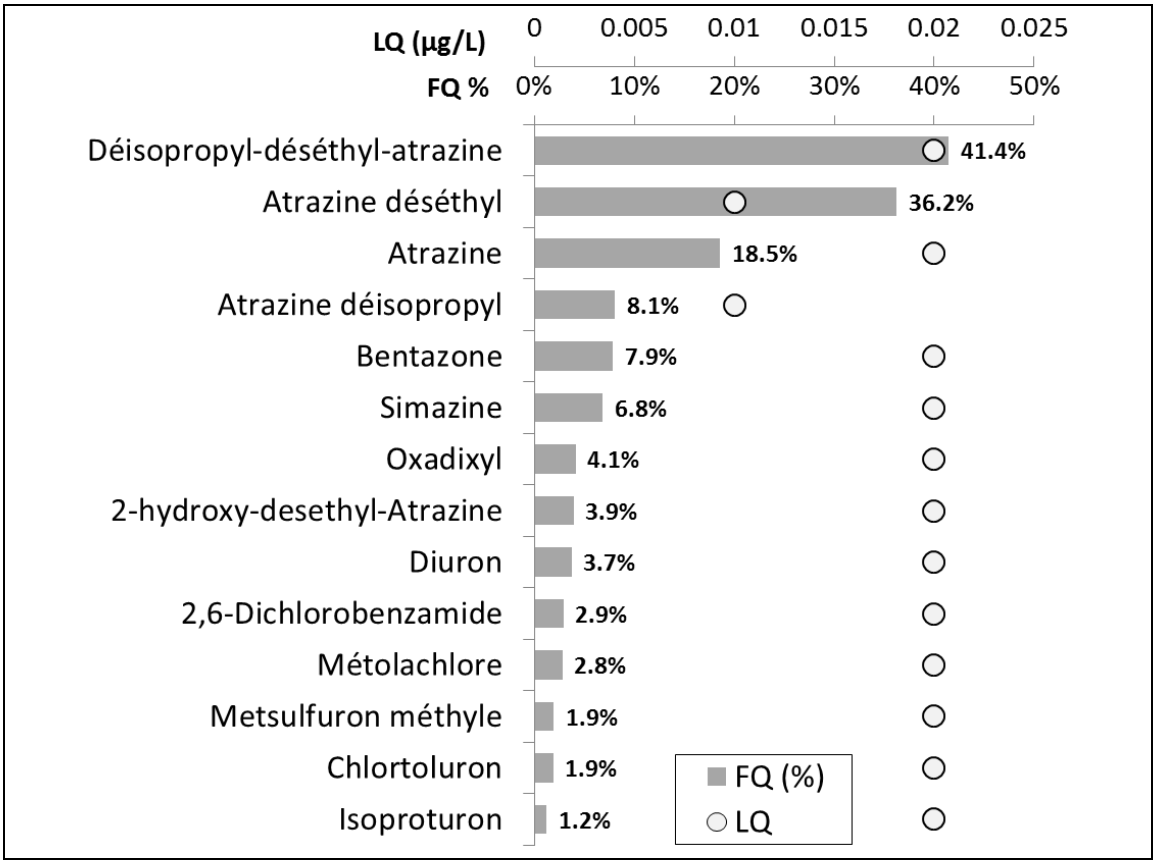


Illustration 19 : Fréquences et limites de quantification des susbtances phytosanitaires les plus fréquemment quantifiées lors de la campagne exceptionnelle.

3.4.2. Les substances pharmaceutiques les plus fréquemment quantifiées

Lors de la campagne exceptionnelle, la majorité des substances pharmaceutiques ont été analysées avec une limite de quantification de 0,05 µg/L. Cette homogénéité facilite la comparaison des occurrences de ces substances dans les eaux souterraines de métropole. A cet effet, l'Illustration 20 présente les 14 substances pharmaceutiques suffisamment recherchées et quantifiées à des fréquences supérieures à 1 %. Dans cette liste, la codéine a été analysée avec une limite de quantification de 0,002 µg/L et l'isoquinoline avec une limite de quantification de 0,01 µg/L, supérieure à celle des autres pharmaceutiques (0,005 µg/L).

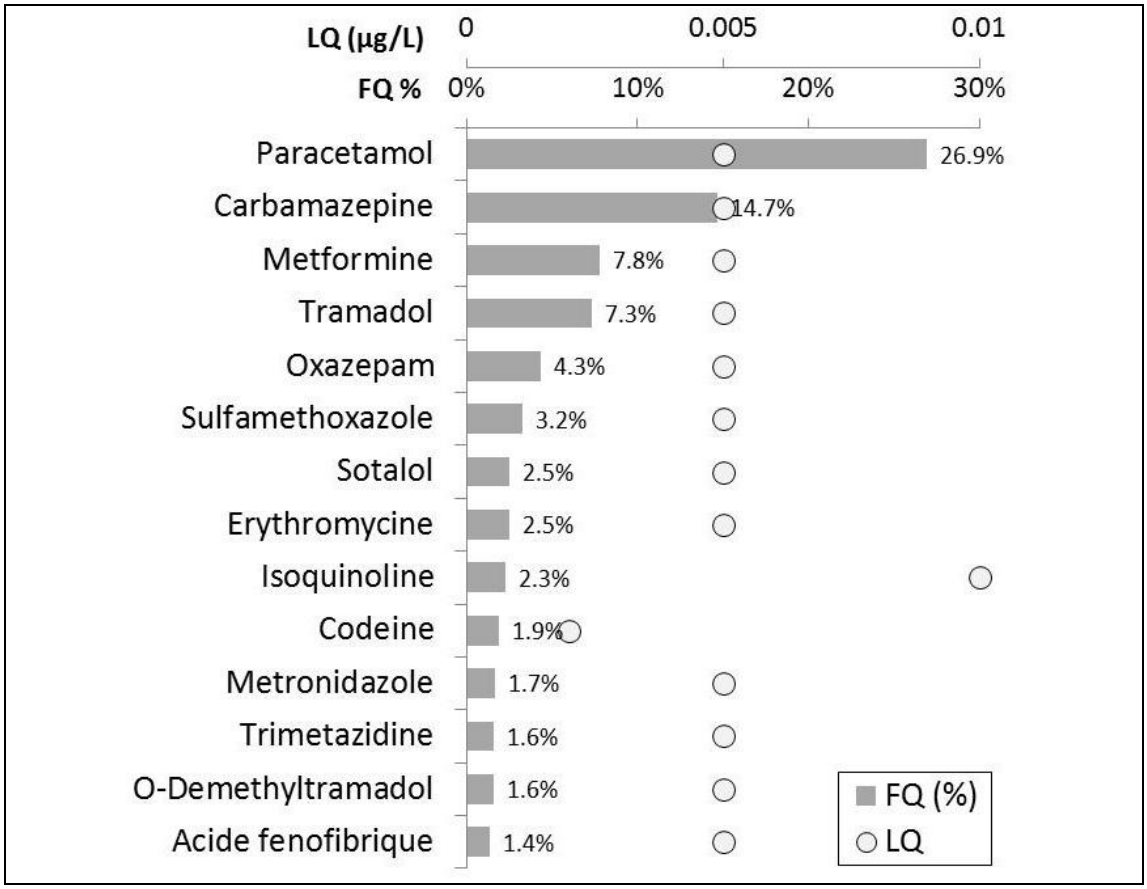


Illustration 20 : Fréquences et limites de quantification des susbtances pharmaceutiques les plus fréquemment quantifiées lors de la campagne exceptionnelle.

Deux substances pharmaceutiques ont été quantifiées sur plus de 10 % des analyses : le paracétamol (FQ = 26 %) et la carbamazepine (FQ = 14 %). Leur présence dans les eaux souterraines est néanmoins bien connue dans la littérature notamment à travers les analyses réalisées dans les réseaux étrangers (résultats issus des réseaux NAQUA en Suisse, NAWQA aux USA, Baden-Württemberg en Allemagne et JRC pour l'Europe). La codéine, l'érythromycine, l'acide fénofibrique, la métronidazole, le sotalol et la sulfamétoxazole ont aussi été recherchés dans le cadre d'un ou plusieurs de ces réseaux. Aussi, si la quantification de l'acide clofibrique, du sotalol et de la sufamétoxazole dans les eaux souterraines de ces pays a été mise en évidence, il n'en est pas de même pour **la codéine, l'érythromycine, l'acide fénofibrique et la métronidazole** recherchés au sein de ces réseaux étrangers mais jamais quantifiés. La présence de ces substances dans les eaux souterraines de France métropolitaine constitue ainsi une particularité vis-à-vis de la littérature consultée pour la constitution des listes de recherche.

Les substances pharmaceutiques furosémide, metformine et oxazepam, si elles n'ont pas été recherchées à grande envergure dans les eaux souterraines à l'étranger, ont néanmoins déjà été quantifiées dans les eaux souterraines en France lors de

campagnes spécifiques : en 2006-2007 DRASS (Basse-Normandie, Midi-Pyrénées et Rhône-Alpes), Agences de l'eau (Seine-Normandie et Adour-Garonne), DGS et/ou Campagnes AESN (nov-dec 2006 ; avr-jui 2007 ; janv 2008 ; sep 2008).

Les substances pharmaceutiques quantifiées sur plus de 1 % des analyses de la campagne exceptionnelle et sur lesquelles très peu d'informations sont disponibles sur leur potentialité de transfert vers les eaux souterraines sont **le tramadol** (inscrit sur la liste prioritaire de l'IRSTEA ex-CEMAGREF) et **la trimétazidine** (recherchée lors de la campagne AFSSA 2009 sur les eaux de boissons). Plus émergents encore sont le **O-déméthyltramadol** (métabolite fraction majeure du tramadol fréquemment quantifié lors de cette campagne) et **l'isoquinoline**[2] (substance industrielle qui trouve de nombreuses applications dans le domaine médical) sur lesquels très peu d'informations sont disponibles.

3.4.3. Les substances à usage industriel quantifiées

Des substances appartenant à des familles chimiques très différentes constituent la liste des substances dangereuses recherchées lors de la campagne exceptionnelle. Les filières analytiques mobilisées pour leur analyse sont donc tout aussi différentes et il en résulte des limites de quantification très contrastées. L'analyse de l'occurrence de ces substances se doit alors de prendre en compte ces différences de limites de quantification notamment pour comparer les fréquences de quantification.

Lors de la campagne exceptionnelle, les composés perfluorés ont été analysés à des limites de quantification globalement faible de 0,001 µg/L (sauf le PFDoA et le PFUnA à 0,01 µg/L). 9 composés de la famille des perfluorés ont ainsi été quantifiés sur plus de 1 % des analyses réalisées. Leurs occurrences respectives sont reportées sur l'Illustration 21. Les PFOS et PFHS sont significativement plus quantifiés (FQ > 20 %) que les PFOA et PFHxA (FQ aux alentours de 10 %) eux-mêmes plus quantifiés que les PFHpA et PFDS (FQ entre 4 et 5 %). A l'échelle de la métropole donc, l'occurrence des perfluorés dans les eaux souterraines est structurée suivant le schéma suivant :

PFHS/PFOS >> PFOA/PFHxA >> PFHpA/PFDS >> PFNA/PFDA >> PFOSA/PFDoA

Il serait intéressant de vérifier si cette répartition des différentes formes de composés perfluorés est identique à des échelles plus locales, ainsi que dans d'autres matrices de recherche comme les eaux superficielles et les eaux côtières.

[2] L'isoquinoline est une substance industrielle qui trouve de nombreuses applications dans le domaine pharmaceutique. D'autres applications sont néanmoins référencées ce qui pourrait amener à classer cette substance différemment.

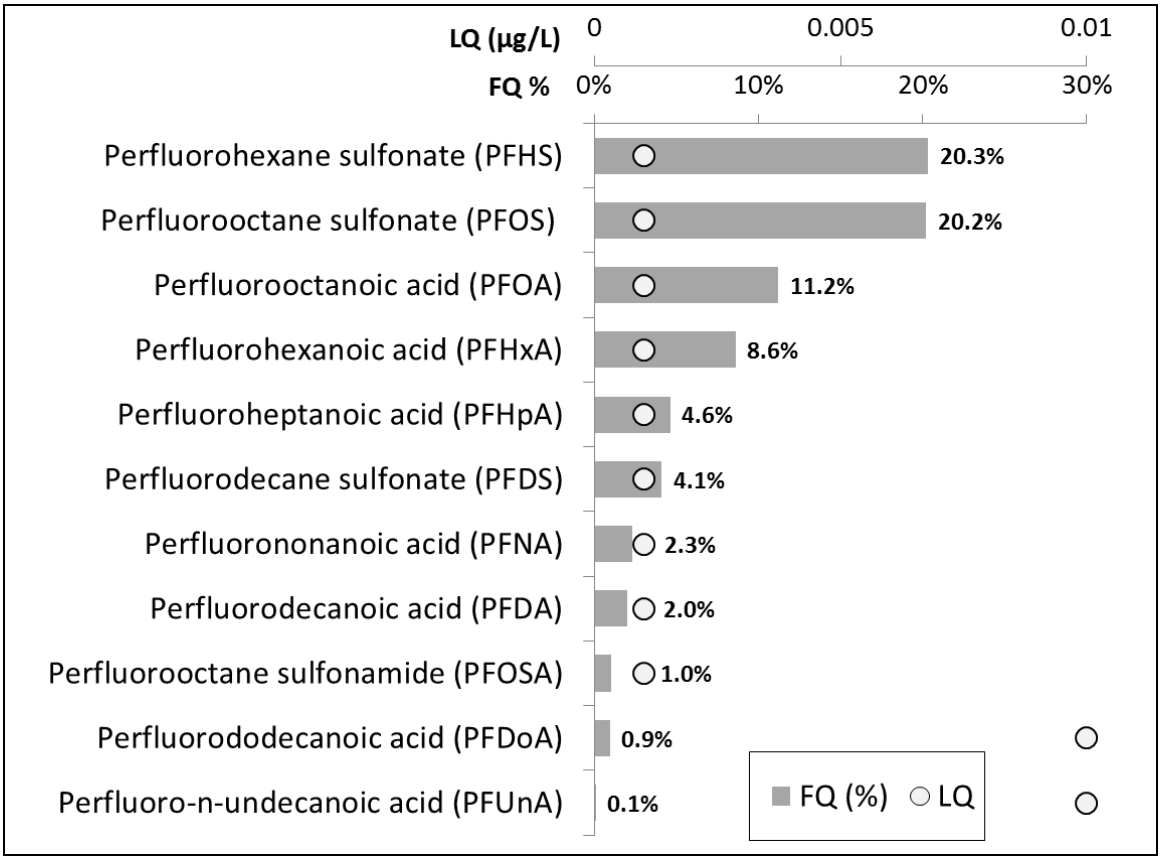


Illustration 21 : Fréquences et limites de quantification des perfluorés quantifiées lors de la campagne exceptionnelle.

En Illustration 22 sont présentées les substances d'usage industriel utilisées comme plastifiants recherchées et quantifiées dans les eaux souterraines de métropole en 2011. 3 plastifiants présentent des fréquences de quantification supérieures à 1 % : le DEHP le bisphénol A et le N-Butylbenzenesulfonamide (NBBS). Deux phtalates, le diéthylphtalate (DEP) et le Di-n-butylphtalate (DBP) complètent la liste des plastifiants quantifiés lors de la campagne exceptionnelle. Les fréquences sont toutefois bien inférieures pour ces deux substances, 0,2 et 0,1 % respectivement. Les effets toxiques et notamment perturbateur endocrinien sont aujourd'hui suspectés pour le DEHP, le bisphénol A, le DEP et le DBP tout en restant encore à l'étude. Beaucoup moins de données sont en revanche disponibles sur les potentiels effets du **N-Butylbenzenesulfonamide (NBBS)** pourtant quantifié 22 fois dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

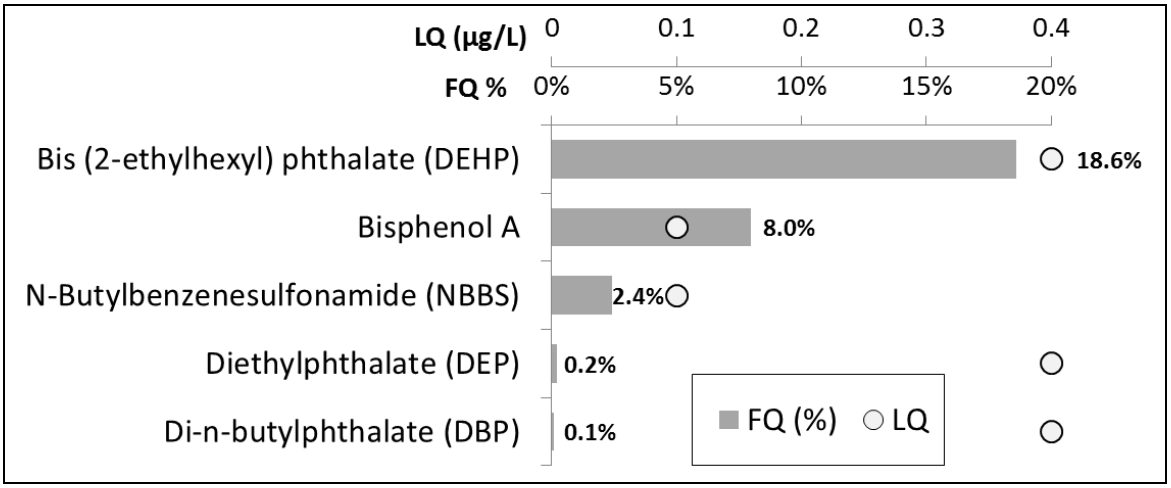


Illustration 22 : Fréquences et limites de quantification des plastifiants quantifiés lors de la campagne exceptionnelle.

5 autres substances d'usage industriel attirent l'attention en raison d'une fréquence de quantification proche ou supérieure de 1 % lors de la campagne exceptionnelle (Illustration 23). Il s'agit en premier lieu des cyanures libres dont la fréquence de quantification dépasse 30 % sur les 952 analyses totales. Ces anions sont largement utilisés dans l'industrie et notamment dans les procédés d'électrodéposition. Les cyanures sont réputés toxiques.

Le **tolyltriazole** est une substance utilisée comme inhibiteur de corrosion dans les systèmes de refroidissement industriels principalement. Elle a été quantifiée sur 17,4 % des analyses réalisées en eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle. Toutefois, malgré sa forte occurrence, les potentiels effets toxiques ou écotoxiques du tolyltriazole sont aujourd'hui inconnus.

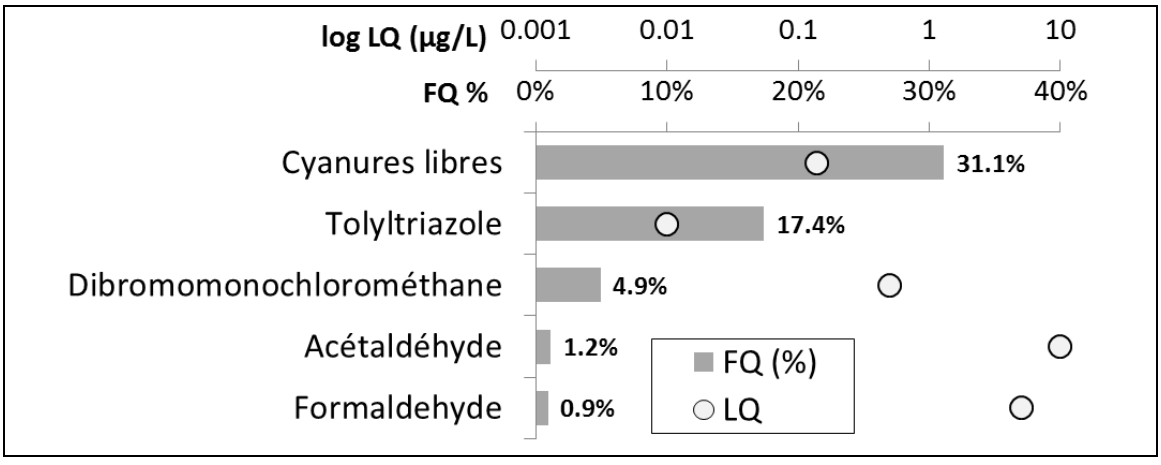


Illustration 23 : Fréquences et limites de quantification des susbtances à usage industriel les plus fréquemment quantifiées lors de la campagne exceptionnelle.

Les 3 autres substances d'usage industriel présentées sur l'Illustration 23 appartiennent à la liste des substances dangereuses de l'arrêté du 17 juillet 2009. Elles présentent donc une toxicité connue. Le **dibromomonochlorométhane**, quantifié sur près de 5 % des analyses de la campagne exceptionnelle, est un trihalométhane (THM) produit lors de la chloration d'eau contenant des substances organiques naturelles. L'action du chlore sur la matière organique produit en effet des THM dont la toxicité aigüe et chronique a été montrée à plusieurs reprises. Le dibromomonochlorométhane est généralement considéré comme absent des eaux souterraines car facilement dégradable. Or les résultats de la campagne exceptionnelle semblent indiqués le contraire, avec sa quantification sur près de 50 analyses.

Enfin, deux **aldéhydes**, l'acétaldéhyde (éthanal, LQ = 10 à 15 µg/L) et le formaldéhyde (méthanal, LQ = 5 µg/L) ont été quantifiées dans les eaux souterraines de métropole à des fréquences proches de 1 % malgré des limites analytiques de quantification relativement élevées. Ces molécules présentent sur la liste des substances dangereuses de l'arrêté du 17 juillet 2009 sont connues pour être toxiques à des niveaux divers. De plus, contrairement à ce qu'il est mentionné dans la littérature, l'acétaldéhyde ne semble pas se dégrader si systématiquement dans les eaux lorsqu'il y est émis.

D'une manière générale, la présence de substances toxiques dans les eaux souterraines peut devenir problématique lorsque celles-ci sont utilisées pour l'alimentation en eau potable. Ainsi, il serait pertinent de concentrer les efforts de développements analytiques sur ces substances en priorité afin de contraindre plus finement la connaissance de leurs occurrences et de leurs niveaux de contamination dans les eaux souterraines.

3.4.4. Les substances à usage domestique quantifiées

L'occurrence des substances à usage domestique quantifiées dans les eaux souterraines de métropole lors de la campagne exceptionnelle sont présentées dans l'Illustration 24. La **caféine** et son métabolite principal **1,7-diméthylxanthine** ainsi que la **cotinine** (métabolite de la nicotine) ont été quantifiées sur plus de 1 % des analyses réalisées. 8 autres substances d'usage domestique ont été quantifiées à des fréquences inférieures :

- 4 fragrances (galaxodine, musc xylène, musc kétone et musc ambrette),
- 1 composant de crème solaire (octocrylène),
- 1 parabène (propylparabène),
- 1 composé alimentaire (succralose),
- 1 répulsif contre les insectes (N,N-Diethyl-m-toluamide = DEET[3]).

[3] Le DEET pourrait aussi classé parmi les substances phytosanitaires.

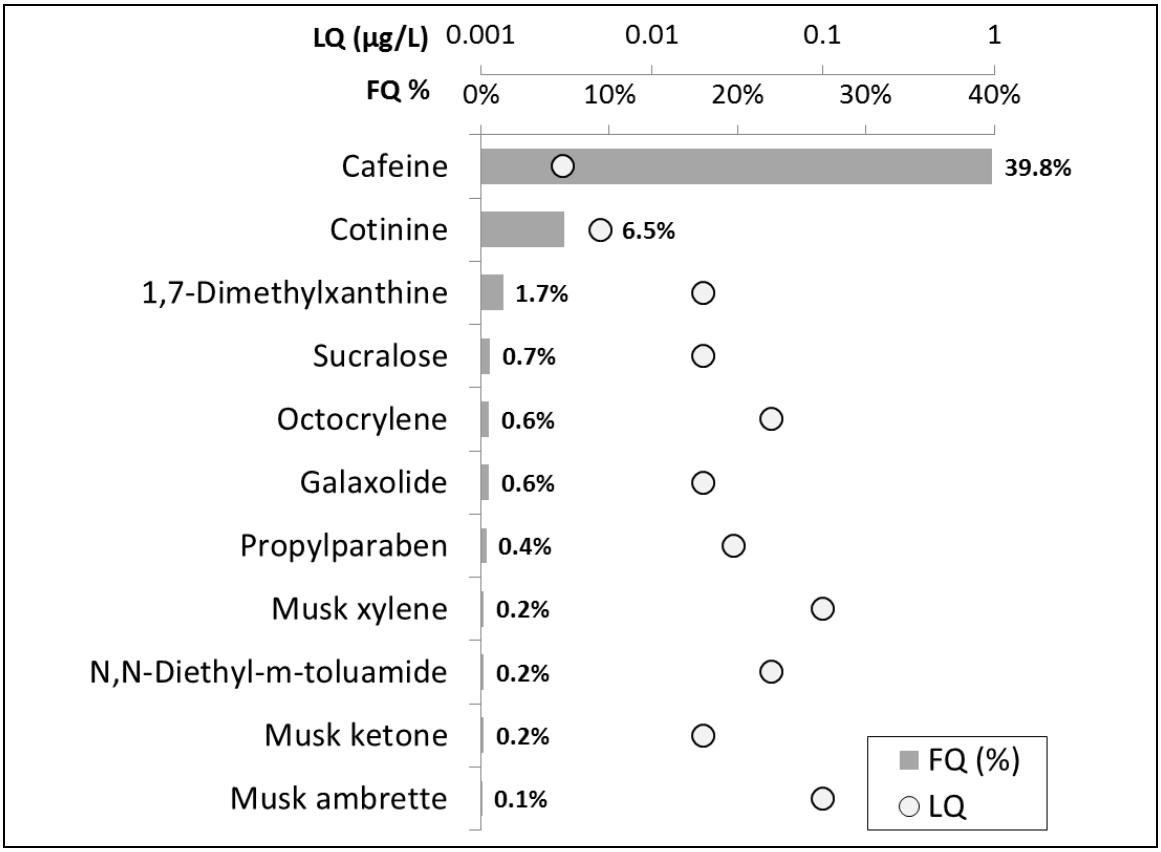


Illustration 24 : Fréquences et limites de quantification des substances à usage domestique les plus fréquemment quantifiées lors de la campagne exceptionnelle.

3.4.5. Les substances dangereuses à « usages multiples » quantifiées

L'Illustration 25 montre les fréquences de quantification des **dioxines** et **furannes** recherchées dans les eaux souterraines de métropole lors de la campagne exceptionnelle 2011. Ces composés sont des polluants chimiques organiques générés à l'état de traces au cours de différents processus thermiques, industriels ou naturels. Ils sont listés dans l'arrêté du 17 juillet 2009 en raison de seuils d'activité toxique particulièrement bas et d'une grande persistance dans l'environnement. La recherche des dioxines et furanes est réalisée à des limites de quantifications très basses, les plus faibles de la campagne exceptionnelle, de l'ordre du picogramme par litre. Ce sont aussi les substances qui montrent les fréquences de quantification les plus élevées, supérieures à 60 % des analyses réalisées pour la 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzodioxine par exemple. Si les faibles limites de quantifications atteintes par les laboratoires pour ces molécules peuvent expliquer en partie leurs fortes occurrences, il n'en demeure pas moins que leur présence dans de nombreuses eaux souterraines de métropole est une réalité démontrée ici.

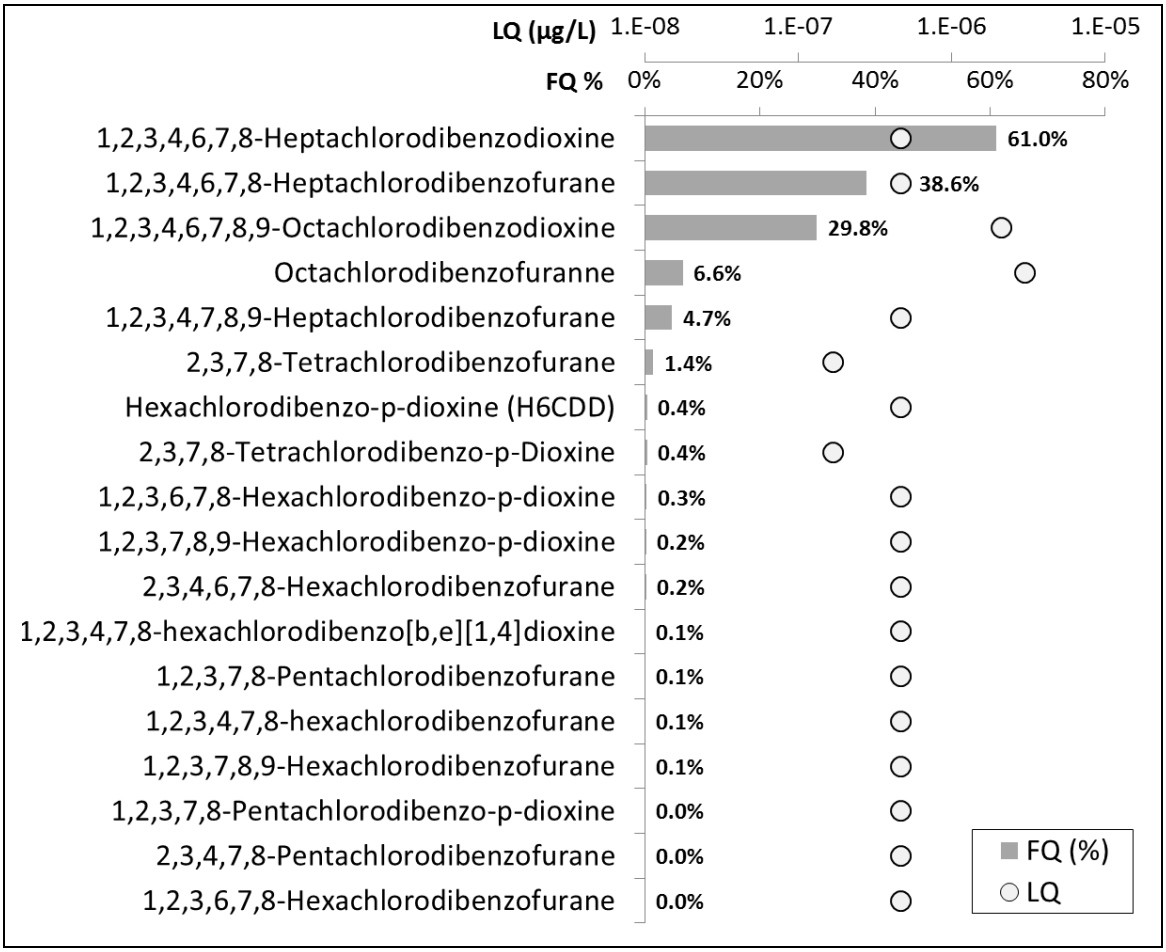


Illustration 25 : Fréquences et limites de quantification des dioxines et furanes recherchées lors de la campagne exceptionnelle.

Les dernières substances fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines de métropole appartiennent à la famille chimique des organoétains. Ces composés sont listés dans l'arrêté du 17 juillet 2009 comme « substances dangereuses ». Les limites analytiques de quantification de ces substances sont comprises entre 0,001 et 0,002 µg/L. Le tributylétain (TBT), agent biocide présent dans les peintures antisalissure, n'a jamais été retrouvé dans les eaux souterraines à l'inverse de ses métabolites **dibutylétain et monobutylétain** (DBT et MBT, Illustration 26). Or, si les toxicités aiguë et chronique du TBT sont connues et avérées, il n'existe aucune donnée sur celle du MBT et qu'une seule étude sur la toxicité du DBT. Etant donné que seules ces deux formes sont retrouvées dans les eaux souterraines, il apparaitrait pertinent d'engager des études de toxicité, chronique notamment, spécifiques aux métabolites des organoétains.

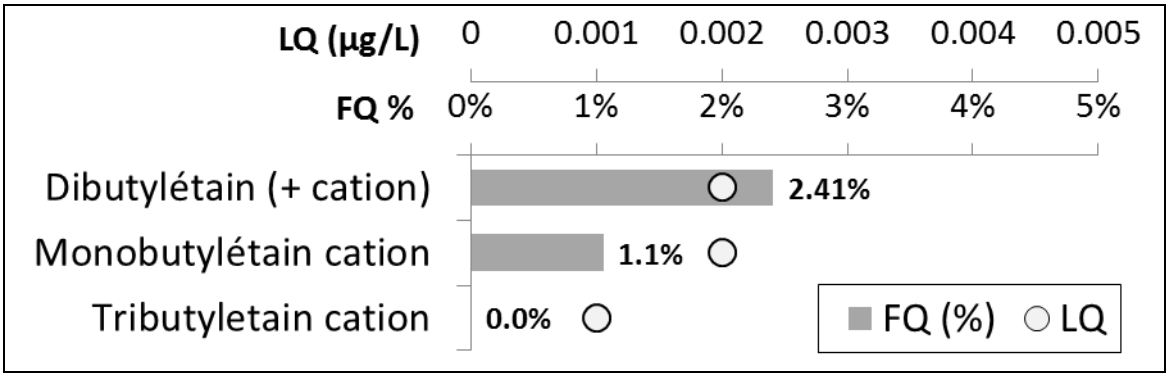


Illustration 26 : Fréquences et limites de quantification des organoétains recherchés lors de la campagne exceptionnelle.

3.5. NIVEAU DE CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES DE METROPOLE PAR LES SUBSTANCES RECHERCHEES LORS DE LA CAMPAGNE EXCEPTIONNELLE

A l'échelle nationale, le niveau de contamination des eaux souterraines par les substances recherchées lors de la campagne exceptionnelle est caractérisé de différentes manières :

- **Cmax** (µg/L) : Concentration maximale de chaque substance qui correspond à la concentration la plus élevée relevée lors de la campagne Ce calcul considère les analyses faites sur l'ensemble du territoire métropolitain et durant les deux campagnes de prélèvements ;
- **Cmoy** (µg/L) : Concentration moyenne de chaque substance calculée sur l'ensemble des analyses en appliquant la substitution des données inférieures à la LQ par la valeur LQ/2 (recommandation DCE) ;
- **MEC 95** (µg/L) : 95ème percentile des concentrations maximales relevées sur chaque point de mesure ;
- **FD_s** (%) : Fréquence de dépassement de seuils réglementaires ou arbitraires. Actuellement, parmi les substances recherchées lors de la campagne exceptionnelle, seules les concentrations en substances phytosanitaires dans les eaux souterraines sont réglementées et ne doivent pas dépasser 0,1 µg/L.

En première approximation et afin de qualifier le « chimisme » des eaux souterraines, cette valeur seuil peut être utilisée pour comparer, par rapport à une valeur normalisée, les teneurs en différentes substances. La fréquence de dépassement du seuil 0,1 µg/L est alors notée **$FD_{0,1µg/L}$**. La valeur 0,1 µg/L a été appliquée ici comme valeur assimilable à un « seuil de préoccupation ». Cependant il faut rappeler que la valeur 0,1 µg/L est une valeur arbitraire. Elle rappelle la valeur réglementaire appliquée pour les pesticides dans les eaux souterraines au titre de la protection de la ressource en en eau (Directive 2006/118/CE), mais elle n'a aucune valeur d'un point de vue toxicologique. Mons et al. (2013) ciblent aussi la valeur 0,1 µg/L pour les contaminants organiques non réglementés à l'heure actuelle dans les eaux de boissons. Cette valeur correspond bien à la majorité des standards actuellement utilisés. Les auteurs concluent de la possibilité d'utiliser la concentration cible 0,1 µg/L aussi bien dans les procédures d'évaluation de la qualité des eaux, que pour élaborer les futurs plans d'actions dans le domaine des eaux de boissons ou bien encore dans les projets de recherche sur la thématique.

3.5.1. Concentrations maximales, moyennes et MEC 95

Les substances phytosanitaires

Les concentrations maximales, moyennes et MEC 95 des substances phytosanitaires quantifiées lors de la campagne exceptionnelle sont reportées dans l'Illustration 27 et représentées sur l'Illustration 28. Trente substances phytosanitaires, sur les 40 quantifiées au moins une fois sur l'ensemble des analyses, ont dépassé ou égalé au moins une fois la valeur seuil de 0,1 µg/L (directive 2006/118/CE).

Substance	SANDRE	CAS	FQ	Cmax	Cmoy	MEC 95
Déisopropyl-déséthyl-atrazine	1830	3397-62-4	41,4%	2,38	0,076	0,83
Dichloroaniline-3,4	1586	95-76-1	0,2%	2,10	0,052	2,01
Ethylenethiouree	5648	96-45-7	0,3%	2,00	0,254	1,94
Atrazine déséthyl	1108	6190-65-4	36,2%	1,90	0,039	0,31
Fluazinam	2984	79622-59-6	0,2%	1,88	0,014	1,80
Metsulfuron méthyle	1797	74223-64-6	1,9%	1,23	0,013	0,49
Bentazone	1113	25057-89-0	7,9%	1,18	0,019	0,74
2-hydroxy-desethyl-Atrazine	3159	19988-24-0	3,9%	1,17	0,019	0,66
Isoxadifen-éthyle	2807	163520-33-0	0,3%	1,01	0,011	0,92
Métolachlore	1221	51218-45-2	2,8%	0,95	0,013	0,67
Isoproturon	1208	34123-59-6	1,2%	0,89	0,012	0,82
Mepiquat	1969	15302-91-7	0,1%	0,70	0,090	0,70
2,6-Dichlorobenzamide	2011	2008-58-4	2,9%	0,42	0,012	0,34
Oxadixyl	1666	77732-09-3	4,1%	0,40	0,013	0,21
Coumafène	2972	81-81-2	0,1%	0,38	0,010	0,38
Chlortoluron	1136	15545-48-9	1,9%	0,37	0,011	0,18
Carbosulfan	1864	55285-14-8	0,1%	0,37	0,010	0,37
Atrazine	1107	1912-24-9	18,5%	0,35	0,018	0,13
Dichlorophène	2981	97-23-4	0,1%	0,34	0,010	0,34
Dinocap	5619	39300-45-3	0,1%	0,30	0,010	0,30
Imazapyr	2090	81334-34-1	0,3%	0,28	0,010	0,27
Dimethenamide	1678	87674-68-8	0,7%	0,26	0,012	0,24
Atrazine déisopropyl	1109	1007-28-9	8,1%	0,21	0,014	0,14
Diuron	1177	330-54-1	3,7%	0,18	0,011	0,14
Flupyrsulfuron methyle	2565	144740-54-5	0,2%	0,18	0,010	0,17
Simazine	1263	122-34-9	6,8%	0,13	0,012	0,10
Perméthrine cis	5682	61949-76-6	0,1%	0,13	0,010	0,13
Imazamox	2986	114311-32-9	0,1%	0,12	0,010	0,12
Desméthylisoproturon	2738	34123-57-4	0,2%	0,11	0,010	0,11
Prosulfuron	2534	94125-34-5	0,1%	0,10	0,010	0,10
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methyl-uree	1929	3567-62-2	0,2%	0,07	0,010	0,07
Florasulam	2810	145701-23-1	0,2%	0,07	0,010	0,07
Acetamiprid	5579	135410-20-7	0,2%	0,07	0,010	0,07
Imazalil	1704	35554-44-0	0,1%	0,07	0,012	0,07
Boscalid	5526	188425-85-6	0,4%	0,06	0,010	0,06
Mesosulfuron methyle	2578	208465-21-8	0,1%	0,06	0,010	0,06
Propiconazole	1257	60207-90-1	0,3%	0,04	0,010	0,04
2-Chlorobenzoic acid	6798	118-91-2	0,1%	0,03	0,010	0,03
Didemethylisoproturon	2847	56046-17-4	0,3%	0,02	0,010	0,02
2,4-D-ester	2522	1928-43-4	0,1%	0,02	0,010	0,02

Illustration 27 : Tableau des niveaux de contamination des substances phytosanitaires quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole). Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L.

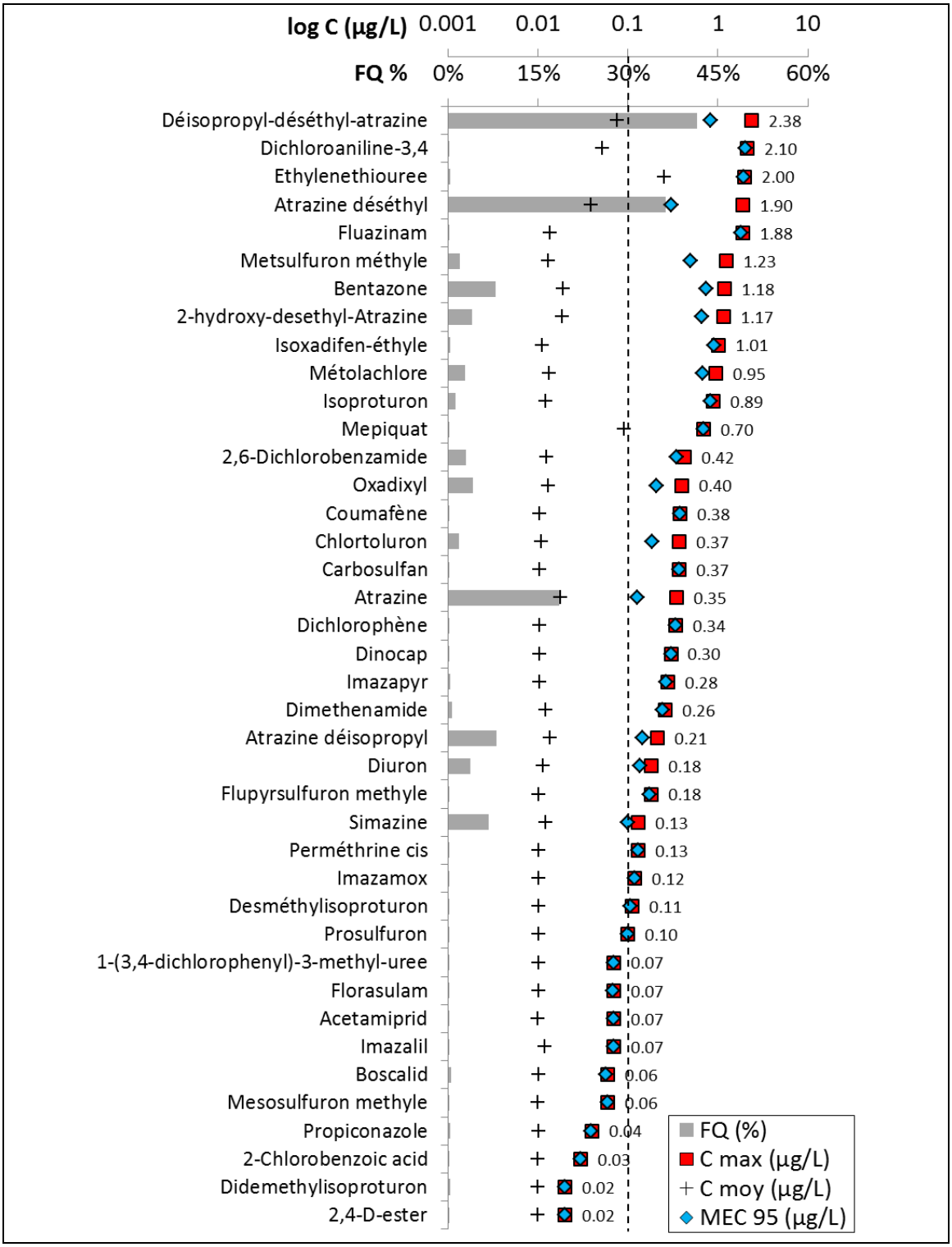


Illustration 28 : Graphique des niveaux de contamination des substances phytosanitaires quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole).

Les concentrations maximales en substances phytosanitaires s'étendent de 0,02 µg/L à 2,4 µg/L, respectivement mesurées pour le 2,4-D-ester (ou acide 2,4-dichlorophénoxyacétique) et la déisopropyl-déséthyl-atrazine (DEDIA). Les concentrations moyennes sont calculées selon les recommandations de la DCE, c'est-à-dire que les données inférieures à la LQ sont substituées par la valeur LQ/2. Les fréquences de quantification étant globalement faibles, les concentrations moyennes sont ainsi fortement influencées par le nombre d'analyses reportées inférieures à la LQ. Les concentrations moyennes ne sont donc pas significatives des analyses quantifiées, sauf pour deux substances fréquemment quantifiées : la déséthyl-atrazine et la déisopropyl-désétyhl-atrazine (DEDIA) qui ont des concentrations moyennes respectivement de 0,039 et 0,076 µg/L. Ces concentrations sont supérieures à la limite de quantification, contrairement à toutes les autres substances quantifiées.

De la même manière, l'analyse de la valeur de la MEC 95 n'est pertinente que pour les substances qui montrent une fréquence de quantification significative (> 1 % en première approximation). Ainsi, les 14 substances dont la fréquence de quantification est supérieure à 1 % (Illustration 19) possèdent une MEC 95 supérieure à 0,1 µg/L.

La déséthyl-atrazine et la **déisopropyl-désétyhl-atrazine** (DEDIA) sont des métabolites de l'atrazine, ayant une forte occurrence et un niveau de contamination important dans les eaux souterraines. Le déisopropyl-désétyhl-atrazine (DEDIA) n'appartient pas de surcroît aux programmes réglementaires de surveillance DCE pour le suivi de la qualité des eaux souterraines.

A l'inverse, la **dichloroaniline-3,4** et l'**éthylènethiourée** (ou imidazolidine-2-thione) ont été peu quantifiées (FQ < 1%) mais leurs concentrations maximales dans les eaux souterraines relevées lors de la campagne exceptionnelle sont élevées (> 2 µg/L). Etant donnée leur limite de quantification respective élevée (0,1 et 0,5 µg/L) par rapport au seuil 0,1 µg/L, il apparait pertinent d'augmenter la sensibilité des filières analytiques pour leur recherche dans les eaux souterraines et ainsi vérifier leurs occurrences.

Les substances pharmaceutiques

20 substances pharmaceutiques sur les 61 quantifiées ont dépassé ou égalé au moins une fois la valeur de 0,1 µg/L. Les résultats d'analyses de ces 20 substances sont reportés dans le tableau en Illustration 29 et représentés sur l'Illustration 30. Les résultats concernant les autres substances pharmaceutiques quantifiées lors de la campagne exceptionnelle sont reportés en Illustration 31 et représentés sur l'Illustration 32. L'ensemble des substances pharmaceutiques a été analysé avec une LQ de 0,005 µg/L, sauf :

- l'isoquinoline, le carboxyibuprofène et l'acide 4-chlorobenzoique (LQ = 0,1 µg/L)
- l'octocrylène et le N,N-Diethyl-m-toluamide (LQ = 0,05 µg/L)
- la codeine (LQ = 0,002 µg/L)
- l'acide salicylique (LQ = 0,2 µg/L)

Plusieurs études ont déjà été réalisées sur la présence de certaines substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines dont :

- L'étude menée par l'ANSES (ex-AFSSA), sollicité par la DGS (Direction générale de la santé), en collaboration avec l'AFSSAPS et le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy. Cette étude a été organisée en 3 phases : la phase de hiérarchisation des substances (rapport 2008), la phase de développement analytique et la phase de prélèvements et d'analyses (rapport 2011). Nous nous intéressons aux première et dernière phases, les rapports sont cités en bibliographie.
- L'étude menée conjointement par l'ARS de Basse-Normandie (ex-DRASS) et l'agence de l'eau Seine-Normandie. Les résultats de fréquence de quantification et des gammes de concentrations seront utilisés pour comparer les résultats. Le rapport est cité dans le texte par Duchemin&Tracol, 2009.
- L'étude commanditée par l'IRSTEA (ex-CEMAGEF) en 2007 et qui établit une liste des médicaments à usage humain prioritaires et à surveiller dans les eaux continentales.

Les résultats de ces études ont été analysés une première fois pour la constitution des listes des substances à rechercher lors de la campagne exceptionnelle (Blum et al., 2011). Ils constituent maintenant des éléments de comparaison avec les résultats acquis à l'échelle de la France métropolitaine.

Substance	SANDRE	CAS	FQ	Cmax	Cmoy	MEC 95
Hydrochlorothiazide	6746	58-93-5	0,7%	2,46	0,005	1,73
Erythromycine	6522	114-07-8	2,5%	1,87	0,005	0,23
Metformine	6755	657-24-9	7,8%	1,58	0,009	0,47
Acide salicylique	5355	50-78-2	0,7%	1,00	0,093	0,90
Metronidazole	6731	443-48-1	1,7%	0,60	0,004	0,30
Oxolinique Acide	6710	14698-29-4	0,7%	0,54	0,003	0,41
Paracetamol	5354	103-90-2	26,9%	0,48	0,011	0,11
Ketoprofene	5353	22071-15-4	0,8%	0,35	0,003	0,26
Carboxyibuprofen	6842	15935-54-3	0,2%	0,27	0,050	0,27
Codeine	6683	76-57-3	1,9%	0,20	0,002	0,01
Furosemide	5364	54-31-9	0,6%	0,19	0,003	0,15
Trimethoprime	5357	738-70-5	0,1%	0,19	0,003	0,19
Tramadol	6720	27203-92-5	7,3%	0,18	0,004	0,04
Acide fenofibrique	5369	26129-32-8	1,4%	0,15	0,003	0,13
4-Chlorobenzoic acid	5367	74-11-3	0,1%	0,14	0,050	0,14
Imatinib	6713	152459-95-5	0,5%	0,14	0,003	0,12
Acide clofibrique	5408	882-09-7	0,7%	0,12	0,003	0,10
Androstenedione	5385	63-05-8	0,1%	0,12	0,003	0,12
Ivermectine	6760	70288-86-7	0,1%	0,11	0,050	0,11
Progesterone	5402	57-83-0	0,1%	0,10	0,003	0,10

Illustration 29 : Tableau des niveaux de contamination des substances pharmaceutiques quantifiées et ayant dépassé la concentration 0,1 µg/L dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole). Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L.

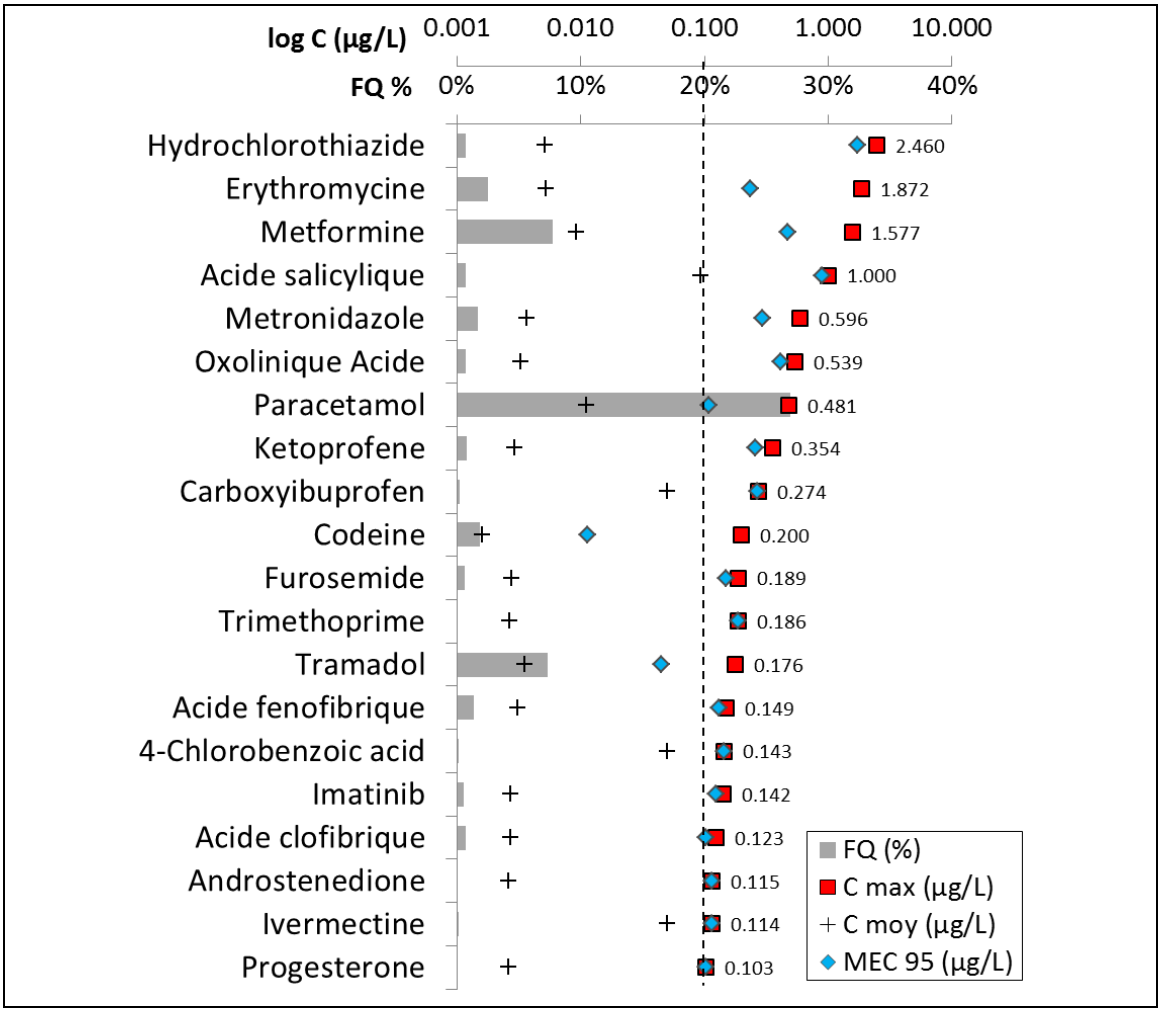


Illustration 30 : Graphique des niveaux de contamination des pharmaceutiques quantifiés et ayant dépassé la concentration 0,1 µg/L dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole).

