

Appel à Projet « Innovation et changements de pratiques : micropolluants des eaux urbaines »
avec le soutien de :

**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT



REGARD

REduction et Gestion des micropolluants sur la métropole bordelaise

LOT 1 : CARACTERISATION DES SUBSTANCES ET DES IMPACTS

**TACHE 1.3 RECHERCHE DE SUBSTANCES ET
CARACTERISATION DE L'IMPACT**

Sous tache 1.3.1 : substances organiques

Regroupe les livrables n°132 mapping des substances organiques, flux et sources
à l'échelle de la métropole et n°135 listes des substances traceurs de sources

Version finale – Aout 2018

Auteurs : C. Chollet, J. Cruz, V. Dufour, C. Simonnet-Laprade, P. Labadie, M.H. Devier, H. Budzinski, M.J. Capdeville, D. Granger, R. Pico



SYNTHESE OPERATIONNELLE

Contexte et objectifs

La première phase du projet REGARD consistait à réaliser un diagnostic intégré (chimique, biologique et sociologique) des sources et des flux de micropolluants (MP) à l'échelle du territoire de Bordeaux Métropole, et à hiérarchiser les risques qu'ils représentent pour ce territoire. Cette synthèse présente les résultats du diagnostic chimique pour les MP organiques. Ces derniers ont ainsi été recherchés dans le milieu naturel (la Jalle de Blanquefort), les stations de traitement des eaux usées (STEU) (eaux usées brutes et traitées, boues), et dans 4 sources majeures d'émission (eaux pluviales et eaux usées d'origines industrielle, domestique et hospitalière). Ce bilan a permis d'identifier des traceurs ou « substances sentinelles marqueurs de source ».

Matériel et méthodes

Deux cent trente-neuf micropolluants organiques, répartis en quatorze familles, ont été recherchés. Le Tableau 1 présente la liste des MP organiques étudiés ainsi que leur famille respective. En fonction de leurs propriétés physico-chimiques, ils ont été analysés dans la phase dissoute ou dans les phases dissoute et particulaire des échantillons d'eau et dans les boues de STEU. Compte tenu également des usages et modes d'utilisation des produits, les MP recherchés dans chaque source et milieu sont variables. Le tableau 1 résume les différentes sources et matrices dans lesquelles les différents composés ont été recherchés, les méthodes d'extraction et d'analyse employées ainsi que les limites de quantification (LQ) correspondantes.

Lorsque la logistique le permet, les échantillons sont filtrés puis congelés dès leur réception au laboratoire, sinon ils sont immédiatement congelés à -18°C afin de les conserver dans des conditions optimales. La séparation entre phases dissoute et particulaire est effectuée par filtration, avant congélation ou après décongélation des échantillons, sur des filtres en fibre de verre de porosité 0,7 µm. Les filtrats sont congelés à -18°C avant analyses, tandis que les gâteaux de filtration sont lyophilisés. Cette étape de congélation peut entraîner des pertes pour certains composés qui restent cependant minimales et ne remettent pas en cause cette étape de traitement. C'est notamment le cas pour les pharmaceutiques où une perte comprise entre 10 et 30% est observée après congélation. En revanche, le positionnement de l'étape de filtration avant ou après congélation de l'échantillon n'a pas d'influence sur les résultats.

Dans un souci d'assurance qualité des résultats, des contrôles sont opérés à différents niveaux. Ainsi, avant chaque série d'analyses, les performances instrumentales sont mesurées afin de vérifier que l'instrument analytique réponde bien aux exigences de qualité requises pour l'analyse d'échantillons faiblement contaminés. La justesse de quantification et les LQ instrumentales sont vérifiées via l'injection d'une solution de référence de concentration connue. Les performances globales de la manipulation sont également déterminées : pour chaque série d'échantillons traitée, des matrices de référence (eau minérale ou dé-ionisée, enrichie artificiellement en composés d'intérêt en concentration connue) sont préparées, extraites et analysées, afin de déterminer la justesse de quantification et la LQ de manipulation. Certains MP sont plus problématiques que d'autres car omniprésents dans notre environnement, comme par exemple les HAP, les alkylphénols, le bisphénol A ou encore les phtalates. Afin de s'assurer de la validité des données, les sources de contamination potentielles (quand il y a lieu) sont recherchées et minimisées. Des blancs de manipulation sont également réalisés lors de chaque série d'extraction et permettent de quantifier une éventuelle contamination extérieure. Les analyses sont validées si les blancs sont suffisamment reproductibles et seules les valeurs supérieures à 3 fois la quantité de composé obtenue dans le blanc sont validées. Les

quantités présentes dans les blancs sont alors soustraites aux quantités présentes dans les échantillons.

Globalement, les performances obtenues pour la phase dissoute sont très bonnes et sont compatibles avec l'analyse de ces composés dans des matrices potentiellement faiblement contaminées. Les justesses de quantification pour la phase solide sont bonnes, bien que les limites de quantification soient variables car dépendantes à la fois de la quantité de particules obtenues et d'effets matriciels variables. Sur l'ensemble des analyses, la justesse de quantification est assurée par la mise en œuvre de l'étalonnage interne par dilution isotopique. Elle est systématiquement contrôlée pour chaque série d'extraction à l'aide des matrices de référence.

Le descriptif des points de prélèvements et des protocoles d'échantillonnage est présenté dans le livrable 1.1.