Les concentrations moyennes en substances pharmaceutiques s'échelonnent de 0,0016 µg/L à 0,093 µg/L, respectivement pour la codéine (LQ = 0,002 µg/L) et l'acide salicylique (LQ = 0,2 µg/L). L'**hydrochlorothiazide** est la substance pharmaceutique dont les concentrations maximales et MEC 95 sont les plus élevées (respectivement 2,46 et 1,73 µg/L sur 7 quantifications). Il s'agit d'une substance utilisée contre l'hypertension référencée dans NORMAN, listée par l'IRSTEA (ex CEMAGREF) comme pharmaceutique prioritaire mais jamais recherchée à grande échelle dans les eaux souterraines en France ou à l'étranger. Les fortes concentrations retrouvées sur un point en RM&C posent ainsi questions. L'érythromicine, la metformine[4] et l'acide

[4] La metformine présente potentiellement des difficultés de mesures analytiques.

salicylique (métabolite de l'aspirine), montrent aussi des concentrations maximales élevées supérieures ou égales à 1 µg/L.

L'**érythromicine**, composé antibiotique, a déjà été recherché dans l'étude menée par l'ANSES (2011). Il n'a pas été quantifié lors de cette étude (LQ = 0,05 µg/) mais détecté dans les eaux brutes avec une fréquence de détection de 1,7 %.

Les substances, **metformine et métronidazole**, sont respectivement un antidiabétique et un antibiotique (aussi antiparasitaire). Ces substances sont inscrites sur la liste des substances prioritaires de l'IRSTEA.

L'acide salicylique est un métabolite de l'aspirine (ou acide acétylsalicylique). Il peut également être naturellement synthétisé. L'acide salicylique n'apparaît pas dans l'Illustration 20, en effet la FQ est de 0,74 %. Il serait intéressant de développer la méthode analytique afin d'améliorer la LQ, actuellement de 0,2 µg/L.

Le **paracétamol,** composé analgésique, a été recherché dans plusieurs études, notamment celle de l'ANSES 2011, mais est également nommé dans le rapport de Duchemin&Tracol, 2009. Ces études mettent en évidence la présence du paracétamol dans les eaux souterraines. La campagne exceptionnelle révèle une valeur de FQ supérieure à celle des autres études, 26,4 % contre 13,5 % dans l'étude de l'ANSES et une teneur maximale de 0,481 µg/L et 0,443 µg/L également retenue dans l'étude de l'ANSES.

Le **tramadol** (et son métabolite **O-déméthyltramadol ;** Illustration 32) est quantifié sur 5,6 % des analyses avec une concentration maximale relevée de 0,176 µg/L. Le tramadol est un analgésique et fait partie des opiacés. Il est parfois consommé pour ses effets euphorisants, et même stimulants. Peu d'informations sont disponibles sur cette substance et son métabolite.

L'Illustration 31 et l'Illustration 32 présente les niveaux de contamination des substances pharmaceutiques ayant une LQ de 0,005 µg/L, (sauf pour l'isoquinoline LQ = 0,01 µg/L) et dont les concentrations maximales sont inférieures à 0,1 µg/L. Ces dernières varient entre 0,003 µg/L et 0,083 µg/L, respectivement pour la morphine et la carbamazépine.

Substance	SANDRE	CAS	FQ	Cmax	Cmoy	MEC 95
Carbamazepine	5296	298-46-4	14,7%	0,083	0,004	0,044
Doxycycline	6791	94088-85-4	0,3%	0,074	0,003	0,068
Ibuprofene	5350	15687-27-1	0,5%	0,067	0,003	0,056
Desvenlafaxine	6785	93413-62-8	0,5%	0,062	0,003	0,060
Fluoxetine	5373	54910-89-3	0,2%	0,051	0,003	0,049
Sotalol	5424	3930-20-9	2,5%	0,051	0,003	0,046
O-Demethyltramadol	6767	73986-53-5	1,6%	0,050	0,003	0,050
Phénazone	5420	60-80-0	0,3%	0,044	0,003	0,043
Ciprofloxacine	6540	85721-33-1	0,6%	0,043	0,003	0,041
Sulfamethoxazole	5356	723-46-6	3,2%	0,043	0,003	0,031
Oxazepam	5375	604-75-1	4,3%	0,042	0,003	0,033
Clarithromycine	6537	81103-11-9	0,3%	0,042	0,003	0,039
Losartan	6699	114798-26-4	0,1%	0,039	0,003	0,039
Trimetazidine	6732	5011-34-7	1,6%	0,035	0,003	0,031
Isoquinoline	6643	119-65-3	2,3%	0,033	0,005	0,030
Buflomedil	6742	55837-25-7	0,1%	0,031	0,003	0,031
Ofloxacine	6533	82419-36-1	0,3%	0,028	0,003	0,027
17alpha-Estradiol	5399	57-91-0	0,1%	0,025	0,003	0,009
Estrone	5396	53-16-7	0,1%	0,025	0,003	0,009
Sulfadiazine	6758	68-35-9	0,5%	0,025	0,003	0,023
Amprolium	6707	137-88-2	0,1%	0,024	0,003	0,024
Carbamazepine epoxide	6725	36507-30-9	0,5%	0,024	0,003	0,021
Diclofenac	5349	15307-86-5	0,2%	0,024	0,003	0,024
Chlortetracycline	6743	57-62-5	0,2%	0,020	0,003	0,019
Propranolol	5363	525-66-6	0,1%	0,020	0,003	0,020
Amlodipine	6781	88150-42-9	0,2%	0,017	0,003	0,017
Flumequine	5635	42835-25-6	0,1%	0,016	0,003	0,016
Ampicilline	6759	69-53-4	0,1%	0,015	0,003	0,015
Enrofloxacine	6784	93106-60-6	0,2%	0,012	0,003	0,012
Gestodene	6749	60282-87-3	0,1%	0,012	0,003	0,012
1-Hydroxy Ibuprofen	7011	53949-53-4	0,6%	0,010	0,003	0,010
Atenolol	5361	29122-68-7	0,1%	0,010	0,003	0,010
Cytarabine	6712	147-94-4	0,2%	0,010	0,003	0,010
Metoprolol	5362	37350-58-6	0,1%	0,010	0,003	0,006
Simvastatine	5358	79902-63-9	0,2%	0,010	0,003	0,010
Amiodarone	6716	1951-25-3	0,5%	0,009	0,003	0,009
Gemfibrozil	5365	25812-30-0	0,1%	0,008	0,003	0,008
Sulfaquinoxaline	6575	59-40-5	0,1%	0,008	0,003	0,008
Dihydrocodeine	6647	125-28-0	0,1%	0,007	0,001	0,007
Fenbendazole	6482	43210-67-9	0,1%	0,007	0,003	0,007
Morphine	6671	57-27-2	0,1%	0,003	0,001	0,003

Illustration 31 : Tableau des niveaux de contamination des substances pharmaceutiques quantifiées et n'ayant jamais dépassé la concentration 0,1 µg/L dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole). Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L.

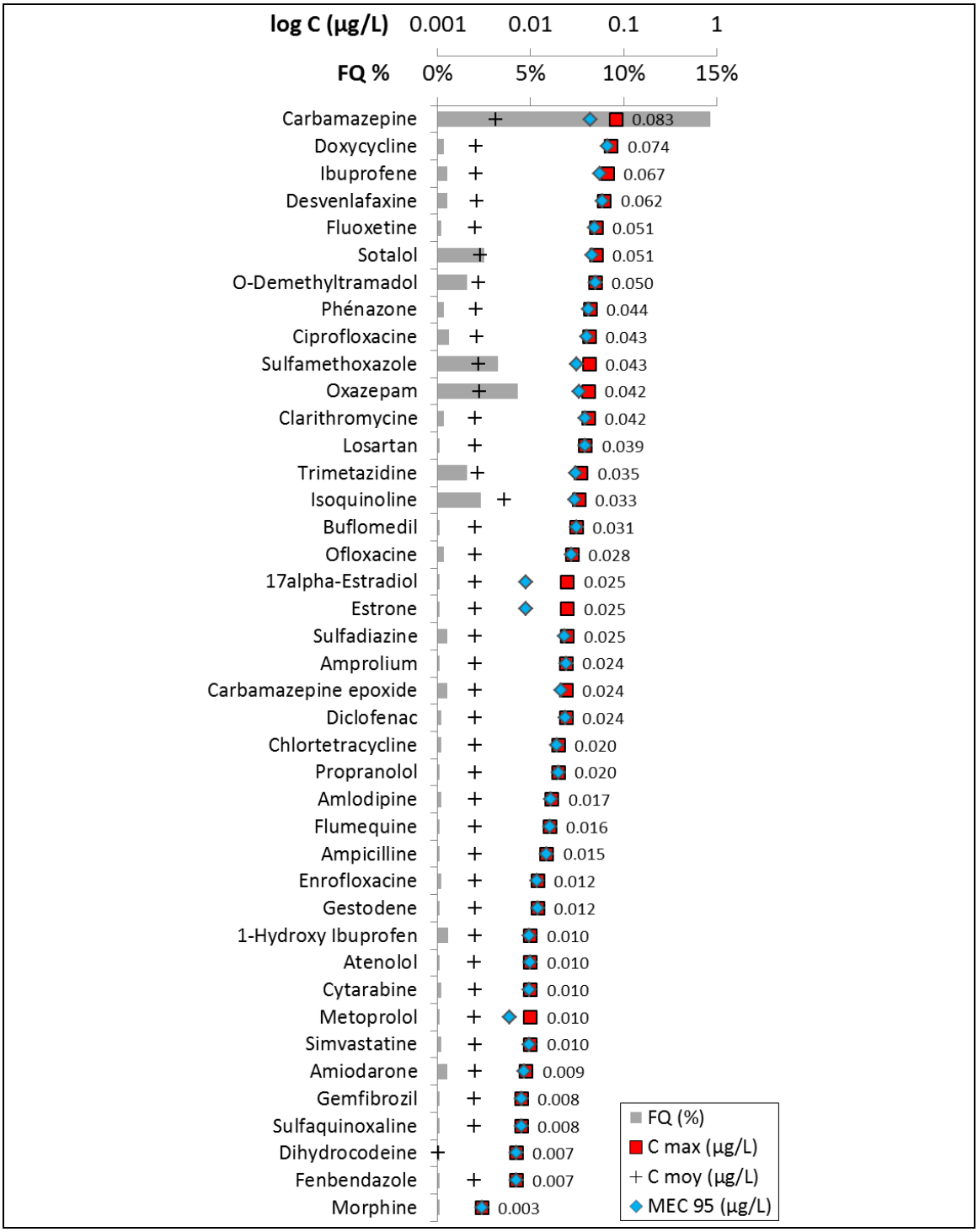


Illustration 32 : Graphique des niveaux de contamination des pharmaceutiques quantifiés et n'ayant jamais dépassé la concentration 0,1 µg/L dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole).

Le **sotalol** est un antibiotique inscrit sur la liste des substances prioritaires de l'IRSTEA (Besse, 2007). La **carbamazépine**, la **sulfamethoxazole** et l'**oxazepam** sont les 3 substances les plus quantifiées dans les eaux souterraines dans l'étude Duchemin&Tracol, 2009, avec respectivement des valeurs de FQ de 31,7 %, 9,4 % et 8,5 %.

L'oxazepam est un neuroleptique, molécules mères mais aussi métabolites des benzodiazépines, dont le diazepam, le lorazepam et le bromazepam. Ces substances ont été recherchées dans le cadre de cette étude mais aucune n'a été quantifiée dans les eaux souterraines en France. Par contre Duchemin&Tracol, 2009 ont mis en évidence la présence d'oxazepam, de bromazepam et de diazepam dans les eaux souterraines, avec des taux de quantification de respectivement 8,5 %, 4,3 % et 1,7 %. La sulfamethoxazole est un antibiotique. Elle est associée au triméthoprime pour former le co-trimoxazole. Le triméthoprime (Illustration 34) a également été recherché lors de cette campagne. Les FQ de la sulfamethoxazole et du triméthoprime sont de 3,2 et 0,1 %, et leurs teneurs maximales sont 0,043 et 0,186 µg/L respectivement.

Le métabolite de la carbamazépine (10,11, époxyde carbamazépine) a été quantifié dans les eaux souterraines (FQ = 0,40 %) et la teneur maximale mesurée est de 0,024 µg/L, c'est-à-dire inférieure à celle de la carbamazépine. En effet les valeurs retenues sont de 14,1 % pour la FQ et 0,083 µg/L pour la teneur maximale. L'étude de l'ANSES a mis en évidence la présence de ce métabolite au même taux de quantification que la carbamazépine (12,6% et 11,3 % pour le métabolite) avec une LQ plus basse pour le métabolite toutefois.

Les substances dangereuses au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009

La représentation des niveaux de contamination des eaux souterraines par les substances dangereuses au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009 est divisée en deux groupes distincts, celui des dioxines et furanes (Illustration 35 et Illustration 36) et les autres substances dangereuses (Illustration 33 et Illustration 34).

Au sein du premier groupe, les substances fréquemment quantifiées ne sont pas nécessairement celles qui montrent les concentrations les plus élevées. L'**acétaldéhyde** montre par exemple une FQ faible de 1,2 %, mais une teneur maximale élevée de 5,02 mg/L**,** mesurée en Picardie et une concentration moyenne (calculée à partir des valeurs LQ/2 quand le résultat était inférieur à la LQ) dans les eaux souterraines en métropole de 6,7 µg/L. La limite de quantification est élevée puisque égale à 10 µg/L en hautes eaux et 15 µg/L en basses eaux. Or, la fiche de données toxicologiques et environnementales de l'INERIS (2011) indique que l'acétaldéhyde est un composé facilement biodégradable et donc non persistant. L'acétaldéhyde peut être entraîné dans les eaux souterraines par lixiviation à travers les sols. Il ne s'adsorbe pas particulièrement sur les matières en suspension et dans les sédiments. Il est également mentionné dans cette fiche qu'une étude de « Santé Canada (2000) [a relevé] les données de contrôle des eaux souterraines provenant de la source industrielle d'émission d'acétaldéhyde la plus importante au Canada. Neuf échantillons contenaient des teneurs inférieures à 50 µg d'acétaldéhyde/L et 4

échantillons en contenaient 140, 370, 1 200, et 1 300 µg/L. », soit des valeurs toujours inférieures au maximum relevé lors de la campagne exceptionnelle.

Le **dibromochlorométhane** se retrouve également dans les eaux souterraines à de fortes concentrations. La teneur maximale est de 66 µg/L, mesurée en Lorraine. Le dibromochlorométhane appartient à la famille des THM (trihalométhane), pour lesquelles il existe une réglementation pour les eaux de boisson (Directive 2006/118/CE). En effet le dibromochlorométhane est utilisé dans le traitement des eaux destinées à la consommation humaine. La somme des THM ne doit pas dépasser 100 µg/L dans les eaux destinées à la consommation humaine. Les composés spécifiés sont : le chloroforme, le bromoforme, le dibromochlorométhane et le bromodichlorométhane.

Quatre isomères du **dichloronitrobenzène** sur cinq, ont été quantifiés dans les eaux souterraines. Les concentrations maximales varient entre 0,50 et 38,46 µg/L, sachant que les LQ sont de 0,05 µg/L ou 0,1 µg/L. Les plus fortes concentrations ont été mesurées dans le Vaucluse. Les FQ sont comprises entre 0,12 et 0,36 %. Très peu d'informations sont disponibles sur ces composés.

L'**acrylonitrile** (ou nitrile acrylique) a été mis en évidence dans les eaux souterraines avec une teneur maximale de 12,3 µg/L (mesurée en Champagne-Ardenne) et une FQ de 0,11 %. Le développement de la méthode analytique pour cette substance est primordiale, puisque la LQ est de 2 µg/L et surtout parce que ce composé, selon la fiche toxicologique de l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), est mutagène, génotoxique, cancérigène.

Globalement, la mise en évidence de substances dangereuses dans les eaux souterraines, inscrites dans l'arrêté du 17 juillet 2009 ne fait qu'encourager le développement des méthodes analytiques, mais aussi la recherche sur leur impact environnemental et leur toxicité. En effet parmi les composés quantifiés, plusieurs substances ne sont encore que très peu renseignées.

Substance	SANDRE	CAS	FQ	Cmax	Cmoy	MEC95
Acétaldéhyde	1454	75-07-0	1,2%	502,00	6,700	273,50
Dibromomonochlorométhane	1158	124-48-1	4,9%	66,00	0,647	23,30
Dichloronitrobenzène-2,4	1616	611-06-3	0,3%	38,46	0,069	36,54
Formaldehyde	1702	50-00-0	0,9%	34,00	2,600	28,40
Nitrile acrylique	2709	107-13-1	0,1%	12,30	1,012	12,30
Dichloronitrobenzène-3,4	1614	99-54-7	0,2%	11,87	0,042	11,87
Bromates	1751	15541-45-4	0,6%	10,00	1,535	9,63
2-nitrotoluène	2613	88-72-2	0,2%	6,96	0,018	6,96
Trichlorobenzène-1,2,4	1283	120-82-1	0,1%	1,90	0,502	1,90
Dichloronitrobenzène-2,3	1617	3209-22-1	0,2%	1,64	0,027	1,64
Acide monochloroacétique	1465	79-11-8	0,3%	1,40	0,252	1,34
Dinitrotoluène-2,4	1578	121-14-2	0,2%	0,90	0,026	0,90
Dichloronitrobenzène-2,5	1615	89-61-2	0,1%	0,50	0,026	0,50
Tétrachlorobenzène	2735	12408-10-5	0,3%	0,41	0,011	0,39
Chloronitrobenzène-1,4	1470	100-00-5	0,2%	0,40	0,026	0,40
Chloronitrobenzène-1,2	1469	88-73-3	0,2%	0,29	0,010	0,29
Dinitrotoluène-2,6	1577	606-20-2	0,2%	0,20	0,025	0,20
Nitrobenzène	2614	98-95-3	0,1%	0,20	0,050	0,10
Dibutylétain (+ cation)	7074	1002-53-5	2,41%	0,14	0,002	0,06
Dichlorophénol-2,3	1645	576-24-9	0,1%	0,11	0,010	0,11
Chloronitrobenzène-1,3	1468	121-73-3	0,1%	0,10	0,025	0,07
O-Methylaniline	3356	95-53-4	0,1%	0,10	0,025	0,07
p-Methylaniline	3359	106-49-0	0,1%	0,10	0,025	0,07
Trinitrotoluène	2736	118-96-7	0,2%	0,10	0,025	0,10
Dichlorophénol-3,5	1646	591-35-5	0,1%	0,09	0,010	0,09
2,4,5-Trichloroaniline	2732	636-30-6	0,1%	0,04	0,010	0,03
Trichloroaniline-2,4,6	1595	634-93-5	0,1%	0,04	0,010	0,02
Monobutylétain cation	2542	78763-54-9	1,1%	0,02	0,001	0,02
PCB 31	1886	16606-02-3	0,1%	0,01	0,001	0,001
BDE99	2916	60348-60-9	0,3%	1,2E-03	2,5E-04	1,2E-03

Illustration 33 : Tableau des niveaux de contamination des substances dangereuses quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole). Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L.

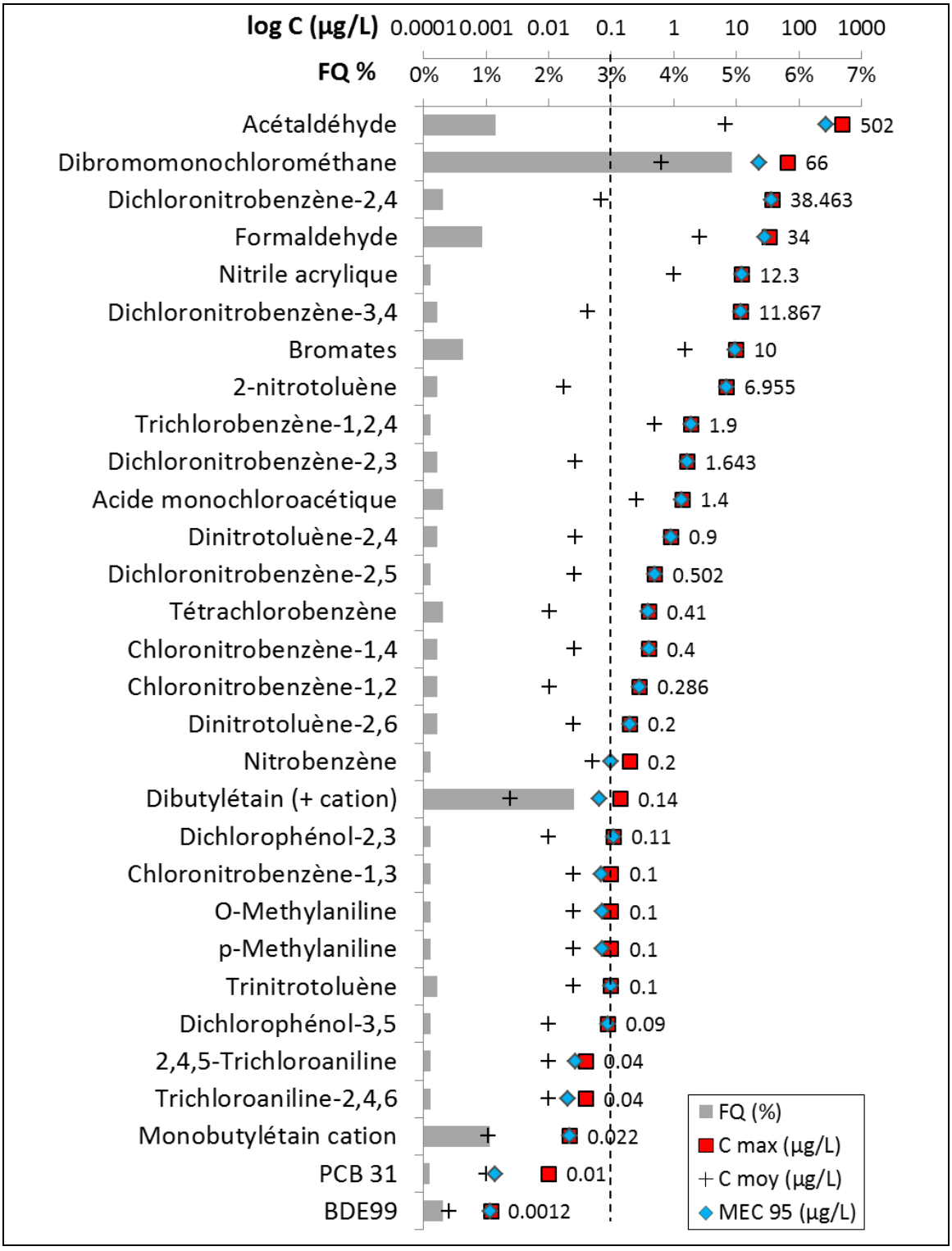


Illustration 34 : Graphique des niveaux de contamination des substances dangereuses quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole).

Les niveaux de contamination des eaux souterraines par les substances appartenant à la famille des **dioxines et furanes** sont reportés sur l'Illustration 35 et représentés sur l'Illustration 36. Les LQ des dioxines varient entre $0{,}2.10^{-6}$ et 3.10^{-6} µg/L. Les teneurs maximales sont comprises entre $0{,}5.10^{-6}$ et $1{,}3.10^{-4}$ µg/L. Les FQ s'étendent de 0,11 % à 61 %. Les teneurs et FQ maximales sont globalement observées sur les mêmes molécules : 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. De fortes teneurs ont été mesurées sur l'ensemble des 6 bassins entre $1{,}4.10^{-5}$ et $1{,}3.10^{-4}$ µg/L.

Substance	Sandre	CAS	FQ	Cmax	Cmoy	MEC 95
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzodioxine	2566	3268-87-9	29,8%	1,3E-04	3,3E-06	2,0E-05
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane	2596	67562-39-4	38,6%	1,1E-04	7,5E-07	3,0E-06
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine	2575	35822-46-9	61,0%	6,6E-05	9,4E-07	3,6E-06
Octachlorodibenzofuranne	5248	39001-02-0	6,6%	5,2E-05	2,1E-06	2,4E-05
Hexachlorodibenzo-p-dioxine (H6CDD)	2564	34465-46-8	0,4%	2,0E-05	3,3E-07	1,7E-05
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	2573	19408-74-3	0,2%	1,5E-05	2,6E-07	1,4E-05
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	2593	60851-34-5	0,2%	5,4E-06	2,5E-07	5,2E-06
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	2572	57653-85-7	0,3%	3,4E-06	2,5E-07	3,1E-06
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane	2597	55673-89-7	4,7%	2,6E-06	2,8E-07	1,6E-06
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine	2571	39227-28-6	0,1%	1,6E-06	2,5E-07	1,6E-06
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	2586	51207-31-9	1,4%	1,0E-06	1,0E-07	6,4E-07
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane	2588	57117-41-6	0,1%	9,7E-07	2,5E-07	9,7E-07
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxine	2562	1746-01-6	0,4%	9,1E-07	1,0E-07	8,1E-07
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane	2591	70648-26-9	0,1%	7,4E-07	2,5E-07	7,4E-07
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane	2594	72918-21-9	0,1%	5,0E-07	2,5E-07	5,0E-07

Illustration 35 : Tableau des niveaux de contamination des dioxines et furanes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole). Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L.

A titre de comparaison, des données écotoxicologiques sont présentées dans la fiche des données toxicologiques et environnementales des dioxines de l'INERIS (2004). Pour les organismes aquatiques, la concentration létale médiane (CL50 96h) pour les poissons (Oncorhynchus mykiss), est de 0,001 µg/L. Quant aux données toxicologiques, en 1998, l'OMS a fixé une DJT (dose journalière tolérable) de 1.10^{-4} pg/L TEQ_{OMS} /kg p.c/jr. En 2001, la valeur de référence est une dose tolérable de 2,33 pg TEQ_{OMS}/kg p.c/jr.

D'après l'étude de Bonnard R., 2004, les polychlorodibenzodioxines et les polychlorodibenzofuranes sont des molécules très persistantes dans les sols. Il serait pertinent d'intégrer les dioxines dans les analyses de routine des eaux souterraines.

Il est important de noter que la molécule **1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD n'est pas inscrite dans la liste des substances dangereuses de l'arrêté du 17 juillet 2009.** C'est pourtant c'est la dioxine qui montre la plus forte teneur maximale mesurée et une FQ élevée supérieure à 30 %.

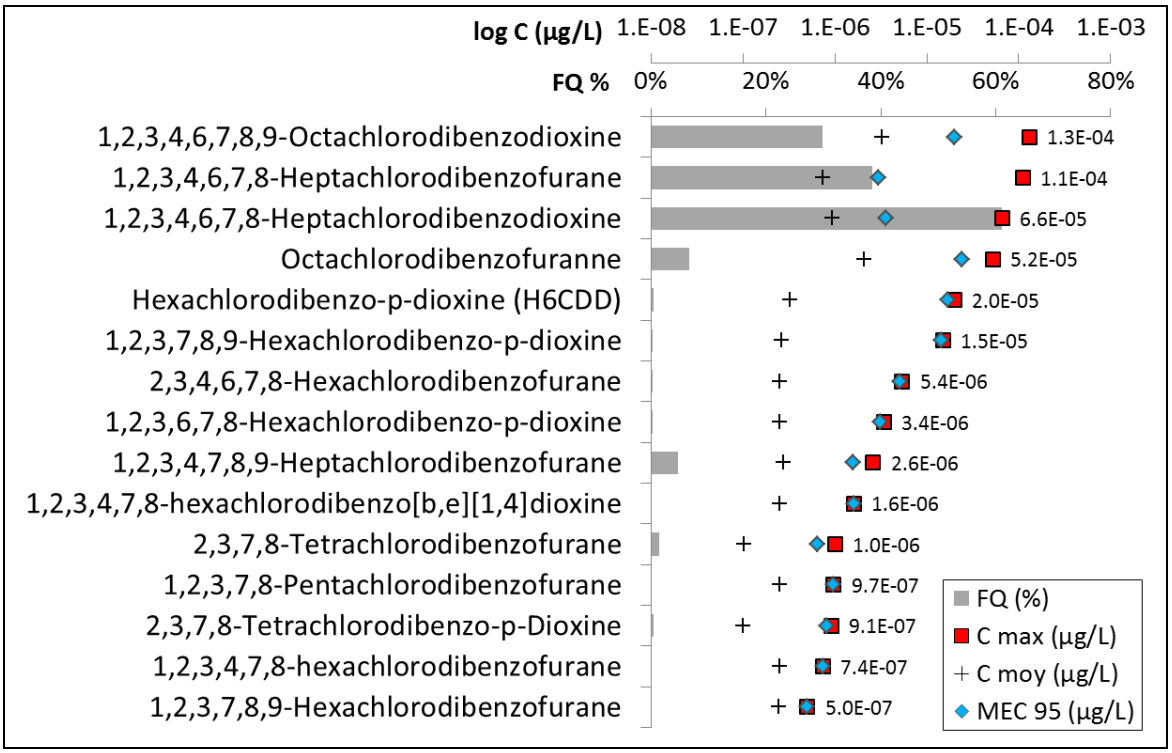


Illustration 36 : Graphique des niveaux de contamination des dioxines et furanes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole).

Les autres substances émergentes

Sont classées comme « autres substances émergentes », les substances d'usage industriel non référencées dans l'arrêté du 17 juillet 2009, les substances d'usage dit « domestique » ainsi que les substances à usage spécifique. Leurs niveaux de contamination sont reportés dans le tableau en Illustration 37 et représentés sur l'Illustration 38. Sur les 34 « autres substances émergentes » quantifiées au moins une fois, 25 substances ont égalé ou dépassé la valeur seuil arbitraire 0,1 µg/L.

Parmi les substances émergentes, la famille regroupant le plus de molécules quantifiées lors de la campagne exceptionnelle est celle des **perfluorés**. Les 12 perfluorés recherchés lors de la campagne exceptionnelle ont été quantifiés au

moins une fois. Les concentrations maximales varient entre 0,005 µg/L et 2,56 µg/L, pour le PFDS et le PFOA respectivement. A titre indicatif, les limites de potabilité de l'eau sont fixées à 0,2 µg/l et 0,3 µg/l de PFOS aux USA et en Angleterre respectivement. Or, lors de la campagne exceptionnelle, les concentrations en PFOS ont dépassé 0,2 µg/L à 4 reprises sur 3 points différents en Adour-Garonne. Ainsi, au vu de la présence des perfluorés dans les eaux souterraines et de leurs potentiels effets toxiques, des analyses plus fréquentes de ces composés pourraient être envisagées.

Sur les 7 substances de la famille des **phtalates** recherchées, seulement 3 molécules ont été quantifiées (DEHP, Diéthyl-phtalate et n-butyl-phtalate) et 4 n'ont pas été quantifiées (Diisodecyl phtalate, Diisononyl phtalate, Di-n-octyl phthalate, Butyl benzyl phtalate). Les teneurs maximales varient entre **2,97 µg/L pour le DEHP** et 0,76 et 0,74 µg/L pour les deux autres phtalates. Le DEHP est la molécule ayant la plus forte FQ et les teneurs maximales les plus élevées. Les analyses du DEHP ont une LQ de 0,4 µg/L. Les phtalates sont couramment utilisés comme plastifiants (en particulier du PVC). Ce sont des perturbateurs endocriniens avérés chez les animaux et suspectés chez l'homme (Dulio, 2009). Les phtalates sont peu recherchés dans les eaux souterraines (actuellement aucunes analyses disponibles dans ADES), et peu de données toxicologiques sont également disponibles.

Deux autres plastifiants ont été recherchés et quantifiés :

- le **bisphénol A** dont la concentration maximale relevée s'élève à 12 µg/L environ avec une MEC 95 de 3,75 µg/L (76 analyses quantifiées),
- le **N-Butylbenzenesulfonamide (NBBS)** dont la concentration maximale est de 5,6 µg/L avec une MEC 95 de 3,1 µg/L (23 analyses quantifiées.

Au vu de leurs fortes occurrences dans le milieu et de leurs effets suspectés sur l'humain, des analyses plus régulières des substances utilisées comme plastifiant devraient être mises en place ainsi que des études toxicologiques.

De façon surprenante, la **chloropicrine** a été quantifiée une fois en Lorraine, à une concentration de 1,4 µg/L. Cette molécule retient particulièrement l'attention, puisque c'est une substance qui a été utilisée comme arme chimique durant la première guerre mondiale. C'est aussi un produit phytosanitaire. Les analyses de chloropicrine ont été réalisées à une LQ de 1 µg/L. Dans ce cas présent, une amélioration de la méthode analytique est préconisée.

Substance	SANDRE	CAS	FQ	Cmax	Cmoy	MEC95
Usage industriel						
Tolyltriazole	6660	29385-43-1	17,4%	16,54	0,057	0,53
Bisphenol A	2766	80-05-7	8,0%	11,99	0,106	3,75
N-Butylbenzenesulfonamide (NBBS)	5299	3622-84-2	2,4%	5,59	0,078	3,09
Acide nitrilotriacétique (NTA)	1521	139-13-9	0,1%	5,00	1,004	2,90
Cyanures libres	1084	57-12-5	31,1%	3,96	0,142	0,50
Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	6616	117-81-7	18,6%	2,97	0,304	1,68
Perfluorooctanoic acid (PFOA)	5347	335-67-1	11,2%	2,56	0,004	0,02
Diethylphthalate (DEP)	1527	84-66-2	0,2%	0,76	0,201	0,75
Di-n-butylphthalate (DBP)	1462	84-74-2	0,1%	0,74	0,201	0,74
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)	6560	1763-23-1	20,2%	0,59	0,005	0,06
Perfluorohexanoic acid (PFHxA)	5978	307-24-4	8,6%	0,35	0,002	0,08
Perfluorohexane sulfonate (PFHS)	6830	355-46-4	20,3%	0,23	0,003	0,07
Perfluorononanoic acid (PFNA)	6508	375-95-1	2,3%	0,16	0,001	0,12
Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	5977	375-85-9	4,6%	0,05	0,001	0,02
Perfluorodecanoic acid (PFDA)	6509	335-76-2	2,0%	0,03	0,001	0,01
Perfluorododecanoic acid (PFDoA)	6507	307-55-1	0,9%	0,03	0,005	0,03
Anthracène	1458	120-12-7	0,6%	0,02	0,005	0,02
Perfluorooctane sulfonamide (PFOSA)	6548	754-91-6	1,0%	0,02	0,001	0,01
Perfluoro-n-undecanoic acid (PFUnA)	6510	2058-94-8	0,1%	0,02	0,005	0,02
Perfluorodecane sulfonate (PFDS)	6550	335-77-3	4,1%	0,01	0,001	0,01
Usage domestique						
Musk ketone	6687	81-14-1	0,2%	1,30	0,033	1,30
Sucralose	6667	56038-13-2	0,7%	1,07	0,255	0,76
Cafeine	6519	58-08-2	39,8%	1,01	0,014	0,13
Musk xylene	6342	81-15-2	0,2%	0,48	0,051	0,48
Musk ambrette	6688	83-66-9	0,1%	0,44	0,050	0,44
1,7-Dimethylxanthine	6751	611-59-6	1,7%	0,23	0,011	0,21
Galaxolide	6618	1222-05-5	0,6%	0,18	0,019	0,17
Propylparaben	6693	94-13-3	0,4%	0,13	0,015	0,13
Cotinine	6520	486-56-6	6,5%	0,12	0,004	0,09
N,N-Diethyl-m-toluamide	5797	134-62-3	0,2%	0,12	0,025	0,12
Octocrylene	6686	6197-30-4	0,6%	0,10	0,026	0,08
Autre usage						
Chloropicrine	1472	76-06-2	0,1%	1,40	0,501	1,40
Cocaine	6665	50-36-2	0,1%	0,01	0,003	0,01
Propyzamide	1414	23950-58-5	0,1%	0,02	0,006	0,01

Illustration 37 : Tableau des niveaux de contamination des autres substances émergentes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole). Les concentrations maximales (Cmax), moyennes (Cmoy) et MEC95 sont exprimées en µg/L.

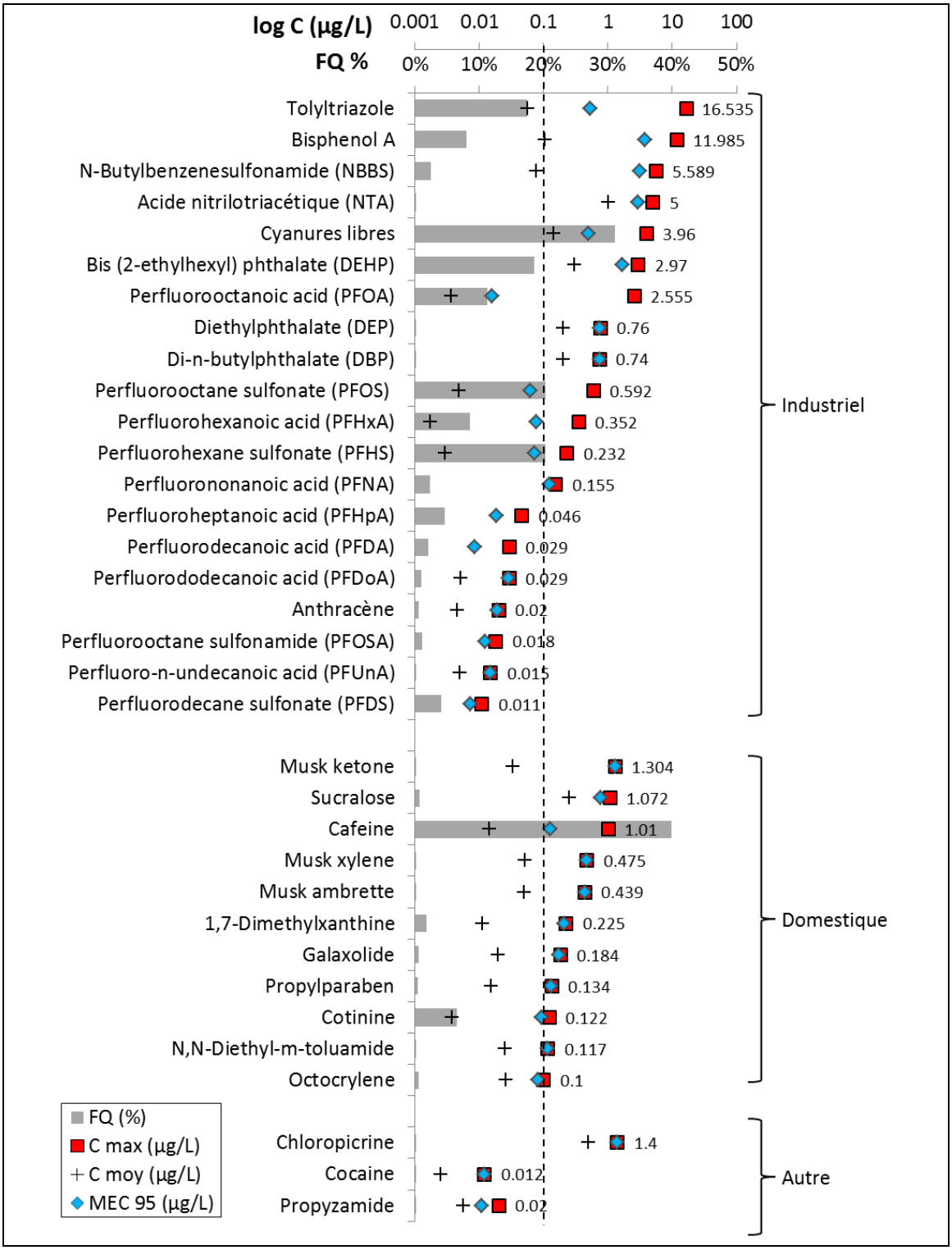


Illustration 38 : Graphique des niveaux de contamination des autres substances émergentes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 (France métropole).

Enfin, il est à noter que l'ensemble des substances domestiques quantifiées a dépassé au moins une fois la valeur seuil arbitraire 0,1 µg/L. Dans l'étude ANSES, 2011, la caféine a été recherchée comme traceur de l'activité anthropique domestique et est considérée comme molécule sentinelle. La caféine présente en effet une fréquence de quantification importante dans les eaux souterraines (proche de 40 %) et il pourrait être intéressant de développer cette hypothèse en analysant la caféine systématiquement.

3.5.2. Dépassement de valeurs seuils

Pour les substances phytopharmaceutiques, les normes de qualités des eaux souterraines sont définies à l'annexe I de la directive 2006/118/CE, soit une norme de 0,1 µg/L. A partir de cette valeur, une fréquence de dépassement a été calculée par substances quantifiées et présentée dans l'Illustration 39. Cette fréquence de dépassement correspond au rapport du nombre d'analyses supérieures ou égales à 0,1 µg/L et le nombre total d'analyses.

CODE SANDRE	Libellé du paramètre	Nombre d'analyses totales	Nombre d'analyses > 0,1 µg/L	Fréquence de dépassement (%)
1830	Déisopropyl-déséthyl-atrazine	936	165	17,63
1108	Atrazine déséthyl	1029	95	9,23
3159	2-hydroxy-desethyl-Atrazine	934	20	2,14
1107	Atrazine	1026	19	1,85
1113	Bentazone	1026	19	1,85
1666	Oxadixyl	1035	16	1,55
1797	Metsulfuron méthyle	901	8	0,89
1109	Atrazine déisopropyl	1032	9	0,87
2011	2,6-Dichlorobenzamide	1018	7	0,69
1221	Métolachlore	1032	7	0,68
1678	Dimethenamide	1017	4	0,39
1177	Diuron	1025	4	0,39
1263	Simazine	1031	4	0,39
5648	Ethylenethiouree	933	3	0,32
1208	Isoproturon	1029	3	0,29
2090	Imazapyr	932	2	0,21
1136	Chlortoluron	1025	2	0,20
2984	Fluazinam	1061	2	0,19
1864	Carbosulfan	891	1	0,11
2738	Desméthylisoproturon	895	1	0,11
2986	Imazamox	932	1	0,11
5682	Perméthrine cis	932	1	0,11
2565	Flupyrsulfuron methyle	936	1	0,11
2981	Dichlorophène	936	1	0,11
5619	Dinocap	937	1	0,11
2534	Prosulfuron	1025	1	0,10
2807	Isoxadifen-éthyle	1060	1	0,09
2972	Coumafène	1060	1	0,09
1969	mepiquat	1063	1	0,09

Illustration 39 : Fréquence de dépassement de valeur seuil pour les susbtances phytopharmaceutiques.

Six substances ont une fréquence de dépassement de la valeur seuil 0,1 µg/L supérieure à 1 %, dont l'atrazine et 3 de ses métabolites. 23 substances phytosanitaires ont une fréquence de dépassement de ce seuil inférieure à 1 %.

Pour les autres substances, quelques valeurs seuils - réglementaires, législatives voire scientifiques - ont été retenues dans la littérature. La directive 98/83/CE recense les normes de qualité des eaux boissons, ces normes ont été retenues quand la substance était recherchée dans la campagne exceptionnelle. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) propose également des normes de qualité d'eau de boisson. Néanmoins, ces dernières sont généralement moins restrictives que dans la réglementation française. L'INERIS, dans le cadre de ses missions de service public, propose également des normes de qualité pour certaines substances, soit des normes de qualité environnementales, soit des normes de qualité eau de boisson.

CODE SANDRE	Libellé	Valeurs seuils (µg/L)	Origine valeurs seuils
1084	Cyanures libres	50	Norme de qualité eau de boisson [1]
1158	Dibromochlorométhane	100	Norme de qualité eau de boisson [1]
1454	Acétaldéhyde	2,1	Proposition INERIS (PNEC) [3] [4]
1468	Chloronitrobenzène-1,3	1,5 (somme)	Etude ANSES, 2011 [5]
1469	Chloronitrobenzène-1,2		Etude ANSES, 2011 [5]
1470	Chloronitrobenzène-1,4		Etude ANSES, 2011 [5]
1521	Acide nitrilotriacétique	200	Circulaire du 23 octobre 2012
1702	Formaldéhyde	10	Proposition INERIS [4]
1751	Bromates	10	Norme de qualité eau de boisson [1]
1771	Dibutylétain	1,75	Proposition INERIS pour norme de qualité eau de boisson [3]
6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate	8	Proposition OMS [6]
7074	Dibutyletain cation	1,75	Proposition INERIS pour norme de qualité eau de boisson

[1] *Directive 98/83/CE*
[2] *Directive 2006/118/CE*
[3] *INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*
[4] *PNEC : Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement*
[5] *Anses – Avis relatif à l'élaboration de valeurs limites dans les eaux destinées à la consommation humaine pour les isomères ortho, méta, para du chloronitrobenzène*
[6] *OMS : Organisation mondiale de la santé*

Illustration 40 : Liste des paramètres et valeurs seuils

D'autres valeurs sont issues d'études ponctuelles. L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a été saisie par la Direction générale de la santé (DGS) en octobre 2010 d'une demande d'avis sur

l'élaboration de valeurs limites dans les eaux destinées à la consommation humaine pour les isomères ortho, para et méta du chloronitrobenzène, suite à la contamination de la nappe d'Alsace au Nord de Mulhouse par des produits organiques provenant de deux sites industriels (ANSES, 2011).

A partir des valeurs seuils listées dans l'Illustration 40, les fréquences de dépassement des valeurs seuils ont été calculées selon le même principe que pour les substances phytopharmaceutiques. Parmi ces substances seulement 3 d'entre elle dépassent la valeur seuil retenue. Ces 3 substances appartiennent à la famille des substances dangereuses et sont présentées dans l'Illustration 41.

CODE SANDRE	Libellé du paramètre	Valeurs seuils (µg/L)	Nombre d'analyses totales	Nombre d'analyses >= valeurs seuils	Fréquence de dépassement (%)	Concentration maximale (µg/L)
1454	Acétaldéhyde	2,1	940	11	1,17	502
1702	Formaldehyde	10	943	5	0,53	34
1751	Bromates	10	945	1	0,11	10

Illustration 41 : Fréquence de dépassement des seuils pour les susbtances dangereuses

Pour les autres substances, aucune norme réglementaire n'est aujourd'hui appliquée pour les eaux souterraines. L'état de contamination par ces substances ne peut être aujourd'hui apprécié qu'à travers l'analyse de leur occurrence et de leur niveau de contamination présentés précédemment. Néanmoins, en ne considérant aucune finalité particulière d'usage de l'eau souterraine et donc en s'affranchissant des considérations d'écotoxicité et de toxicité des éléments présents, il est possible de qualifier la « chimie » de l'eau souterraine en normalisant les fréquences de quantification par rapport à une valeur seuil commune, prise à 0,1 µg/L dans le cas présent. L'Illustration 42 classe ainsi les substances quantifiées au moins 4 fois de la campagne exceptionnelle par ordre décroissant de fréquence de dépassement de la valeur seuil 0,1 µg/L. Ce ne sont pas nécessairement les substances à plus forte fréquence de quantification qui sont en tête de ce classement. Il en est de même pour les substances à plus fortes concentrations maximales et MEC 95. Ainsi, parmi les 16 substances présentant une fréquence de dépassement du seuil 0,1 µg/L supérieur à 1 % sont listées :

- 7 substances d'usage industriel (Cyanures libres, Di(2-ethylhexyl)phthalate, , Bisphenol A, Tolyltriazole, Dibromomonochlorométhane, N-Butylbenzenesulfonamide, Acétaldéhyde)
- 6 substances phytosanitaires (Déisopropyl-déséthyl-atrazine, Atrazine déséthyl, 2-hydroxy-desethyl-Atrazine, Oxadixyl, Bentazone, Atrazine)
- 2 substances pharmaceutiques (Metformine, Paracetamol)
- 1 substance d'usage domestique (Cafeine).

Au-delà de leurs potentiels effets toxiques et/ou écotoxiques, ces substances sont les composés de la campagne exceptionnelle 2011 à la fois les plus occurrents et les plus fortement concentrés dans les eaux souterraines de métropole.

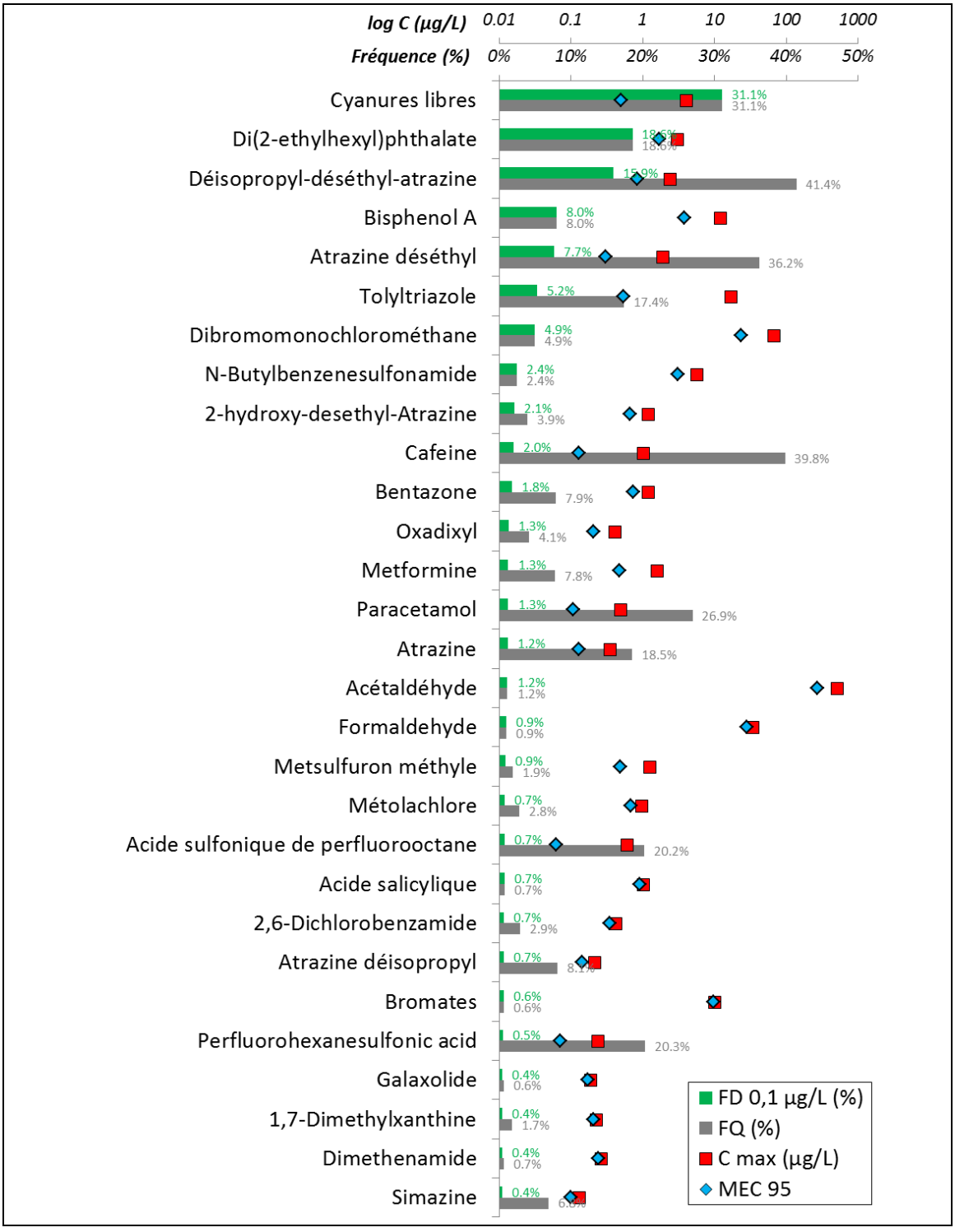


Illustration 42 : Fréquences de dépassement de la valeur guide 0,1 µg/L (FD 0,1 µg/L), fréquences de quantification (FQ), concentrations maximales (C max) et MEC 95 des substances ayant dépassé au moins une fois 0,1µg/L et quantifiées au moins 4 fois lors de la campagne exceptionnelle.Les substances sont classées par ordre de FD 0,1 µg/L décroissant.