Tableau 1. Micropolluants recherchés et méthodes analytiques

Famille de substances	Substances	Recherché dans	Matrice	Préparation /extraction	Techniques analytiques	Limites de quantification				Méthode développée spécifiquement
						Milieu Naturel	Eaux Usées	Eaux Pluviales	Boues	
Pharmaceutiques (71)	fluoxétine, lévétiracétam®, nordazépam, pravastatine, ranitidine, zidovudine, aspirine	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI	EAU phase dissoute	SPE	LC/MS/MS (ESI+ et ESI-)	3,3-42,9 ng/L 153 ng/L®	11,5-143 ng/L 581 ng/L®	6,2-44,2 ng/L 239 ng/L®		Non
			BOUES	MO + SPE	LC/MS/MS (ESI+ et ESI-)				3,9-108 ng/g	Non
	Abacavir, acide 4-chlorobenzoïque, acébutolol, acide clofibrique, acide fénofibrique, amitriptyline, aténolol, atorvastatine, bézafibrate, clopidogrel, disopyramide, gemfibrozil, lamivudine, lorazépam, losartan, méprobamate, métoprolol, naproxène, névirapine, primidone, propranolol, ritonavir, théophylline	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM	EAU phase dissoute	SPE	LC/MS/MS (ESI+ et ESI-)	2,5-31,5 ng/L	5,8-109 ng/L	3,2-46,7 ng/L		Non
		MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM	BOUES	MO + SPE	LC/MS/MS (ESI+ et ESI-)				2,1-127 ng/g	Non
	bisoprolol, caféine, carbamazépine, cétirizine, diclofénac, gabapentine, hydroxy-ibuprofène, ibuprofène, kétoprofène, oxazépam, paracétamol, sotalol, acide salicylique (1)	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM, EP-ZU, EP-TA, EP-ROC	EAU phase dissoute	SPE	LC/MS/MS (ESI+ et ESI-)	2,7-42,4 ng/L	5,5-65,3 ng/L	3,8-44,6 ng/L		Non
			BOUES	MO + SPE	LC/MS/MS (ESI+ et ESI-)				2,2-162 ng/g	Non
	acide niflumique, amisulpride, bromazépam, clarithromycine, clorazépate, cloxacilline, cyamémazine, diazépam, duloxétine, hydroxyzine, lamotrigine, malathion, méthadone chlorhydrate, norofloxacine, paroxétine, prazépam, salbutamol, saquinavir, sildénafil, sulfaméthoxazole, triméthoprim, valpromide, venlafaxine, zolpidem, zopiclone	EU CHU	EAU phase dissoute	SPE	LC/MS/MS (ESI+ et ESI-)		0,5-137 ng/L			Non
	Cyclophosphamide anhydre, Ciprofloxacine, ofloxacine	MN, EU CHU	EAU phase dissoute	-	LC/MS/MS (ESI+ et ESI-)		2,2-65,9 ng/L			Oui
Pesticides (64)	1-(2,4-dichlorodiphényl)urée, 1-(3,4-dichlorodiphényl)urée, acrinathrine, alachlore, bifenthrine, chlorfenvinphos, chlorotoluron, chlorpyrifos-éthyl, cyfluthrine, cyperméthrine, dichlorvos, difénoconazole A B, dimétachlore, endosulfan, époxiconazole, esfenvalérate + fenvalérate, fenbuconazole, flazasulfuron, fluquinconazole, flutriafol, isoproturon, lambda-cyhalothrine, linuron, ométhoate, perméthrine, spiroxamine, tau-fluvalinate, tébuconazole, terbuthylazine-déséthyle, tétraconazole, trifloxystrobine, trifluraline, mancozèbe ⁽²⁾	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI	EAU phase dissoute	SPE ou SBSE	LC/MS/MS (ESI+) ou GC/MS/MS IE	0,8-11,8 ng/L	0,9-54,9 ng/L	0,9-21,8 ng/L		Non
	atrazine-déséthyl (DEA), atrazine-déisopropyl (DIA), diazinon, DMST (diméthyl-tolylsulfamide), famoxadone, hexazinone	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM	EAU phase dissoute	SPE ou SBSE	LC/MS/MS (ESI+) ou GC/MS/MS IE	1-4,5 ng/L	1-28,3 ng/L	1-7,9 ng/L		Non

Famille de substances	Substances	Recherché dans	Matrice	Préparation /extraction	Techniques analytiques	Limites de quantification				Méthode développée spécifiquement
						Milieu Naturel	Eaux Usées	Eaux Pluviales	Boues	
	acétochlore ESA (acide sulfonique), atrazine, atrazine-2-hydroxy, azoxystrobine, carbendazime, DCPMU (1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthyl-urée), diflufenican, diuron, DMSA (diméthyl-phénylsulfamide), hydroxy-simazine, imidaclopride, métolachlore, métolachlore ESA (acide sulfonique), métolachlore OXA (acide oxanilique), propiconazole, simazine, terbutryne, terbutylazine	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM, EP-ZU, EP-TA, EP-ROC	EAU phase dissoute	SPE ou SBSE	LC/MS/MS (ESI+) ou GC/MS/MS IE	1-4,5 ng/L	1,7-15 ng/L	1-8,6 ng/L		Non
	glyphosate, AMPA (acide aminométhylphosphonique)	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM, EP-ZU, EP-TA, EP-ROC	EAU phase dissoute	SPE	LC/MS/MS (ESI+)	14,8-41,5 ng/L	14,9-43,4 ng/L	13,4-26,5 ng/L		Non
	fipronil, fipronil-désulfinyl, fipronil-sulfide, fipronil-sulfone	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM, EP-ZU, EP-TA, EP-ROC	EAU phase dissoute	SPME	GC/MS/MS IE	0,4-0,8 ng/L	0,5-1,7 ng/L	0,5-1,2 ng/L		Non
Alkylphénols (7)	Octylphénol monoéthoxylate (OP1EO), octylphénol diéthoxylate (OP2EO), nonylphénol monoéthoxylate (NP1EO), nonylphénol diéthoxylate (NP2EO), acide nonylphénoxyacétique (NP1EC)	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI	EAU phase dissoute	SPE	GC/MS/MS	2-8,4 ng/L	2,5-27 ng/L	3-7,8 ng/L		Non
			EAU phase particulaire	MO + SPE	LC/MS/MS (ESI-)	43,7-1184 ng/g	17,6-22,5 ng/g	17,3-501 ng/g		Non
			BOUES	MO + SPE	LC/MS/MS (ESI-)				12,9-102 ng/g	Non
	Octylphénol (OP), nonylphénol (NP)	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM, EPROC	EAU phase dissoute	SPE	GC/MS/MS	4,6-22,7 ng/L	6,5-23,6 ng/L	5,5-19,6 ng/L		Non
			EAU phase particulaire	MO + SPE	LC/MS/MS (ESI-)	327-3062 ng/g	883-2400 ng/g	186-871 ng/g		Non
			BOUES	MO + SPE	LC/MS/MS (ESI-)				217-1375 ng/g	Non
BTEX (4)	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM	EAU phase dissoute	SPME (cryogénie)	GC/MS	4-35 ng/L	4,6-31,5 ng/L	4-35,6 ng/L		Non
COV (8) (Composés Organiques Volatiles)	Chlorure de vinyle®, trichlorométhane, dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane®, tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, hexachlorobutadiène	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI	EAU phase dissoute	SPME (cryogénie)	GC/MS	0,9-50 ng/L 70,3-96,5 ng/L®	0,9-50 ng/L 61-113 ng/L®	0,7-50 ng/L 70,6-84,8 ng/L®		Non

Famille de substances	Substances	Recherché dans	Matrice	Préparation /extraction	Techniques analytiques	Limites de quantification				Méthode développée spécifiquement
						Milieu Naturel	Eaux Usées	Eaux Pluviales	Boues	
OCF (15) (Pesticides Organo Chlorés)	Endrine, isodrine, aldrine, chlordécone, 4,4'-DDE + Dieldrine	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI	EAU phase dissoute	SPME	GC/ECD	0,2-5 ng/L	0,7-5 ng/L	1-5 ng/L		Non
	2,4'-DDT, 4,4'-DDT, 2,4'-DDD (+CB 154 + 77), lindane, mirex, heptachlore, CIS-chlordane, 4,4'-DDD, 2,4'-DDE	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI	EAU phase dissoute	SPME	GC/ECD	0,1-3,8 ng/L	0,2-9,9 ng/L	0,5-6,2 ng/L		Non
			EAU phase particulaire	MO	GC/ECD	0,4-6,1 ng/g	0,9-2,7 ng/g	0,3-2,7 ng/g		Non
PCB (8) (PolyChloroBiphényles)	PCB 28 (2,2',4,6 tétrachlobiphényle), PCB 50 (2,4,4' trichlobiphényle), PCB 52 (2,2',5,5' tétrachlobiphényle), PCB 101 (2,2',4,5,5' pentachlobiphényle), PCB 118 (2,3',4,4',5 pentachlobiphényle), PCB 138 (2,2',3,4,4',5' hexachlobiphényle), PCB 153 (2,2',4,4',5,5' chlobiphényle), PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5' heptachlobiphényle)	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM***	EAU phase dissoute	SPME	GC/μECD	0,1-0,2 ng/L	0,3-1,2 ng/L	0,8-0,9 ng/L		Non
			EAU phase particulaire	MO + μcolonne	GC/μECD	1,8-22,7 ng/g	0,6-7,6 ng/g	0,4-1,9 ng/g		Non
			BOUES	MO + μcolonne	GC/μECD				0,5-4,1 ng/g	Non
PBDE (4) (Polybromodiphényléthers)	BDE 47 (2,2',4,4' tétrabromodiphényl éther), BDE 100 (2,2',4,4',6 pentabromodiphényl éther), BDE 99 (2,2',4,4',5 pentabromodiphényl éther), BDE 153 (2,2',4,4',5,5' hexabromodiphényl éther)	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI,	EAU phase dissoute	SPME	GC/MS/MS	0,2-0,9 ng/L	0,2-0,5 ng/L	0,8-0,9 ng/L		Non
HAP (15) (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)	Acénaphthylène, acénaphthène, fluorène	MN, EU-DOM, EP-ZU, EP-TA, EP-ROC	EAU phase dissoute	SPME	GC/MS	0,3 ng/L	0,8-1,5 ng/L	0,4-0,7 ng/L		Non
			EAU phase particulaire	MO + μcolonne	GC/MS	10-80 ng/g	4,4-14,6 ng/g	4,1-9,1 ng/g		Non
	Anthracène, benzo[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[b+j+k]fluoranthène, benzo[g,h,i]pérylène, chrysène + triphénylène, fluoranthène, indéno[1,2,3-cd]pyrène, naphthalène, phénanthrène, pyrène	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM, EP-ZU, EP-TA, EP-ROC	EAU phase dissoute	SPME	GC/MS	0,3-4,3 ng/L	0,4-4,3 ng/L	0,2-3,7 ng/L		Non
			EAU phase particulaire	MO + μcolonne	GC/MS	5,7-238 ng/g	3,9-110 ng/g	3,4-63,2 ng/g		Non
			BOUES	MO + μcolonne	GC/MS				2,3-46,7 ng/g	Non
Phtalate (1)	DEHP (Di(2-éthylhexyl)phtalate)	MN, ExPluv, STEU, EU-CHU, EU-ZI, EU-DOM	EAU phase dissoute	SPME	GC/MS/MS	13,9 ng/L	32,1 ng/L	15 ng/L		Non
			EAU phase particulaire	MO	GC/MS/MS	variable	variable	variable		Non
			BOUES	MO	GC/MS/MS				variable	Non

Famille de substances	Substances	Recherché dans	Matrice	Préparation /extraction	Techniques analytiques	Limites de quantification				Méthode développée spécifiquement
						Milieu Naturel	Eaux Usées	Eaux Pluviales	Boues	
Plastifiants (1)	BPA (Bisphénol A)	MN*, STEU*, EU-DOM	EAU phase dissoute	SPE	LC/MS/MS (ESI-)	2,5 ng/L	6,9 ng/L			Oui
			EAU phase particulaire	MO + SPE	LC/MS/MS (ESI-)		108 ng/g			Oui
Filtres UV (6)	Benzophénone 3, butyl méthoxydibenzoylméthane, EHMC (EthylHexyl MéthoxyCinnamate), ethylhexyl diméthyl paba, 4-MBC (4-MéthylBenzylidène Camphre), octocrylène	MN*, STEU*, EU-DOM	EAU phase dissoute	SPE	LC/MS/MS (ESI+)	0,1-23 ng/L	0,9-27,5 ng/L			Oui
			EAU phase particulaire	MO + SPE	LC/MS/MS (ESI+)	1-50 ng/g				Oui
Parabènes (8)	Méthylparabène, éthylparabène, benzylparabène, butylparabène, isobutylparabène, isopropylparabène, pentylparabène, propylparabène	MN*, STEU*, EU-DOM	EAU phase dissoute	SPE	LC/MS/MS (ESI-)	0,04-2 ng/L	0,5-10 ng/L			Oui
			EAU phase particulaire	MO + SPE	LC/MS/MS (ESI-)	0,05-4 ng/g				Oui
PFAS (17) (PolyFluoro et PerFluoro Alkyl Substances)	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFBS, PFHxS, PFHpS, PFOS, 6:2 FTSA, 8:2 FTSA, FOSA, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA	MN*, STEU*, EU-DOM, EP-ZU, EP-TA, EP-ROC	EAU phase dissoute	SPE	LC/MS/MS (ESI-)	0,02-0,64 ng/L	0,04-1,62 ng/L	0,01-1,32 ng/L		Oui
			EAU phase particulaire	MO + SPE	LC/MS/MS (ESI-)		0,01-15,2 ng/g	0,005-12,6 ng/g		Oui
Biocides (2)	Triclosan	MN*, STEU*, EU-CHU, EU-DOM	EAU phase dissoute	-	LC/MS/MS (ESI-)	4 ng/L	3,1 ng/L			Oui
	Chlorhexidine**	MN*, STEU*, EU-CHU, EU-DOM	EAU phase dissoute	-	-	-	-			Oui