3.6. OCCURRENCES ET NIVEAUX DE CONTAMINATION EN FONCTION DES PRESSIONS

Afin d'affiner l'exploitation des résultats de la campagne exceptionnelle et d'initier leur interprétation, il est proposé de croiser les informations sur les usages des substances recherchées et l'environnement dans lesquels elles ont été retrouvées. A l'échelle nationale, ces informations sont toutefois nécessairement agrégées mais il paraît tout de même intéressant d'analyser les possibles corrélations. Il est attendu de cette première analyse globale la mise en évidence d'incohérences entre l'usage d'une substance et l'environnement dans lequel elle a été majoritairement quantifiée.

A cet effet, les substances sont classées par grands types d'usage (phytosanitaire, pharmaceutique, industriel, domestique et « multiples »). Les fréquences de quantification et les concentrations maximales sont calculées sur les points regroupés selon 4 grands types d'environnements :

- agricole (227 points)
- industriel ou urbain (80 points)
- mixte agricole et urbain (129 points)
- naturel (58 points).

Ces types d'environnement ont été définis lors de la sélection des points à prélever lors de la campagne exceptionnelle. Aussi, si la précision de ces informations aux échelles locales peut être remise en cause, le nombre important de points et d'analyses réalisées à l'échelle nationale compense ces approximations. Il pourrait néanmoins être envisagé des analyses similaires aux échelles plus fines en sollicitant les connaissances des experts locaux.

3.6.1. Les substances phytosanitaires

De manière générale, les substances phytosanitaires sont majoritairement utilisées dans le milieu agricole. Il est donc attendu des fréquences de quantification et des concentrations en substances phytosanitaires plus élevées sur les points de prélèvement localisés en zone agricole. Les Illustration 43 et Illustration 44 regroupent respectivement les fréquences de quantification et les concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des substances phytosanitaires les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

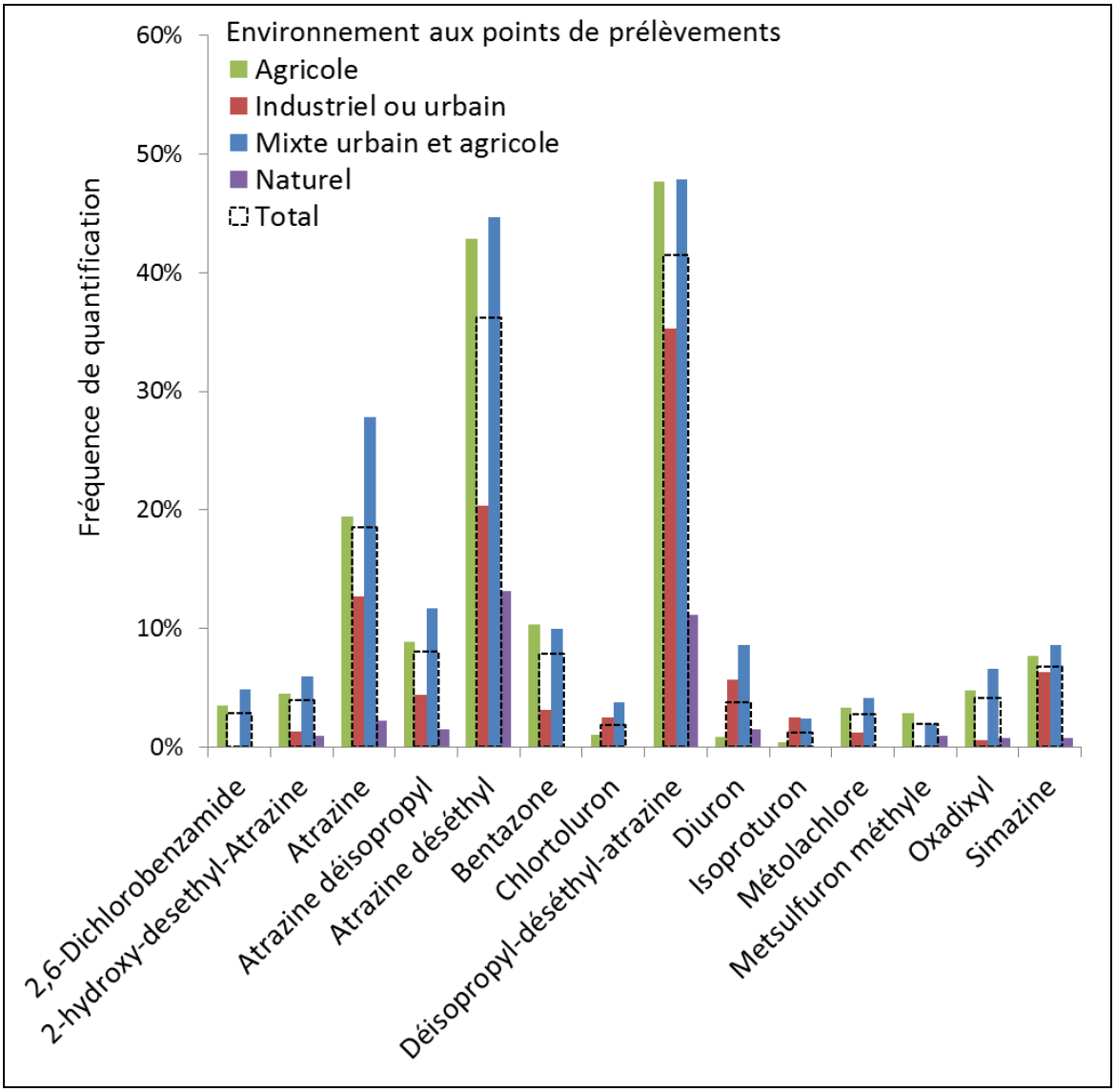


Illustration 43 : Fréquences de quantification par type d'environnement aux points de prélèvements des substances phytosanitaires les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

La majorité des substances phytosanitaires a été plus souvent quantifiée dans les environnements agricole ou mixte urbain et agricole ce qui apparait cohérent avec l'usage qui en est fait. L'isoproturon fait toutefois exception. Il a en effet été majoritairement quantifié sur les points localisés en contexte industriel ou urbain. Dans une moindre mesure, il est à noter que le diuron et le chlortoluron, même s'ils ont été majoritairement quantifiés en contexte mixte, montrent des fréquences de quantification plus importantes dans les environnements industriel ou urbain que sur le total des analyses réalisées lors de la campagne exceptionnelle. Ces substances, notamment le diuron, ont en effet été utilisées (jusqu'en 2007 pour le diuron) pour le désherbage en espaces verts, pépinières, horticulture, golfs et terrain de sport.

L'analyse des concentrations maximales en phytosanitaires par grands types d'environnements aux points de prélèvements (Illustration 44) confirme que les plus fortes concentrations en chlortoluron sont relevées sur un point en contexte industriel ou urbain. De plus, et manière surprenante, la valeur maximale de concentration en atrazine déséthyl caractérise un point en contexte industriel et urbain. Une application unique de substances phytosanitaires peut néanmoins expliquer des fortes concentrations retrouvées en raison de l'absence de bactéries spécialisées dans la dégradation de ce type de molécule spécifique.

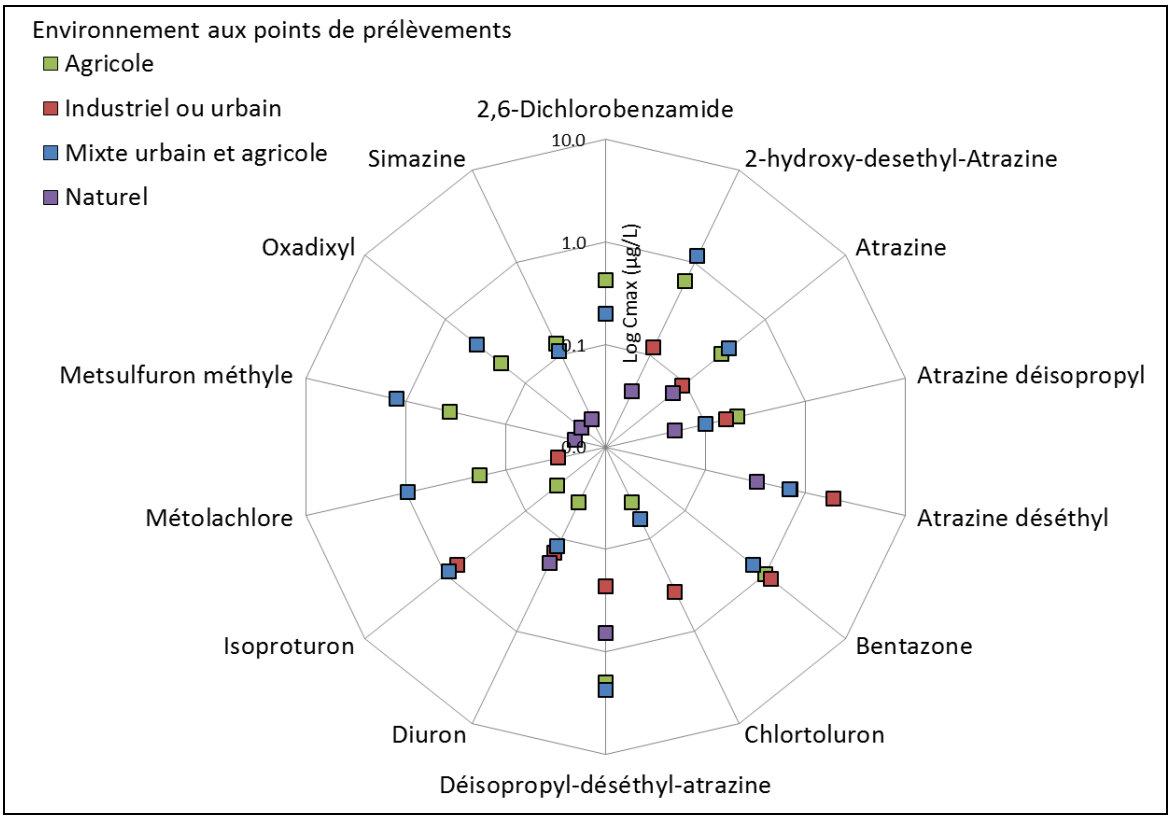


Illustration 44 : Concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des substances phytosanitaires les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

3.6.2. Les substances pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques (hors usages vétérinaires) sont généralement consommées par l'homme soit en milieu hospitalier, soit en milieu domestique. Il est donc attendu la présence importante de ces substances aux abords des grandes villes qui concentrent les plus gros centres hospitaliers et les habitations de particuliers. Les Illustration 45 et Illustration 46 regroupent respectivement les fréquences de quantification et les concentrations maximales par type d'environnement aux points de

prélèvements des substances pharmaceutiques les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

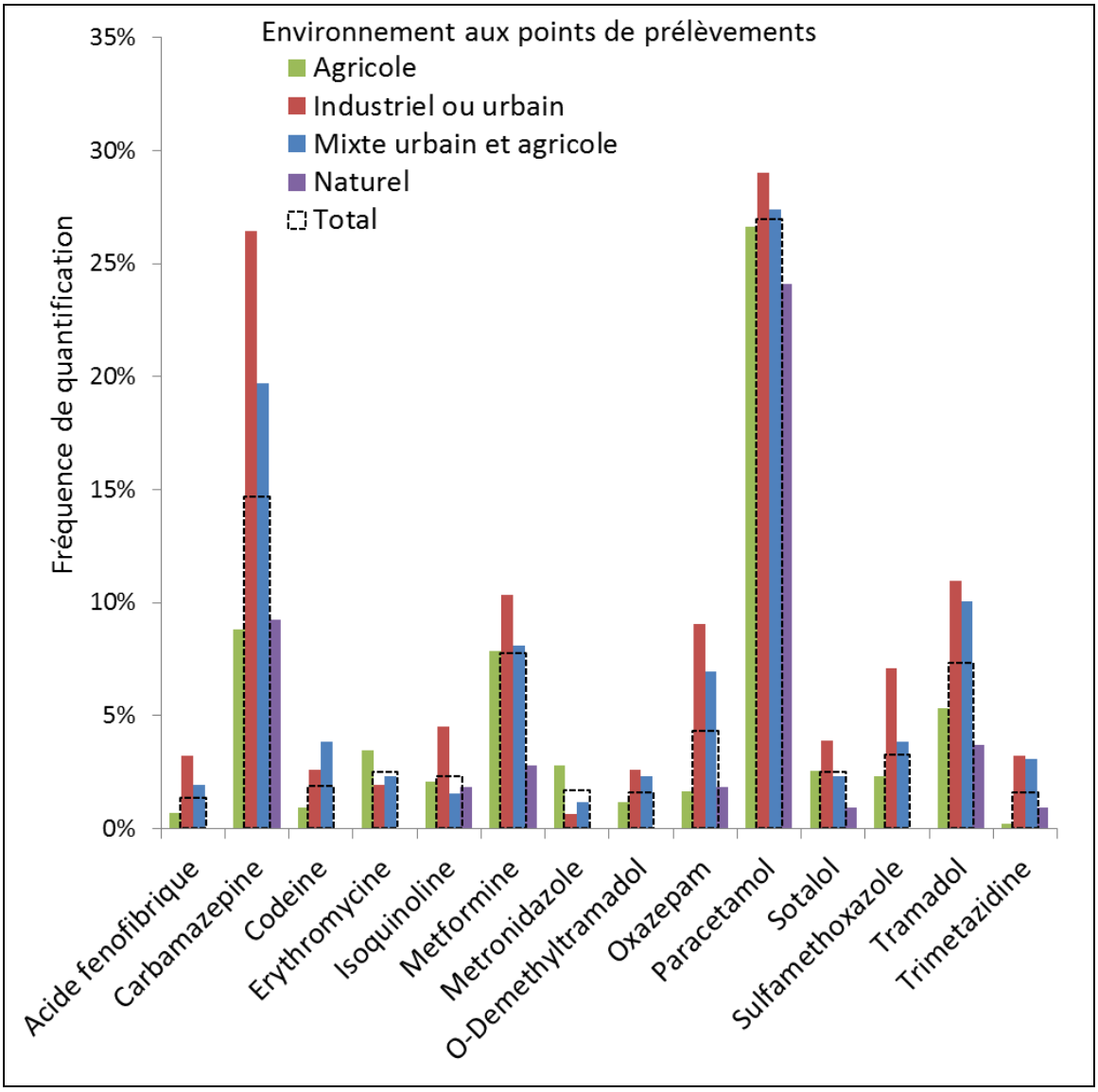


Illustration 45 : Fréquences de quantification par type d'environnement aux points de prélèvements des substances pharmaceutiques les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

De manière cohérente, les substances pharmaceutiques les plus fréquemment quantifiées lors de la campagne exceptionnelle l'ont été sur des points localisés soit en contexte industriel ou urbain, soit mixte urbain et agricole. L'érythromycine et la métronidazole font cependant exception car ces deux pharmaceutiques ont été plus fréquemment quantifiés dans des environnement agricole. La métronidazole étant un antiparasitaire, il est possible de suspecter des usages plus importants de cette

substances en contexte agricole. L'érythromycine, en revanche, est un antibiotique dont l'usage ne présente a priori pas de spécificité.

L'Illustration 46 où sont figurées les concentrations maximales en substances pharmaceutiques par grand type d'environnement aux points de prélèvement révèle quant à elle de nombreuses surprises. En effet, si, comme pour les fréquences de quantification, les concentrations maximales en métronidazole et érythromycine sont retrouvées sur des points en contexte agricole il n'en est pas de même pour la carbamazépine et le tramadol eux-aussi plus fortement concentrés sur des points en contexte agricole.

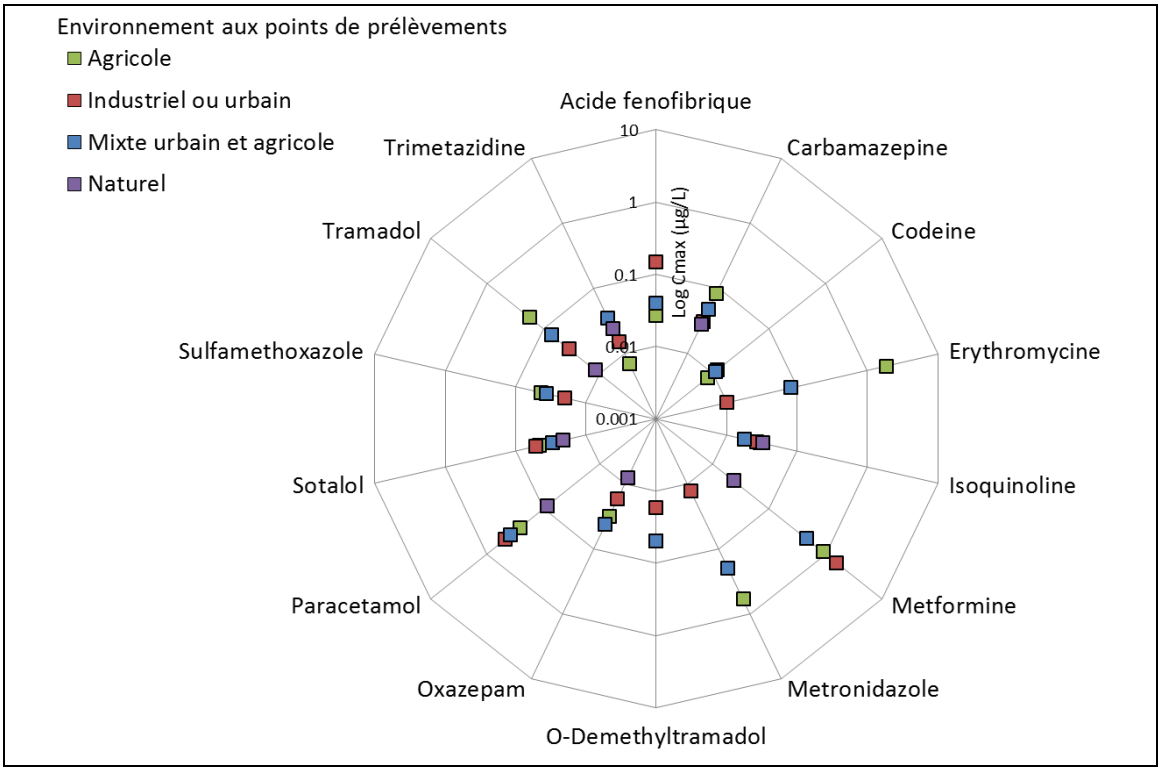


Illustration 46 : Concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des substances pharmaceutiques les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

3.6.3. Les substances à usages industriels

En cohérence avec leur usage, les substances présentées sur l'Illustration 47 sont, de manière globale, plus fréquemment quantifiées dans des environnements industriel ou urbain. L'acétaldéhyde et le dibromomonochlorométhane sont toutefois plus fréquemment quantifiés en contexte agricole. Ceci est confirmé sur l'Illustration 48 qui montre des concentrations maximales en ces composés plus importantes sur les points en contexte agricole.

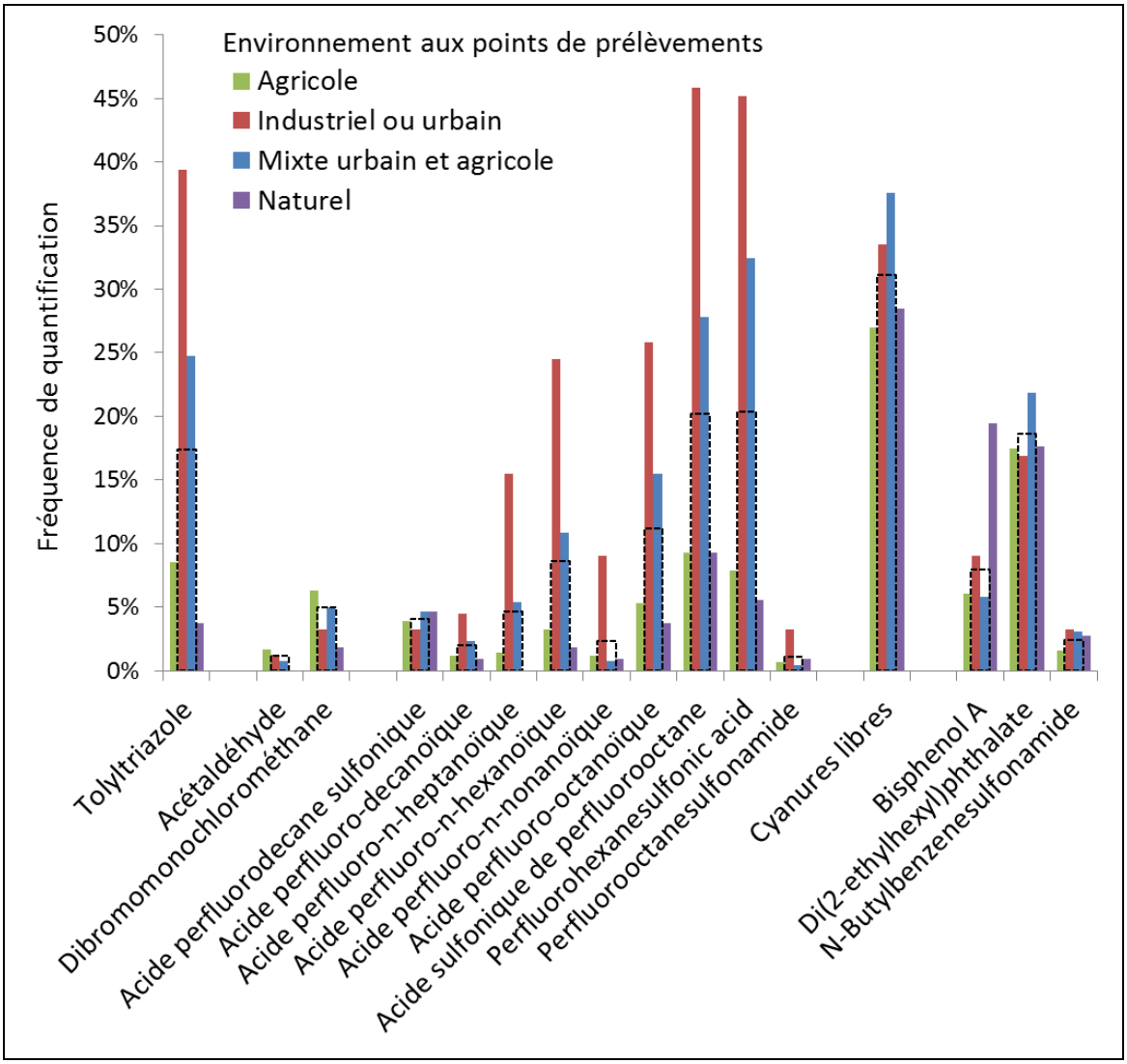


Illustration 47 : Fréquences de quantification par type d'environnement aux points de prélèvements des substances à usage industriel les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

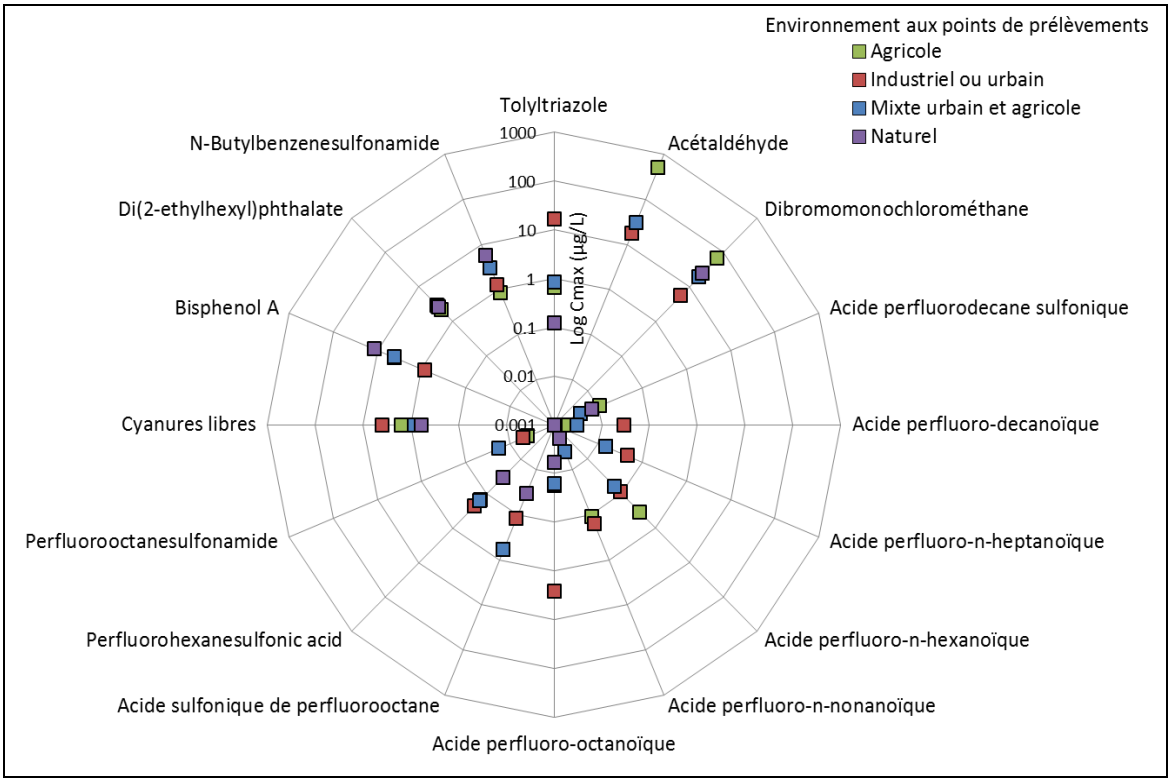


Illustration 48 : Concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des substances à usage industriel les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

3.6.4. Les substances à usages domestiques

Les Illustration 49 et Illustration 50 présentent respectivement les fréquences de quantification et les concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des substances à usage domestique quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

Ainsi, si la caféine, la cotinine et le métabolite 1,7-diméthylxanthine sont quantifiés dans tous les types d'environnements à des fréquences relativement homogènes. Ces substances pourraient être qualifiées d'ubiquistes. Il n'en est pas de même pour les autres substances d'usage domestique, moins quantifiées lors de la campagne exceptionnelle il est vrai. Ainsi, les musks n'ont été quantifiés que sur des points en contexte industriel ou urbain alors qu'à l'inverse, la cocaïne n'a été quantifiée que sur des points en contexte naturel.

D'une manière générale pour les substances à usage domestique, les concentrations les plus élevées ont été relevées sur les échantillons provenant des points où les substances ont été les plus fréquemment quantifiées.

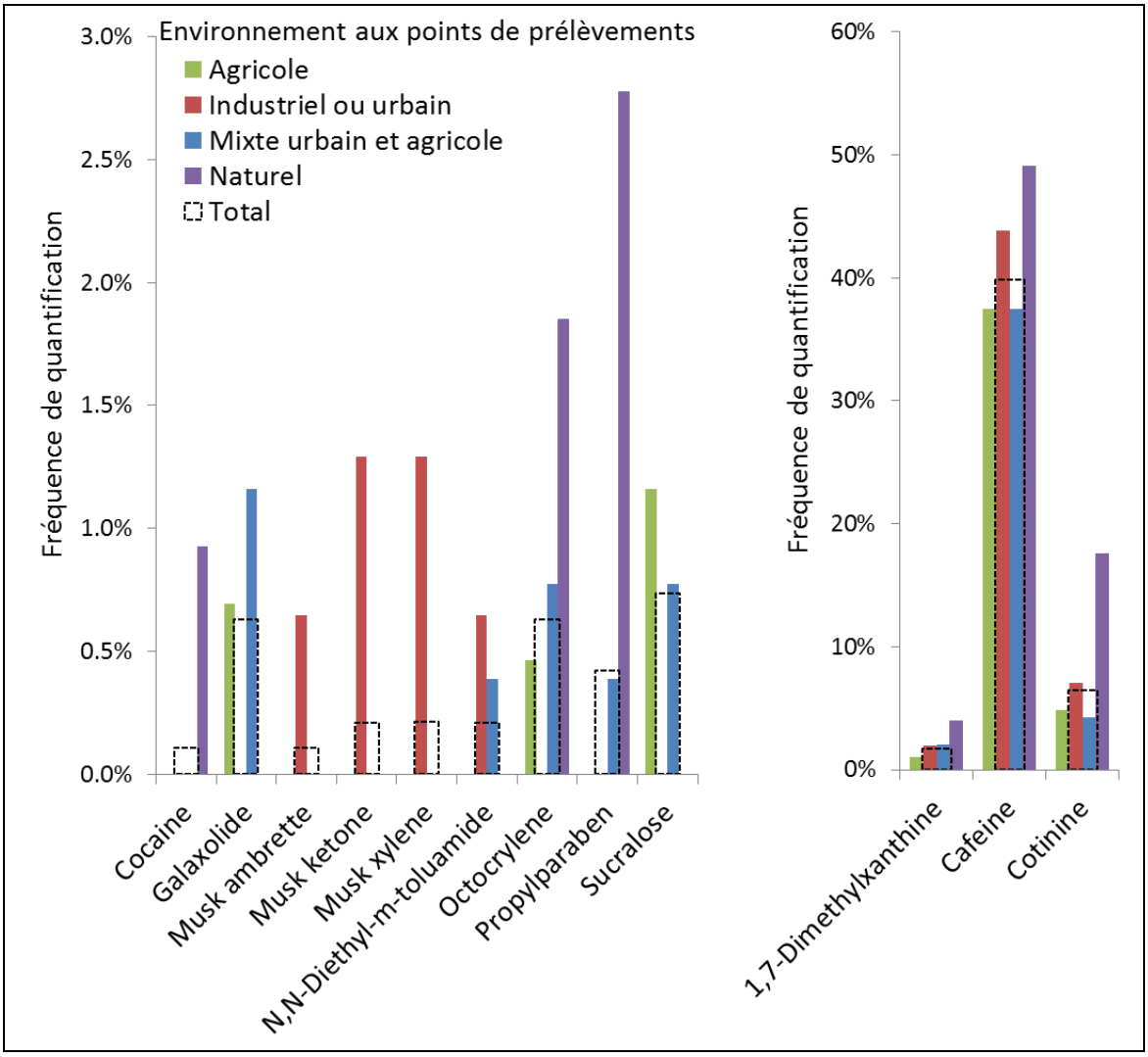


Illustration 49 : Fréquences de quantification par type d'environnement aux points de prélèvements des substances à usage domestique quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

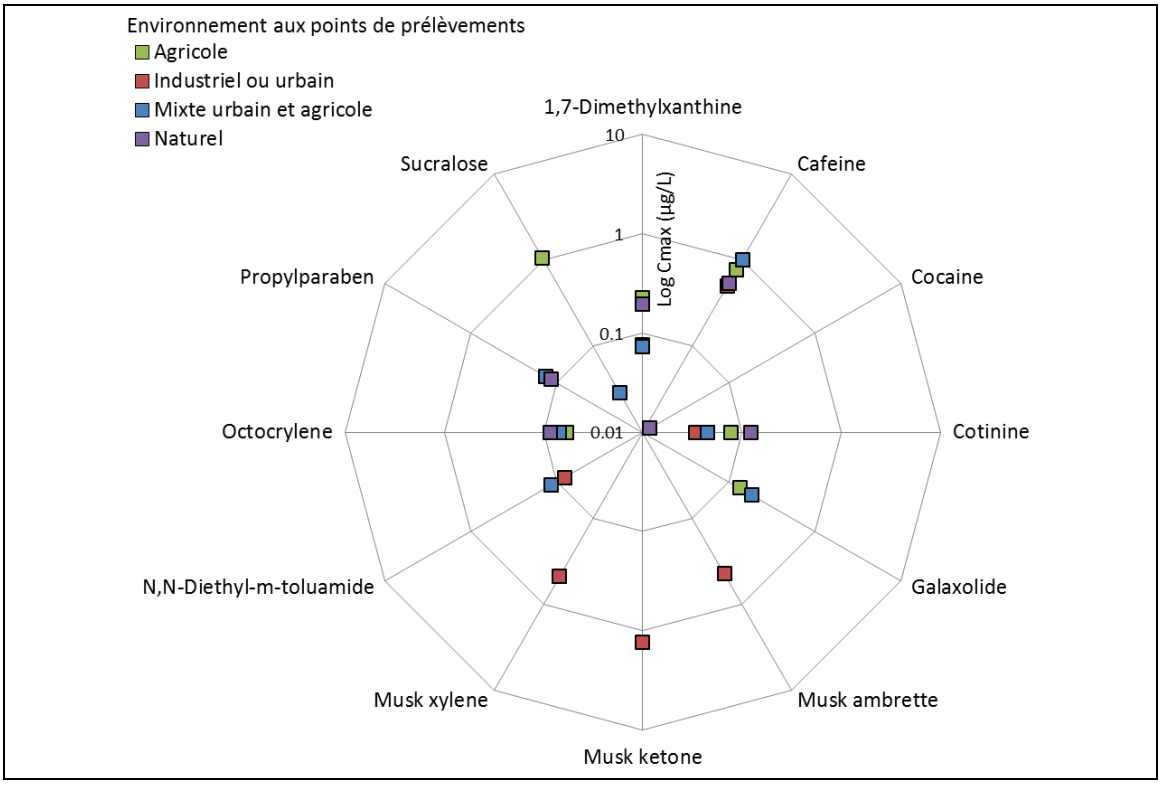


Illustration 50 : Concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des substances à usage domestique quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

3.6.5. Les dioxines et furanes.

Certains composés de la famille des dioxines et furanes sont les substances les plus fréquemment quantifiées (toutes substances confondues) lors de la campagne exceptionnelle. Les limites de quantification pour l'analyse de ces substances sont en effet les plus faibles ce qui peut expliquer les fortes fréquences de quantification. Néanmoins, l'Illustration 51 montre que les dioxines et furanes sont présentes dans tous les types d'environnement et ceux de manière homogène. Ce sont des substances dont les sources sont multiples (industries, domestiques, automobiles…) engendrant une dispersion généralisée à l'échelle du territoire national et leur transfert vers les eaux souterraines.

Ce sont des substances ubiquistes dont les concentrations sont toutefois, pour les composés les fréquemment quantifiés, plus importantes dans les contextes industriel ou urbain que dans les zones naturelles ou agricoles. L'Illustration 52 montre bien cet état de fait en précisant que même si ces substances contaminent l'ensemble de l'environnement, les centres urbains et industriels semblent concentrer des teneurs plus importantes que les environnements agricoles ou naturels.

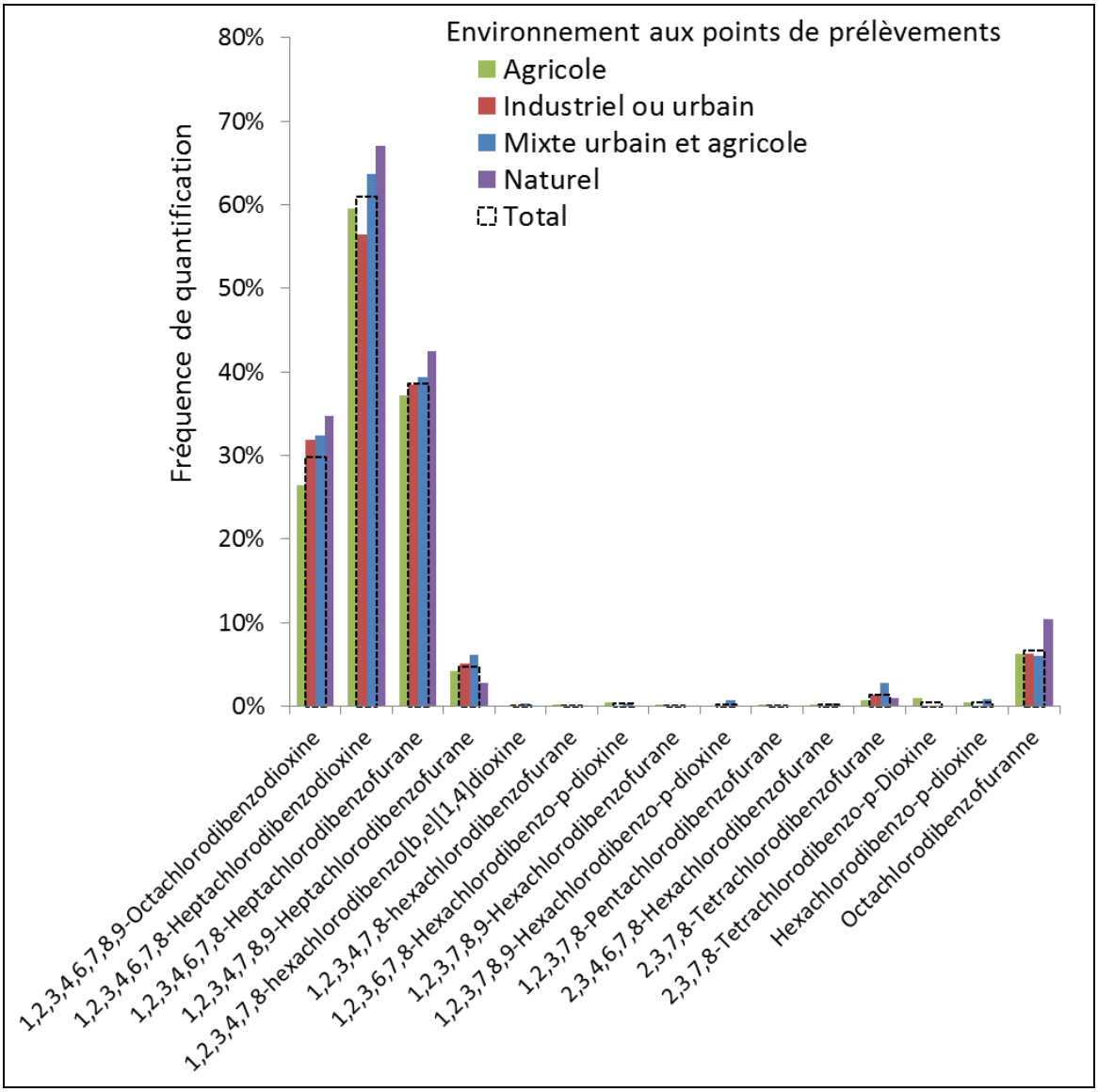


Illustration 51 : Fréquences de quantification par type d'environnement aux points de prélèvements des dioxines et furanes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

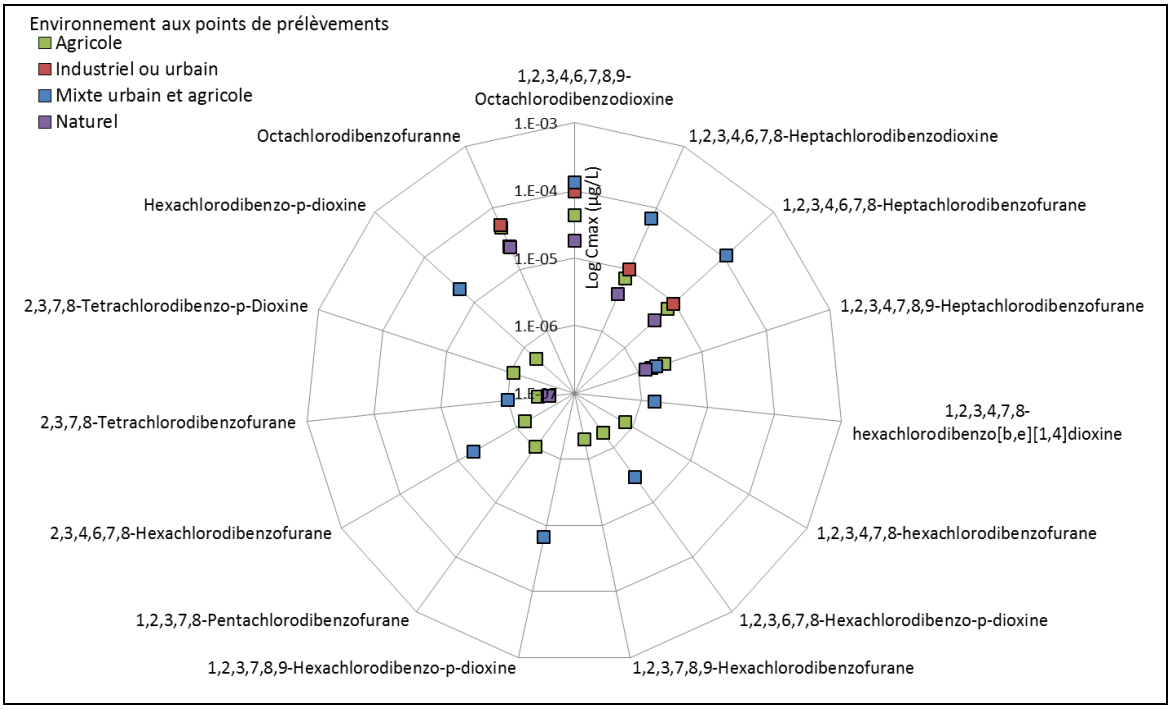


Illustration 52 : Concentrations maximales par type d'environnement aux points de prélèvements des dioxines et furanes quantifiées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle.

4. Pistes pour l'exploitation des résultats à l'échelle des bassins

Les travaux menés à l'échelle nationale sur l'analyse des fréquences de quantification et des niveaux de contamination ont permis de mettre en évidence plusieurs substances ayant une forte occurrence et/ou des teneurs élevées. Ces valeurs par substance peuvent cependant différer selon l'échelle à laquelle elles sont calculées. C'est pourquoi il est proposé d'initier l'analyse des résultats de la campagne exceptionnelle à l'échelle des bassins hydrographiques. A l'instar des travaux réalisés à l'échelle nationale, un intérêt particulier est porté aux substances qui présentent des fréquences de quantification supérieures à 1 %.

La comparaison des résultats entre bassin n'est toutefois pas totalement rigoureuse, puisque tous les bassins n'ont pas analysé le même nombre de paramètres (*cf*. Illustration 10). De plus, le nombre total d'analyses pour chaque paramètre varie entre les bassins. En effet le nombre de points prélevés est différent selon les bassins. Une vingtaine de points ont été prélevés dans les bassins Rhin-Meuse et Artois-Picardie, tandis qu'une centaine de points l'ont été en Adour-Garonne, RM&C et Seine-Normandie et 140 en Loire-Bretagne.

4.1. COMPARAISON DES FREQUENCES DE QUANTIFICATION DES SUBSTANCES ENTRE LES BASSINS HYDROGRAPHIQUES

La fréquence de quantification est calculée de la même façon pour chaque bassin et selon le même principe appliqué pour l'interprétation au niveau national. Les résultats sont représentés dans l'Illustration 53, l'Illustration 54, l'Illustration 55 et l'Illustration 56. Des graphiques regroupant ces mêmes résultats sont reportés en Annexe 2.

4.1.1. Les substances phytosanitaires

Par le calcul de la fréquence de quantification (FQ) par bassin, 8 substances phytosanitaires ont été ajoutées à la liste des substances quantifiées à une fréquence supérieure à 1 %. Ces données sont représentées sur l'Illustration 53. Comparées aux résultats obtenus à l'échelle nationale, les FQ de l'atrazine et ses métabolites sont fortement supérieures en Adour-Garonne, Seine-Normandie et, dans une moindre mesure, en Artois-Picardie.

La simazine et la bentazone ont des FQ de 17,1 % respectivement en Adour-Garonne et en Artois-Picardie, tandis qu'à l'échelle nationale, elles sont respectivement de 6,5 et 7,7 %.

Le **dideméthylisoproturon** (ou DDIPU, métabolite de l'isoproturon) a été quantifié dans les eaux souterraines d'Artois-Picardie (FQ = 2,6 %) et de RM&C, alors que l'**isoproturon** (IPU) a été quantifié dans les bassins RM&C et Seine-Normandie. Un

autre métabolite, le **desméthylisoproturon** a également été recherché et quantifié (*cf.* Illustration 28) dans les bassins RM&C et Seine-Normandie (FQ < 1%).

Paramètres	FQ maximale	AG	AP	LB	RM	RMC	SN
Deisopropyldesethylatrazine (DEDIA)	58.29	50.26	46.15	24.35	25.00	43.72	**58.29**
Desethylatrazine	50.27	49.74	40.00	30.73	26.92	22.61	**50.27**
Atrazine	35.83	26.42	20.00	10.83	7.69	12.56	**35.83**
6-deisopropyl atrazine (DIA)	20.21	**20.21**	7.50	3.27		9.05	6.95
Simazine	17.10	**17.10**		1.76	3.85	12.06	3.74
Bentazone	17.07	6.74	**17.07**	7.81	5.77	8.04	7.49
Oxadixyl	10.05	1.04	5.13	2.02	1.92	**10.05**	5.88
Desethylhydroxyatrazine (DEHA)	9.09	5.18		1.11	5.77	2.01	**9.09**
2,6-dichlorobenzamide (BAM)	6.03	2.59		1.01		**6.03**	5.35
Diuron	6.03	4.66	4.76	2.52		**6.03**	3.74
Chlortoluron	4.81			0.50	3.85	3.52	**4.81**
Metolachlor	4.66	**4.66**		2.27		4.52	1.60
Isoproturon	3.74					3.02	**3.74**
Metsulfuron-methyle	3.21	1.55		2.21		1.51	**3.21**
Didemethylisoproturon	2.56		**2.56**			1.01	
2,4-D-ester	1.92			*Non analysé*	**1.92**		
Propyzamide	1.82				**1.82**		
Boscalide	1.51					**1.51**	0.53
Propiconazole	1.51					**1.51**	
Dimethenamide	1.07	0.52		1.01			**1.07**
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methylurea (DCPMU)	1.01					**1.01**	
3,4-dichloroaniline	1.01					**1.01**	
Acetamiprid	1.01					**1.01**	
Isoxadifen-ethyle	1.01					**1.01**	0.53

Illustration 53 : Tableau des fréquence de quantification des subtances phytopharmaceutiques (en gris, substances non quantifiées)

4.1.2. Les substances pharmaceutiques

La liste des substances pharmaceutiques quantifiées par bassin, à des fréquences supérieures à 1% a été doublée par rapport à celle présentée au niveau national, i.e. 14 substances supplémentaires, représentées sur l'Illustration 54.

Le **sotalol** se trouvait en 7ème position des FQ les plus élevées au niveau national (cf. Illustration 20, FQ = 2,4 %). A l'échelle des bassins, il se situe en 5ème position, car il a été quantifié sur 9,3 % des analyses réalisées en Artois-Picardie.

Paramètres	FQ maximale	AG	AP	LB	RM	RMC	SN
Acetaminophen (paracetamol)	41.86	20.65	41.86	17.45	12.73	32.67	**41.03**
Carbamazepine	23.76	12.50	13.95	13.45	10.91	**23.76**	10.26
Metformine	16.34	7.07	6.98	3.27	3.64	**16.34**	7.18
Tramadol	13.86	4.89		6.55	3.64	**13.86**	6.67
Sotalol	9.30	2.72	**9.30**	1.45		1.98	3.59
Sulfamethoxazole	8.42	3.26		1.45		**8.42**	2.05
Clofibric acid	6.98		**6.98**		1.82	0.99	0.51
Erythromycin	6.15		2.33	2.18	3.64	1.49	**6.15**
Metronidazole	6.15	2.17					**6.15**
Oxazepam	5.94	4.35		4.73		**5.94**	4.12
Ciprofloxacin	5.45			1.09	**5.45**		
Fenofibric acid	4.65	1.09	**4.65**	1.09	1.82	0.99	1.54
O-desmethyltramadol	4.10	1.09		0.73		1.49	**4.10**
Cytarabine	3.64				**3.64**		
Ketoprofen	3.64	0.54		0.36	**3.64**	0.99	1.03
Isoquinoline	3.26	**3.26**	2.33	2.91	1.82	0.99	2.05
Trimetazidine	2.97	2.72		0.36		**2.97**	1.54
Codeine	2.54	1.63		**2.54**	1.82	1.49	2.06
Imatinib	2.48					**2.48**	
Enrofloxacine	2.33		**2.33**	0.36			
Ofloxacine	2.33		**2.33**	0.36		0.50	
Oxolinique Acide	1.98	0.54		0.73		**1.98**	
Acetylsalicylic acid	1.82	0.54		**1.82**		0.48	
Sulfadiazine	1.63	**1.63**		0.36		0.50	
Furosemide	1.54	1.09				0.50	**1.54**
O-desmethylvenlafaxine	1.49	0.54				**1.49**	0.52
Phenazone	1.49					**1.49**	
Hydrochlorothiazide	1.09	0.54		**1.09**		0.99	0.52
Ibuprofen	1.09	**1.09**				0.99	0.52
1-hydroxy-ibuprofene	1.04	**1.04**				0.97	1.03
Amiodarone	1.03			0.36		0.99	**1.03**

Illustration 54 : Tableau des fréquence de quantification des subtances pharmaceutiques(en gris, substances non quantifiées)

Parmi les substances nouvellement listées, **l'acide clofibrique** a été quantifié dans 3 bassins, avec une FQ de 6,98 % en Artois-Picardie. Cette molécule est une prodrogue, i.e. une substance pharmacologique administrée sous une forme inactive, métabolisée in vivo en un métabolite actif. En effet l'acide clofibrique est le métabolite actif du clofibrate, comme **l'acide fenofibrique** est le métabolite actif du fénofibrate. L'acide fenofibrique a également été quantifié, mais celui-ci dans l'ensemble des bassins, jusqu'à 4,6 % des analyses réalisées en Artois-Picardie.

4.1.3. Les substances à usages industriels

Le **tolyltriazole** a été quantifié dans tous les bassins. Les taux de quantification varient entre 7,3 % en Rhin-Meuse et 35,7 % en RM&C. Il est principalement utilisé comme inhibiteur de corrosion et antirouille pour les métaux. Il est également utilisé comme additif de lubrifiant, mais aussi dans le traitement de système de circulation d'eau. Ce composé appartient à la famille des triazoles, contenant 3 atomes d'azote dans le cycle benzénique.

Un autre composé de cette famille a été recherché au cours de la campagne : le 1-2-4-triazole, mais n'a pas été quantifié. Très peu de données toxicologiques existent sur le tolyltriazole.

L'**anthracène** a été quantifié dans les eaux souterraines des bassins Seine-Normandie et Loire-Bretagne. L'anthracène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) composé de 3 noyaux benzéniques. Les concentrations mesurées sont de 0,02 et 0,014 µg/L en Loire-Bretagne et Seine-Normandie respectivement.

	Paramètres	FQ maximale	AG	AP	LB	RM	RMC	SN
	Cyanures libres	36.36	34.24	23.26	26.91	**36.36**	36.00	29.23
	Tolyltriazole	35.64	17.93	9.30	9.09	7.27	**35.64**	14.36
	Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	24.23	24.18	23.26	15.44	7.27	14.43	**24.23**
	Bisphenol A	16.94	**16.94**	13.95	8.73	1.82	4.46	2.56
	Dibromochloromethane	9.74	3.85	4.65	1.81	5.45	5.45	**9.74**
	NBBS	6.98	1.63	**6.98**	3.27	1.82	1.49	2.05
	Ethanal	4.65		**4.65**	0.36	1.82	1.46	2.05
	Bromates	2.33	1.10	**2.33**			0.49	1.03
	Formaldehyde	2.33	0.55	**2.33**	0.73		0.98	1.54
	Acide monochloroacetique	1.82				**1.82**		1.03
	Anthracene	1.54			1.09			**1.54**
	Dichloronitrobenzene-2,4	**1.49**					**1.49**	
	Tetrachlorobenzene	1.03					0.50	**1.03**
Perfluorés	Perfluorohexane sulfonate (PFHS)	34.16	29.35	13.95	9.82	12.73	**34.16**	15.90
	Perfluorooctane sulfonate (PFOS)	33.66	27.72	11.63	12.36	18.18	**33.66**	12.82
	Perfluorooctanoic acid (PFOA)	23.27	14.13		5.45	7.27	**23.27**	7.69
	Perfluorohexanoic acid (PFHxA)	17.33	13.04	2.33	2.91	1.82	**17.33**	6.67
	Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	11.88	7.07		0.73	1.82	**11.88**	2.05
	Perfluorononanoic acid (PFNA)	7.43	2.17	2.33	0.36		**7.43**	0.51
	Perfluorodecane sulfonate (PFDS)	6.98	5.43	**6.98**	4.00	1.82	3.47	3.59
	Perfluorooctane sulfonamide (PFOSA)	3.96			0.36	1.82	**3.96**	
	Perfluorodecanoic acid (PFDA)	2.97	1.63		1.82	1.82	**2.97**	2.05
	Perfluorododecanoic acid (PFDoA)	2.33	2.17	**2.33**	0.36	1.82	0.99	

Illustration 55 : Tableau des fréquences de quantification des subtances à usages industriels(en gris, substances non quantifiées)

4.1.4. Les autres substances

L'Illustration 56 expose les fréquences de quantification supérieures à 1 % des autres substances calculées par bassin.

Deux composés entrant dans la fabrication des cosmétiques ont été quantifiés dans les eaux souterraines, le **propylparaben**, utilisé comme conservateur et la **galaxolide** (ou HHCB), musk polycyclique utilisé dans les parfums. 4 substances de la famille des parabènes ont été recherchées dans les eaux souterraines (méthylparaben, éthylparaben, isobutylparaben et propylparaben). Seul le propylparaben a été mis en évidence dans les eaux souterraines de Loire-Bretagne. La teneur maximale mesurée est de 0,134 µg/L (*cf*. Illustration 38). Les conclusions sur les effets du propylparaben sur la reproduction sont conflictuelles. Le SCCP (Scientific committee on consumer

products) est de l'avis qu'aucune des études conduites jusqu'à présent n'est scientifiquement acceptable (Dulio, 2009).

	Paramètres	FQ maximale	AG	AP	LB	RM	RMC	SN
Domestique	Caffeine	54.35	**54.35**	48.84	36.36	47.27	35.64	31.28
	Cotinine	14.55	11.41	4.65	7.64	**14.55**	1.98	3.08
	17-dimethylxanthine	9.76	1.15	**9.76**	1.49			2.71
	Octocrylene	1.82	0.55		0.36	**1.82**	0.50	1.03
	Sucralose	1.55			1.09		0.50	**1.55**
	Propyl-paraben	1.45			**1.45**			
	Galaxolide	1.09	**1.09**		0.36		0.50	1.03
Autre	Monobutyletain	4.65	1.67	**4.65**	0.73		0.99	0.52
	Dibutyletain cation	3.89	**3.89**	2.33	2.92	1.82	1.44	1.55
	Chloropicrin	1.82				**1.82**		
	Cocaine	1.82				**1.82**		
Dioxines et furanes	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine	70.88	**70.88**	65.12	65.09	68.52	52.97	51.30
	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane	55.81	44.51	**55.81**	41.45	44.44	30.69	31.61
	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzodioxine (O8CDD)	37.91	**37.91**	34.88	29.45	*Non analysé*	28.23	23.32
	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane	9.30	5.49	**9.30**	3.64		3.47	7.25
	Octachlorodibenzofurane	9.09	3.30	6.98	**9.09**	*Non analysé*	4.29	8.81
	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane (TCDF)	3.63	1.65		1.09	*Non analysé*		**3.63**
	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine (HCDD)	1.55						**1.55**
	Hexachlorodibenzo-p-dioxine (H6CDD)	1.55			0.36	*Non analysé*		**1.55**
	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxine (TCDD)	1.10	**1.10**		0.36		0.50	

Illustration 56 : Tableau des fréquence de quantification des autres subtances

Dans la catégorie des **fragrances** (selon la classification dans Dulio, 2009), les paramètres recherchés lors de la campagne exceptionnelle sont :

- Celestolide (ou ADBI),
- Galaxolide (ou HHCB),
- Traseolide (ou ATII),
- Isoborneol,
- Isoquinoline

- Musk ambrette,
- Musk ketone,
- Musk xylene

Parmi ces substances, le **galaxolide et l'isoquinoline** (cf. Illustration 54) ont été quantifiés. Le galaxolide présente des FQ < 1 % en RMCet Loire-Bretagne. La teneur maximale mesurée est de 0,184 µg/L en Midi-Pyrénées (Illustration 38). L'isoquinoline a été quantifié dans l'ensemble des bassins (sauf RM&C). La teneur maximale est de 0,033 µg/L en Auvergne. D'après Dulio, 2009, plusieurs études scientifiques, même si critiquées par l'industrie, ont montré que les composés musqués, y compris les muscs polycycliques (dont le galaxolide), ont des effets inattendus. De plus dans le rapport de Dulio, 2009, il est suggéré de surveiller périodiquement les niveaux d'occurrence des composés musqués dans l'environnement et de suivre les développements de la recherche sur leurs effets à long terme.

Parmi les **dioxines**, 3 molécules ont été ajoutées par rapport à la liste des dioxines ayant une FQ > 1% au niveau national. Au niveau national, les FQ des 1,2,6,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8, HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD sont de 61 %, 38 % et 29 % respectivement. A l'échelle des bassins, ces composés ont été quantifiés dans tous les bassins, respectivement avec une fréquence de 71 % en Adour-Garonne, 56 % en Artois-Picardie et 34 % en Adour-Garonne.

4.2. VARIABILITE SPATIALE DES RESULTATS A L'ECHELLE DES BASSINS

4.2.1. Sélection des substances

Afin de poursuivre une interprétation plus fine des résultats et cibler la représentation des données en fonction des échelles et de la classification des substances voulues, certaines substances spécifiques ont été sélectionnées. La sélection a été conduite de manière à choisir **10 substances par famille** répondant à un ou plusieurs des critères suivants :

- fréquence de quantification > 10%, au niveau national, mais aussi au niveau des bassins ;
- concentration maximale parmi les plus élevées ;
- dépassement des valeurs seuils de référence

Ces critères ont été ajustés en fonction des familles de substances, notamment pour le dépassement des valeurs seuils. En effet aucune valeur seuil n'a été trouvée pour les substances pharmaceutiques alors qu'il en existe une pour l'ensemble des substances phytopharmaceutiques et que 4 normes de qualité ont été listées pour 4 substances dangereuses quantifiées. Les substances sélectionnées par famille sont présentées sur l'Illustration 57.

L'isoproturon et les cyanures sont listés avec les substances dangereuses, puisqu'ils sont inscrits à l'annexe de l'arrêté du 17 juillet 2009. Les psychotropes sont classés avec les substances pharmaceutiques.

Substances phytosanitaires	Substances pharmaceutiques
2-hydroxy-desethyl-Atrazine	Cafeine
Atrazine	1,7-Dimethylxanthine
Atrazine déisopropyl	Carbamazépine
Atrazine déséthyl	Cotinine
Bentazone	Erythromycine
Déisopropyl-déséthyl-atrazine	Metformine
Métolachlore	Metronidazole
Metsulfuron méthyle	Paracetamol
Oxadixyl	Sotalol
Simazine	Tolyltriazole
Substances dangereuses	**Autres substances émergentes**
Isoproturon	Bisphenol A
Dibromochlorométhane	DEHP - Di(2-ethylhexyl)phtalate
Dibutyletain cation	NBBS - N-Butylbenzenesulfonamide
Acétaldéhyde	Sucralose
Cyanures libres	PFHS - Perfluorohexane sulfonate
Formaldehyde	PFDS - Perfluorodecane sulfonate
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzodioxine	PFHpA - Perfluoroheptanoic acid
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine	PFHxA - Perfluorohexanoic acid
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane	PFOA - Perfluorooctanoic acid
Bromates	PFOS - Perfluorooctane sulfonate

Illustration 57 : Sélection des substances par famille

Nota : Le tolyltriazole est classé à tort avec les substances pharmaceutiques, mais une attention particulière est portée à la comparaison de ce composé avec les substances qui lui sont réellement comparables.

4.2.2. Représentation des données

Les données des campagnes C1 et C2 eaux ont été représentées par bassin sur des cartes, présentées en Annexe 3. Ces représentations cartographiques indiquent par point de prélèvement la répartition des substances quantifiées. Il n'était pas envisageable de représenter sur un même diagramme l'ensemble des substances quantifiées car toutes les substances ne sont pas comparables de par leur usage, leur famille chimique ou leur limite de quantification. Les substances sélectionnées (Illustration 57) ont ainsi été classées par la prise en compte du lien « activités – source polluante » présenté en Illustration 12. D'autres aspects ont aussi été considérés comme l'appartenance à une même famille chimique. Les dioxines ont par exemple toutes été représentées sur les mêmes cartes, ainsi que les composés perfluorés. L'Illustration 58 montre les 5 classes de substances créées pour la représentation cartographique par bassin et les molécules qui les composent.

Agriculture	Multi-sources
2-hydroxy-desethyl-Atrazine	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzodioxine
Atrazine	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine
Atrazine déisopropyl	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane
Atrazine déséthyl	PFDS - Acide perfluorodecane sulfonique
Bentazone	PFHpA - Acide perfluoro-n-heptanoïque
Déisopropyl-déséthyl-atrazine	PFHxA - Acide perfluoro-n-hexanoïque
Isoproturon	PFOA - Acide perfluoro-octanoïque
Métolachlore	PFOS - Acide sulfonique de perfluorooctane
Metsulfuron méthyle	PFHS - Perfluorohexanesulfonic acid
Oxadixyl	Cyanures libres
Simazine	Formaldehyde
	Bromates
Domestique - Consommation par la population	**Santé - Pratique médicale**
Bisphénol A	Caféine
Di(2-ethylhexyl)phtalate	1,7-Dimethylxanthine
Dibromochlorométhane	Carbamazépine
N-Butylbenzenesulfonamide	Cotinine
Sucralose	Erythromycine
Industrie chimique - Fabrication de produits	Metformine
Acétaldéhyde	Métronidazole
Dibutyletain cation	Paracétamol
	Sotalol
	Tolyltriazole

Illustration 58 : Classification des substances par activités- sources polluantes

Par bassin, 10 cartes ont été établies (Annexe 3). Pour chaque classe de substances (phytopharmaceutiques, pharmaceutiques, domestiques, perfluorés et dioxines) deux cartes ont été dressées pour les campagnes hautes et basses eaux. Sur chaque carte, des informations complémentaires ont été ajoutées en fond, telles que les villes principales, la densité de population (source INSEE 2009), la vulnérabilité des eaux souterraines aux pollutions (source BRGM, Annexe 4) ou les routes principales en fonction des principales activités émettrices suspectées des substances de la classe représentée. En complément, 4 cartes nationales ont été créées pour représenter 5 substances spécifiquement. Les deux premières cartes représentent les cyanures C1 et C2) et les deux autres l'acétaldéhyde, les bromates, le formaldéhyde et le dibutylétain (C1 et C2). Toutes ces substances ont été quantifiées sur quelques points de prélèvement seulement en France métropolitaine de sorte que leur représentation à l'échelle nationale suffit à une lecture aisée.

5. Conclusions et perspectives

5.1. CONCLUSIONS

La campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole organisée en 2011 constitue un exercice ambitieux et novateur tant sur le plan organisationnel que sur les molécules recherchées. L'objectif initial de la campagne était d'acquérir des informations nouvelles sur la présence de substances actuellement pas ou peu recherchées dans les eaux souterraines dans des contextes géologiques et de pressions anthropiques variés. Le nombre de points de prélèvement investigués a donc été conséquent (près de 500) ainsi que le nombre de substances recherchées (plus de 400). Ces substances appartiennent à des familles variées couvrant un panel important d'activités anthropiques potentiellement émettrices. Il s'agit de molécules phytosanitaires, pharmaceutiques, industrielles et d'usages courant. Toutes les molécules recherchées sont des organiques à l'exception du cyanure et des bromates. 2 campagnes de prélèvement ont été organisées en 2011, au printemps et à l'automne. Ces périodes correspondent à des conditions hydrogéologiques de hautes et basses eaux pour la majorité des prélèvements à l'exception de certains points soumis à des conditions hydroclimatiques spécifiques (fonte des neiges par exemple). **A l'issue de l'exercice, 393 191 analyses des concentrations en substances dans les eaux souterraines ont été réalisées**.

La sélection des substances à rechercher et des points à prélever a fait l'objet d'un rapport détaillé publié en 2011 (Blum et al., 2011). **Les méthodes développées pour la sélection des substances actuellement peu ou pas recherchées dans les eaux souterraines de métropole mais potentiellement présentes dans cette matrice représentent une première avancée dans le domaine de l'investigation de la qualité des eaux souterraines**. Ces méthodes, différentes en fonction des familles de molécules sélectionnées, reposaient à la fois sur l'analyse des bases de données existantes, sur des recherches bibliographiques étendues à d'autres pays (européens et internationaux), sur la collecte et l'analyse des propriétés intrinsèques d'un nombre important de substances émergentes et sur l'identification des métabolites de substances mères actuellement quantifiées dans les eaux souterraines. Si l'ensemble des substances initialement sélectionnées n'a pas été analysé lors de la campagne exceptionnelle, les données et informations collectées et générées pour leur sélection peuvent être réutilisées (sous réserve d'une mise à jour pour certaines données) :

- pour l'organisation d'exercices similaires (étude prospective DOM, campagnes exceptionnelles des prochains cycles de gestion par exemple),
- comme éléments de comparaison avec des résultats de campagnes d'envergure plus locale,
- comme bases d'interprétation comme ce fut le cas pour cette campagne (notamment les données bibliographiques).

Les analyses chimiques ont été réalisées par des laboratoires privés dits « de routine » suite à l'émission d'un marché public. 3 lots de substances ont été créés : (i)

substances phytopharmaceutiques ; (ii) substances pharmaceutiques et autres émergents ; (iii) substances dangereuses au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009. Si le laboratoire IPL a été retenu pour l'analyse des substances du premier lot et le laboratoire CARSO pour celles des lots 2 et 3, les réponses au marché ont été très variables. Seulement 33 % environ des substances phytosanitaires sélectionnées initialement (Lot1) ont été recherchées lors de la campagne exceptionnelle avec une dégradation importante de cette liste sur les métabolites d'intérêt. La campagne exceptionnelle n'apporte ainsi pas de plus-value importante sur la connaissance de la présence de substances phytosanitaires nouvelles dans les eaux souterraines de métropole. A l'inverse, plus de 85 % des substances listées dans le Lot2 et 99 % des substances du Lot3 ont été recherchées lors de la campagne exceptionnelle. **L'intérêt de la campagne exceptionnelle repose ainsi principalement sur la connaissance de la présence de substances émergentes pharmaceutiques, industrielles et d'usages courant dans les eaux souterraines de métropole.**

D'un point de vu organisationnel, les retours d'expériences sur le marché public pour l'analyse des substances, sur le déroulement des opérations de prélèvements et sur le rendu des résultats bruts d'analyses seront à prendre en compte dans le cas d'un renouvellement de cet exercice. Le caractère novateur du projet a induit de nombreux problèmes intervenus à plusieurs étapes de la campagne Toutefois, ils ne représentent actuellement que le point de vue de l'organisme interprétateur des résultats et il serait intéressant de recueillir les avis de l'ensemble des acteurs de cette campagne soit :

- de l'agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse qui a piloté le marché d'analyse ;
- des agences de l'eau qui ont organisé les opérations de prélèvements et recueilli, transmis et bancarisé les résultats des laboratoires ;
- des laboratoires qui ont réalisé les analyses chimiques ;
- de la DEB qui a piloté l'ensemble du projet.

L'organisation de la campagne exceptionnelle « eaux souterraines métropole » sera aussi comparée à celle des campagnes « eaux souterraines DOM » et « eaux superficielles métropole et DOM » qui proposent une mise en œuvre tout à fait différente faisant notamment appel à des laboratoires publics de recherche pour l'analyse des substances à rechercher et centralisant l'ensemble des opérations de prélèvements, de collecte et de transmission des résultats. **Ces différentes expériences permettront d'identifier les meilleures organisations pour l'élaboration de ce type de campagnes prospectives et ainsi optimiser la mise en œuvre d'exercices similaires à l'avenir.**

L'interprétation des résultats de la campagne exceptionnelle est réalisée à l'échelle nationale principalement, les agences ayant émis le souhait de s'approprier les résultats à l'échelle de leur bassin. La compilation, l'agrégation et la mise en forme des données issues de chaque agence dans un format commun ont nécessité un travail conséquent en raison de la grande variété des fichiers transmis au BRGM, tant sur leur format que sur le type d'informations transférées**. Deux résultats majeurs ont été calculés à partir de la base de données unique ainsi créée : (i) l'occurrence des substances de la campagne exceptionnelle dans les eaux souterraines à**

l'échelle nationale et (ii) le niveau de contamination des eaux souterraines de métropole par ces substances. La première information permet de rendre compte de la présence ou non des substances dans les eaux souterraines de métropole. Elle est calculée à partir des fréquences de quantification de chaque substance sur l'ensemble des analyses réalisées. Elle dépend ainsi fortement des limites de quantification atteintes par les laboratoires lors de l'analyse des substances. La deuxième information précise les concentrations retrouvées dans les eaux souterraines. C'est une donnée complémentaire à la première qui devrait normalement être comparée à des valeurs seuils. Ces valeurs peuvent indiquer des niveaux de concentrations au-dessus desquels la substance est toxique ou écotoxique par exemple. Toutefois, le caractère émergent des substances recherchées lors de la campagne exceptionnelle induit un manque généralisé de valeurs seuils auxquelles il serait pertinent de comparer les concentrations retrouvées dans les eaux souterraines. En l'absence de données réglementaires, l'interprétation des niveaux de contamination prend un sens dans la comparaison, pour une même substance, des concentrations dans des contextes différents ou durant des périodes hydrologiques différentes. D'une manière globale et sans information sur les valeurs seuils de concentrations à ne pas dépasser, **les substances les plus problématiques vis-à-vis des potentialités de transfert vers les eaux souterraines sont celles montrant les fréquences de quantification les plus fortes couplées à des concentrations absolues élevées dans les eaux souterraines**.

5.2. FOCUS SUR DES MOLECULES D'INTERET

174 substances ont été quantifiées au moins une fois lors de la campagne exceptionnelle, soit 42 % des substances recherchées. Parmi ces substances, certaines attirent plus particulièrement l'attention en raison d'une présence généralisée à l'échelle nationale dans les eaux souterraines et/ou de concentrations particulièrement élevées ponctuellement, couplées à un manque d'information sur leur potentialité de transfert vers les eaux souterraines et/ou un manque de connaissance de leurs propriétés toxiques et écotoxiques. Dans le détail et par grande famille d'usage, les substances suivantes sont à considérer plus particulièrement.

Substances phytosanitaires

- L'Acétaldéhyde
- Déséthyldéisopropylatrazine (DEDIA)
- Metsulfuron-méthyle
- 2,6-dichlorobenzamide

Substances pharmaceutiques

- Paracétamol
- Metformine (sous réserve de vérifier les capacité analytiques des laboratoires)
- Erythromicine
- Métronidazole

- Carbamazépine
- Tramadol
- Acide salicylique
- Codéine
- Acide fénofibrique
- Oxazepam
- Sulfamethoxazole
- Sotalol
- Furosémide
- Acide clofibrique
- O-déméthyltramadol
- Trimétazidine

Substances d'usage industriel

- Dibromochlorométhane
- Dibutylétain
- Monobutylétain
- Tolyltriazole
- Dichloronitrobenzène
- Formaldéhyde
- Isoquinoline

Plastifiants

- Diethylhexyl phtalate (DEHP)
- N-butylbenzenesulfonamide (NBBS)

Substances d'usage courant

- Acrylonitrile
- Galaxolide
- Isoquinoline
- Propylparaben

Le détail des données d'occurrence et de niveau de contamination relevés lors de la campagne exceptionnelle pour chacune de ces substances est présenté en **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. Ces données sont accompagnées des informations connues à l'heure actuelle sur leurs propriétés toxiques. Ces substances émergentes quantifiées dans les eaux souterraines de métropole ne sont pas inscrites à l'heure actuelle dans les programmes de suivis DCE réglementaires. Ainsi, en fonction des connaissances actuellement disponibles sur leurs propriétés de transfert, toxicologique et écotoxicologique, il pourrait être intéressant, soit de proposer des études approfondies dans les domaines où le manque d'informations est aujourd'hui criant, soit d'inscrire ces molécules dans les programmes de suivis de la qualité des eaux

souterraines pour celles dont la présence dégrade l'état des masses d'eau au sens de la DCE.

5.3. PERSPECTIVES DE LA CAMPAGNE EXCEPTIONNELLE

La liste des substances d'intérêt élaborée à partir des résultats de la campagne exceptionnelle constituera une des bases de travail pour la révision des listes de substances constitutives des programmes de surveillance DCE. L'intégration de ces substances dans les programmes réglementaires ne pourra néanmoins n'être effective que pour celles dont on sait que leur présence dégrade l'état des masses d'eau au sens de la DCE. En effet, très peu de valeurs seuils existent à l'heure actuelle pour ces substances spécifiques de sorte qu'un travail amont de recherche avancée de données sur les propriétés de ces substances devra être engagé.

Les résultats de la campagne exceptionnelle permettront aussi de développer et de valider, au sein du comité national d'experts priorisation (CEP), une méthode de catégorisation et de priorisation spécifique à la problématique eaux souterraines. L'arbre de priorisation développé au sein du CEP est en effet aujourd'hui exclusivement orienté vers la définition et le classement de substances d'intérêt vis-à-vis de problématiques qui concernent les eaux de surface. Les critères à prendre en compte pour répondre aux problématiques eaux souterraines étant différents, l'expérience acquise au cours de cette campagne exceptionnelle sera mise à profit afin d'orienter une partie des travaux du CEP en ce sens. Les résultats de la campagne serviront de plus à valider les schémas spécifiques proposés au sein du comité.

Si l'interprétation des résultats de la campagne a été menée dans un premier temps à l'échelle principalement nationale, des pistes de réflexions pour des interprétations plus locales ont été initiées sous la forme de cartes de contamination des eaux souterraines par les substances de la campagne exceptionnelle par bassin. Ces interprétations pourraient faire appel à des connaissances locales des pressions anthropiques mais aussi des contextes hydrogéologiques spécifiques. Il pourrait aussi être imaginé la localisation de contaminations nouvelles et non attendues par comparaison avec les résultats des suivis RSDE[5] par exemple.

Les résultats de la campagne exceptionnelle seront croisés avec ceux d'autres campagnes prospectives dont :

- étude prospective métropole eaux de surface,
- étude prospective DOM eaux souterraines,
- étude prospective DOM eaux de surface.

Ces croisements seront riches d'informations à la fois sur les spécificités de contamination de la matrice eaux souterraines par rapport à la matrice eaux de surface, sur la mise en évidence potentielle de lien « chimique » entre ces deux

[5] Action Nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux.

matrices ainsi que sur les potentielles spécificités de contamination des ressources en eaux dans les DOM. Enfin et de manière plus globale, l'exercice de la campagne exceptionnelle s'inscrit pleinement dans une problématique Pression/Impact avec la révélation indirecte de pressions inconnues.

6. Bibliographie

ANSES (2011), Avis relatif à l'élaboration de valeurs limites dans les eaux destinées à la consommation humaine pour les isomères ortho, méta, para du chloronitrobenzène. Maisons-Alfort : ANSES, 18p

ANSES (2011), Campagne nationale d'occurrence des résidus médicamenteux dans les eaux destinées à la consommation humaine. ANSES, AFSSAPS, Ministère de la santé, avec le Laboratoire d'hydrologie de Nancy, 31p.

Arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines. NOR : DEVO0913336A.

Besse J.P., Garric J. (2007), Médicaments à usage humain: risque d'exposition et effets sur les milieux récepteurs. Proposition d'une liste de médicaments à usage humain à surveiller dans les eaux de surface continentales, Agence de l'Eau R.M&C., Lyon, 241p.

Blum A., Allier D., Ghestem J.P., Lopez B, Moly F. (2011), Campagne exceptionnelle d'analyse de substances présentes dans les eaux souterraines en 2011. Contribution à la sélection des substances à analyser et au choix des points. BRGM/RP-59135-FR.

Bonnard N., Brondeau M.T. (2004), Fiche toxicologique n°105 Acrylonitrile. INRS : Paris. 19p.

Bonnard R. (2004), Paramètres physico-chimiques et coefficients de transfert des dioxines pour l'évaluation des risques. INERIS, avec le Ministère en charge de l'environnement. 43p.

Circulaire du 23 octobre 2012 relative à l'application de l'arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines. NOR : DEVL1227826C.

Corbier P., Mardhel V. (2003), Carte de la vulnérabilité simplifiée des bassins versants de la région Pays de la Loire. BRGM/RP-53106-FR.

Directive 91/414/CEE du conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits pharmaceutiques.

Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Journal officiel, L 330/33 du 5.12.1998.

Directive 2006/118/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration. Journal officiel, L 372/19 du 27.12.2006.

Directive 2010/77/UE de la commission du 10 novembre 2010 modifiant la directive 91/414/CEE du Conseil en ce qui concerne la date d'expiration de l'inscription de certaines substances actives à l'annexe I.

Duchemin J., Tracol R., (2009), Evaluation de l'occurrence des résidus de médicaments dans un échantillon de nappes souterraines vulnérables du bassin Seine-Normandie utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. DRASS Basse Normandie - Ministère de la Santé - avec le concours des services Santé Environnement des DDASS - Agence de l'Eau Seine Normandie, 15p.

Dulio V., Morin A., Staub PF. (2009), Les substances émergentes dans l'environnement – Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle. ONEMA, INERIS, AQUAREF. Ref : DRC-09-95687-06381C.41p.

e-phy, Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France. Ministère en charge de l'agriculture. Site internet : http://e-phy.agriculture.gouv.fr/ (disponible au 28/02/2013).

INERIS (2005), Fiche des données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – Anthracène. INERIS–DRC-01-25590-01DR035, 41p.

INERIS (2006), Fiche des données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – Dioxines. INERIS –DRC-02-25590-02DF46, 82p.

INERIS (2011), Fiche des données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – Acétaldéhyde. INERIS - DRC-07-83451-14535C, 93p.

INERIS (2011), Fiche des données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – Cyanures et dérivés. DRC-11-117259-10314A, 72p.

Mardhel V. (2006), Carte de vulnérabilité intrinsèque simplifiée des eaux souterraines de la région Aquitaine. BRGM/RP-55311-FR.

Mardhel V., Pinson S. (2008), Analyse de la vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines autour des sites BASOL du bassin Adour-Garonne. BRGM/RP-56593-FR.

Règlement (CE) n° 2076/2002 de la commission du 20 novembre 2002 prolongeant la période visée à l'article 8, paragraphe 2, de la directive 91/414/CEE du Conseil et concernant la non-inclusion de certaines substances actives à l'annexe I de cette directive, ainsi que le retrait des autorisations relatives à des produits phytopharmaceutiques contenant ces substances

ROUX.J-C et al. (2006), Aquifères & eaux souterraines en France - Tome1. Orléans : brgméditions.

Ministère en charge de l'environnement (2007), Diagnostic de site. Annexe D : Matrices simplifiées Activités – Polluants (BRGM), p143à181.

Annexe 1

Tableau récapitulatif des limites de quantification lorsque celles-ci diffèrent pour un même bassin et/ou entre bassin

	AG		LB		RMC		SN	
Paramètres	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzodioxine			0.0000021	0.000003				
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine							0.000000468	0.0000005
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane							0.000000468	0.0000005
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane							0.000000468	0.0000005
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine							0.000000468	0.0000005
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane							0.000000468	0.0000005
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane							0.000000468	0.0000005
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine							0.000000468	0.0000005
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane							0.000000468	0.0000005
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine							0.000000468	0.0000005
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane							0.000000468	0.0000005
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine							0.000000468	0.0000005
17alpha-Estradiol			0.005	0.01				
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane							0.000000468	0.0000005
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane							0.000000468	0.0000005
2,3,4-Trichloroaniline	0.02	0.022	0.02	0.04	0.02	0.032		
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane							0.000000168	0.0000002
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxine							0.000000168	0.0000002
2,4,5-Trichloroaniline	0.02	0.022	0.02	0.04	0.02	0.024		
2,4-Dimethylaniline			0.05	0.1				
2,6-Dichlorobenzamide					0.02	0.03		
2,6-Dimethylaniline			0.05	0.1				
2-hydroxy-desethyl-Atrazine					0.02	0.05		
2-Naphthylamine	0.025	0.5	0.025	0.5			0.025	0.5
2-nitrotoluène	0.02	0.022	0.02	0.04	0.02	0.032		
3,4,5-trichloroaniline	0.02	0.022	0.02	0.04				
3,4-dichlorophénylurée			0.02	0.05	0.02	0.05		
3,4-Diméthylaniline			0.05	0.1				
4-Aminoazobenzene	0.025	0.5	0.025	0.5			0.025	0.5
Abamectin					0.02	0.05		
Acétaldéhyde	10	15	10	15			10	15

	AG		LB		RMC		SN	
Paramètres	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max
Acetamiprid					0.02	0.05		
Acetyl hexamethyl indan	0.005	0.1	0.005	0.1			0.005	0.1
Acide nitrilotriacétique	2	5						
Acide perfluorodecane sulfonique	0.001	0.002	0.001	0.002			0.001	0.002
Acide perfluoro-decanoïque	0.001	0.002	0.001	0.002			0.001	0.002
Acide perfluoro-n-heptanoïque	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002
Acide perfluoro-n-hexanoïque	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002
Acide perfluoro-n-nonanoïque	0.001	0.002	0.001	0.002			0.001	0.002
Acide perfluoro-octanoïque	0.001	0.002	0.001	0.002	1	2	0.001	0.002
Acide Perfluorotetradecanoique	0.01	0.02	0.01	0.02			0.01	0.02
Acide salicylique			0.2	200				
Acide sulfonique de perfluorooctane	0.001	0.002	0.001	0.002			0.001	0.002
Aniline			0.05	0.2	0.05	0.1		
Anthracène					0.005	0.01		
Atrazine					0.02	0.03		
Atrazine déséthyl					0.02	0.04		
BDE100			0.0005	0.25	0.0005	0.001		
BDE153			0.0005	0.25	0.0005	0.001		
BDE154			0.0005	0.25	0.0005	0.001		
BDE183			0.0005	0.25	0.0005	0.001		
BDE47			0.0025	1.25	0.0025	0.005		
BDE99			0.0005	0.25	0.0005	0.001		
Bentazone					0.02	0.05		
Bromure de méthyle					0.1	1		
Cafeine			0.005	0.025				
Camphor	0.025	0.2	0.025	0.2			0.025	0.2
Carbofuran					0.02	0.05		
Carbosulfan					0.02	0.1		
Carvone	0.025	0.05	0.025	0.05			0.025	0.05
Celestolide	0.005	0.1	0.005	0.1			0.005	0.1
Chloronaphtalene	0.02	0.022						

	AG		LB		RMC		SN	
Paramètres	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max
Chloronaphtalène-1	0.02	0.022	0.02	0.04	0.02	0.032		
Chloronaphtalène-2	0.02	0.022	0.02	0.04	0.02	0.032		
Chloronitrobenzène-1,2	0.02	0.022	0.02	0.04	0.02	0.032		
Chloronitrobenzène-1,3	0.05	0.055	0.05	0.1	0.02	0.08		
Chloronitrobenzène-1,4	0.05	0.1	0.05	0.2	0.05	0.2		
Clethodim					0.02	0.2		
Codeine	0.002	0.2						
Cycloxydime					0.02	0.05		
Cyromazine			0.02	0.05	0.02	0.1		
Déisopropyl-déséthyl-atrazine					0.02	0.1		
Déméton-S-Méthyl					0.02	0.1		
Déméton-S-méthylsulfone					0.02	0.1		
Desméthylisoproturon					0.02	0.05		
Diazepam					5	10		
Dibutyletain cation			0.002	0.005				
Dibutylnitrosamine	0.025	0.1	0.025	0.1	0.025	0.1	0.025	0.1
Dichloronitrobenzène-2,3	0.05	0.055	0.05	0.1	0.05	0.08		
Dichloronitrobenzène-2,4	0.05	0.055	0.05	0.1	0.05	0.08		
Dichloronitrobenzène-2,5	0.05	0.055	0.05	0.1	0.05	0.08		
Dichloronitrobenzène-3,4	0.05	0.055	0.05	0.1	0.05	0.08		
Dichloronitrobenzène-3,5	0.05	0.055	0.05	0.1	0.05	0.08		
Dichlorophène					0.02	0.05		
Dichlorophénol-2,3			0.02	0.04	0.02	0.03		
Dichlorophénol-2,5			0.02	0.04	0.02	0.03		
Dichlorophénol-2,6			0.02	0.04	0.02	0.03		
Dichlorophénol-3,4			0.02	0.04				
Dichlorophénol-3,5			0.02	0.04				
Dichloropropène-1,3					0.5	2		
Diclofenac			0.005	0.01	5	10		
Diclofop-méthyl					0.02	0.05		
Didemethylisoproturon					0.02	0.05		

	AG		LB		RMC		SN	
Paramètres	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max
Dimethenamide			0.02	0.04	0.02	0.04		
Dimethylaniline	0.025	0.055	0.025	0.1	0.025	0.061	0.025	0.05
Dinitrotoluène-2,4					0.05	0.1		
Dinitrotoluène-2,6					0.05	0.1		
Dinocap					0.02	0.05		
Diuron					0.02	0.1		
Dodine					0.02	0.05		
Drospirenone			0.005	5				
Dydrogesterone			0.005	0.01				
Enoxacine	0.005	0.01	0.005	0.01				
Epichlorohydrine			0.05	0.1				
Estradiol			0.005	0.01				
Estrone			0.005	0.01				
Ethylparaben	0.03	0.04	0.03	0.04			0.03	0.04
Ethynyl estradiol			0.005	0.01				
Fénazaquin			0.02	0.05	0.02	0.1		
Fenbutatin oxyde					0.02	0.1		
Fenhexamid					0.02	0.05		
Florasulam					0.02	0.05		
Florfenicol			0.1	100				
Fluazinam			0.02	0.05	0.02	0.1		
Flutolanil					0.02	0.05		
Foramsulfuron					0.02	0.05		
Galaxolide	0.025	0.05	0.025	0.05			0.025	0.05
Hexachlorodibenzo-p-dioxine							0.000000468	0.0000005
Hexachloropentadiène			0.5	1	0.5	0.8		
Hydrochlorothiazide			0.005	0.01				
Hydroxycarbamide	0.5	1	0.5	1			0.5	1
Imazalil			0.02	0.05	0.02	0.05		
Indoxacarbe					0.02	0.1		
Iodosulfuron					0.02	0.1		

	AG		LB		RMC		SN	
Paramètres	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max
Isobutylparaben	0.03	0.04	0.03	0.04			0.03	0.04
Méfenpyr diethyl					0.02	0.05		
Mepanipyrim					0.02	0.1		
mepiquat			0.02	0.2	0.05	0.2		
Mercaptodiméthur					0.02	0.05		
Methylparaben	0.03	0.04	0.03	0.04			0.03	0.04
Métolachlore					0.02	0.035		
Metoprolol					5	10		
Metsulfuron méthyle					0.02	0.05		
m-Methylaniline			0.05	0.1				
Musk ketone	0.025	0.1	0.025	0.1			0.025	0.1
Musk xylene			0.1	0.2				
N-Butylbenzenesulfonamide	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5
Nitrobenzène			0.1	0.2	0.1	0.2		
N-Methylaniline	0.025	0.5	0.025	0.5	0.025	0.5	0.025	0.5
N-Nitrosodimethylamine	0.1	0.2					0.1	0.2
N-Nitrosomorpholine	0.1	0.2			0.1	0.2	0.1	0.2
Norethindrone			0.005	5				
Octocrylene	0.05	0.1	0.05	0.1			0.05	0.1
o-desmethylnaproxene	0.005	0.2	0.005	0.2			0.005	0.2
O-Methylaniline			0.05	0.1				
Oxadixyl					0.02	0.04		
PCB 170			0.001	0.01				
PCB 31			0.001	0.01				
PCB 44			0.001	0.01				
p-Cresidine	0.025	0.1	0.025	0.1			0.025	0.1
Pentachloroethane			0.05	0.1	0.05	0.5		
Perfluorohexanesulfonic acid	0.001	0.002	0.001	0.002			0.001	0.002
Perfluorooctanesulfonamide	0.001	0.002	0.001	0.002			0.001	0.002
Picoxystrobine					0.02	0.1		
p-Methylaniline			0.05	0.1				

	AG		LB		RMC		SN	
Paramètres	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max	LQ Min	LQ Max
Prednisolone			0.005	0.01				
Pretilachlore			0.02	0.035	0.02	0.035		
Propachlore					0.02	0.05		
Propiconazole					0.02	0.1		
Propylparaben	0.03	0.04	0.03	0.04			0.03	0.04
Propyzamide			0.01	0.02				
Prosulfuron					0.02	0.1		
Pymétrozine			0.02	0.05	0.02	0.1		
Pyraclostrobine			0.02	0.05	0.02	0.1		
Séthoxydime					0.02	0.1		
Simazine					0.02	0.04		
S-Métolachlore					0.02	0.1		
Sucralose	0.02	1	0.02	1			0.02	1
Tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropyl ether)	0.05	0.1	0.05	0.1			0.05	0.1
Traseolide	0.025	0.1	0.025	0.1			0.025	0.1
Triazoxide			0.02	0.05	0.02	0.05		
Trichloroaniline-2,4,6	0.02	0.022	0.02	0.04	0.02	0.024		
Trichlorophénol-2,3,5	0.05	0.055	0.05	0.1	0.05	0.08		
Trichlorophénol-2,3,6	0.05	0.06	0.05	0.1	0.05	0.08		
Trichlorophénol-3,4,5	0.05	0.06	0.05	0.1	0.05	0.08		
Trifloxystrobine			0.02	0.05	0.02	0.1		
Trimethylbenzene-1,2,3			0.5	1				
Triméthylbenzène-1,2,4			0.5	1				
Trinitrotoluène					0.05	0.1		
Triphenylphosphine oxide	0.05	0.1	0.05	0.1			0.05	0.1

Annexe 2

Graphiques de comparaison des fréquences de quantification maximales (> 1 %) des substances classées par grande famille d’usage et par bassin

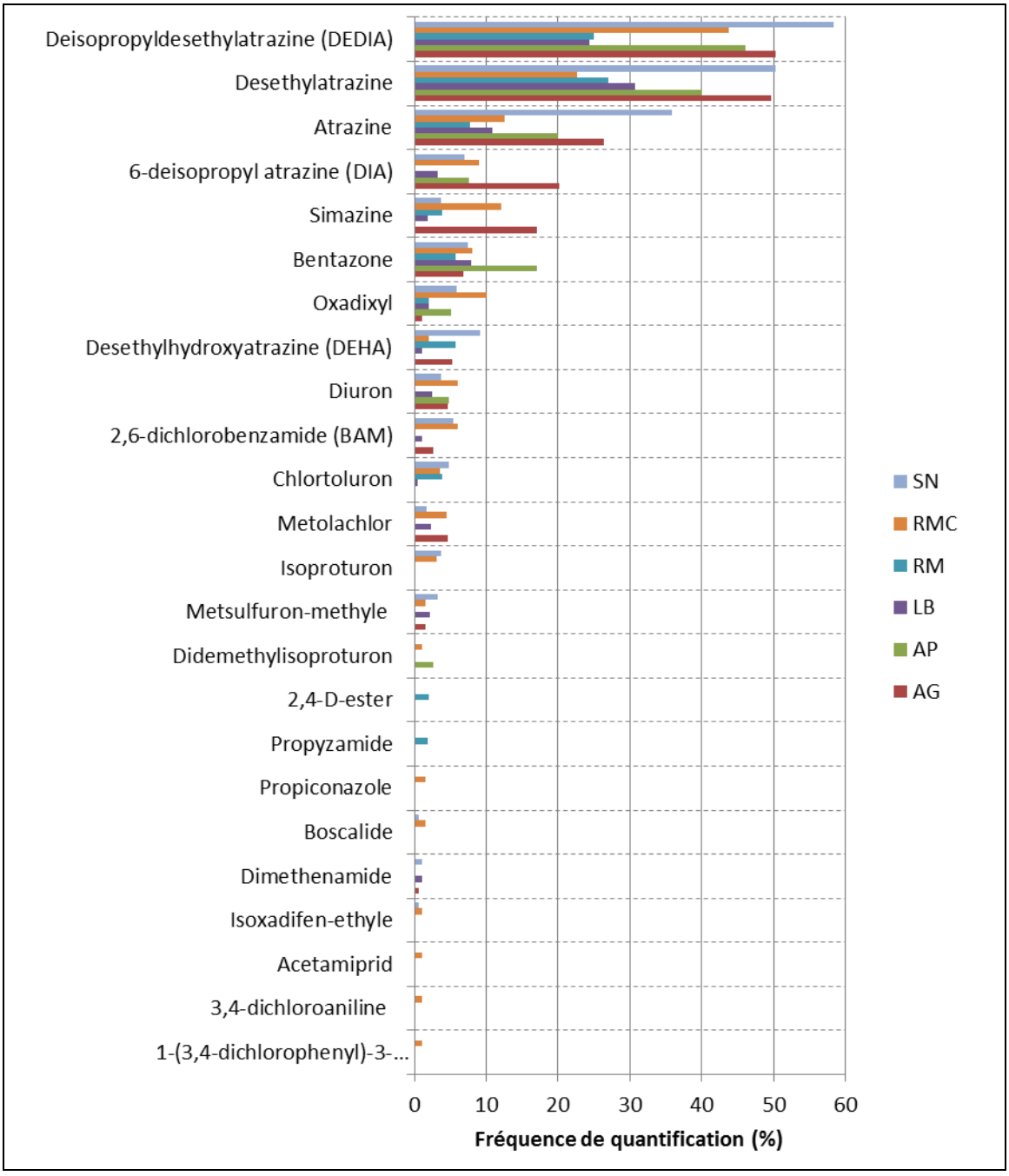


Illustration 59 : Fréquence de quantification (> 1 %) des susbtances phytopharmaceutiques quantifiées dans les 6 bassins.

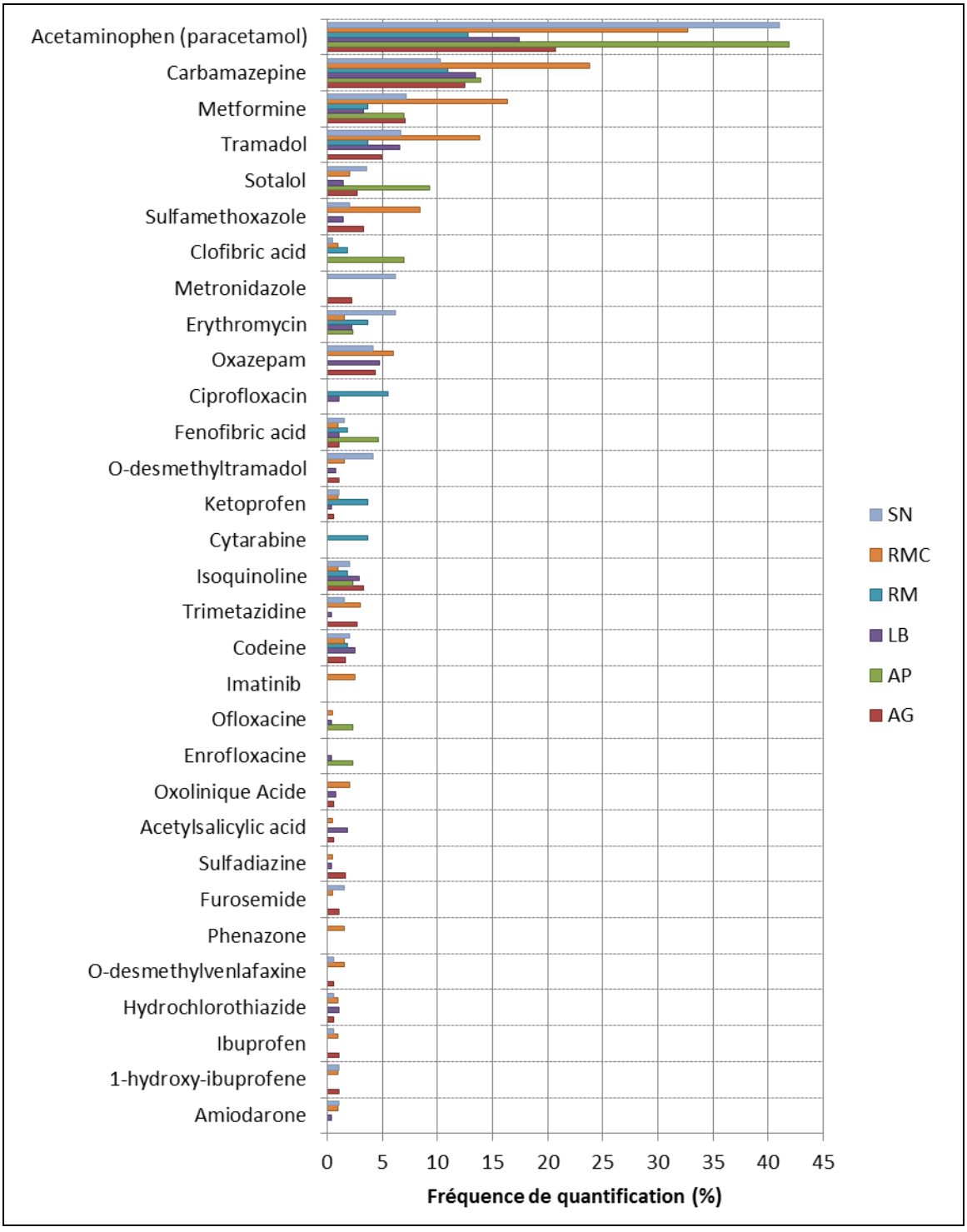


Illustration 60 : Fréquence de quantification (> 1 %) des susbtances pharmaceutiques quantifiées dans les 6 bassins.

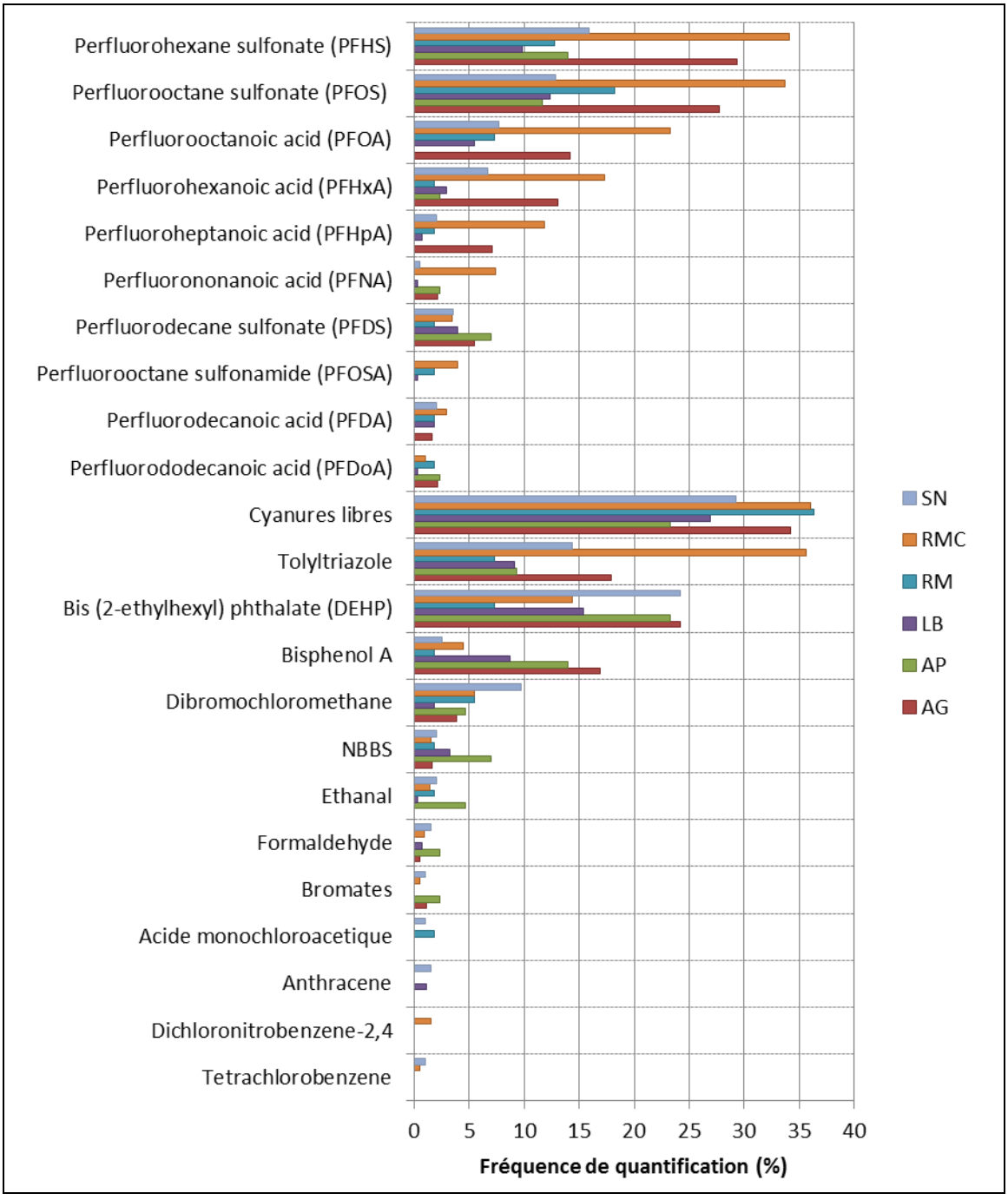


Illustration 61 : Fréquence de quantification (> 1 %) des susbtances à usages industriels quantifiées dans les 6 bassins.

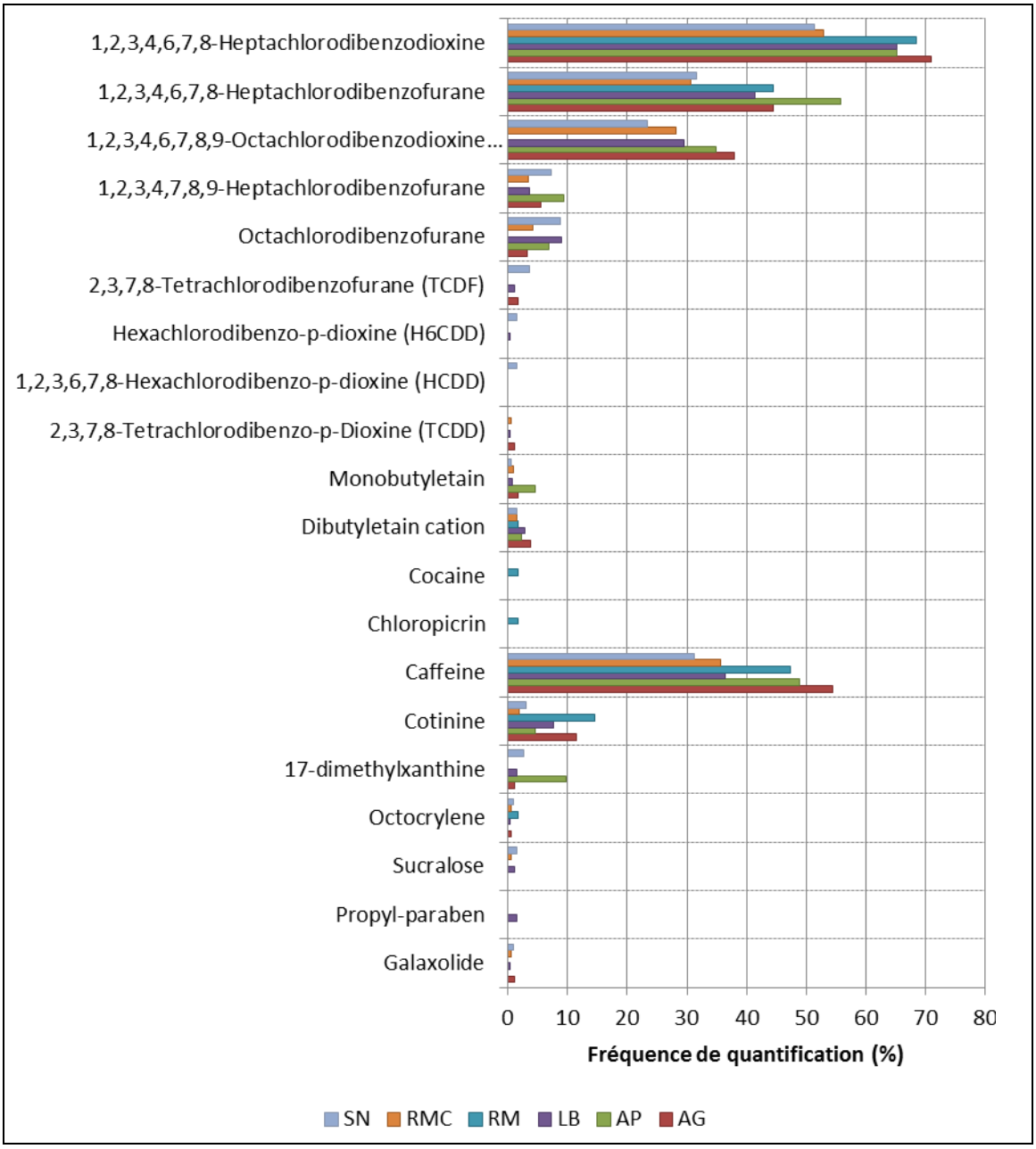


Illustration 62 : Fréquence de quantification (> 1 %) des autres substances quantifiées dans les 6 bassins.