Légende :

Sources :

MN : Milieu naturel

Ex. Pluv. : Exutoires pluviaux (pluvial strict)

STEU : Station de traitement des eaux usées

EU-CHU : Eaux usées CHU

EU-ZI : Eaux usées zones industrielles

EU-DOM : Eaux usées domestiques

EP-ZU : Eaux pluviales zones urbaines

EP-TA : Eaux pluviales techniques alternatives

EP-ROC : Eaux pluviales collecteur rocade Nord

* = composés recherchés dans ces échantillons si retrouvés au préalable dans les EU domestiques

** = méthode d'analyse spécifique ou en cours de développement, résultats semi-quantitatifs

*** = composés recherchés dans ces échantillons si retrouvés au préalable dans le Mn avec des valeurs supérieures à la LQ

@ = LQ spécifique

acide salicylique (1)

mancozèbe (2)

= Technique identique mais paramètres spécifiques

= Recherché uniquement dans les EU domestiques

Résultats

Les Eaux Usées (EU)

Dans le cadre du projet REGARD, 3 types d'eaux usées ont été étudiées : les eaux usées domestiques, industrielles et hospitalières.

Les eaux usées domestiques (EU-DOM)

Les résidus de pharmaceutiques représentent plus de 90% de la contamination des eaux usées domestiques. Les composés majoritairement présents sont des pharmaceutiques comme le paracétamol (48% de la somme en micropolluants organiques), l'acide salicylique (12%) et l'hydroxy-ibuprofène (4%), mais également des traceurs de vie humaine tels que la caféine (18%) et la théophylline (8%). Ponctuellement, de fortes teneurs en naproxène ou gabapentine peuvent être retrouvées, ce qui s'explique par une délivrance plus restreinte de ces composés (uniquement sur ordonnance). D'une manière générale, il ne semble pas y avoir de profil particulier de contamination en fonction des différentes habitations (type d'habitation, niveau de vie, situation géographique...). Le DEHP, utilisé comme plastifiant dans certaines matières plastiques comme le PVC, compose la deuxième classe majoritairement retrouvée dans ce type d'échantillons (entre 0,4 et 25% de la contamination totale).

Si l'on omet ces deux premières classes correspondant à la majeure partie de la contamination des EU-DOM, on retrouve dans de plus faibles proportions les parabènes, les alkylphénols, les filtres UV et les pesticides, représentant respectivement 29%, 20%, 19% et 13% du reste de la contamination. La présence des parabènes et filtres UV n'est pas surprenante car ils entrent dans la composition de produits d'hygiène corporelle ou d'entretien de la maison. Par ailleurs, 70% de la contamination en pesticides est due à la présence de glyphosate et d'AMPA (un de ses produits de transformation). Des pesticides à usage domestique (traitement des animaux de compagnie, lutte contre les nuisibles, etc.) tels que le fipronil, ou l'imidaclopride sont également présents. Les prélèvements ayant été réalisés par temps sec, leur présence dans les EU n'est pas liée à des phénomènes de lessivage mais à des apports directs (nettoyage des animaux traités) ou indirects (nettoyage de textiles ou des mains ayant été en contact avec les animaux traités par exemple). On retrouve dans une moindre mesure des HAP (7%), BTEX (5%), biocides (3%), plastifiants (3%), PCB (1%) et PFAS (<1%).

Les eaux usées industrielles (EU-ZI)

Contrairement à ce qui pouvait être attendu, les effluents des zones industrielles sont également marqués majoritairement par la présence de composés pharmaceutiques, qui représentent entre 77% et 99% de la contamination totale en composés organiques. Le paracétamol est retrouvé en plus forte concentration, atteignant une proportion égale à 50% dans certains cas, mais de fortes teneurs en caféine, théophylline, acide salicylique et hydroxy-ibuprofène sont également retrouvées en des proportions similaires à celles des eaux usées domestiques. Il est nécessaire de rappeler que les eaux usées des zones industrielles ne proviennent pas uniquement des effluents d'industries et des moyens de production associés, mais concernent également des bureaux et des habitations présents sur ces zones mixtes. Il n'est donc pas surprenant de trouver une empreinte liée à la présence humaine. Des composés pouvant être utilisés lors de procédés industriels ont également été retrouvés dans ces effluents comme du DEHP (min : 42 ng/L, quartile 1 : 254 ng/L, quartile 3 : 10 166 ng/L, max : 36 888 ng/L), des alkylphénols (490, 965, 3 348 et 31 927 ng/L pour NP et OP), et des BTEX utilisés notamment en tant que solvants (141, 604, 2 639 et 20 425 ng/L). Des concentrations en pesticides de l'ordre de quelques centaines de ng/L sont mesurées, en majorité portées par l'herbicide diuron, l'insecticide

imidaclopride et le fongicide flutriafol ; le glyphosate et l'AMPA n'ont pas été recherchés dans ce type d'eaux usées.