Annexe 3

Cartographie des contaminations par grande famille d'usage des substances et par bassin

Le paragraphe 4.2 présente la méthode d'élaboration des cartes de contamination des eaux souterraines par les substances recherchées lors de la campagne exceptionnelle présentées dans cette annexe.

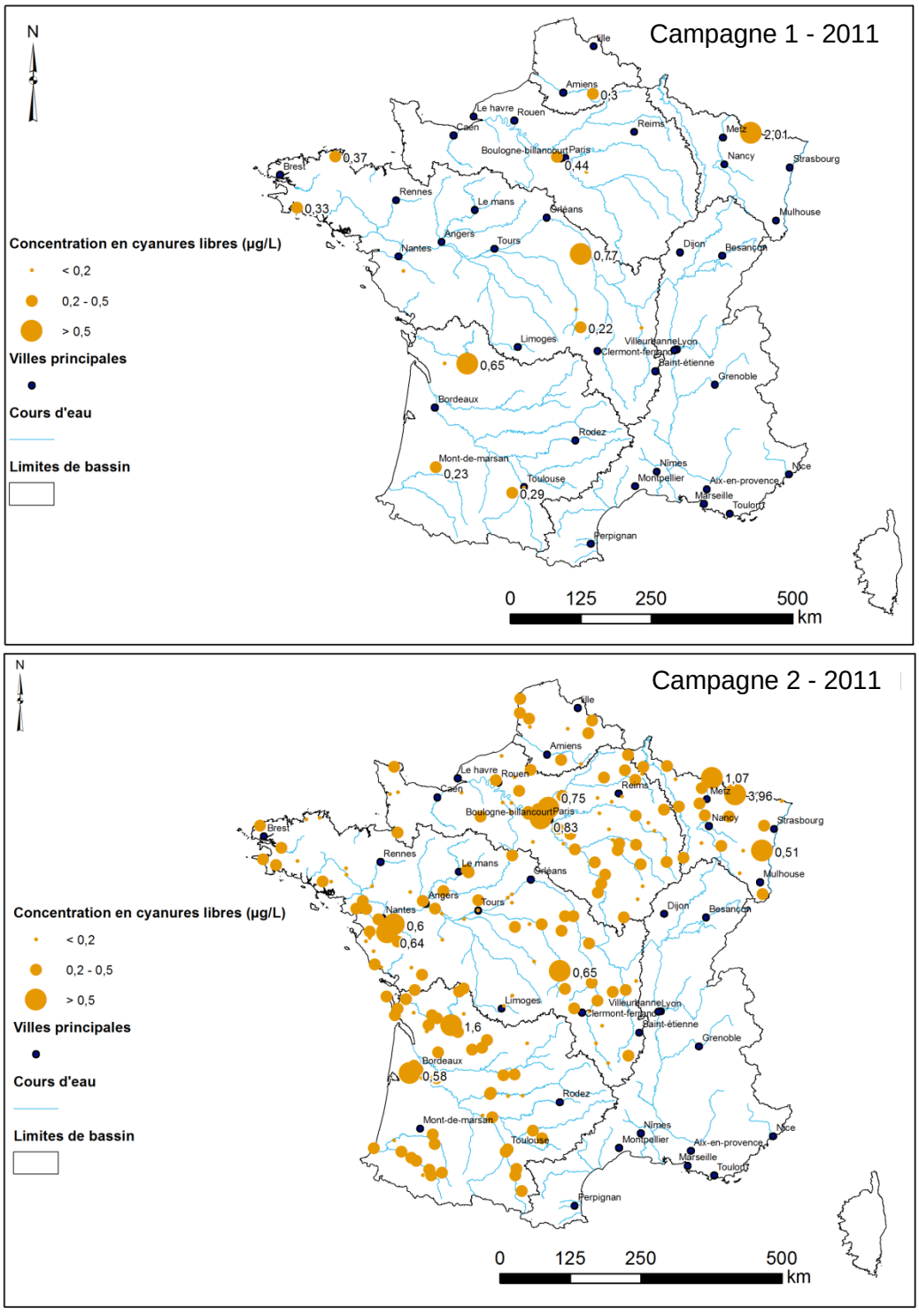


Illustration 63 : Représentation des concentrations en cyanures libres.

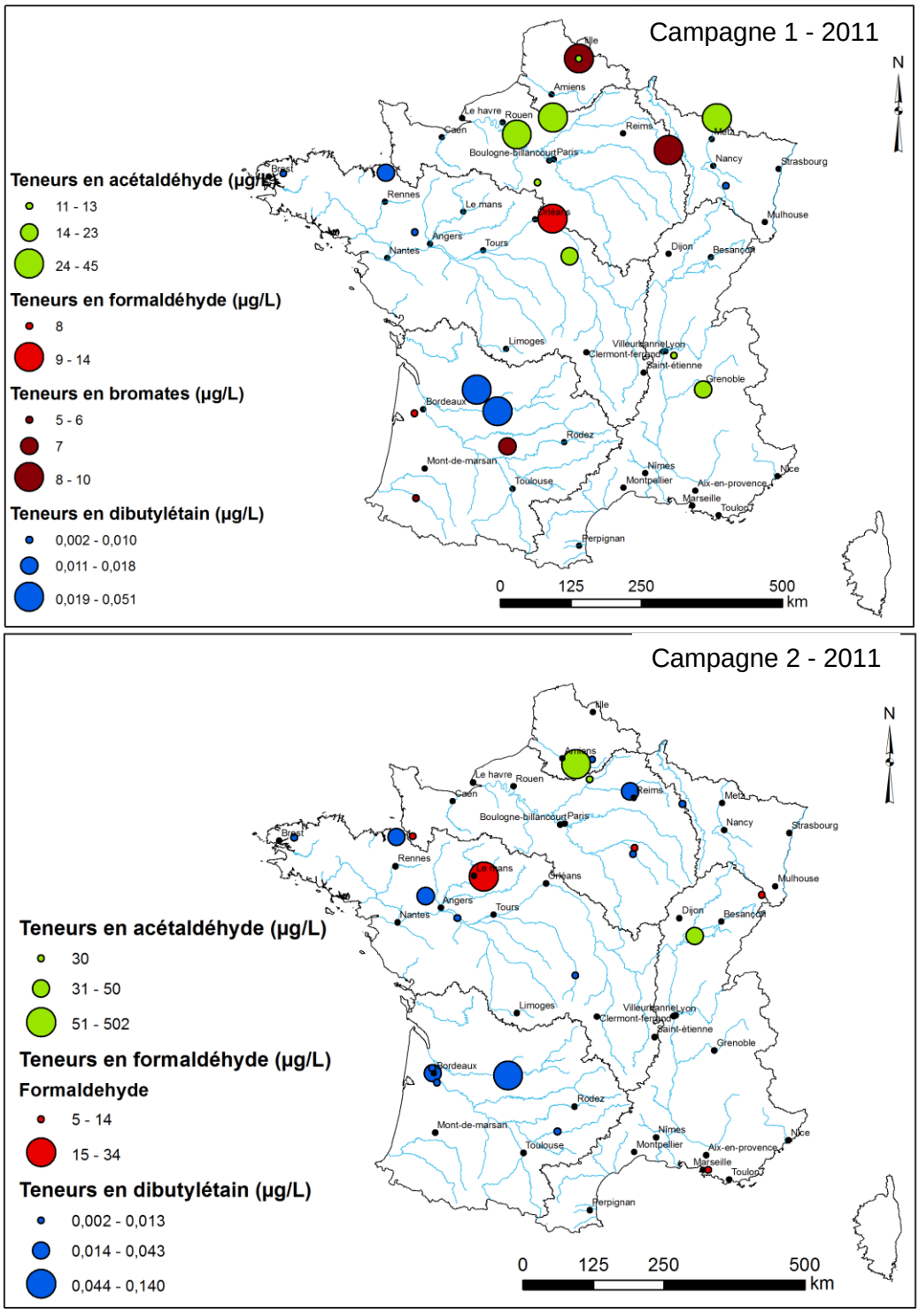


Illustration 64 : Représentation des substances « industrie chimique » et « multi-sources ».

Bassin Adour-Garonne

Illustration 65 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.

Illustration 66 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.

Illustration 67 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.

Illustration 68 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.

Illustration 69 : Concentrations en substances à usages « domestiques dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.

Illustration 70 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.

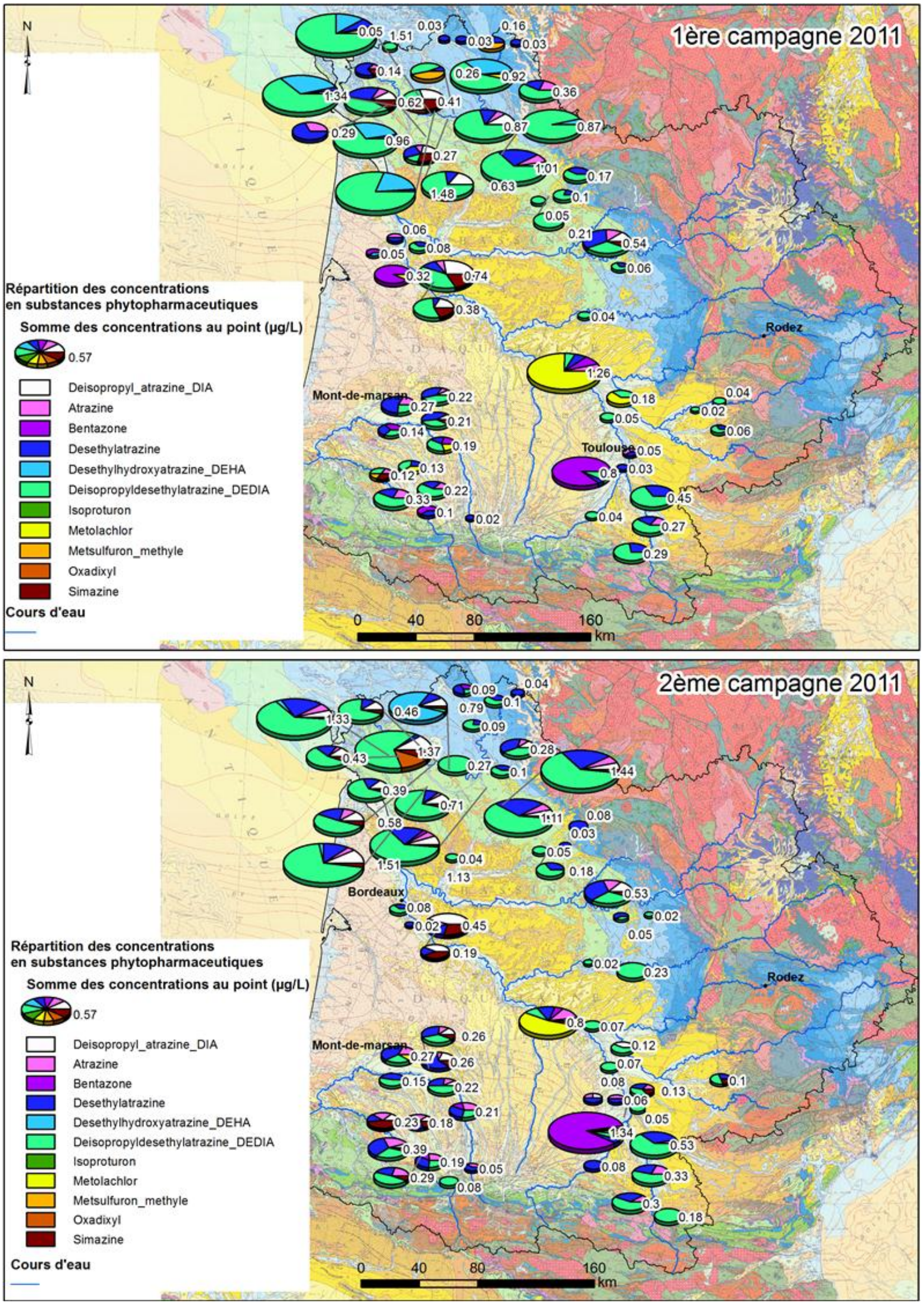


Illustration 65 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.

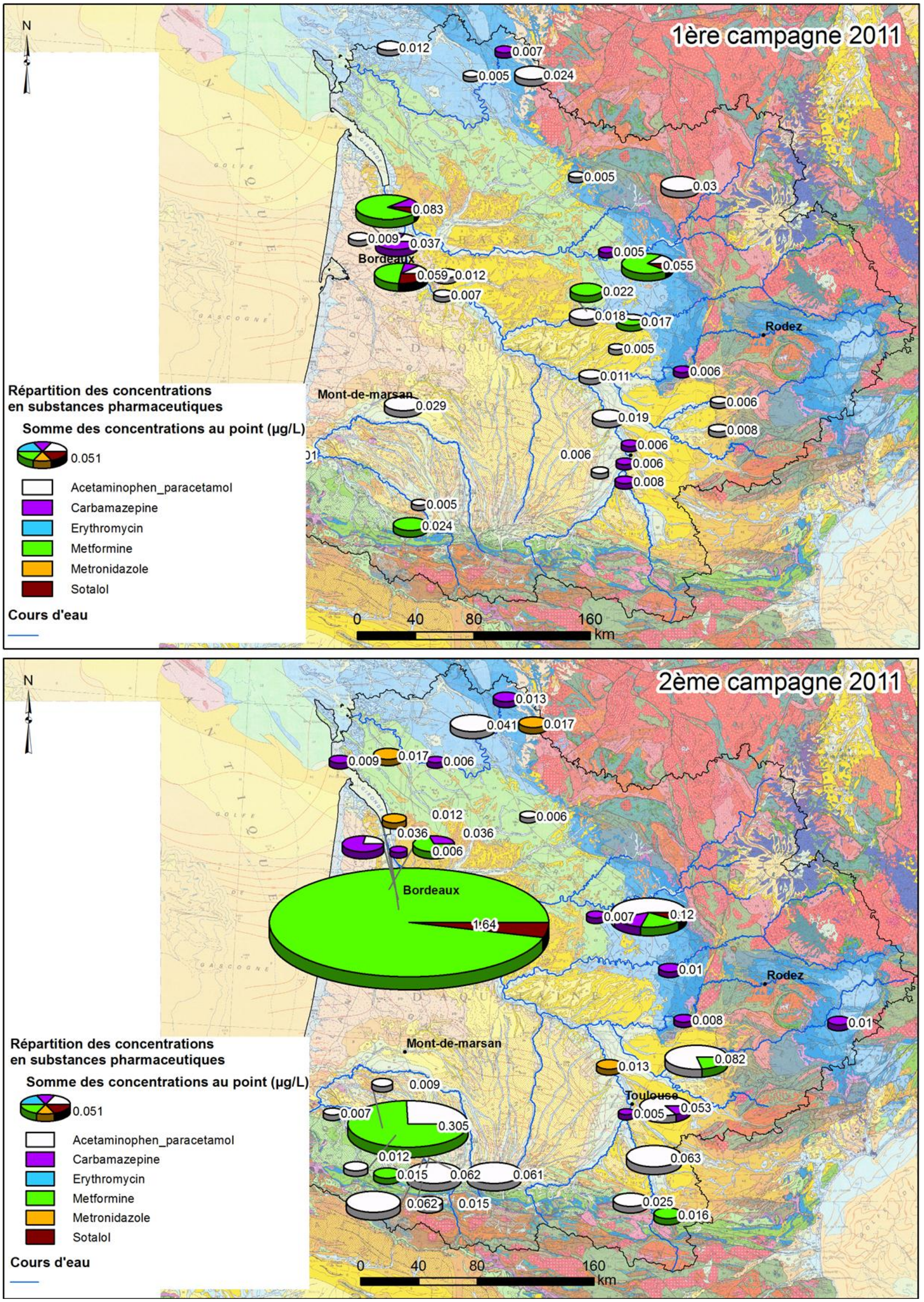


Illustration 66 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.

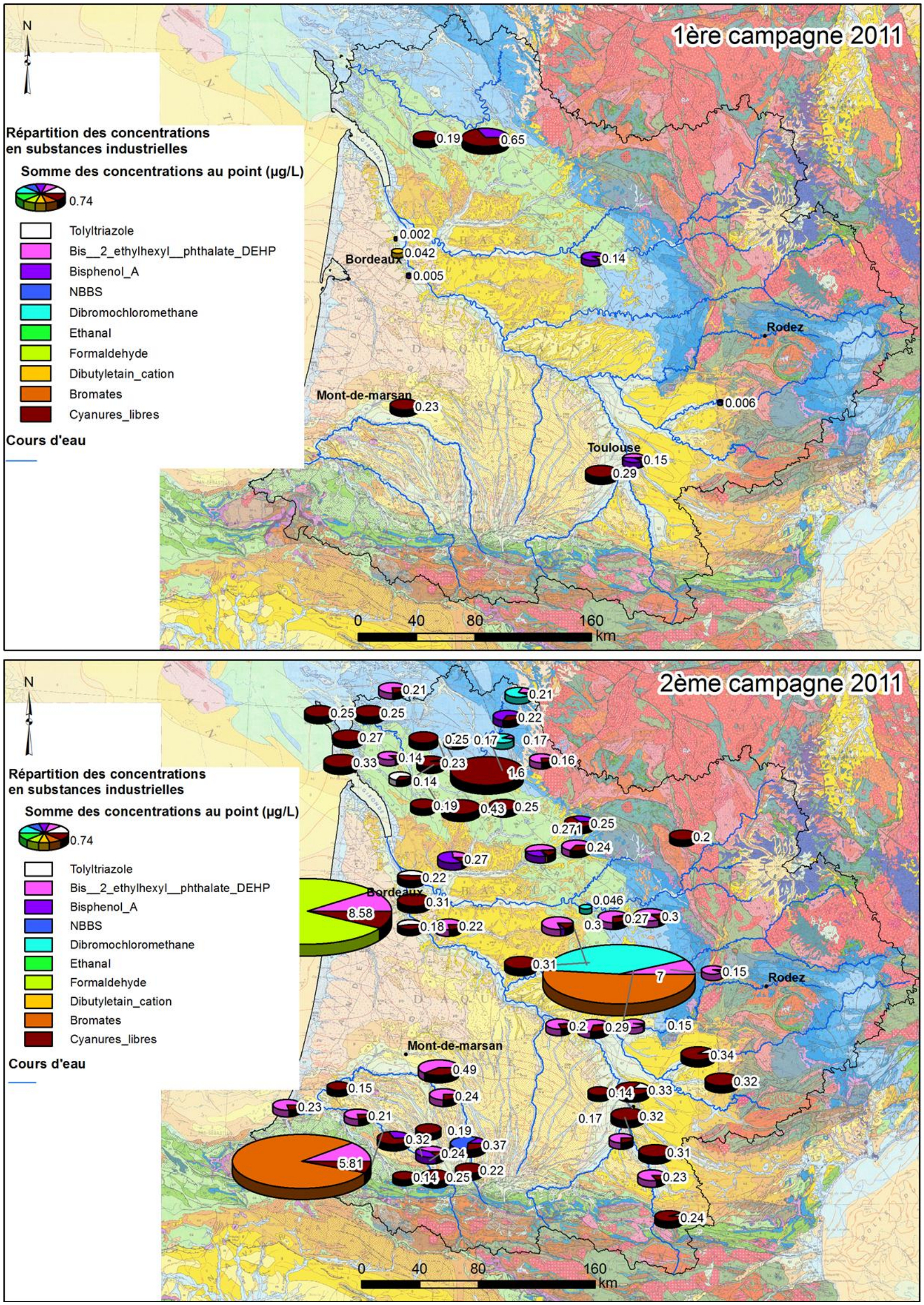


Illustration 67 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.

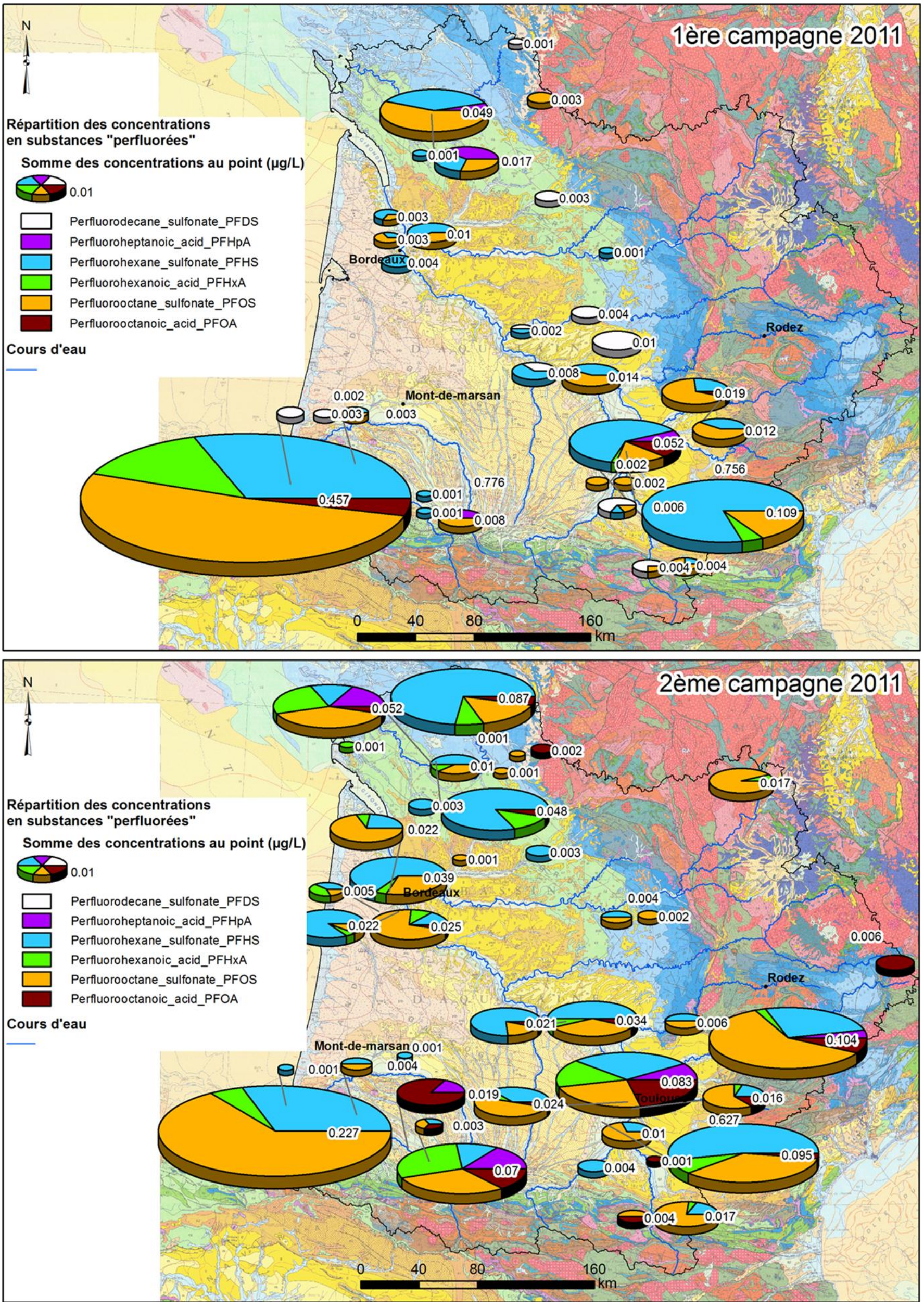
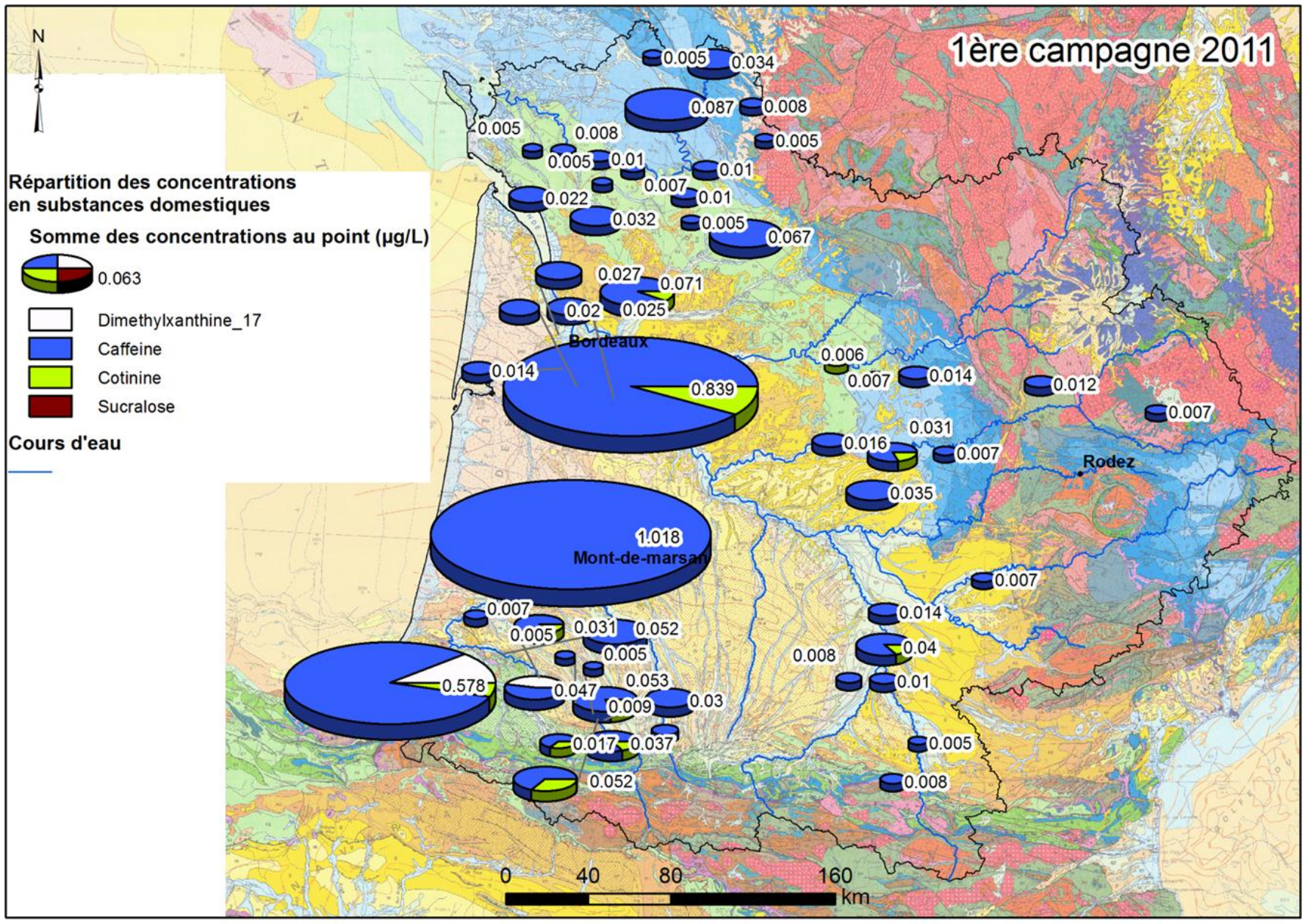


Illustration 68 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.



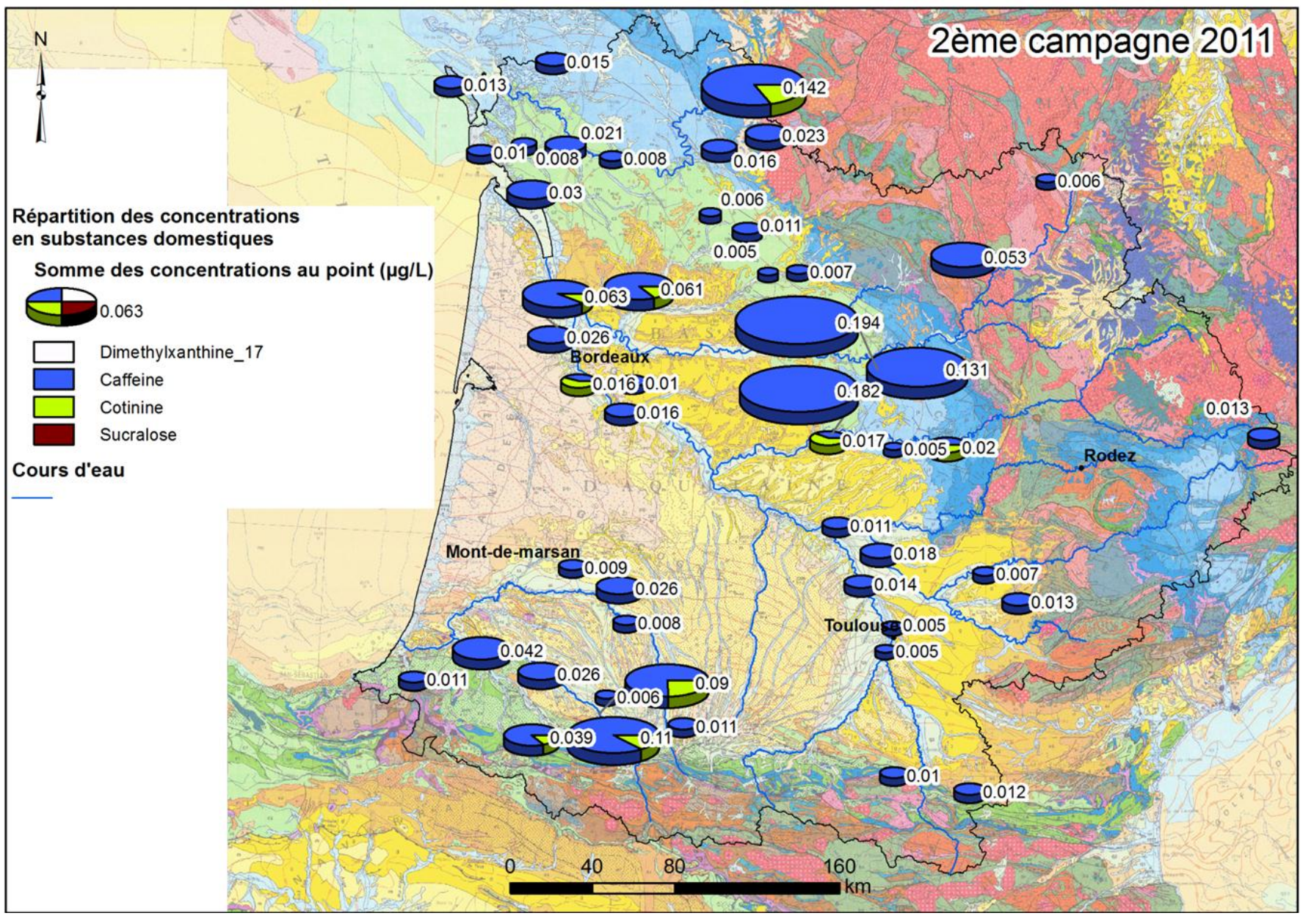


Illustration 69 : Concentrations en substances à usages « domestiques dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.

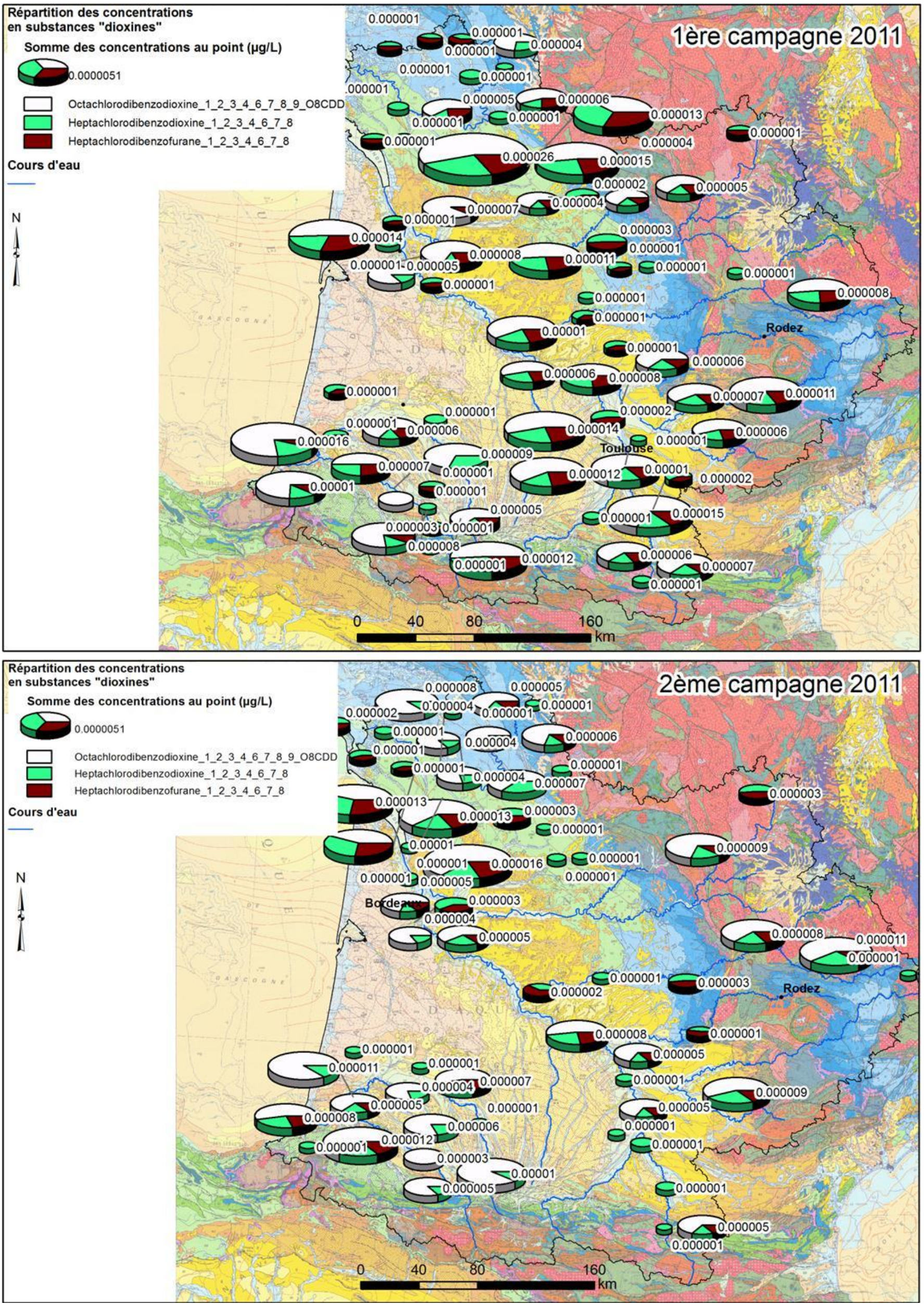


Illustration 70 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Adour-Garonne.

Bassin Artois-Picardie

Illustration 71 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie.

Illustration 72 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie.

Illustration 73 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie

Illustration 74 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie.

Illustration 75 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie.

Illustration 76 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie.

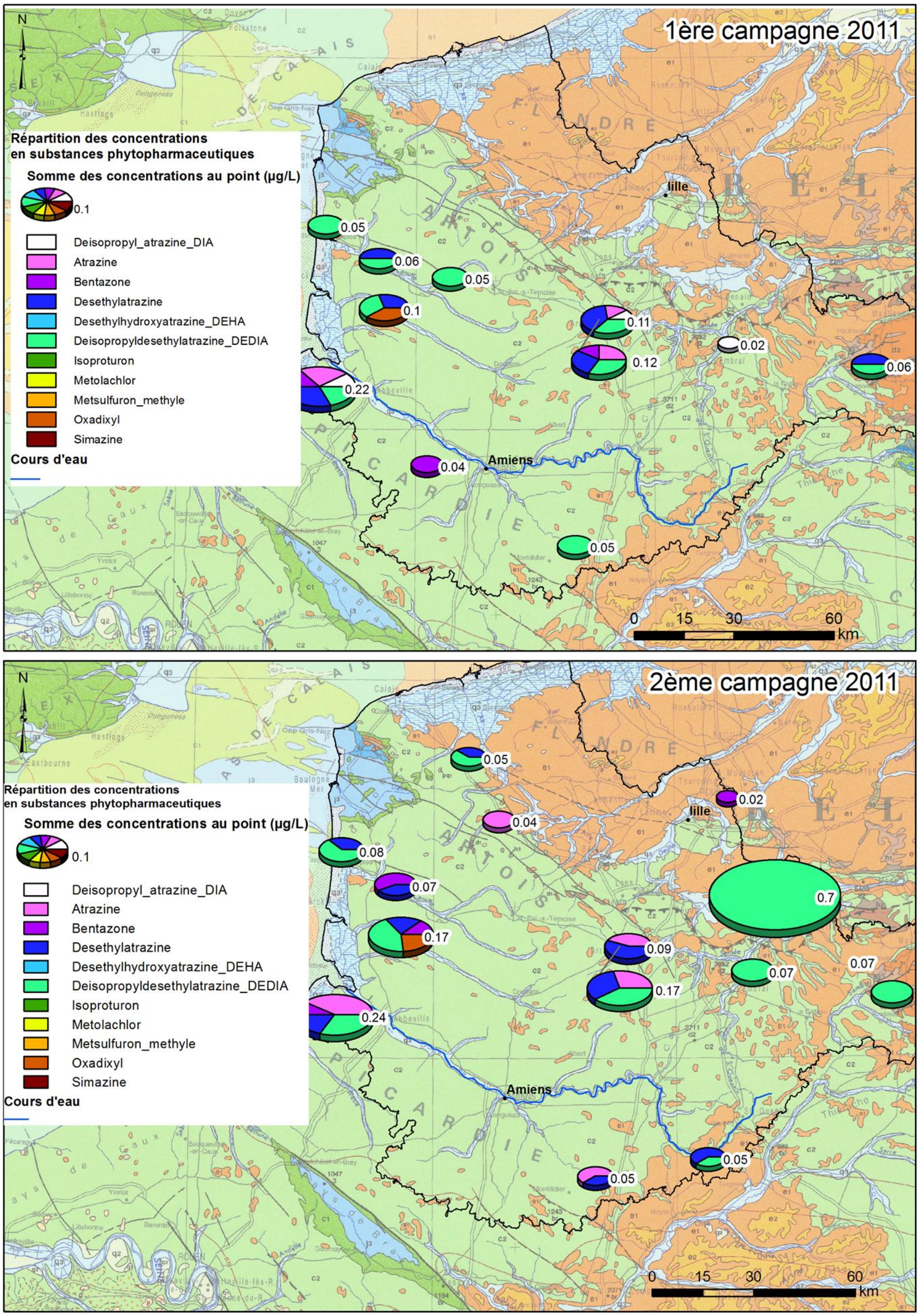


Illustration 71 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie.

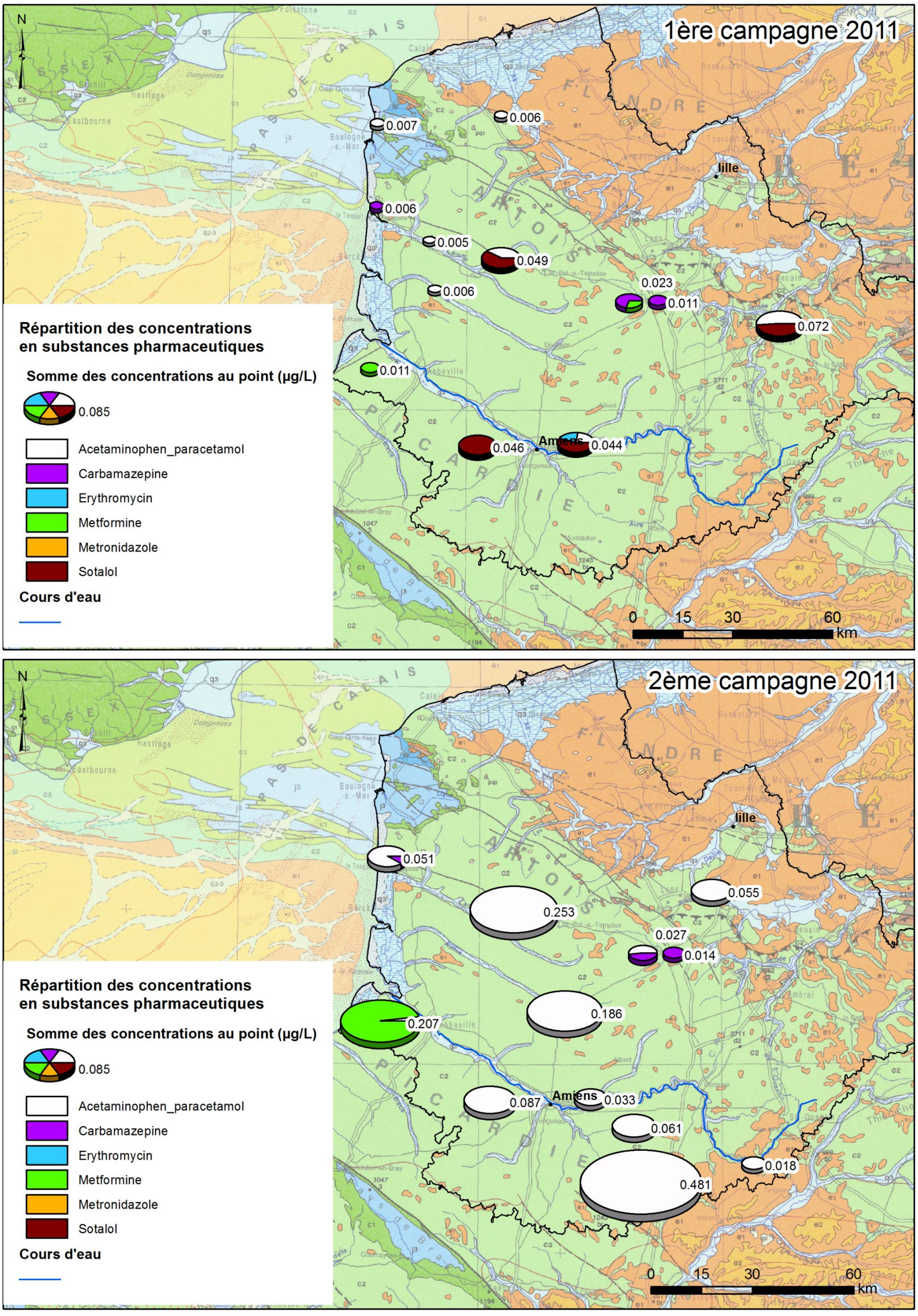


Illustration 72 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie.

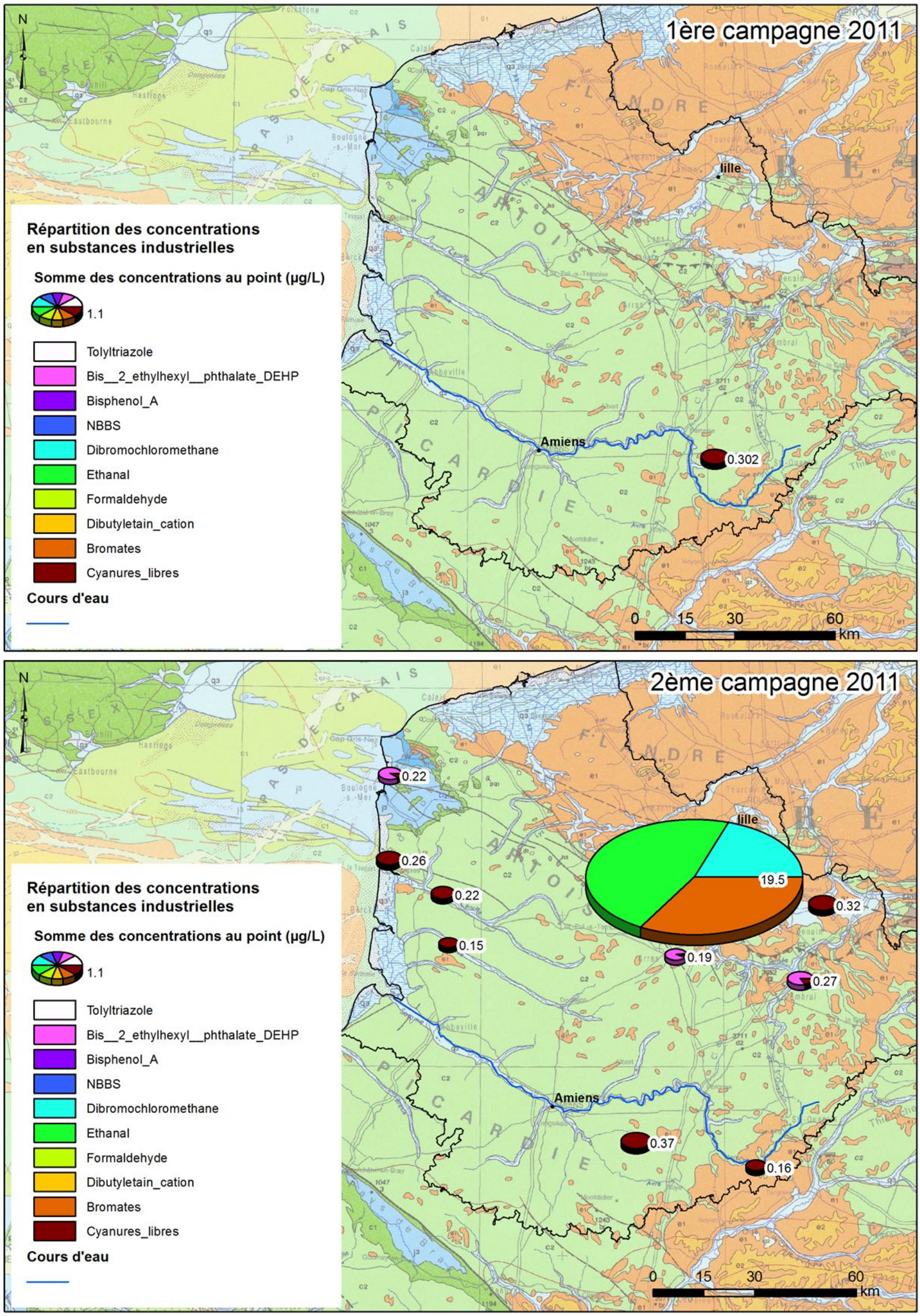


Illustration 73 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie

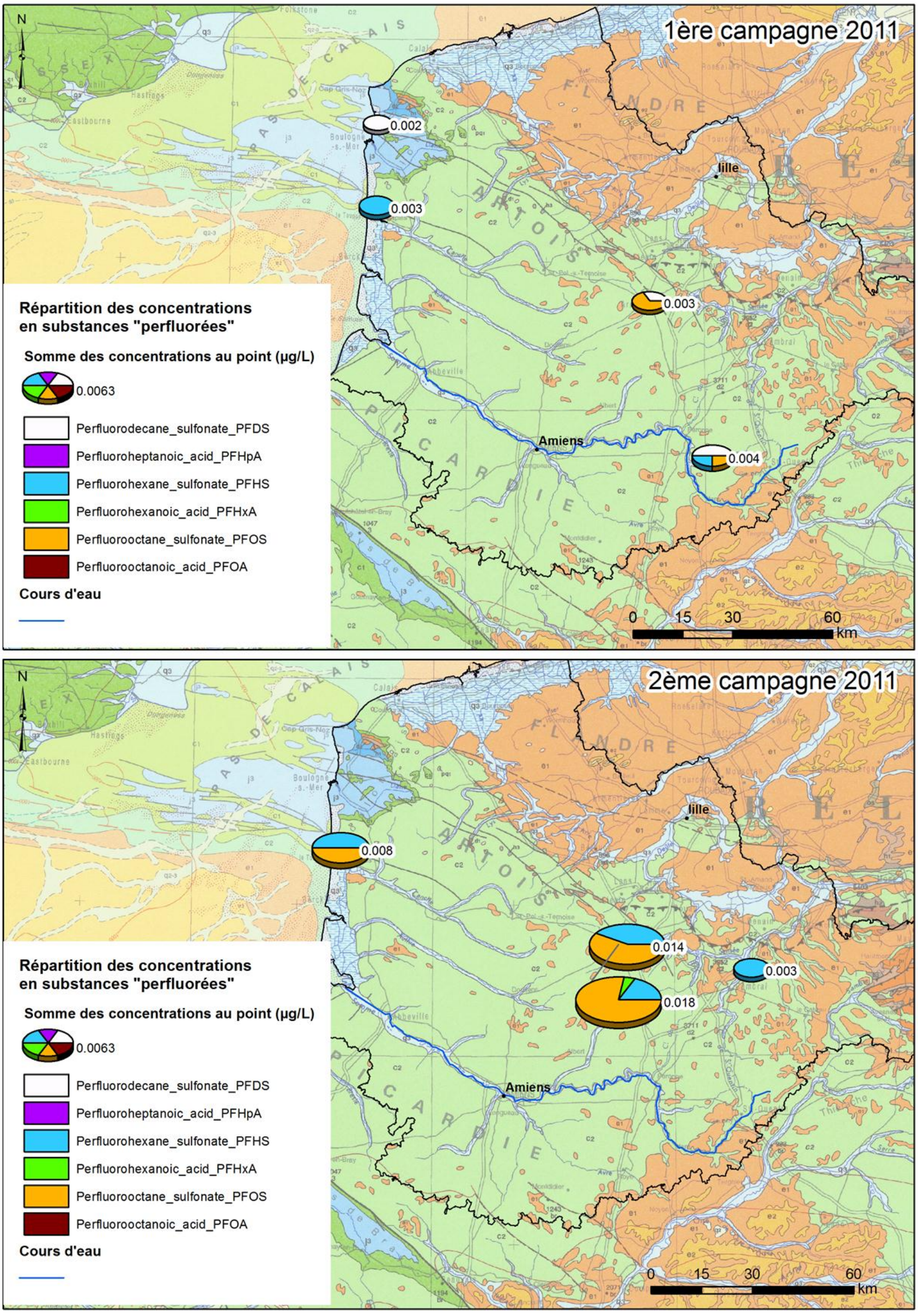


Illustration 74 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie.

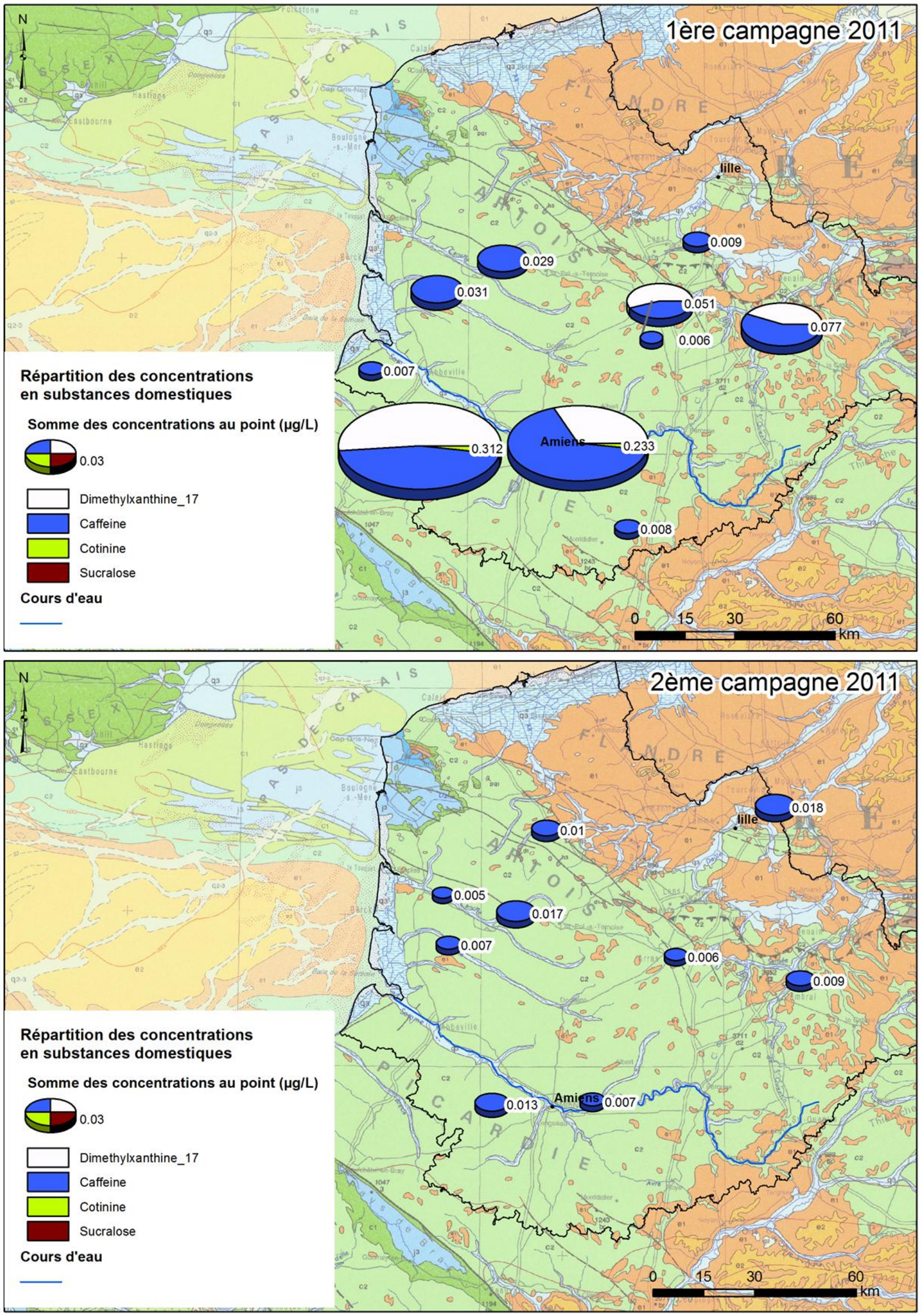


Illustration 75 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie.

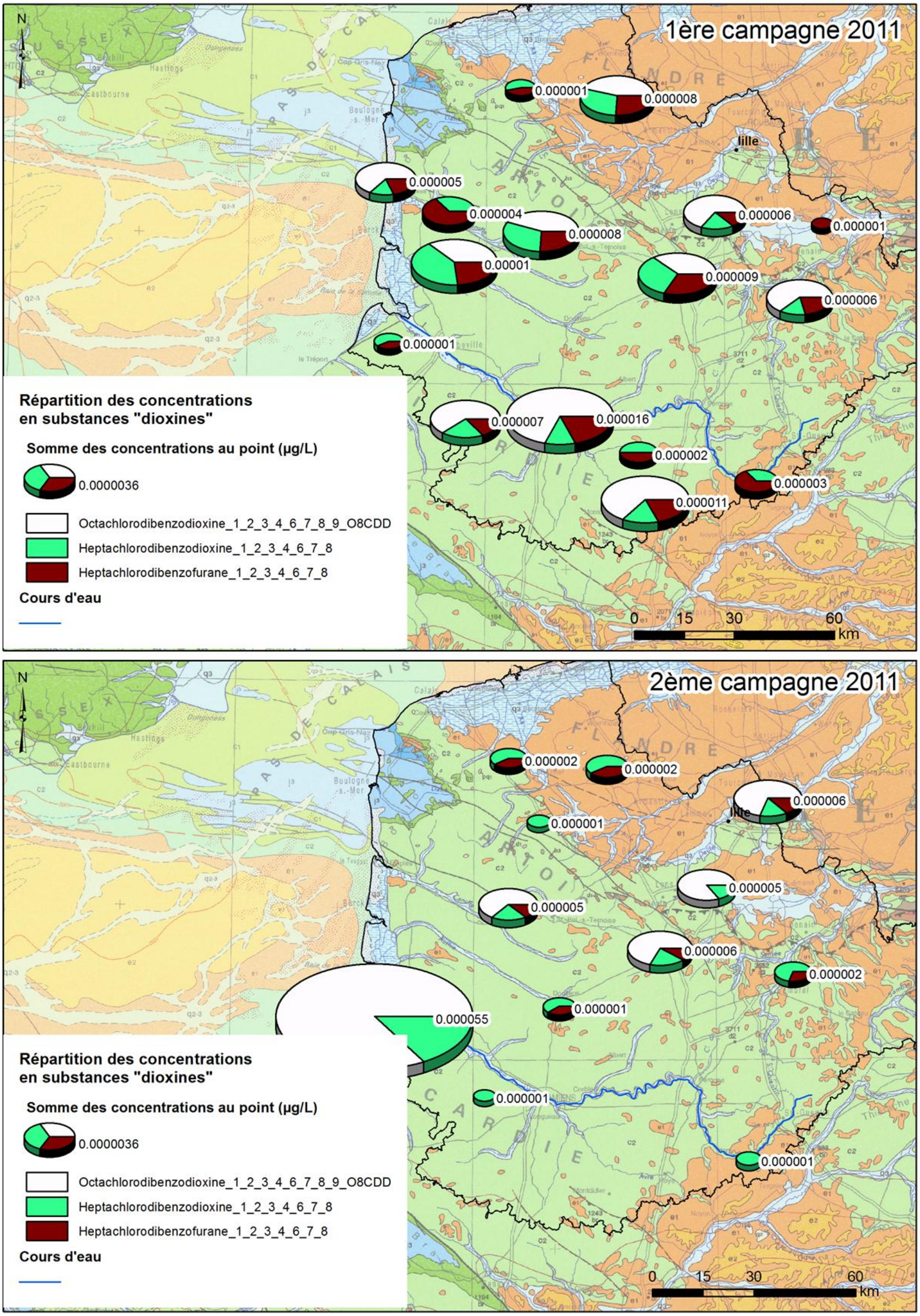


Illustration 76 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie.

Bassin Loire-Bretagne

Illustration 77 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.

Illustration 78 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.

Illustration 79 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.

Illustration 80 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.

Illustration 81 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.

Illustration 82 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.

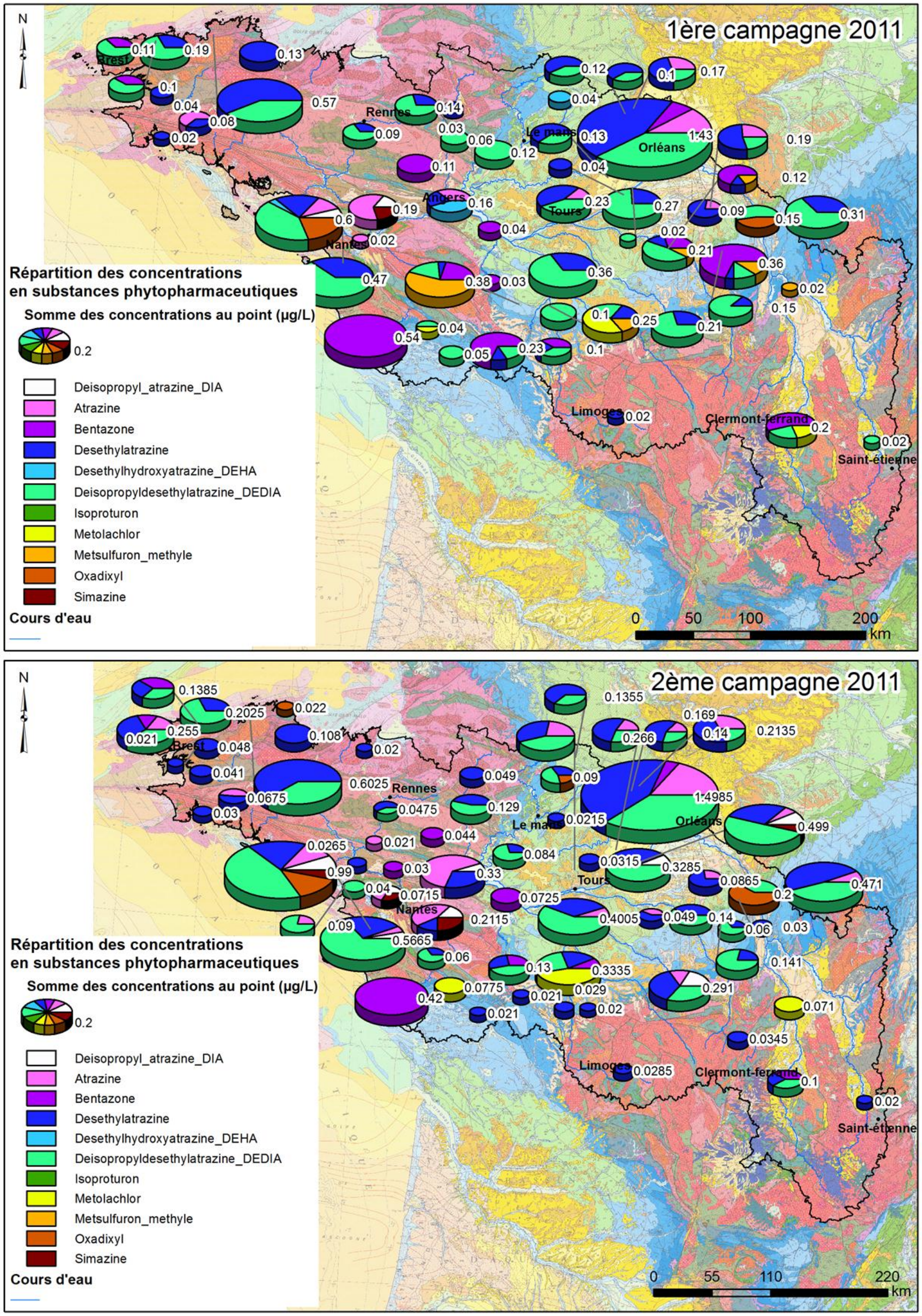


Illustration 77 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.

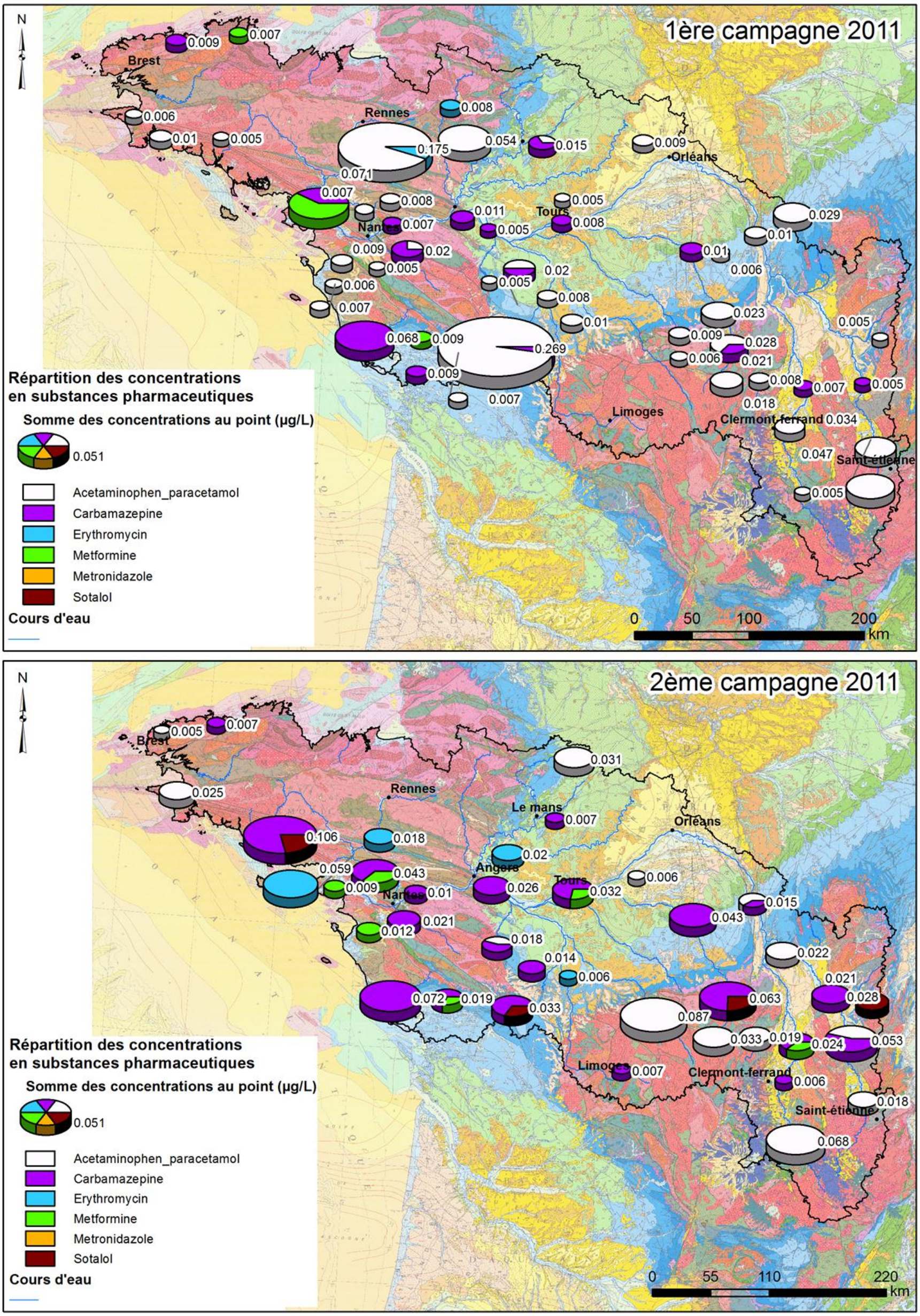
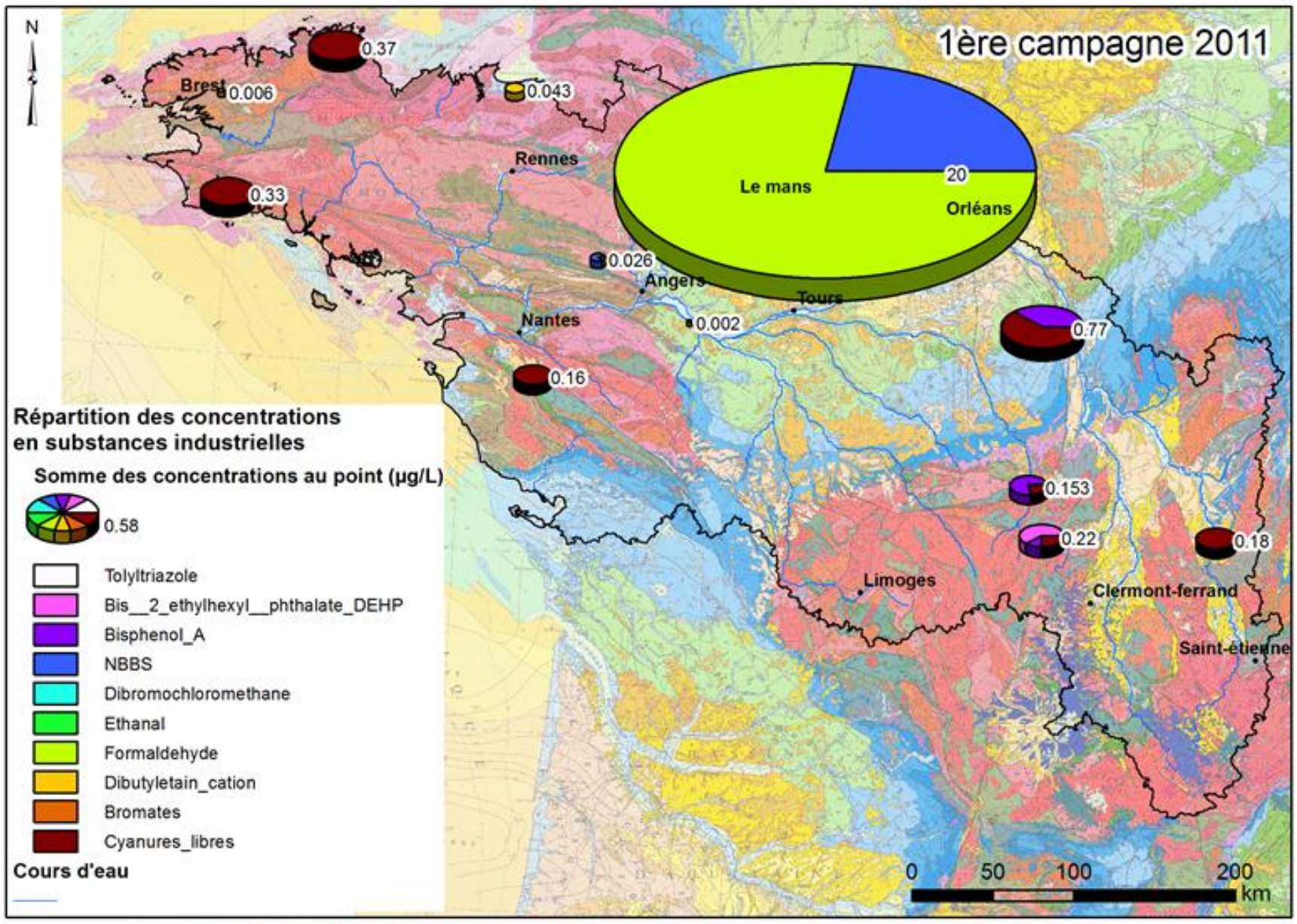


Illustration 78 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.



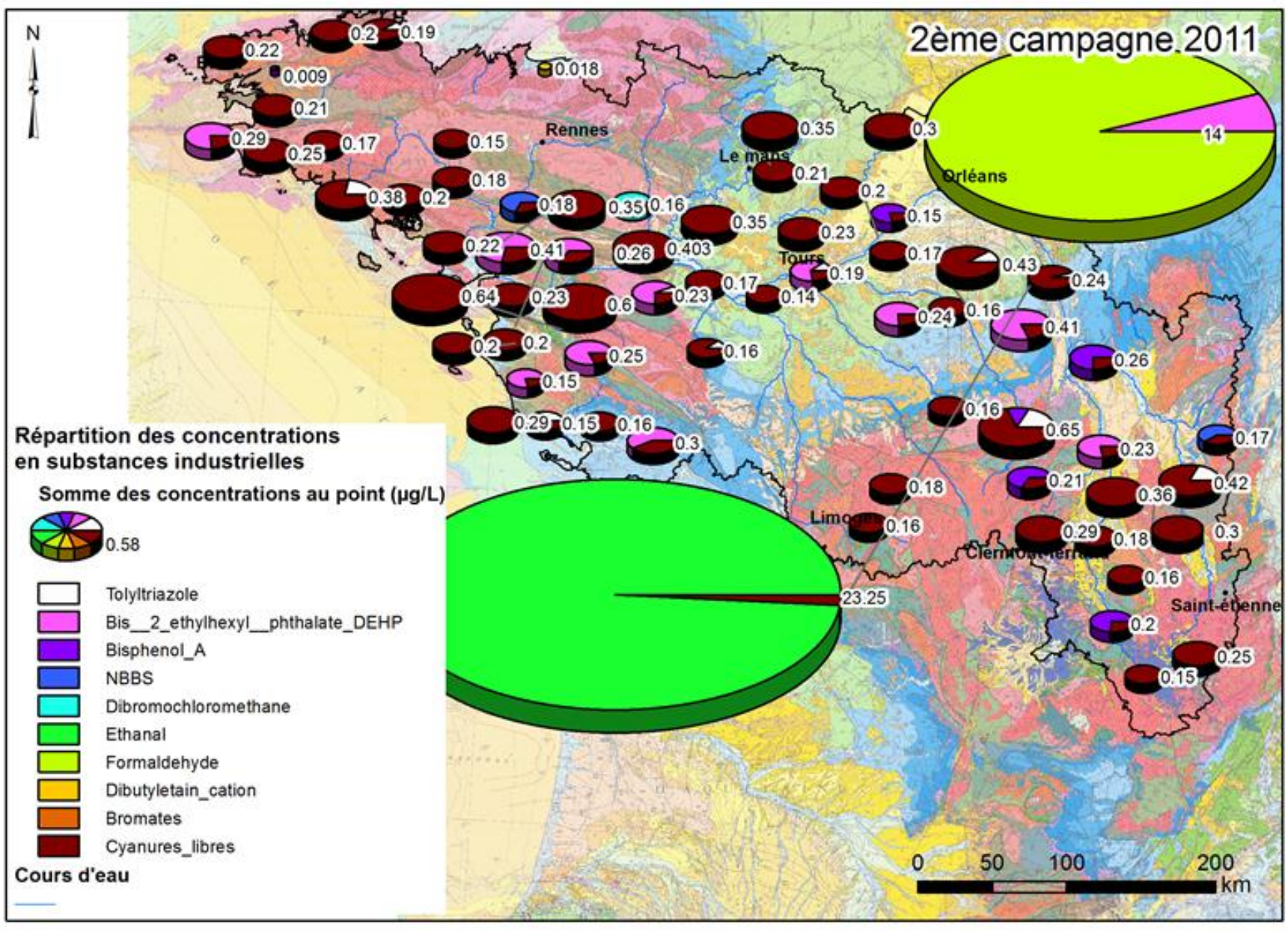
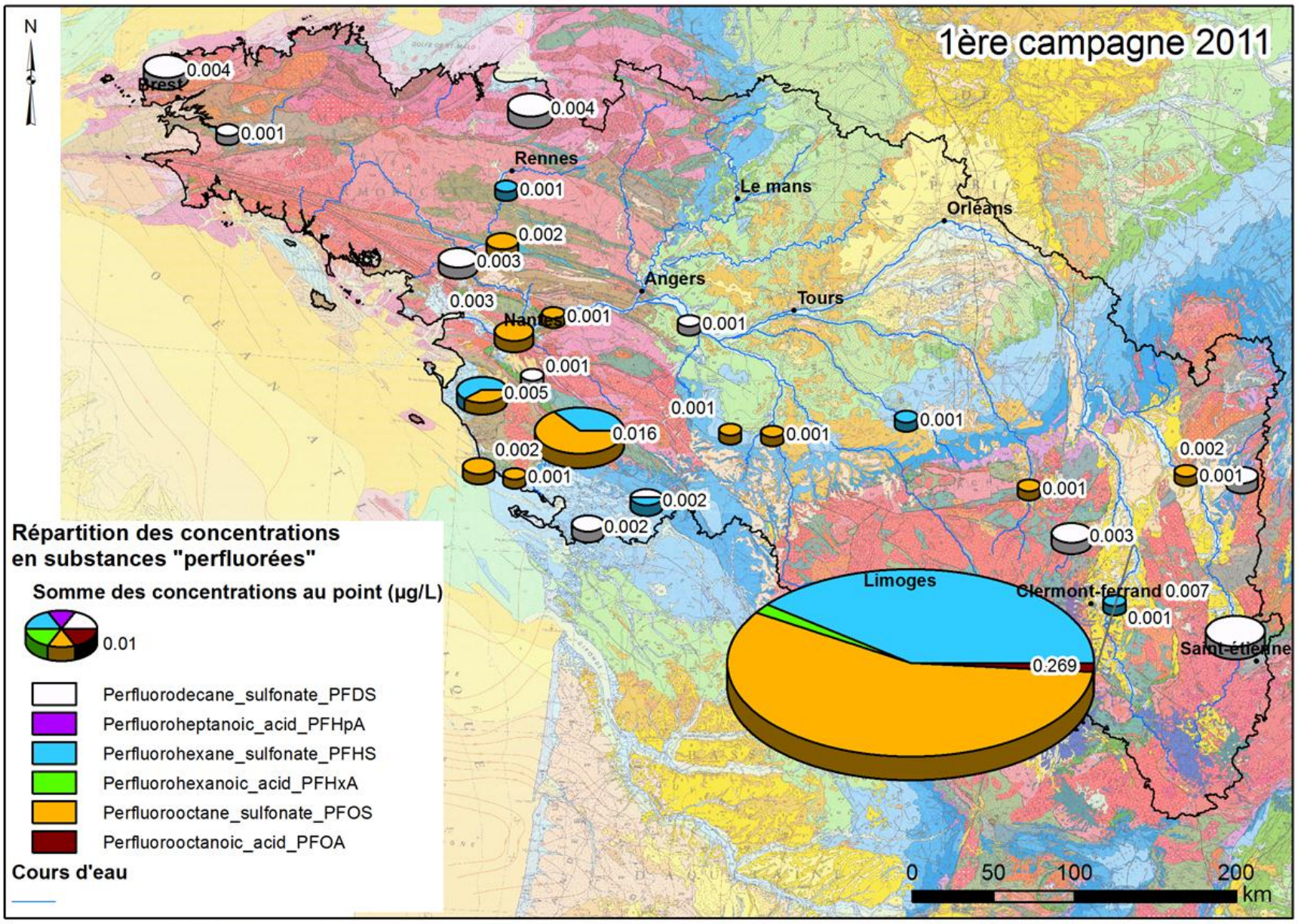


Illustration 79 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.



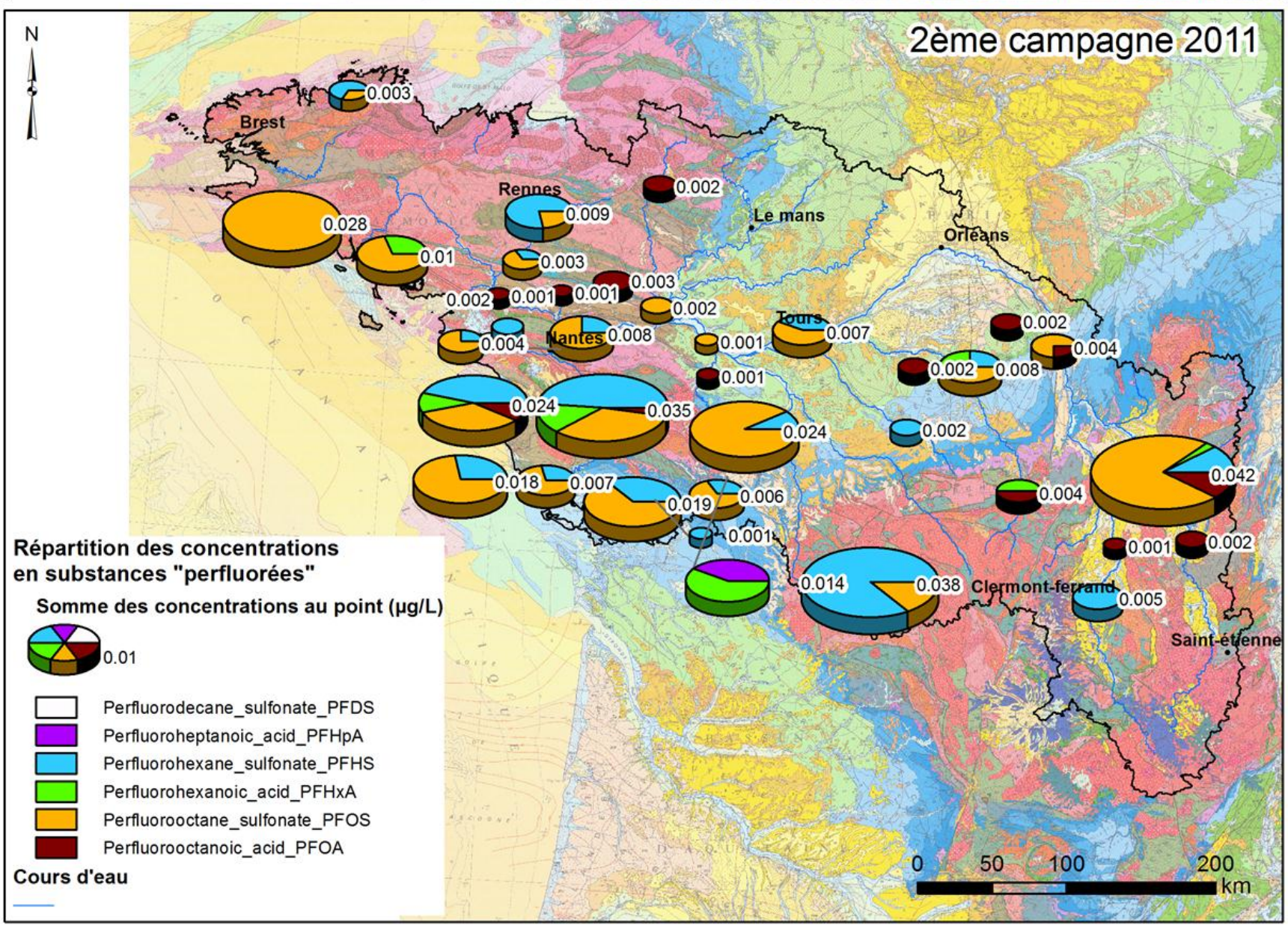


Illustration 80 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.

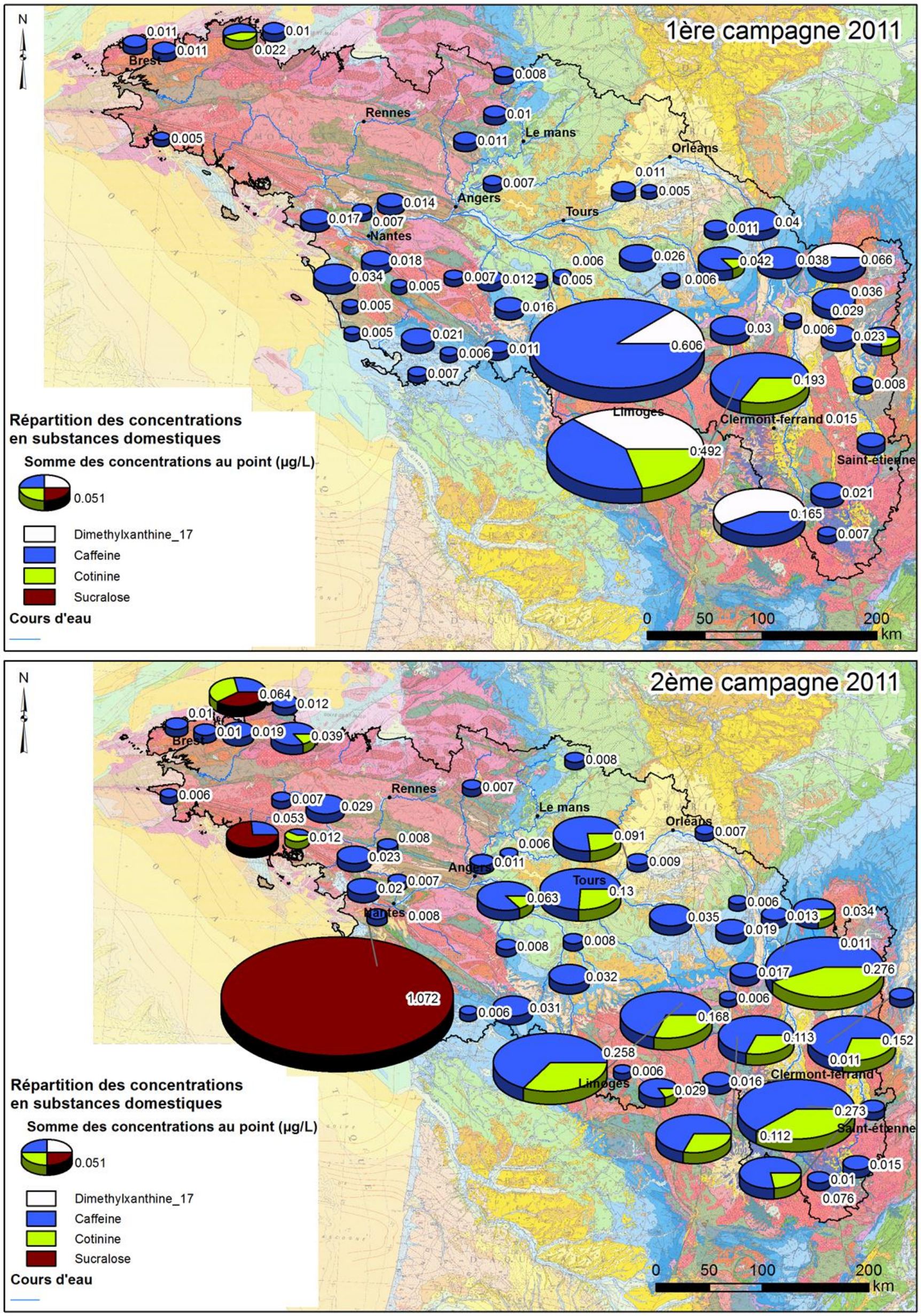
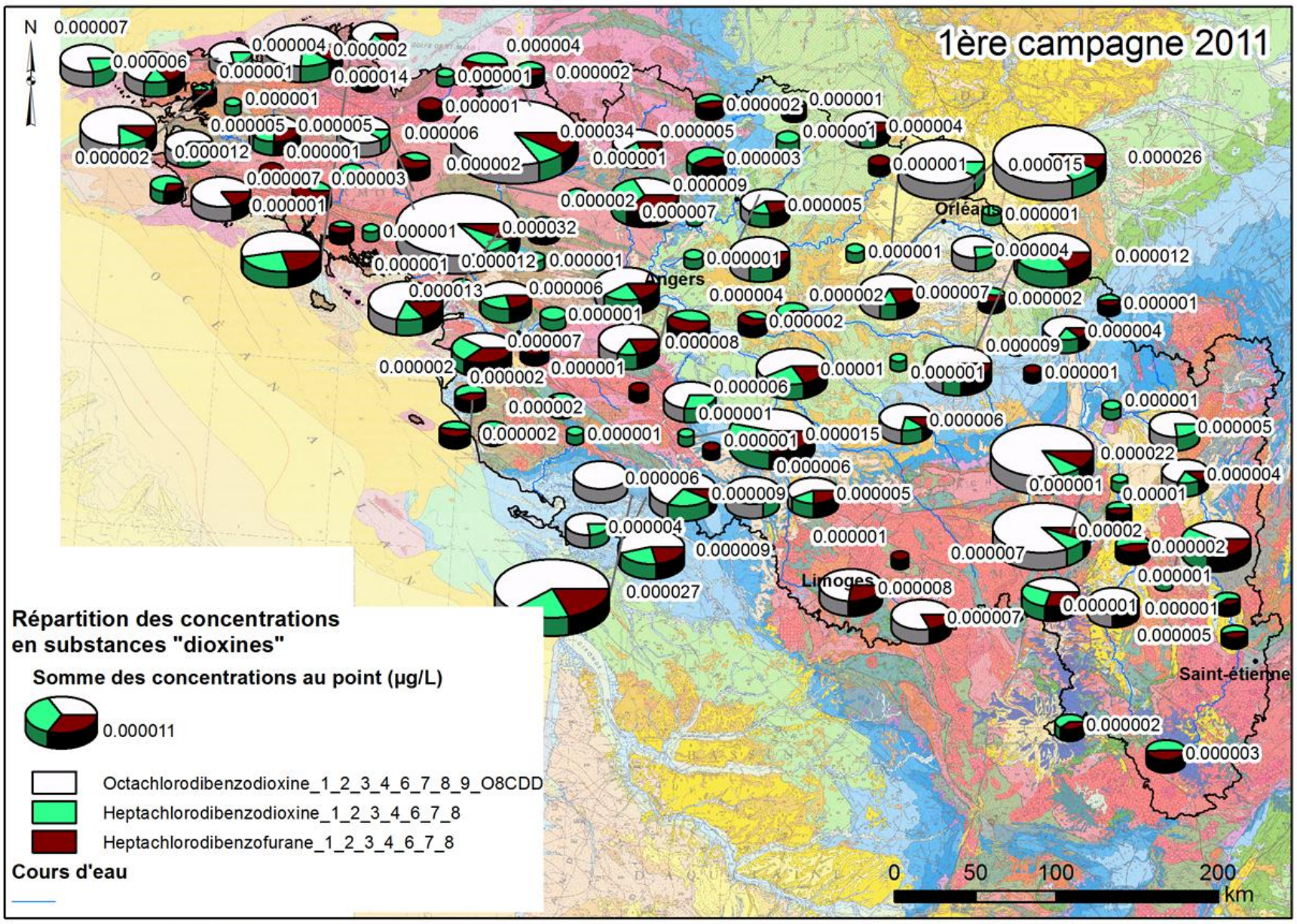


Illustration 81 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.



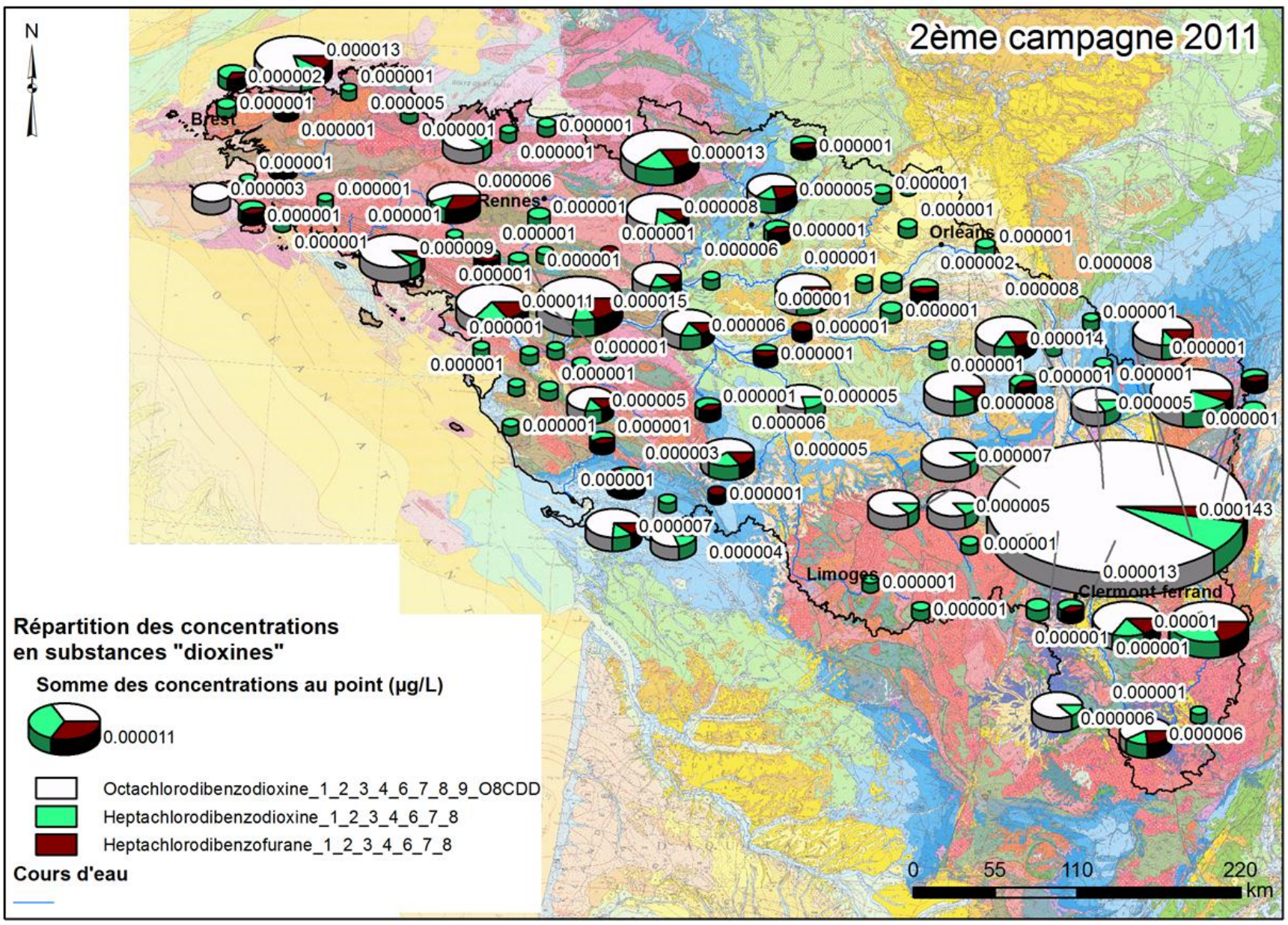


Illustration 82 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Loire-Bretagne.

Bassin Rhin-Meuse

Illustration 83 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.

Illustration 84 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.

Illustration 85 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.

Illustration 86 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.

Illustration 87 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.

Illustration 88 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.

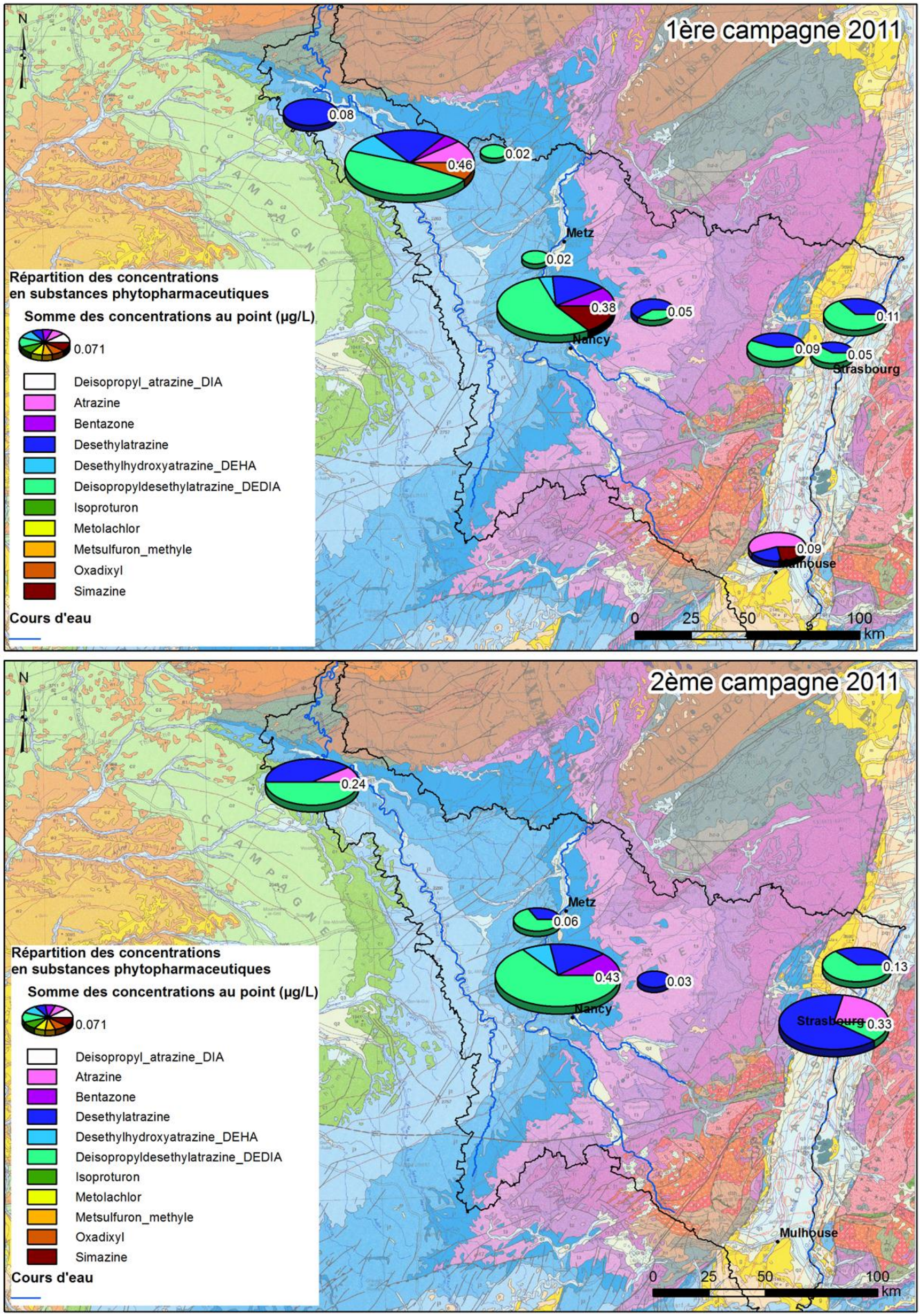


Illustration 83 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.

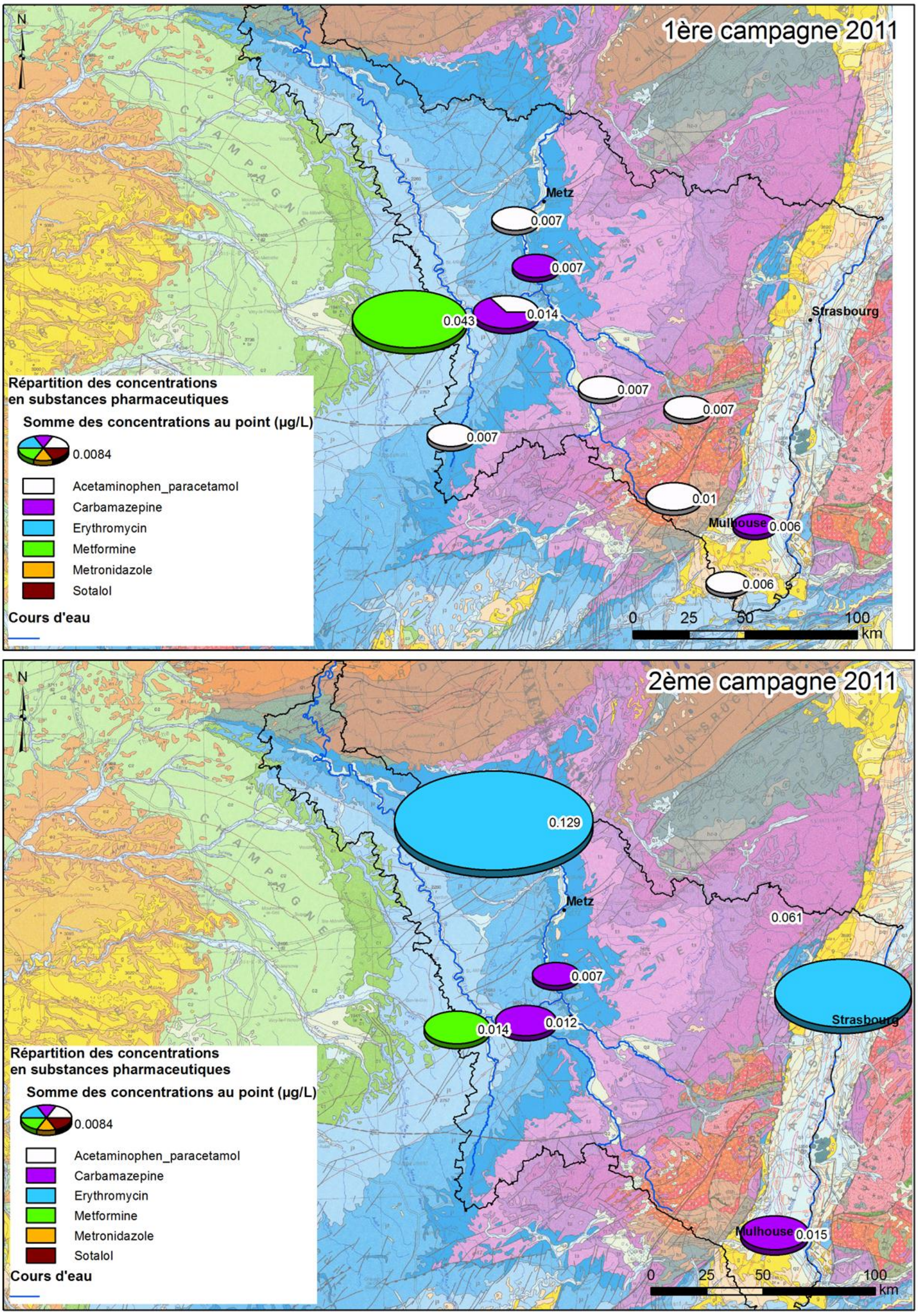
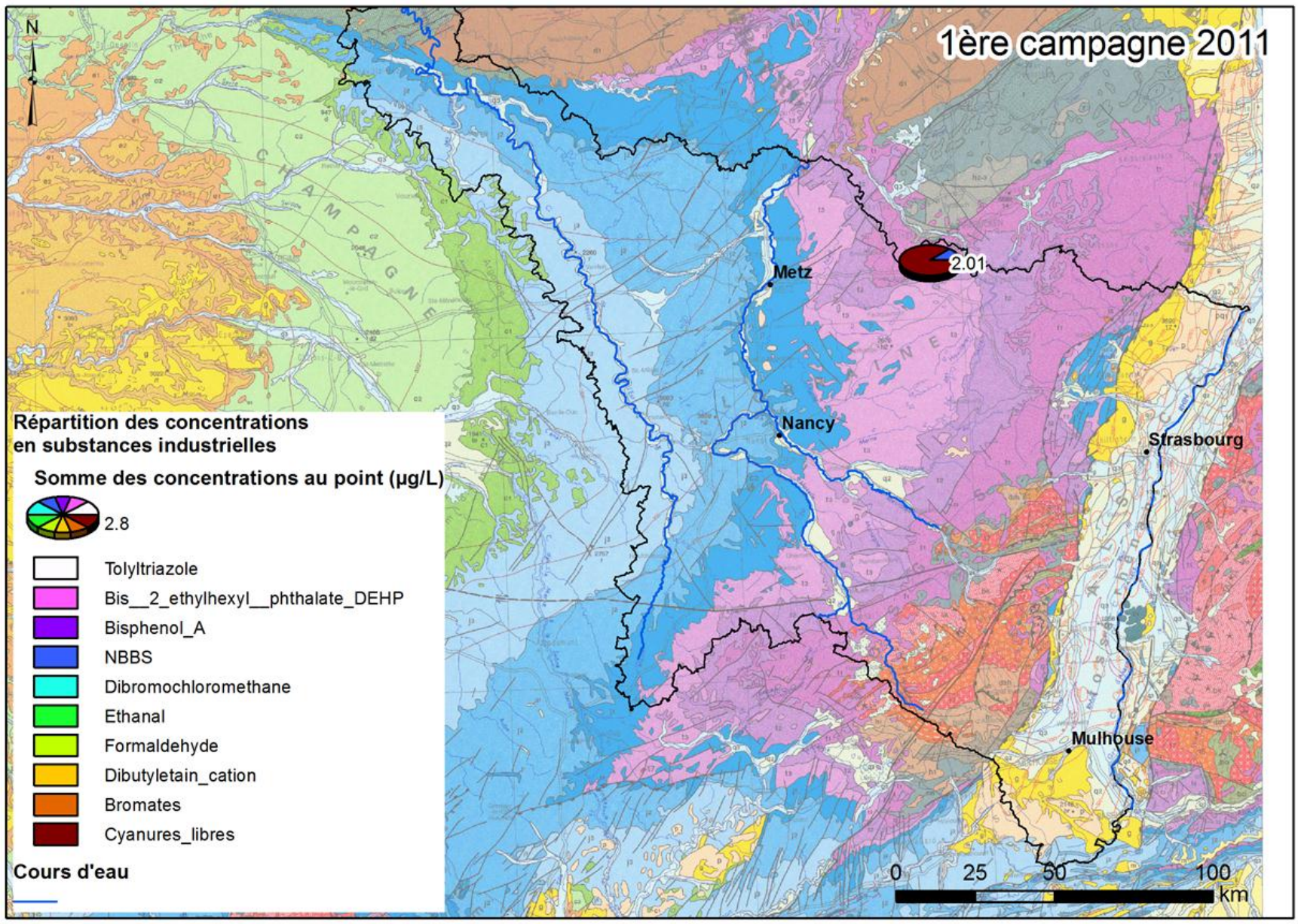


Illustration 84 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.