Les eaux usées hospitalières (EU-CHU)

Une majorité de produits pharmaceutiques est également retrouvée dans les eaux usées du groupe hospitalier. Par ailleurs, l'empreinte est similaire aux deux types d'effluents précédents avec de fortes concentrations en paracétamol. En plus des pharmaceutiques recherchés dans les EU-ZI ou les EU-DOM, 28 pharmaceutiques supplémentaires ont spécifiquement été recherchés dans les EU-CHU. Ces analyses complémentaires ont permis de détecter la présence en forte concentration de deux antibiotiques, l'ofloxacine et la ciprofloxacine (dont la présence n'est pas détectée dans tous les échantillons), et d'autres composés moins concentrés mais potentiellement toxiques pour l'environnement à très faible dose, tel que le cyclophosphamide (un anticancéreux). Comme pour les eaux usées industrielles et domestiques, les eaux usées du CHU présentent des concentrations assez importantes en COV/BETX (majoritairement trichlorométhane et toluène), DEHP et alkylphénols (majoritairement NP1OE et NP2OE). Les pesticides sont présents en faibles quantités et correspondent en grande majorité à du glyphosate et de l'AMPA. L'activité hospitalière étant continue, il ne semble pas y avoir de tendances particulières quant à l'évolution horaire des rejets comme le révèlent les résultats du prélèvement haute fréquence sur 24h.

Comparaison de profils et flux dans les eaux usées

En termes d'apports, les eaux usées industrielles génèrent des flux en micropolluants organiques compris entre 10 et 1400 g/jour, du même ordre de grandeur que le flux total sortant du groupe hospitalier (1032 g/jour). Les flux générés par les eaux usées domestiques sont plus faibles, aux alentours de 20 g/jour. Cela est principalement dû au fait que les prélèvements sont réalisés en tête de réseau et ne concernent donc qu'un nombre restreint d'habitants. Ces flux sont purement qualitatifs en raison du fait que plusieurs bassins versant différents ont été ciblés ; ils sont présentés à titre indicatif.

En termes d'empreintes, les 3 types d'effluents sont marqués par une forte concentration en pharmaceutiques, notamment en paracétamol, acide salicylique et hydroxy-ibuprofène, et en traceurs de vie humaine caféine et théophylline, qui peuvent donc être considérés comme caractéristiques d'eaux usées non traitées (voir partie suivante sur les stations de traitement des eaux usées). Pour les pesticides des différences apparaissent notamment par la présence de diuron dans les eaux usées industrielles, liée au lessivage de surfaces (le diuron pouvant être utilisé comme biocide dans des peintures), alors que les eaux usées domestiques contiennent principalement des pesticides caractéristiques d'un usage domestique (fipronil, imidaclopride).

Les stations de traitement des eaux usées (STEU)

Cette partie présente l'étude des concentrations et flux de contaminants organiques à travers les filières de traitements des eaux et des boues, ainsi que les rendements d'élimination correspondants.

Pour étudier les concentrations en MP organiques et leur taux d'élimination, 3 STEU ont été suivies¹ : Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort, avec des capacités de traitement respectives de 85 000, 366 700 et 408 300 équivalent-habitant (EH). Des prélèvements ont été réalisés en entrée et

¹ Suivi sur 24h à raison de 4 (Cantinolle) ou 2 (Lille-Blanquefort, Louis Fargue) campagnes pour la file eau. Suivi sur 2h à raison de 2 campagnes pour chaque STEU pour la file boue

en sortie des filières de traitements des eaux² et des boues³. Les concentrations cumulées en MP organiques varient entre 400 et 450 µg/L dans les eaux brutes et entre 15 et 60 µg/L dans les eaux traitées. Une diminution des concentrations est donc observée en sortie. Les flux correspondants s'échelonnent entre 2 et 20 kg/jour en entrée et 0,09 et 4 kg/jour en sortie.

De façon cohérente avec les résultats présentés précédemment, les eaux usées brutes en entrée de STEU sont marquées par la présence de composés pharmaceutiques et traceurs de vie humaine (plus de 89% de la contamination totale en moyenne). En revanche, ces composés sont très peu présents en sortie dans les eaux usées traitées. La classe des pharmaceutiques reste tout de même la plus représentée dans les eaux traitées avec des proportions comprises entre 57 et 89% de la contamination totale. A l'inverse, certains pharmaceutiques mal éliminés, comme la carbamazépine, le sotalol, l'oxazépam ou la gabapentine, présentent des proportions plus importantes dans les eaux usées traitées. Ces variations entraînent des empreintes différentes entre les eaux usées brutes en entrée et celles traitées en sortie ce qui permet de distinguer 2 groupes de molécules pharmaceutiques caractéristiques : le 1^{er} est constitué de caféine, théophylline, paracétamol et acide salicylique qui sont marqueurs d'eaux usées non traitées alors que le 2^{ème} est constitué de sotalol, gabapentine, acide fénofibrique, carbamazépine et oxazépam plutôt marqueurs d'eaux usées traitées.

Les concentrations en pesticides dans les eaux brutes sont majoritairement marquées par le glyphosate (35%) et l'AMPA (53%). Il est intéressant de noter également la présence de fipronil (1%), diuron (5%) et de terbutryne (2%) en entrée de STEU, produits utilisés notamment en tant qu'insecticides vétérinaire pour le premier et biocides de protection (matériaux de construction et peintures) pour les deux autres. Les profils de contamination sont similaires entre l'entrée et la sortie des STEU, avec des concentrations⁴ et flux⁵ stables, ce qui sous-entend une mauvaise élimination générale des pesticides de la filière eau. Les pesticides sont donc majoritairement réfractaires aux traitements.

De la même manière, les PFAS présentent des concentrations relativement stables entre l'entrée et la sortie de filière (33 ng/L) associé à des profils de contamination peu variables. Le 6:2 FTSA (7,2 ng/L) et le PFOS (6,2 ng/L) sont majoritaires dans beaucoup d'échantillons comme c'est également le cas dans le milieu naturel (voir la partie suivante).

En dehors des pesticides et des PFAS, une diminution des concentrations de 30% à plus de 70% est observée pour beaucoup de familles de composés en sortie de STEU : alkylphénols (lié à une bonne élimination des alkylphénols polyéthoxylés), COV, HAP, BPA et phtalates (DEHP). Une attention particulière doit tout de même être portée sur le DEHP qui, malgré de bons rendements d'élimination pour la STEU de Cantinolle (> 70%), présente encore de fortes concentrations en sortie de filière (1,7 µg/L).