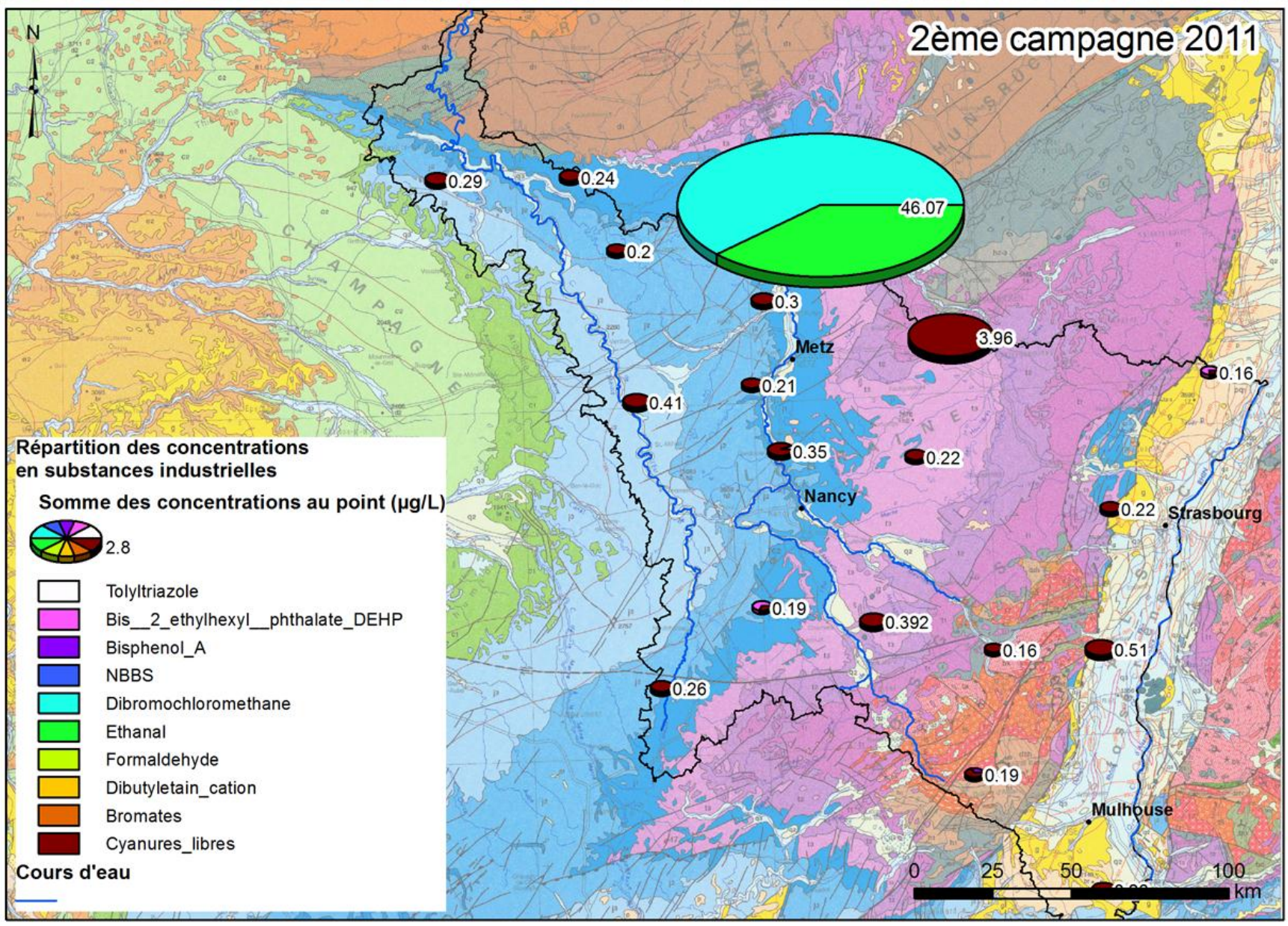


Illustration 85 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.

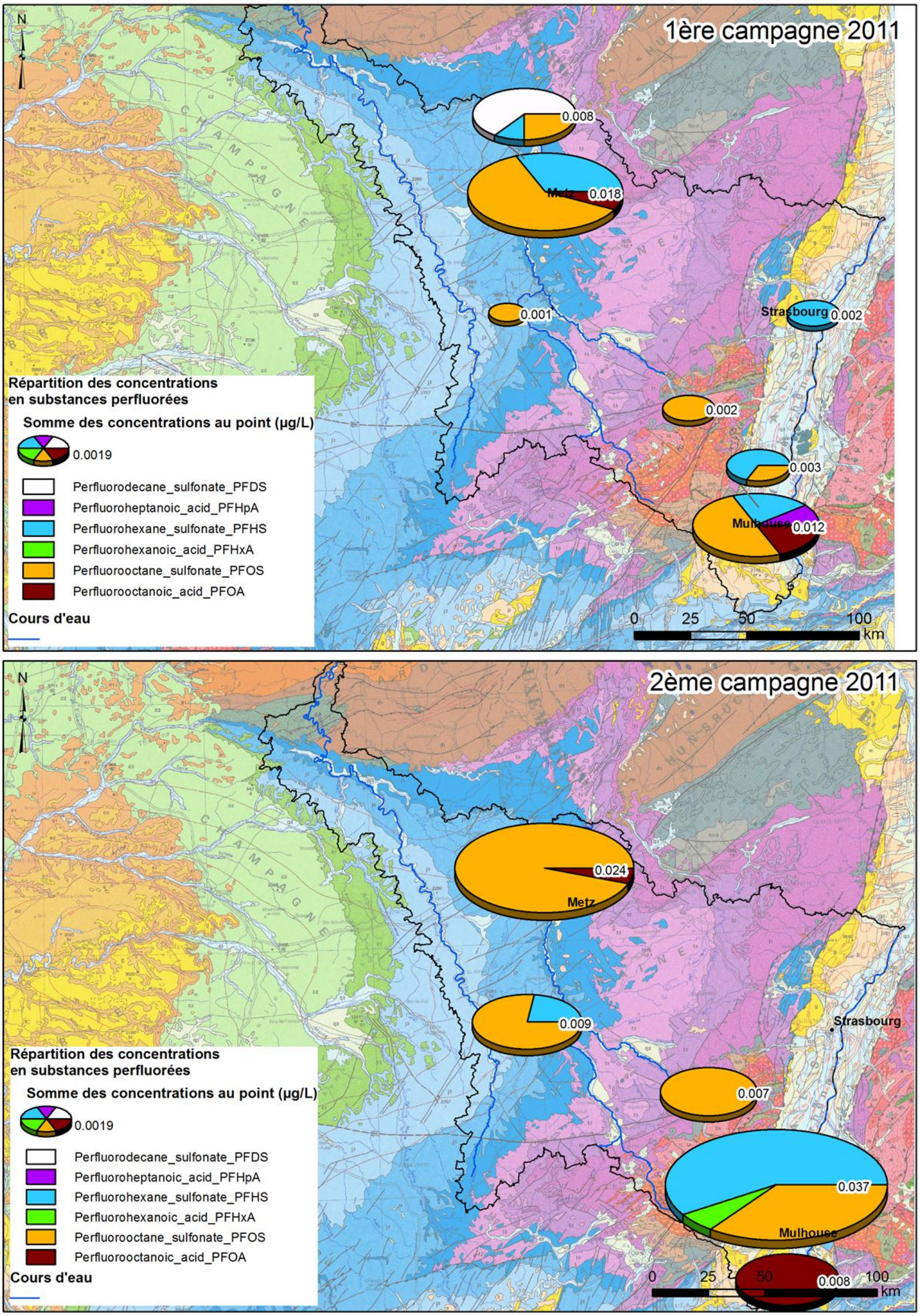
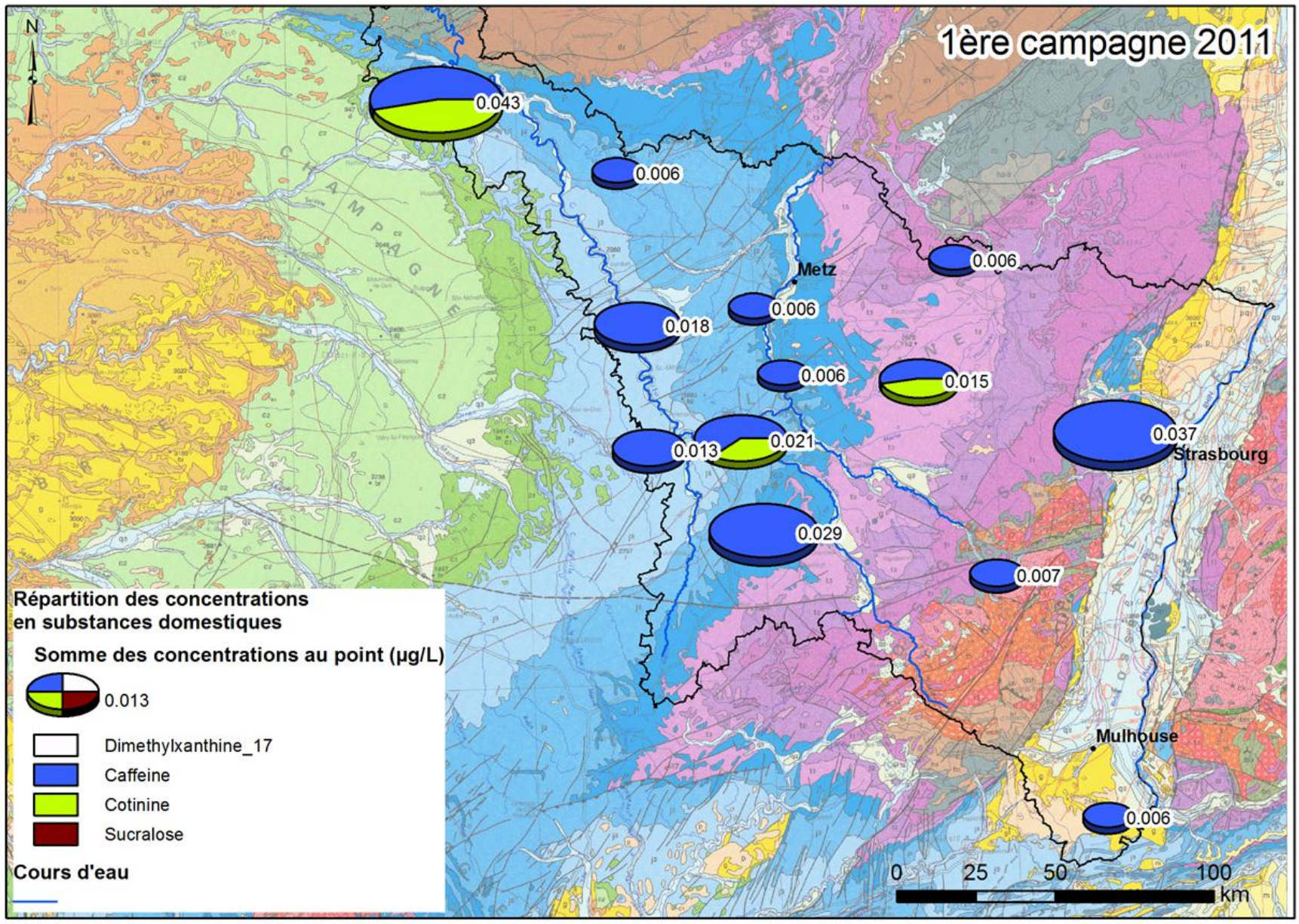


Illustration 86 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.



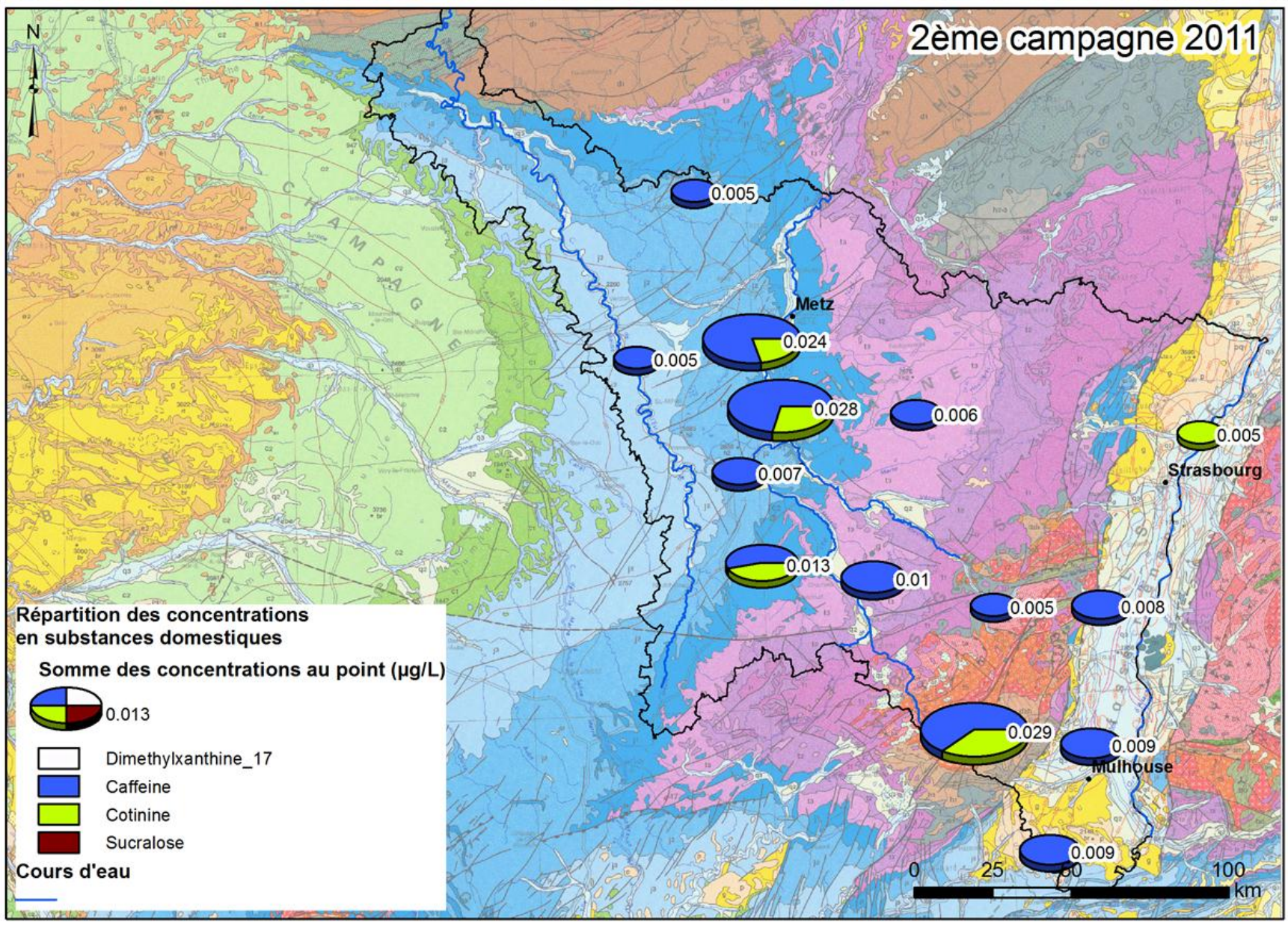


Illustration 87 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.

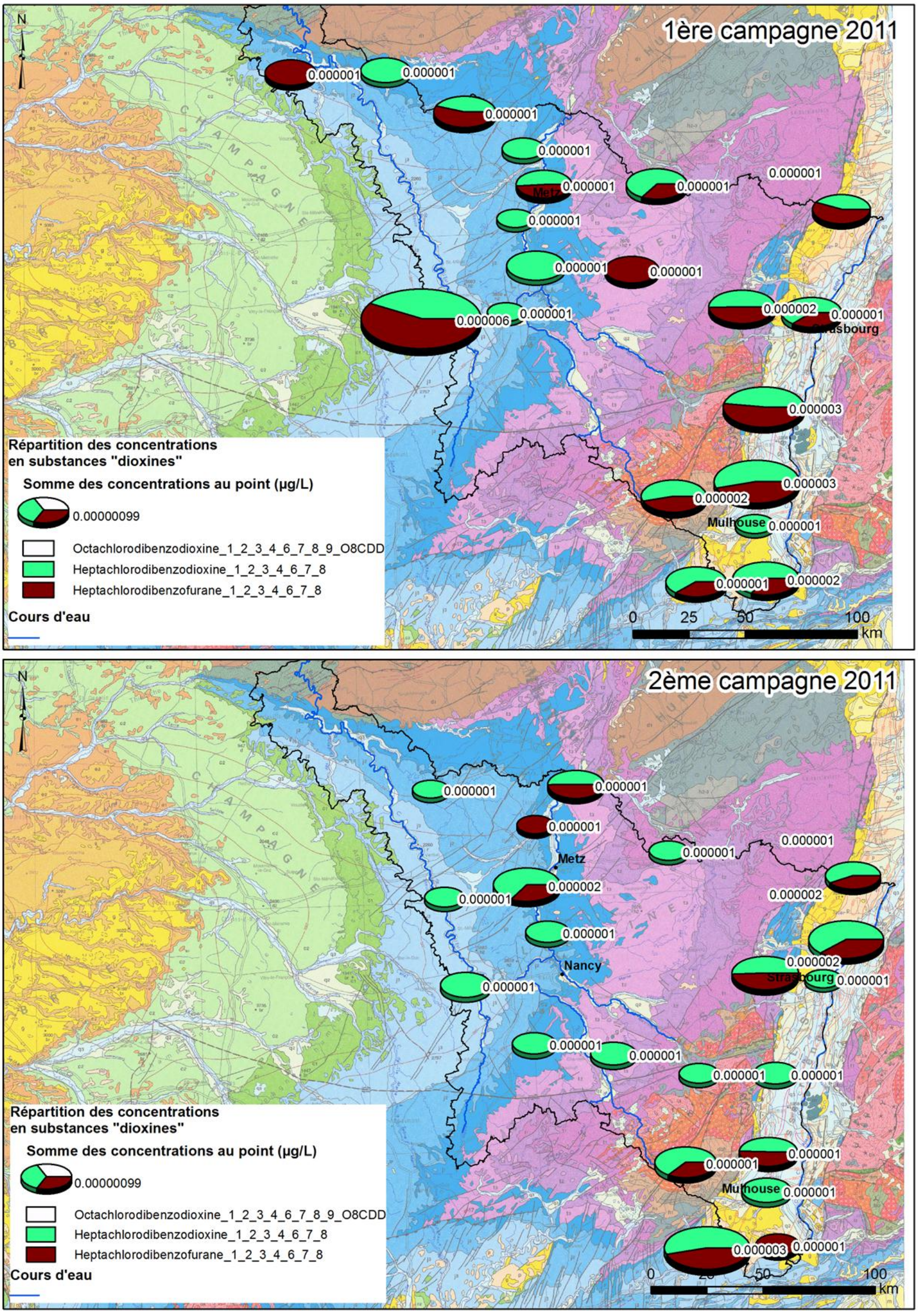


Illustration 88 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse.

Bassin Rhône-Méditerranée-Corse

Illustration 89 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.

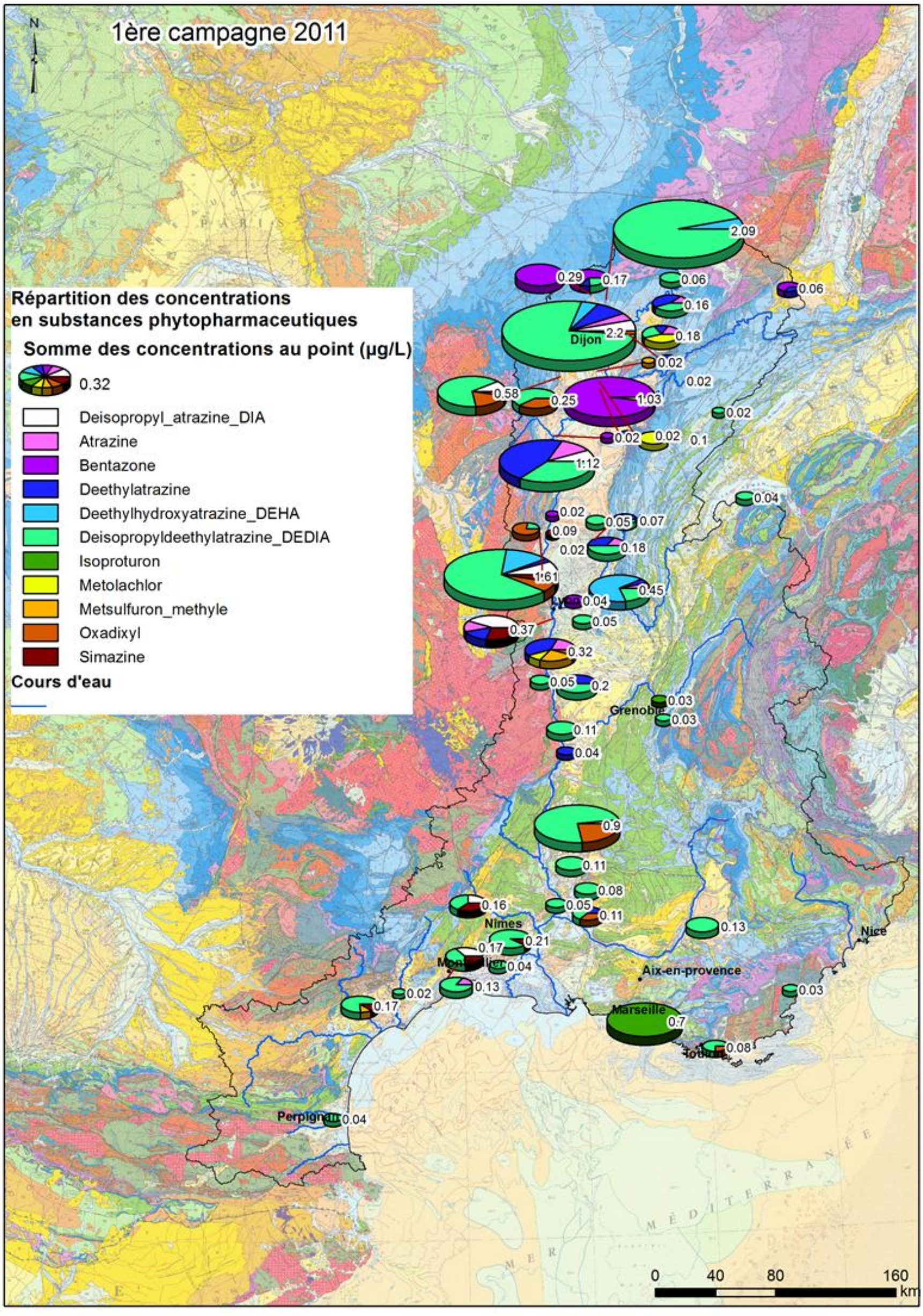
Illustration 90 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.

Illustration 91 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.

Illustration 92 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.

Illustration 93 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.

Illustration 94 : Concentrations en dioxines et furanes quantifiées dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.


1ère campagne 2011
N
Répartition des concentrations
en substances phytopharmaceutiques
Somme des concentrations au point (µg/L)
0.32
Deisopropyl_atrazine_DIA
Atrazine
Bentazone
Deethylatrazine
Deethylhydroxyatrazine_DEHA
Deisopropyldeethylatrazine_DEDIA
Isoproturon
Metolachlor
Metsulfuron_methyle
Oxadixyl
Simazine
Cours d'eau
Dijon
Grenoble
Nimes
Aix-en-provence
Marseille
Nice
Perpignan
0
40
80
160
km

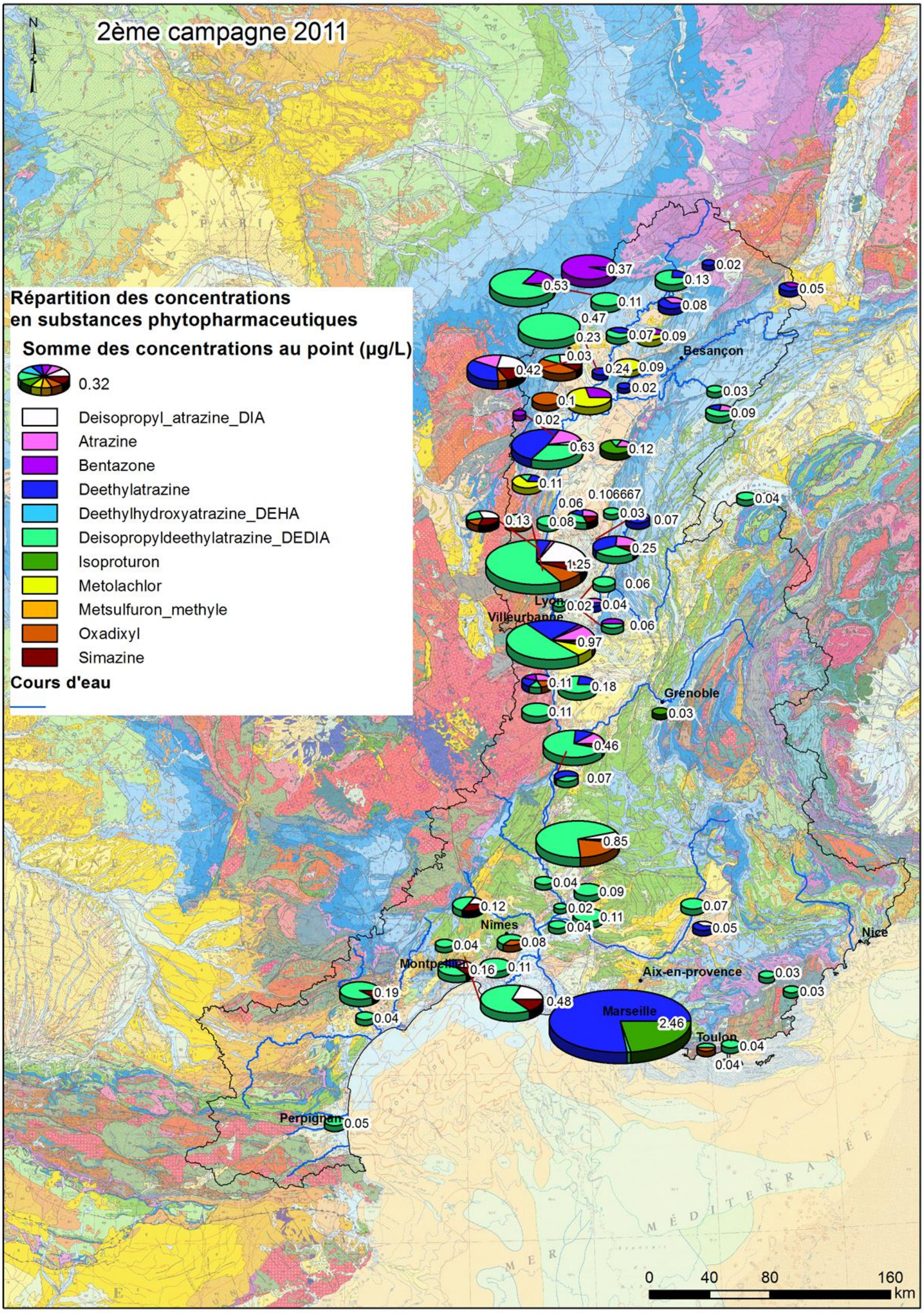
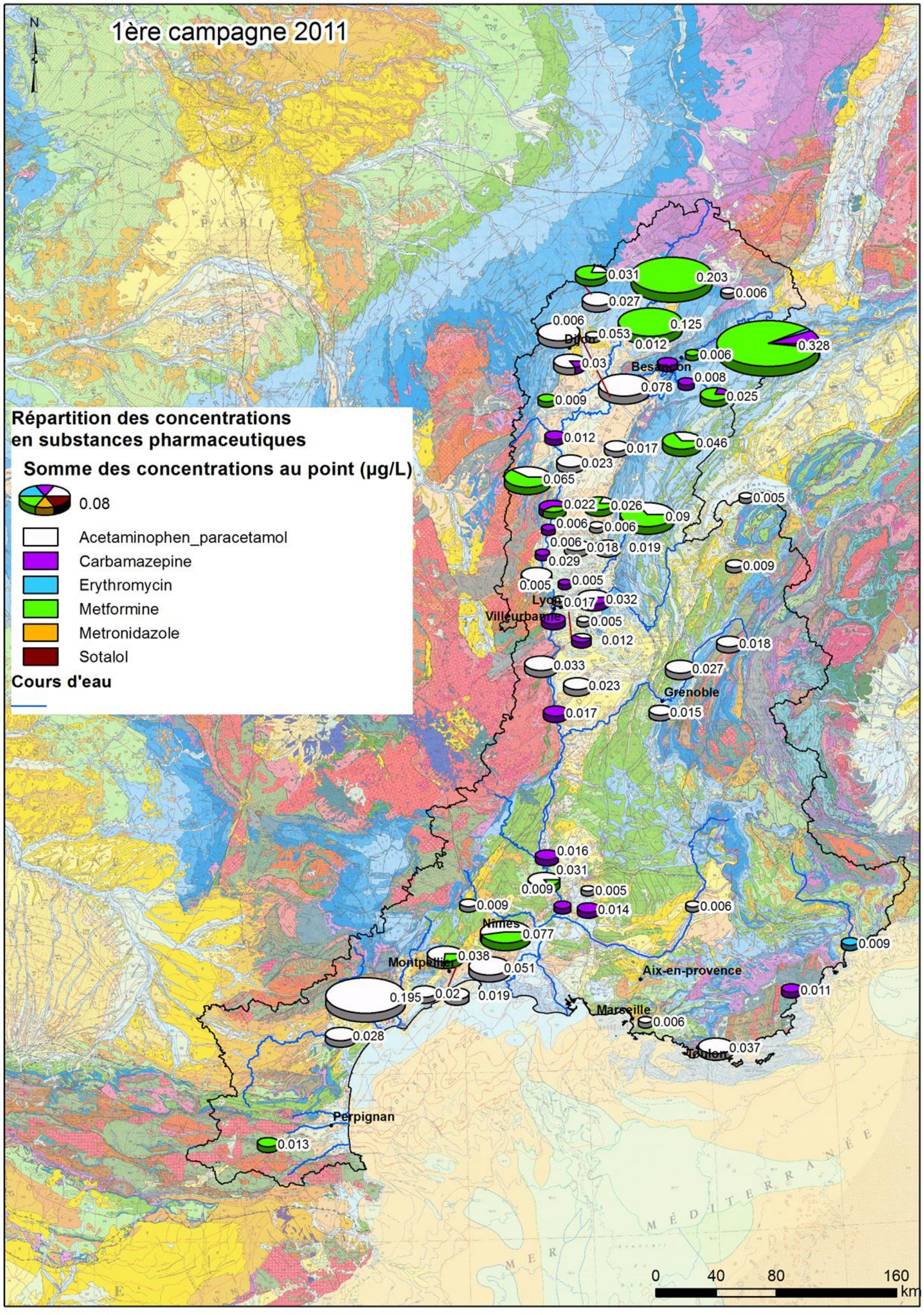


Illustration 89 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.


1ère campagne 2011
N
Répartition des concentrations
en substances pharmaceutiques
Somme des concentrations au point (µg/L)
0.08
Acetaminophen_paracetamol
Carbamazepine
Erythromycin
Metformine
Metronidazole
Sotalol
Cours d'eau
Dijon
Besançon
Lyon
Villeurbanne
Grenoble
Nîmes
Montpellier
Perpignan
Aix-en-provence
Marseille
Toulon
0.031
0.203
0.006
0.027
0.006
0.125
0.053
0.012
0.328
0.006
0.03
0.008
0.078
0.025
0.009
0.012
0.017
0.046
0.023
0.065
0.022
0.026
0.09
0.005
0.006
0.006
0.006
0.018
0.019
0.029
0.009
0.005
0.005
0.017
0.032
0.005
0.012
0.018
0.033
0.027
0.023
0.017
0.015
0.016
0.031
0.009
0.005
0.009
0.014
0.006
0.077
0.009
0.038
0.051
0.195
0.02
0.019
0.011
0.006
0.028
0.037
0.013
0
40
80
160
km

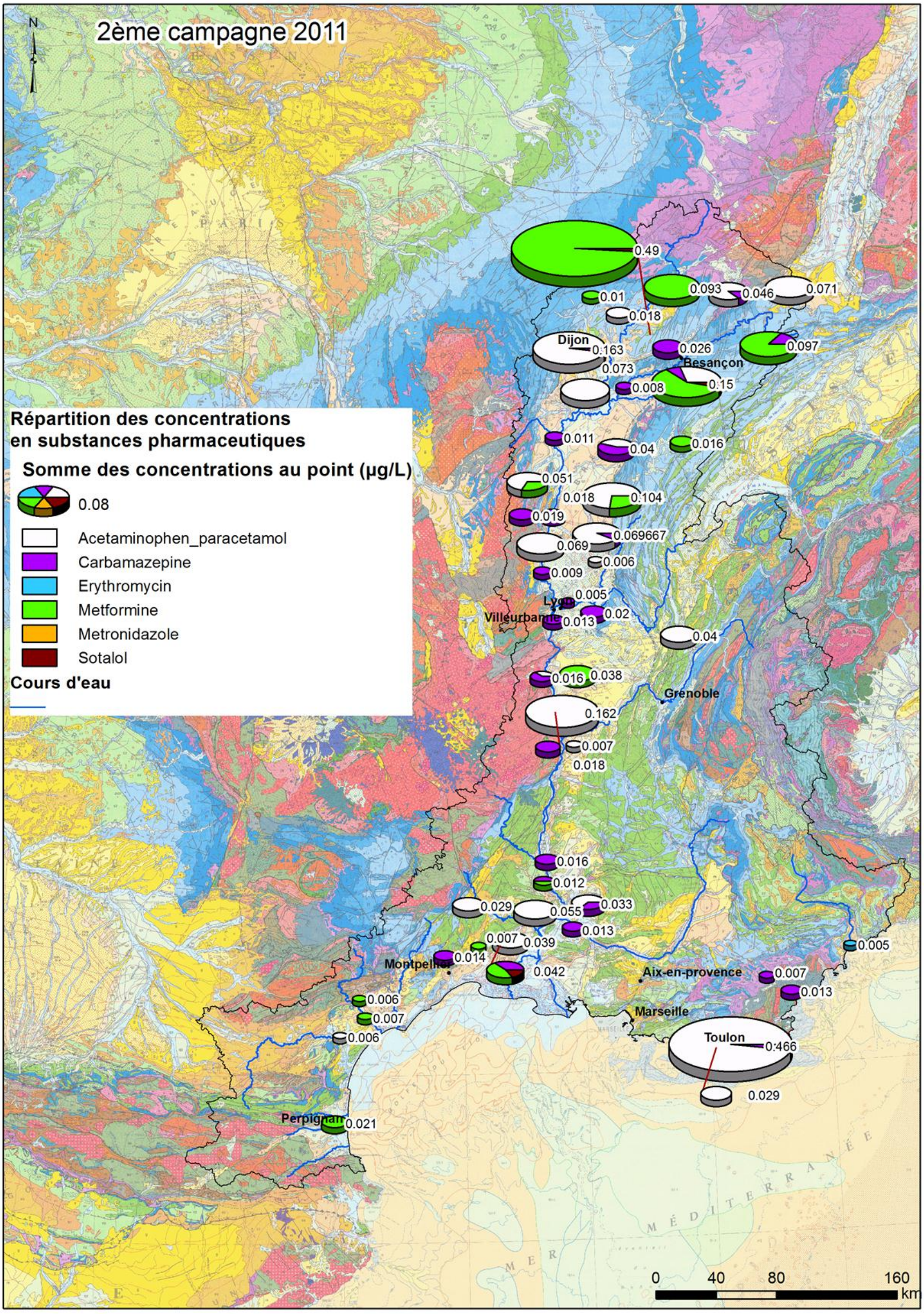
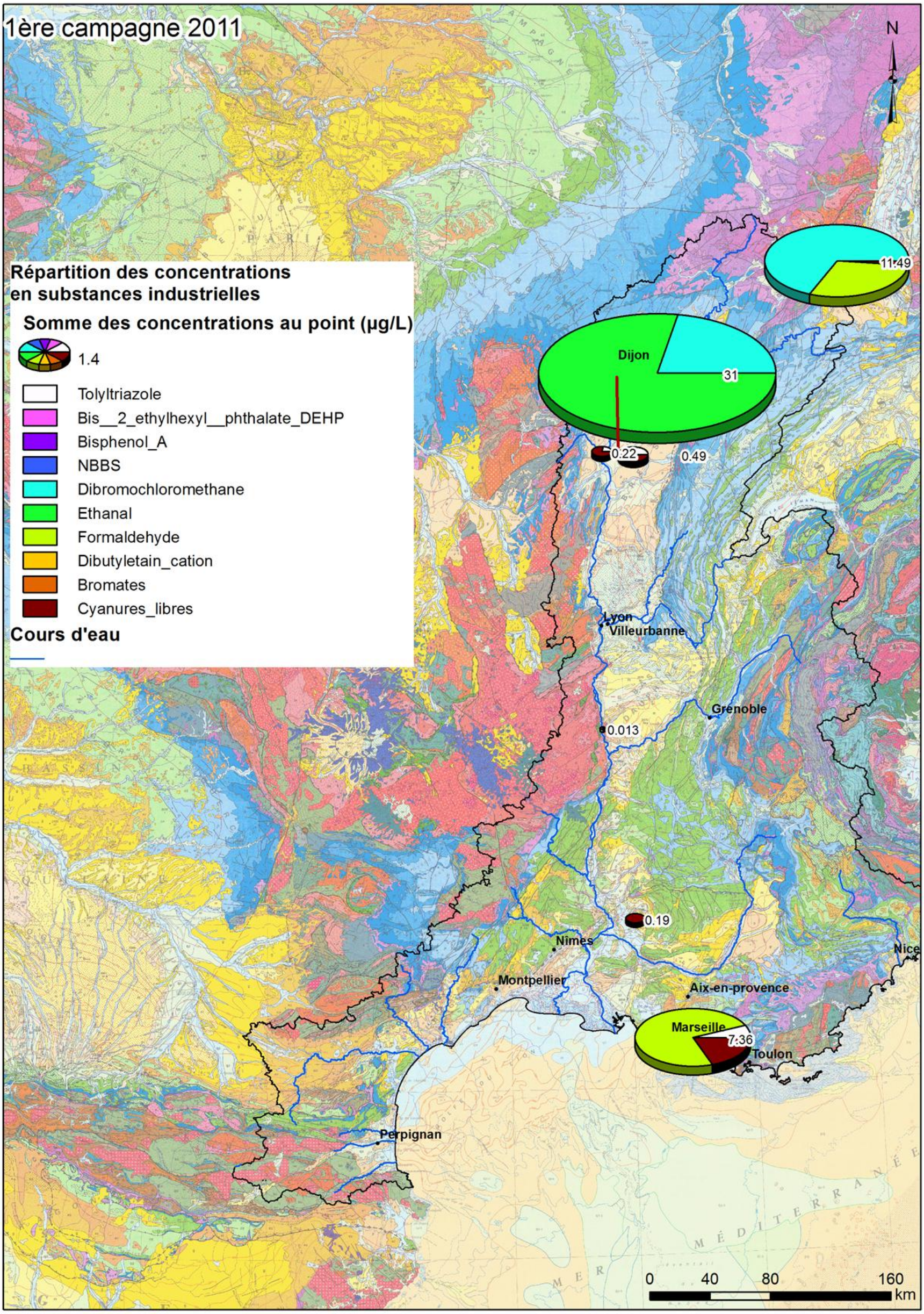


Illustration 90 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.


1ère campagne 2011
N
Répartition des concentrations
en substances industrielles
Somme des concentrations au point (µg/L)
1.4
Tolyltriazole
Bis__2_ethylhexyl__phthalate_DEHP
Bisphenol_A
NBBS
Dibromochloromethane
Ethanal
Formaldehyde
Dibutyletain_cation
Bromates
Cyanures_libres
Cours d'eau
11.49
Dijon
31
0.22
0.49
Lyon
Villeurbanne
Grenoble
0.013
0.19
Nîmes
Nice
Montpellier
Aix-en-provence
Marseille
7.36
Toulon
Perpignan
0
40
80
160
km

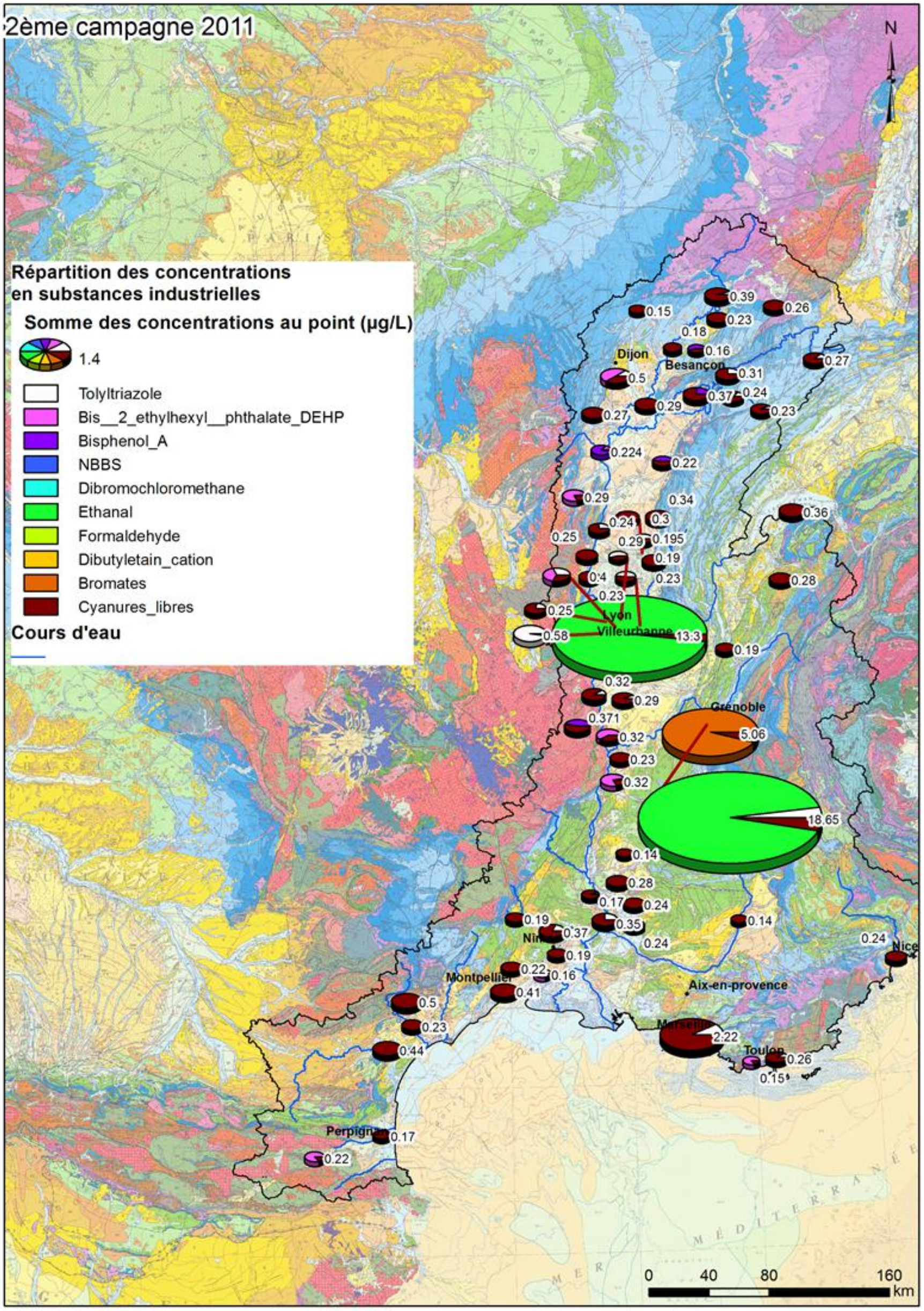
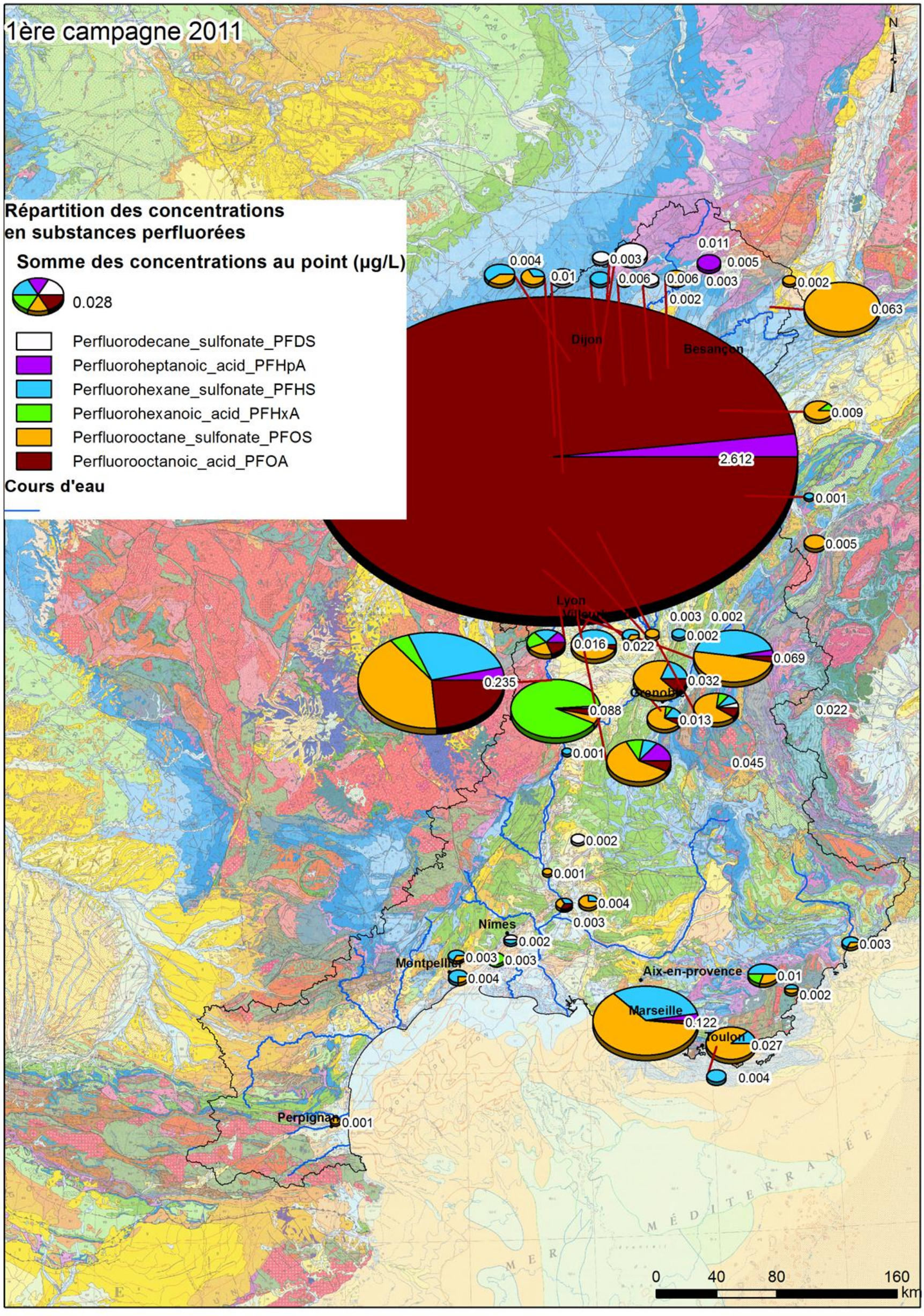


Illustration 91 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.


1ère campagne 2011
Répartition des concentrations
en substances perfluorées
Somme des concentrations au point (µg/L)
0.028
Perfluorodecane_sulfonate_PFDS
Perfluoroheptanoic_acid_PFHpA
Perfluorohexane_sulfonate_PFHS
Perfluorohexanoic_acid_PFHxA
Perfluorooctane_sulfonate_PFOS
Perfluorooctanoic_acid_PFOA
Cours d'eau
N
0.004
0.01
0.003
0.011
0.005
0.006
0.006
0.003
0.002
0.002
0.063
Dijon
Besançon
0.009
2.612
0.001
0.005
Lyon
0.003
0.002
0.016
0.022
0.002
0.069
0.235
0.032
Grenoble
0.088
0.013
0.022
0.001
0.045
0.002
0.001
0.004
0.003
Nîmes
0.002
0.003
0.003
0.003
Montpellier
0.004
Aix-en-provence
0.01
0.002
Marseille
0.122
Toulon
0.027
0.004
Perpignan
0.001
MÉDITERRANÉE
MER
0
40
80
160
km

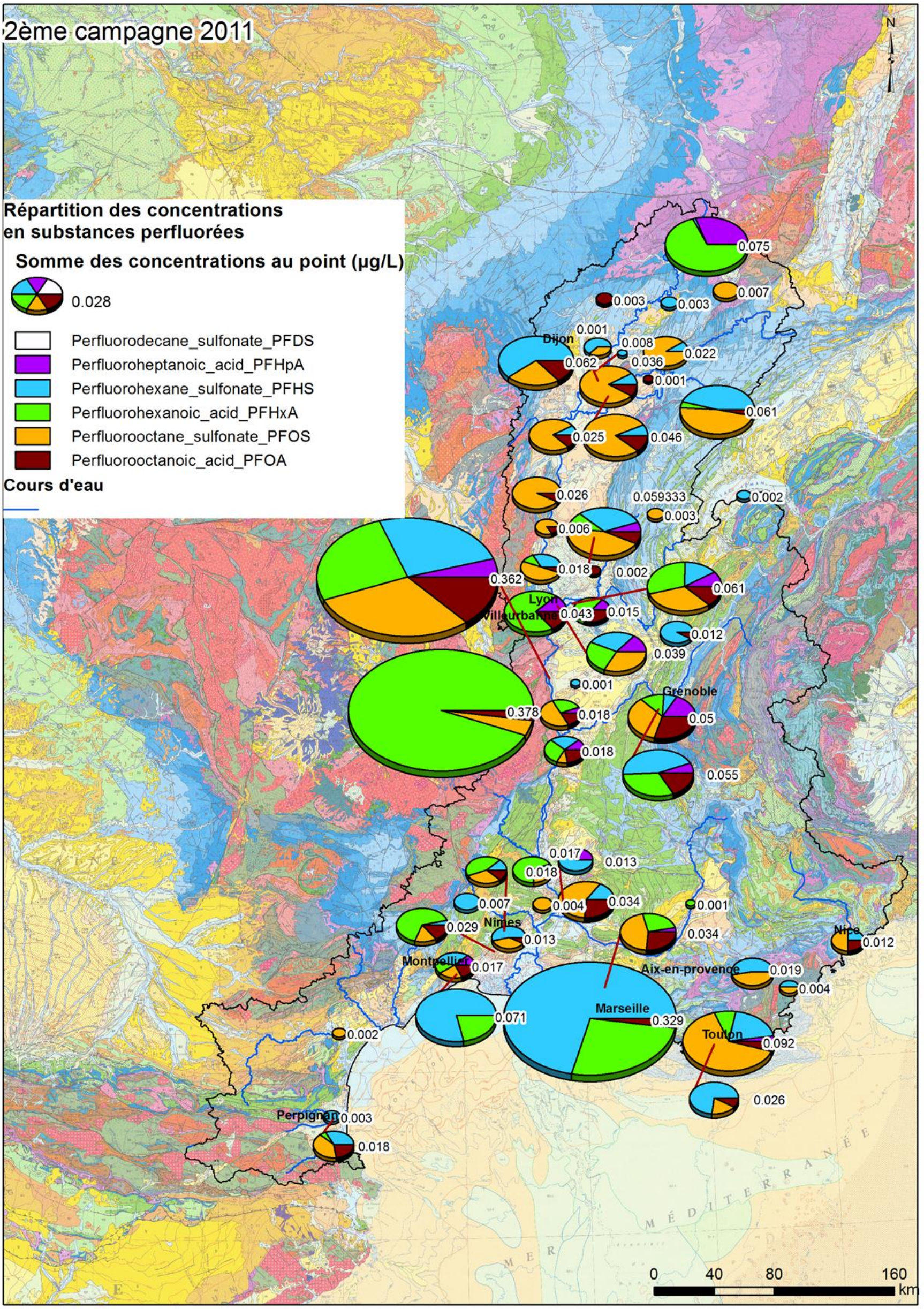
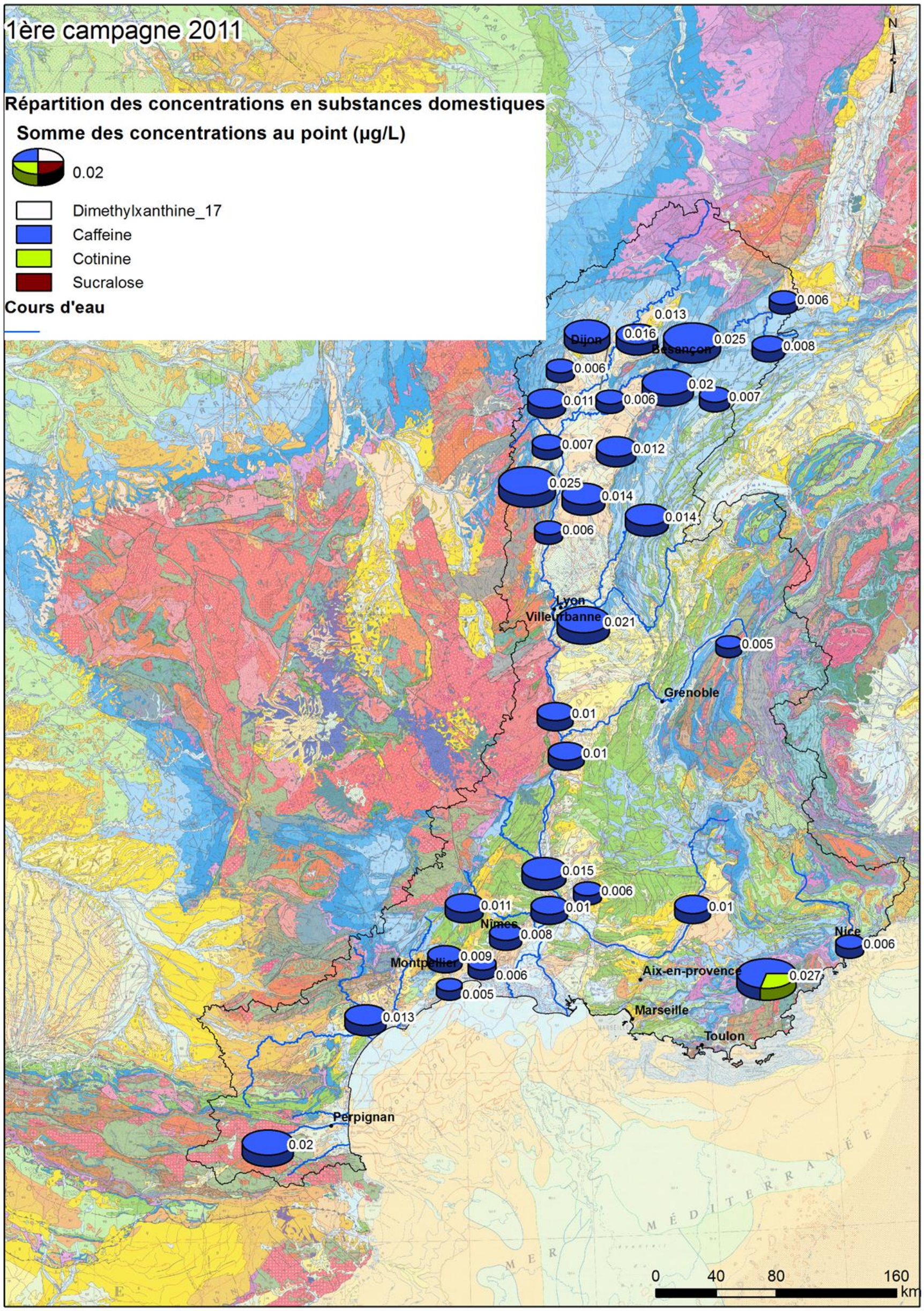


Illustration 92 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.


1ère campagne 2011
Répartition des concentrations en substances domestiques
Somme des concentrations au point (µg/L)
0.02
Dimethylxanthine_17
Caffeine
Cotinine
Sucralose
Cours d'eau
N
0.006
0.013
0.016
Dijon
Besançon
0.025
0.008
0.006
0.02
0.007
0.011
0.006
0.007
0.012
0.025
0.014
0.014
0.006
Lyon
Villeurbanne
0.021
0.005
Grenoble
0.01
0.01
0.015
0.006
0.011
0.01
0.01
Nimes
0.008
Nice
0.006
Montpellier
0.009
0.006
0.005
Aix-en-provence
0.027
Marseille
Toulon
0.013
Perpignan
0.02
0
40
80
160
km

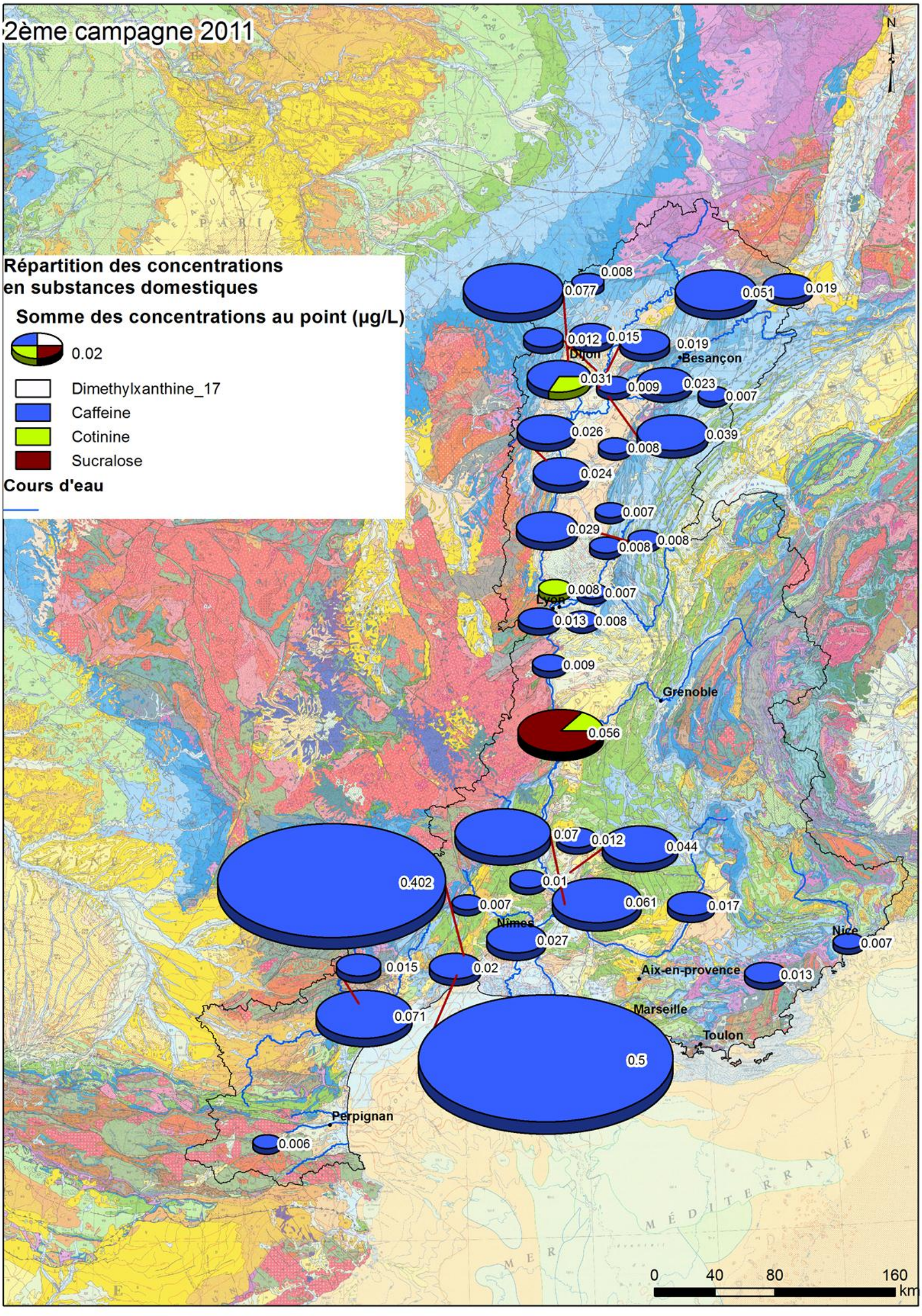
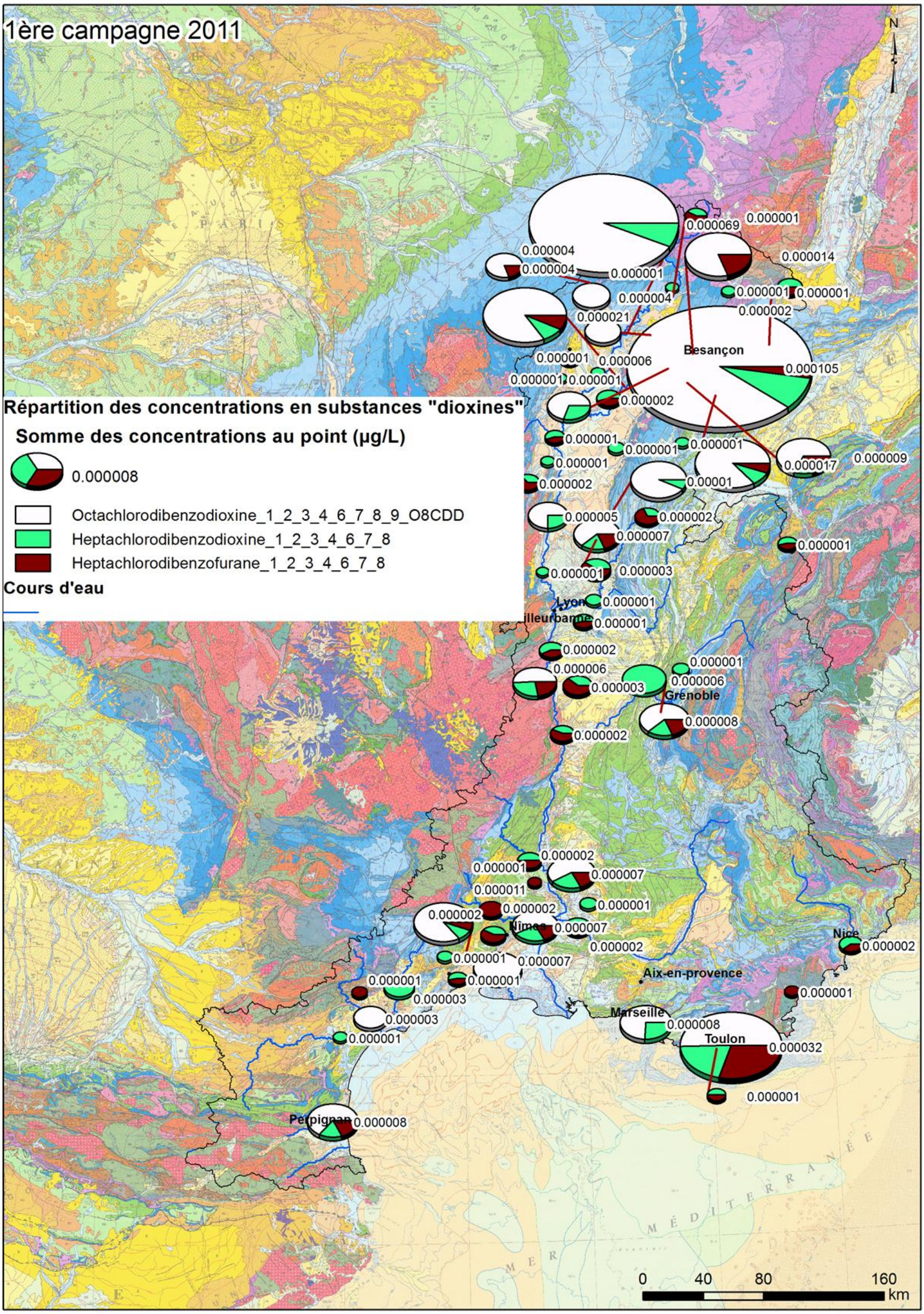


Illustration 93 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.


1ère campagne 2011
N
Répartition des concentrations en substances "dioxines"
Somme des concentrations au point (µg/L)
0.000008
Octachlorodibenzodioxine_1_2_3_4_6_7_8_9_O8CDD
Heptachlorodibenzodioxine_1_2_3_4_6_7_8
Heptachlorodibenzofurane_1_2_3_4_6_7_8
Cours d'eau
Besançon
Lyon
Villeurbanne
Grenoble
Nimes
Nice
Aix-en-provence
Marseille
Toulon
Perpignan
0.000069
0.000001
0.000004
0.000004
0.000001
0.000014
0.000004
0.000001
0.000001
0.000021
0.000002
0.000001
0.000006
0.000105
0.000001
0.000001
0.000002
0.000001
0.000001
0.000001
0.000009
0.000002
0.00001
0.000017
0.000005
0.000002
0.000007
0.000001
0.000001
0.000003
0.000001
0.000001
0.000002
0.000006
0.000003
0.000001
0.000006
0.000008
0.000002
0.000002
0.000001
0.000007
0.000011
0.000002
0.000001
0.000002
0.000007
0.000002
0.000001
0.000001
0.000001
0.000003
0.000001
0.000002
0.000001
0.000008
0.000003
0.000001
0.000008
0.000032
0.000001
0 40 80 160
km

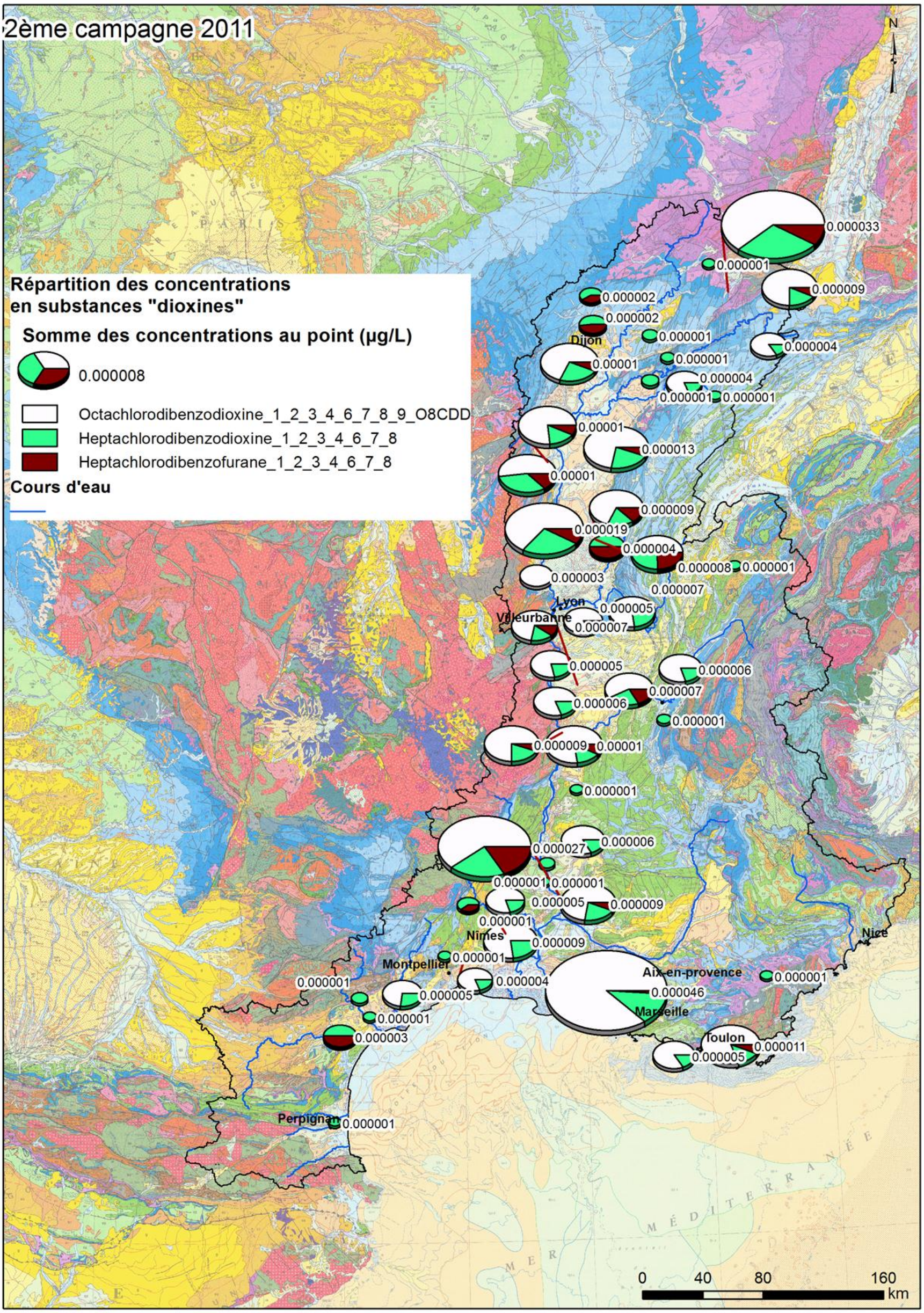


Illustration 94 : Concentrations en dioxines et furanes quantifiées dans les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée & Corse.

Bassin Seine-Normandie

Illustration 95 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.

Illustration 96 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.

Illustration 97 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.

Illustration 98 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.

Illustration 99 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.

Illustration 100 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.

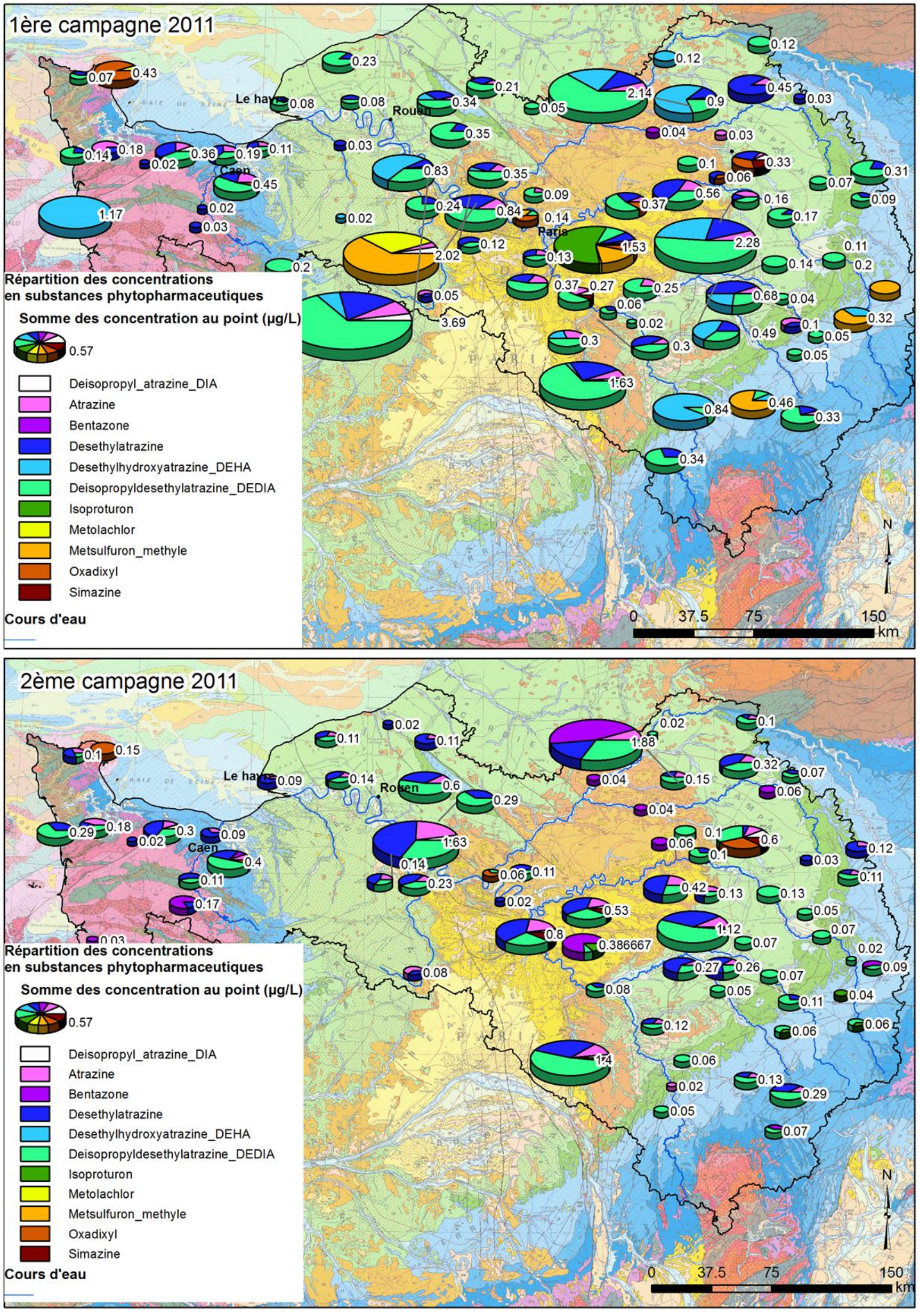


Illustration 95 : Concentrations en substances phytopharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.

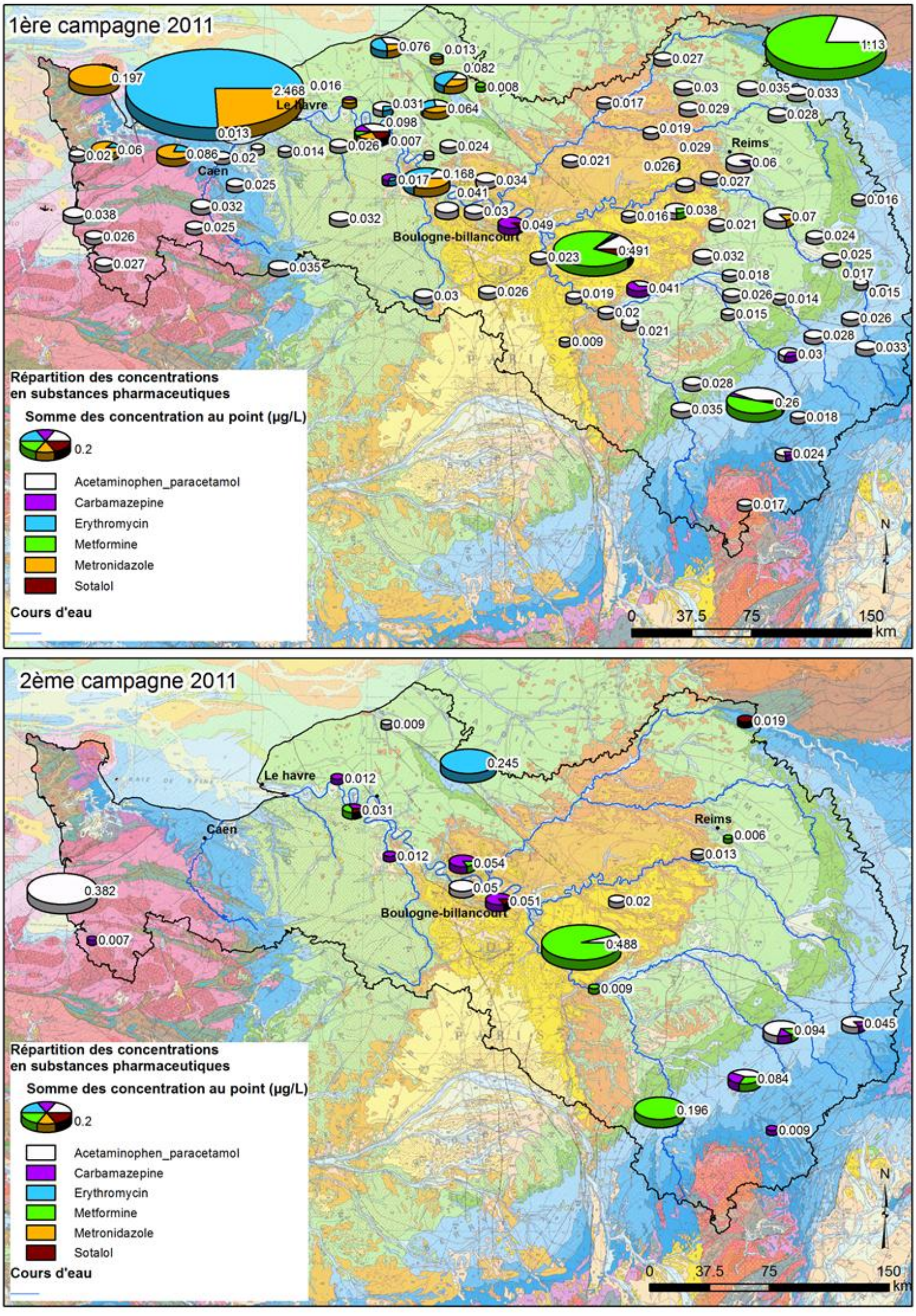


Illustration 96 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.

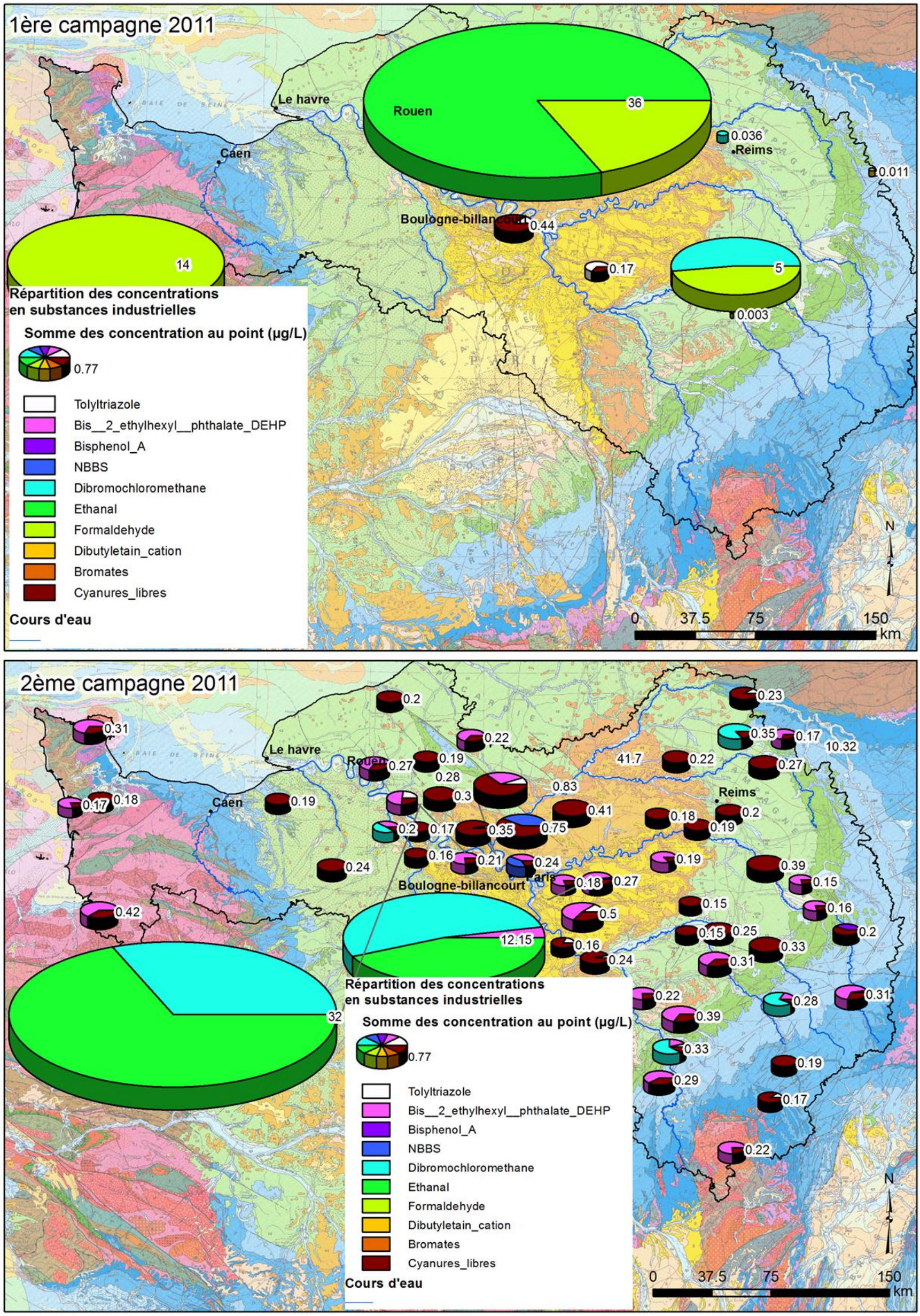
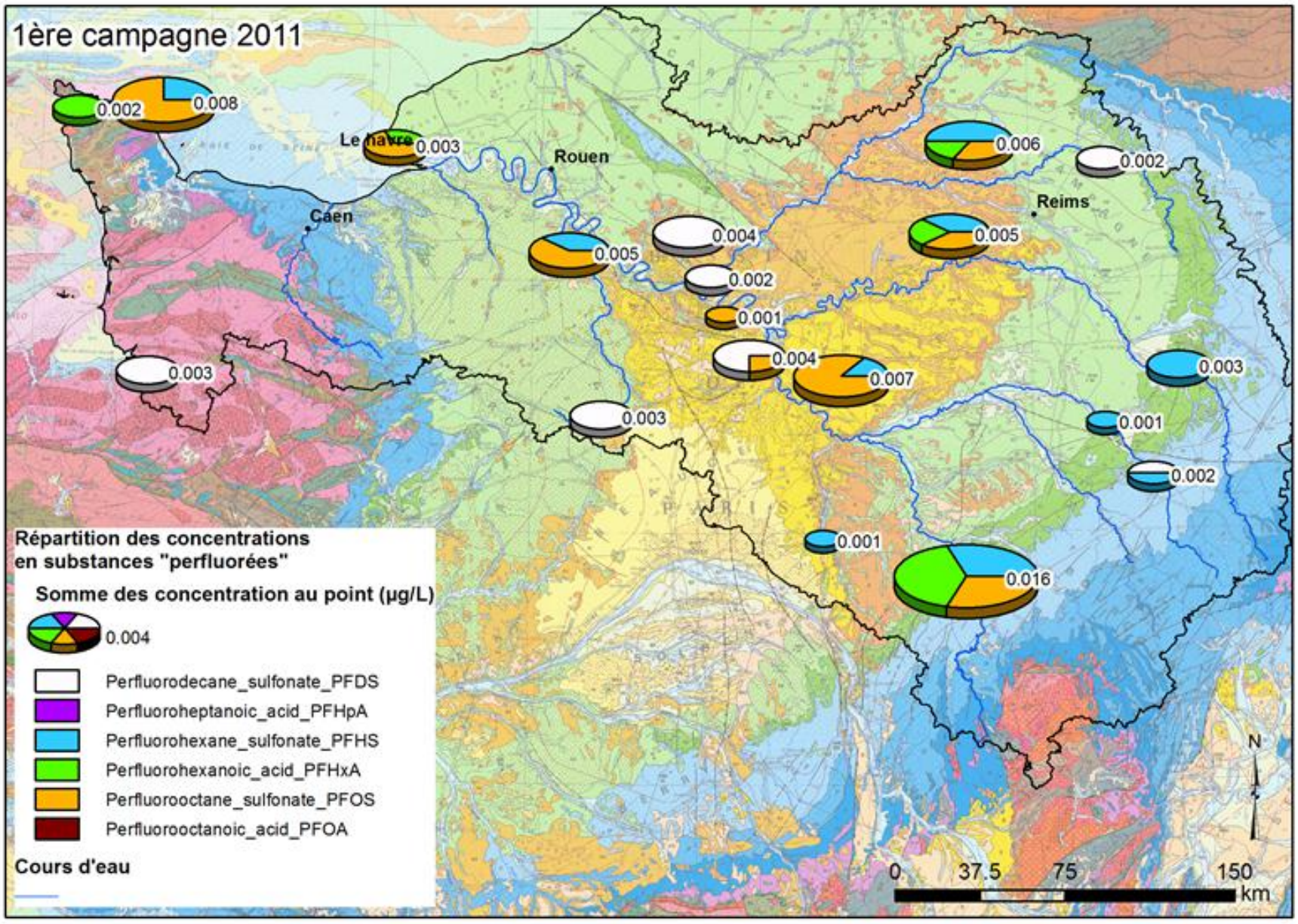


Illustration 97 : Concentrations en substances à usages industriels dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.



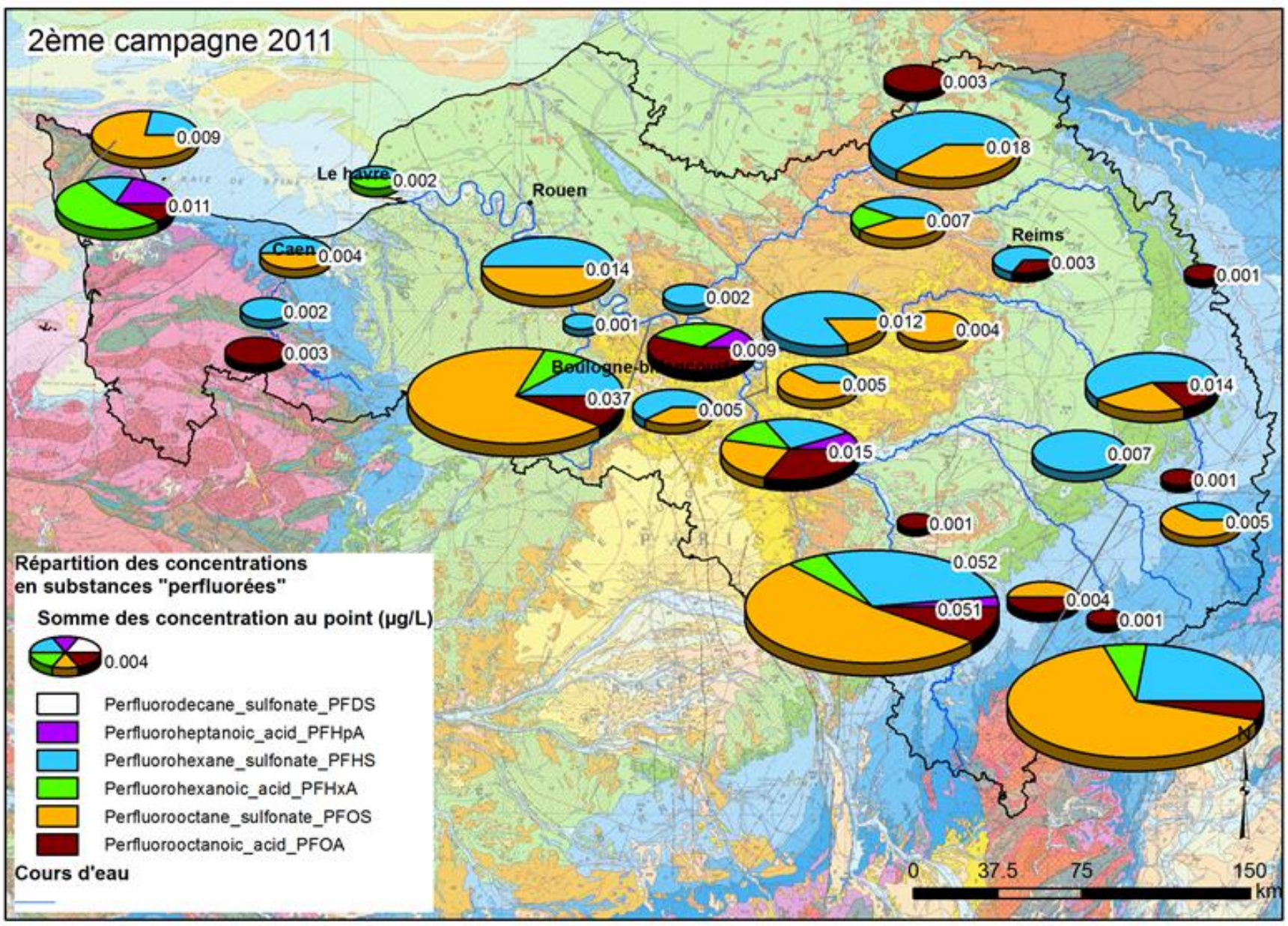


Illustration 98 : Concentrations en perfluorés dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.

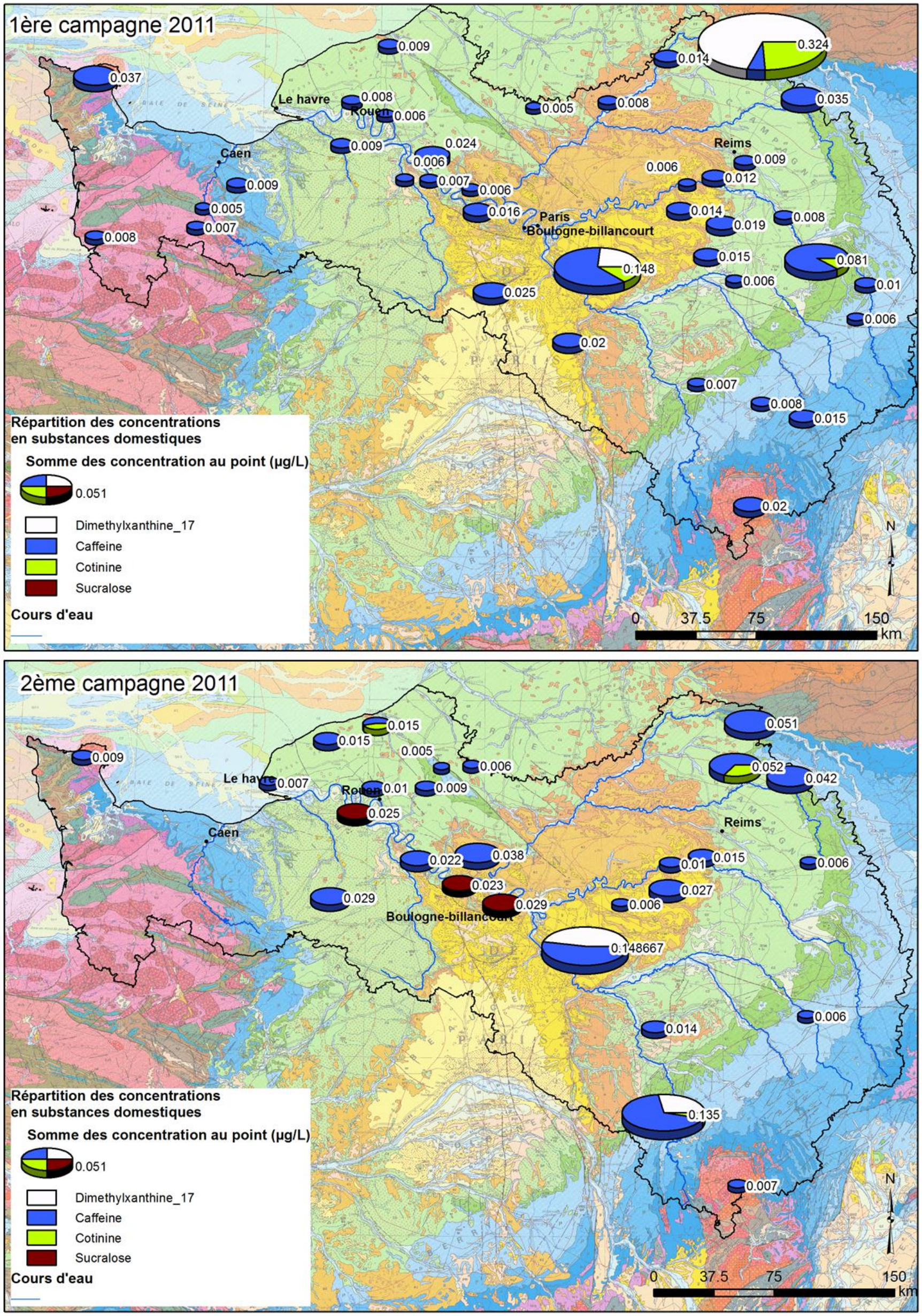
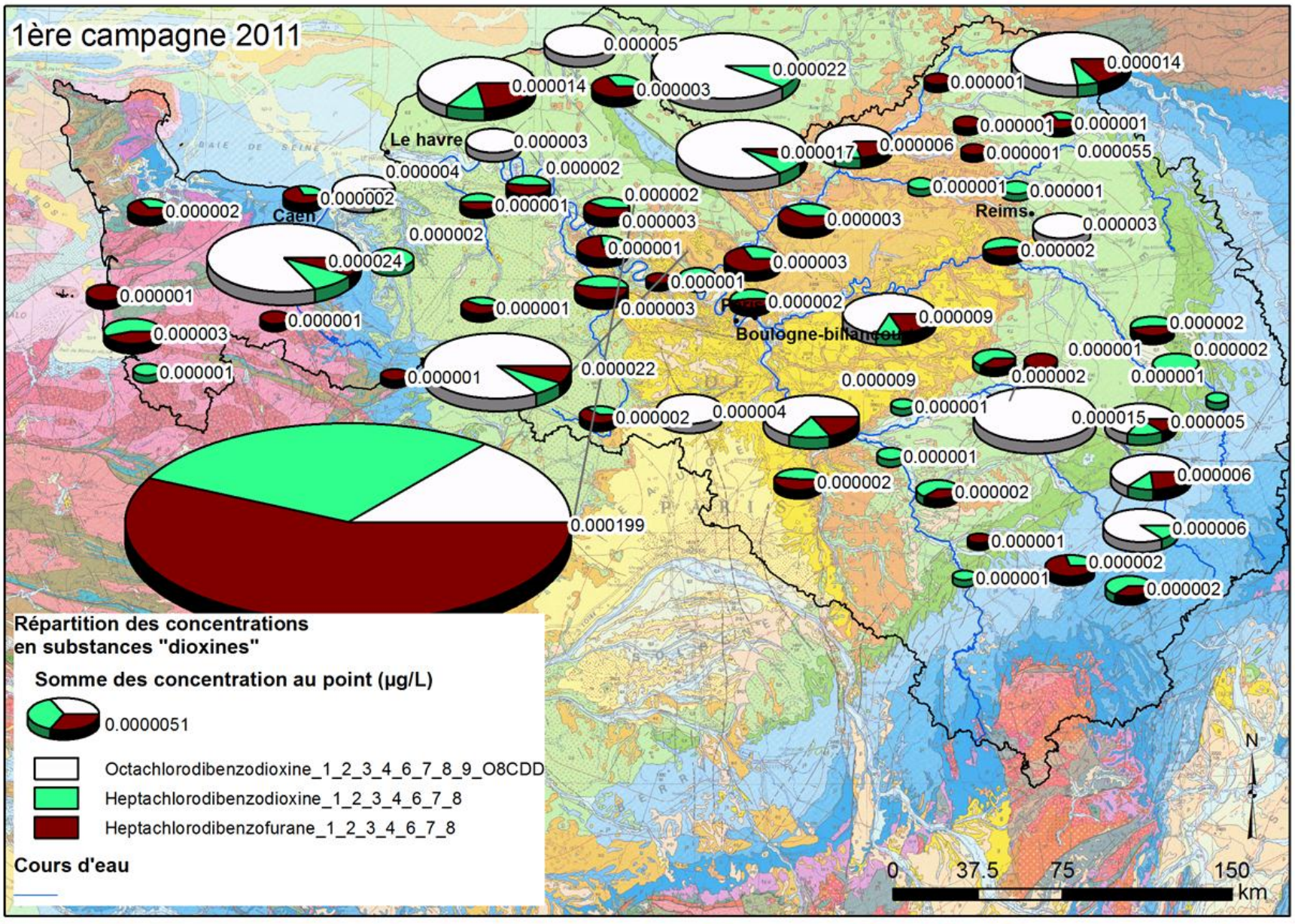


Illustration 99 : Concentrations en substances à usages « domestiques » dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.



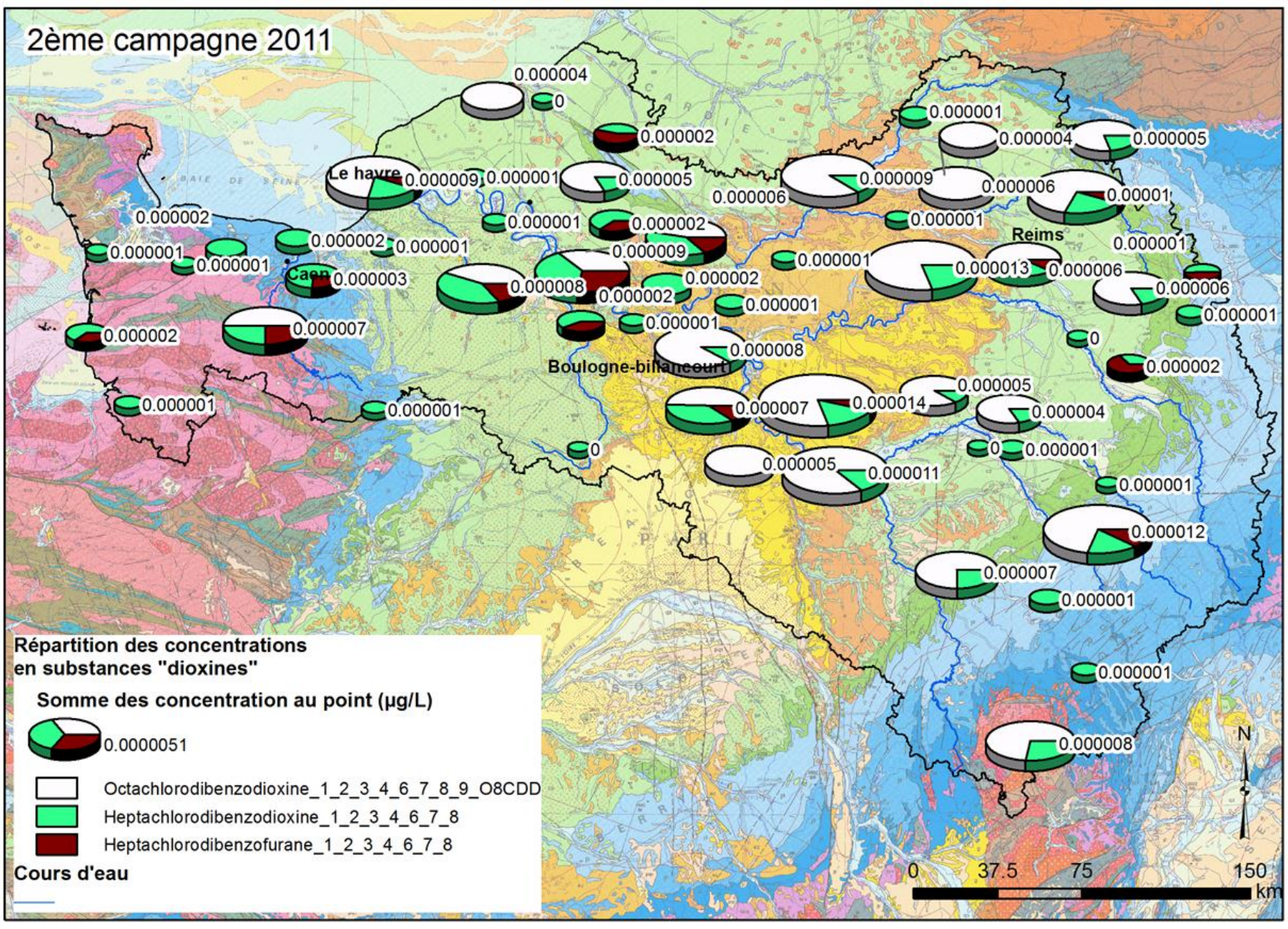


Illustration 100 : Concentrations en dioxines et furanes dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie.

Annexe 4

Détail des données d’occurrence, des niveaux de contamination et des données écotoxicologiques disponibles sur les substances d’intérêt mises en évidence par la campagne exceptionnelle.

Libelle_parametre	Use_category	Code Sandre	LQmin	LQmax	FQ	Conc_max	Code_BSS	Bassin	Dept	Commune	PNECwater NORMAN µg/L	Agents cancérogènes	Agents mutagènes	Agents reprotoxiques	Very high concern (PBT/vPvb)	Very high concern (PE)
Tolytriazole	Anticorrosives	6660	0.010	0.010	12.50	0.660	00518X0011/SO	SN	8	TARZY		#N/A	#N/A	#N/A	0	0
Acrylonitrile	Fragrances	2709	2.000	2.000	0.11	12.300	01573X0013/SAEP	SN	51	BELVAL-SOUS-CHATILLON	0,084	Cat 1 ou 2 (R45)	#N/A	#N/A	0	0
Galaxolide	Fragrances	6618	0.020	0.020	0.66	0.184	10357X0074/HY	AG	31	CALMONT	0,1	n.c.	n.c.	n.c.	10	0
isoquinoline	Fragrances	6643	0.010	0.010	2.66	0.033	06447X0024/S	LB	63	VIRLET	1,669	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
Dibromochlorométhane	Industrial chemicals	1158	0.500	0.500	5.04	66.000	01143X0019/P1	RM	57	HAUTE-KONTZ						
Dibutylétain	Industrial chemicals	7074	0.000	0.000	2.27	0.051	07823X0004/HY	AG	24	RAZAC-SUR-L'ISLE					NON	
Monobutylétain	Industrial chemicals	2542	0.002	0.002	1.07	0.022	06191X0137/P16	LB	3	ESTIVAREILLES						
Dichloronitrobenzène	Industrial chemicals	1613									6,675	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
Propylparaben	Personal care products	6693	0.030	0.030	0.53	0.134	06486X0005/S9B	LB	42	BRIENNON	2,655	#N/A	#N/A	#N/A	0	10
Acétaldéhyde	pesticides	1454	10.000	10.000	1.17	502.000	00632X0069/F31	AP	80	CAIX	4,44	Carc. 3	n.c.	n.c.	0	0
DEDIA	pesticides	1830	0.020	0.020	41.45	2.380	01504X0085/S	SN	27	SAINT-PIERRE-D'AUTILS		#N/A	#N/A	#N/A	0	0
Formaldéhyde	pesticides	1702	5.000	5.000	0.95	34.000	00632X0069/F31	AP	80	CAIX	0,43	Carc. 3	n.c.	n.c.	0	0
metsulfuron-méthyle	pesticides	1797	0.020	0.020	1.66	1.230	01525X0007/A6	SN	78	AUBERGENVILLE	0,000001	n.c.	n.c.	n.c.	0	0
2,6-dichlorobenzamide	pesticides	2011	0.020	0.020	2.75	0.420	09693X0027/SOU	RM&C	4	VALENSOLE	5,222	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
Chloropicrine	pesticides	1472	1.000	1.000	0.11	1.400	01143X0019/P1	RM	57	HAUTE-KONTZ	0,00011	n.c.	n.c.	n.c.	0	0
paracétamol	pharmaceuticals	5354	0.005	0.005	26.25	0.481	00636X0042/F2	AP	80	GUERBIGNY	40,88	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
metformine	pharmaceuticals	6755	0.005	0.005	5.45	1.577	08277X0235/F	AG	33	SAINT-MEDARD-D'EYRANS	17,835	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
érythromicine	pharmaceuticals	6522	0.005	0.005	2.79	1.872	01185X0010/C1	SN	50	COUVAINS	15,54	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
métronidazole	pharmaceuticals	6731	0.005	0.005	2.13	0.596	01185X0010/C1	SN	50	COUVAINS	39,75	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
carbamazépine	pharmaceuticals	5296	0.005	0.005	14.13	0.083	03847X0004/P	LB	56	PLUVIGNER	1,852	#N/A	#N/A	#N/A	0	10
tramadol	pharmaceuticals	6720	0.005	0.005	5.59	0.176	04343X0006/SOURCE	SN	89	MERRY-SEC	55,639	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
Acide salicylique	pharmaceuticals	5355	0.000	0.000	0.75	1.000	10651X0289/G1TER	RM&C	83	HYERES	23,958	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
codéine	pharmaceuticals	6683	0.002	0.002	1.99	0.200	10094B0433/HY	AG	31	TOULOUSE	59,144	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
acide fénofibrique	pharmaceuticals	5369	0.005	0.005	1.38	0.149	00205X0091/F1	AP	62	COURRIERES		#N/A	#N/A	#N/A	0	0
oxazepam	pharmaceuticals	5375	0.005	0.005	4.26	0.042	06191X0137/P16	LB	3	ESTIVAREILLES	25,343	#N/A	#N/A	#N/A	0	10
Sulfamethoxazole	pharmaceuticals	5356	0.005	0.005	3.19	0.043	03847X0004/P	LB	56	PLUVIGNER	1,9	#N/A	#N/A	#N/A	0	10
Sotalol	pharmaceuticals	5424	0.005	0.005	2.44	0.051	08277X0235/F	AG	33	SAINT-MEDARD-D'EYRANS	1,958	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
furosémide	pharmaceuticals	5364	0.005	0.005	0.64	0.189	02208X0005/HY	SN	77	AUBEPIERRE-OZOUER-LE-REPOS	55,132	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
acide clofibrique	pharmaceuticals	5408	0.005	0.005	0.74	0.123	09651X0009/S	RM&C	30	NIMES	20,596	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
O-déméthyltramadol	pharmaceuticals	6767	0.005	0.005	1.60	0.050	02208X0005/HY	SN	77	AUBEPIERRE-OZOUER-LE-REPOS						
trimétazidine	pharmaceuticals	6732	0.005	0.005	1.20	0.025	02208X0005/HY	SN	77	AUBEPIERRE-OZOUER-LE-REPOS	474811092508	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
DEHP (phtalates)	Plasticisers	6616	0.400	0.400	19.71	2.970	08804X0001/HY	AG	46	CAHORS		OUI	OUI	Cat 3 (R60-61)		
N-butylbenzenesulfonamide (NBBS)	Plasticisers	5299	0.100	0.100	2.34	5.589	03591X0078/F	LB	72	ARDENAY-SUR-MERIZE	12,586	#N/A	#N/A	#N/A	0	0
Anthracène		1458	0.005	0.005	0.64	0.020	06191X0137/P16	LB	3	ESTIVAREILLES						

Centre scientifique et technique
Direction Eau, Environnement et Ecotechnologies
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34