Cependant, si ces classes de composés sont bien éliminées de la filière eau, elles sont, pour certaines d'entre elles, transférées vers les boues, du fait de leurs propriétés physico-chimiques qui leur confèrent une affinité pour les solides et la matière organique. Elles ont tendance à s'associer à la phase particulaire. C'est notamment le cas des OCP, PCB et de certains HAP.

D'une manière générale, il a été possible de calculer des rendements d'élimination fiables pour 82 composés dans la filière eau et 42 composés dans la filière boues. Parmi les 3 STEU étudiées, la STEU de Lille Blanquefort semble être la plus efficace pour éliminer les micropolluants organiques car c'est elle qui a le plus grand nombre de composés bien éliminés avec un rendement supérieur à 70% et le plus petit nombre de composés peu ou pas éliminés avec un rendement inférieur à 30% (Tableau 2). Ce constat peut s'expliquer par les traitements mis en place sur les 3 STEU. En effet, les boues

² Entrée, point intermédiaire et sortie de filière

³ Boues liquides en début de filière et boues séchées/déshydratées en sortie de filière

⁴ En moyenne 2540 ng/L pour Cantinolle, 2667 ng/L pour Louis Fargues et 6671 ng/L pour Lille

⁵ En moyenne 35 g/jour pour Cantinolle, 204 g/jour pour Louis Fargues et 38 g/jour pour Lille

activées à aération prolongée de Lille-Blanquefort permettent de traiter à la fois l'azote et le carbone mais aussi d'avoir des temps de séjours plus longs ce qui favorise la dégradation des MP organiques. De même, la STEU de Cantinolle qui est équipée de biofiltres qui traitent l'azote et le carbone semble plus efficace que la STEU de Louis Fargue où les biofiltres ne traitent que le carbone. Ainsi, bien qu'initialement non conçues pour éliminer les micropolluants organiques, les STEU permettent néanmoins de réduire en partie les flux de micropolluants déversés dans les milieux naturels à l'exception de certains micropolluants réfractaires.

Tableau 2. Comparaison de l'efficacité de traitement des MP organiques des files eau des 3 STEU étudiées – nombre de MP bien ($R > 70\%$), moyennement ($70\% > R > 30\%$) ou mal ($R < 30\%$) éliminés pour chaque STEU

STEU	$R > 70\%$	$70\% > R > 30\%$	$R < 30\%$	Non calculable
Lille Blanquefort	60	5	8	14
Cantinolle	52	11	17	7
Louis Fargues	41	8	23	15

Sur la filière boue, les rendements d'élimination ont été calculés à partir des flux entrants et des flux sortants, en tenant compte du temps de séjour. De façon générale, les étapes de conditionnement des boues (épaississement, séchage, déshydratation) ne permettent pas d'éliminer efficacement les micropolluants organiques de cette matrice, à l'exception de quelques pharmaceutiques (acide salicylique, clopidogrel) et des alkylphénols éthoxylates (qui sont cependant transformés en alkylphénols dans le cas d'une digestion anaérobie). Il existe toutefois un biais potentiel dans le cas de temps de séjour plus élevés que ceux considérés.

Les Eaux Pluviales (EP)

Différents types d'eaux pluviales ont été étudiés dans le cadre du projet : celles des exutoires pluviaux (gros collecteurs et grands bassins versants), celles du collecteur rocade nord (focus sur un collecteur particulier sur lequel des actions seront menées dans la 2^{ème} phase du projet), celles des zones urbaines (petits collecteurs et bassins versants spécifiques comme le parking d'un centre commercial, un cimetière ou un terrain de sport) et enfin celles des techniques alternatives (bassin d'infiltration, bassin de dépollution, noues, structure alvéolaire ultralégère).

Les exutoires pluviaux (Ex. Pluv.)

Les familles de composés majoritairement présentes dans les exutoires pluviaux sont les pharmaceutiques, le DEHP et les pesticides. Cependant une variabilité à la fois inter-exutoire mais également intra-exutoire (entre les différentes campagnes) a été observée en termes de concentrations et de débits, et par conséquent en termes de flux.

La famille des pharmaceutiques est majoritairement marquée par la présence de caféine, de paracétamol, d'acide salicylique, d'ibuprofène et d'hydroxy-ibuprofène, qui sont par ailleurs les composés majoritaires retrouvés dans les eaux usées non traitées. Fait notable, la caféine est quantifiée dans la totalité des échantillons analysés. Bien qu'il soit surprenant de retrouver ces composés dans ces exutoires, leur présence peut néanmoins être expliquée soit par des mauvais raccordements, soit par des pratiques peu civiques (urines dans la rue, déversements illégaux).

Sur la base des concentrations en caféine et de l'azote NKT, il est possible de calculer un nombre d'habitants mal raccordés. Les valeurs moyennes calculées vont de 9 à 1288 habitants sur la base de la caféine et de 126 à 3958 habitants sur la base du NKT, toutes campagnes et tous exutoires confondus. En considérant 120 L d'eau consommé par jour par habitant, les volumes d'eaux usées non

traitées introduites dans le réseau pluvial peuvent être estimés à : 1 à 155 m³/j pour la caféine contre 15 à 475 m³/j pour le NKT.

Concernant les pesticides, 50% de la contamination est liée à la présence de glyphosate et d'AMPA, qui sont systématiquement quantifiés, probablement en lien avec le fait que le glyphosate est l'herbicide le plus utilisé en Nouvelle-Aquitaine. Trois autres molécules marquent également ces échantillons : la carbendazime, le diuron, et le propiconazole, composés qui sont utilisés en tant que biocides dans la protection de divers matériaux. Leur présence peut donc être liée au ruissellement sur les toitures ou les surfaces traitées. Par ailleurs, il est intéressant de noter que dans les eaux pluviales la concentration en glyphosate est supérieure à celle en AMPA alors que l'inverse était observé dans les eaux usées. Ce constat est à mettre en relation avec la proximité des exutoires pluviaux vis-à-vis des sources de glyphosate (temporelle et/ou spatiale) qui tend à limiter sa dégradation, mais également au fait que l'AMPA, bien qu'issu de la dégradation du glyphosate, peut également être généré par la dégradation de certaines lessives et donc trouver une origine plus domestique que pluviale.

Les concentrations des autres familles de composés sont plus faibles, avec notamment la présence dans les prélèvements d'alkylphénols (4-NP majoritaire), de HAP, de COV/BTEX (toluène majoritaire), ou encore de molécules aujourd'hui interdites d'usages tels des OCP (lindane majoritaire) et des PCB. Si les concentrations sont variables pour ces familles, les profils de contamination sont en revanche similaires d'un exutoire à l'autre.

Le collecteur Rcade Nord (EP-ROC)

Le collecteur Rcade Nord est caractérisé par un apport d'eau continu, même par temps sec en raison de la présence d'une petite rivière canalisée à l'amont du bassin de collecte. Il a donc été étudié à la fois par temps sec et par temps de pluie. Les eaux collectées par temps sec sont caractérisées par une forte proportion de pharmaceutiques (80% en moyenne), dont la présence est due à de mauvais raccordements du réseau d'assainissement. Par temps de pluie, les profils de contamination diffèrent : les concentrations des pharmaceutiques sont plus faibles dû à un probable effet de dilution alors que celles des pesticides et des HAP augmentent, certainement en raison du lessivage de sols contaminés et du drainage des eaux de ruissellement de la rocade. Cela se traduit par des différences de flux totaux, avec des moyennes d'apports pouvant passer de quelques g/jour par temps sec à des dizaines de g/événements par temps de pluie. Cependant, l'intensité et la durée de la pluie, la période de temps sec avant l'épisode pluvieux, la superficie du bassin versant ainsi que la période de traitement pour les produits phytosanitaires sont autant de paramètres qui peuvent influencer les niveaux de concentrations et les flux.

Il est intéressant de noter qu'au niveau du site d'étude de Bois Gramond (bassin équipé d'un dégrilleur et d'un dessableur et situé sur ce collecteur), il y a 2 entrées au niveau du bassin, l'entrée dite « aéroport + rocade », drainant les eaux pluviales provenant de l'aéroport et d'une partie de la rocade, et l'entrée dite « limancet ». En termes de débit l'entrée « limancet » ne compte que pour 0,2% du débit total en sortie du bassin. Bien que les concentrations soient similaires dans les 2 entrées pour certaines familles (pharmaceutiques, alkylphénols), la majorité du flux est donc apportée par l'entrée dite « aéroport + rocade ». Par ailleurs, en étudiant spécifiquement les eaux pluviales prélevées à la sortie de l'aéroport, il est apparu que ces eaux sont marquées par une part majoritaire de HAP contrairement aux eaux d'entrée « aéroport + rocade » de Bois Gramond qui sont marquées par une majorité de pesticides et de pharmaceutiques. L'hypothèse avancée serait une dilution des eaux pluviales de l'aéroport par les eaux de ruissellement du réseau d'eaux pluviales (dont celles provenant de la rocade), avant leur entrée dans le bassin de Bois Gramond, tel que décrit dans la figure 1.

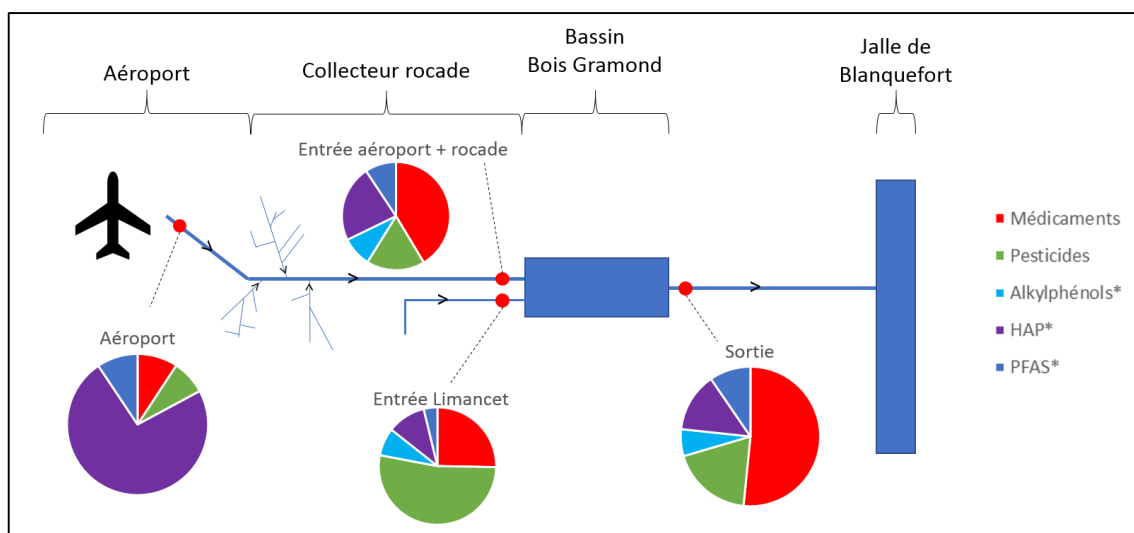


Figure 1. Représentation schématique du collecteur Rocade Nord et de l'empreinte en micropolluants des différents points de prélèvement

La classe des PFAS, également détectée, est en majorité représentée par le 6:2FTSA, le PFOS, le PFPeA et le PFHxA, ce qui pourrait correspondre à une empreinte spécifique de l'utilisation ancienne de mousses anti-incendie. Pour plusieurs classes de composés comme les alkylphénols et les HAP, la majorité du flux est portée par la phase particulaire par temps de pluie alors que l'apport se fait majoritairement par la phase dissoute par temps sec.

Les zones urbaines (EP-ZU)

Les eaux pluviales en zones urbaines présentent des profils assez hétérogènes, marqués par la présence majoritaire de pesticides, pharmaceutiques et HAP, sans lien apparent avec les activités présentes sur le bassin versant (cimetière, terrain de sport, parking, etc.). Dans les EP-ZU, les concentrations en molécules traceurs d'eaux usées, comme la caféine par exemple, sont faibles, ce qui laisse penser que la présence de composés pharmaceutiques n'est pas liée à la présence d'eaux usées en tant que telle mais à des apports plus sporadiques. Hormis les fortes teneurs en glyphosate et AMPA pour la famille des pesticides, du diuron et de la terbutryne sont retrouvés (avec pour cette dernière des concentrations non négligeables pour certains points) et qui peuvent être lessivés après application si les pluies entrent en contact avec des surfaces traitées. La présence d'imidaclopride est également observée dans ces effluents, cet insecticide étant un biocide accessible aux particuliers utilisé en tant que traitement d'appoint ou traitement vétérinaire ; sa présence pourrait s'expliquer par le contact d'eaux pluviales avec des surfaces ou animaux de compagnie traités. Concernant les PFAS, les points représentatifs de zones résidentielles présentent en majorité des PFCA (> 80%), principalement du PFOA et PFDA. En revanche, les points non représentatifs d'activités domestiques (parking de centre commercial et site sportif) présentent des proportions plus élevées en PFOS et PFHxS, semblables aux eaux pluviales de la rocade. Une différence marquée est observée pour un des points d'échantillonnage. Ce dernier est le seul à avoir été choisi sur un réseau unitaire et présente la contamination en MP organiques la plus forte parmi cette série d'échantillons (180 µg/L contre 1,5 µg/L pour les autres points), associée à un profil constitué à plus de 95% par des pharmaceutiques. Pour ce point de réseau unitaire, on retrouve plus un profil d'eaux usées que d'eaux pluviales, vraisemblablement en lien avec la part d'eaux résiduelles. En termes de débit, les apports sont plus faibles que pour les exutoires pluviaux, avec des flux compris entre 2,25 et 2287 mg/événement suivant le point considéré (contre 1 à 350 g/événement pour les exutoires pluviaux).

Les techniques alternatives (EP-TA)

L'observation lors d'un premier évènement pluvieux de 2 des 5 sites d'étude des techniques alternatives met en avant 2 profils différents. Le 1^{er} site, le bassin d'infiltration du bois de Germignan, est marqué plutôt par une majorité de pharmaceutiques à 88% (caféine, acide salicylique, paracétamol, ibuprofène, hydroxy-ibuprofène) et de pesticides (fipronil et métabolites, imidaclopride) caractéristiques d'apports d'eaux usées. Au contraire, le 2^{ème} site, la noue de Lacaussade, a un profil plus proche des eaux pluviales des zones urbaines avec une forte proportion de pesticides (entre 73 et 89% de la contamination totale). Pour ce site, le profil de contamination ne varie pas entre l'entrée et la sortie, cependant il est tout de même possible de noter une diminution de la concentration en HAP, lié à une diminution du taux de matières en suspension (ces molécules étant hydrophobes).

Le milieu naturel

Les concentrations cumulées en contaminants organiques dans le continuum de la Jalle de Blanquefort sont comprises entre 3 et 6 µg/L, ce qui correspond à des flux compris entre 257 g/jour pour le point le plus en amont du continuum (Thill) et plus de 500 g/jour pour le point situé en amont de l'exutoire pluvial de la rocade. La majorité de cette contamination est représentée par les familles des pharmaceutiques (17-55 %) et des pesticides (15-38 %), puis par le DEHP, les alkylphénols (NP et NP1EC majoritairement) et les COV. Enfin, dans une moindre mesure, des HAP, des PFAS, des PCB, des OCP, des filtres UV (FUV) et du BPA sont également retrouvés. En revanche, le triclosan, les parabènes et PBDE présentent des concentrations inférieures aux LQ dans le milieu naturel. En rentrant dans le détail de chaque famille de composés, des tendances se dégagent. Pour les pharmaceutiques par exemple, il est possible de mettre en évidence de fortes concentrations en gabapentine (489 ng/L en moyenne), sotalol (169 ng/L), diclofénac (94 ng/L) et hydroxy-ibuprofène (124 ng/L). Ces composés, considérés comme caractéristiques des eaux usées traitées (cf. paragraphe sur les STEU), sont peu sensibles aux processus de traitement et sont majoritaires dans les effluents de sortie de STEU. C'est la raison pour laquelle il n'est pas surprenant de les retrouver dans le milieu naturel, et en particulier à l'aval d'un rejet de STEU avec un facteur d'augmentation de 2 à 9 entre l'amont et l'aval du rejet. En parallèle, les échantillons sont aussi marqués par la présence de paracétamol (57 ng/L), d'acide salicylique (38 ng/L) et de caféine (114 ng/L). Ces composés, lorsqu'ils sont retrouvés dans le milieu naturel, témoignent de l'apport d'eaux usées non traitées, probablement du fait de mauvais raccordements entre réseau d'eaux pluviales et réseau d'eaux usées. Leurs rapports de concentration entre aval et amont est respectivement 0,6 - 0,7 - 1.

Pour les pesticides, le glyphosate (150 ng/L) et son métabolite, l'AMPA (568 ng/L), sont systématiquement prédominants. Leurs concentrations augmentent d'un facteur moyen de 2-3 en aval du rejet de la STEU, ce qui traduit un apport plutôt urbain. Le même constat peut être fait pour le fipronil (2 ng/L), le diuron (18 ng/L), l'imidaclopride (16 ng/L), le propiconazole (6 ng/L) et la terbutryne (3 ng/L), avec une augmentation des concentrations d'un facteur 3-5 en aval du rejet de la STEU. Cela traduit une origine urbaine pour ces molécules, en accord avec leur présence dans les réseaux d'assainissement, associé à de faible taux d'abattement en STEU. A l'inverse, le S-métolachlore et ses métabolites (métolachlore OXA et métolachlore ESA) sont présents dès l'amont et leurs concentrations sont stables le long du continuum. Cela traduit un apport plus lointain, probablement en lien avec leur utilisation en agriculture (en amont du bassin versant), et le lessivage de sols traités (précipitations, irrigation). Ces composés sont considérés comme étant de bons traceurs agricoles.

D'une manière plus générale, la STEU de Cantinolle semble également être un vecteur d'apport pour les filtres UV (octocrylène majoritaire), PFAS (PFOS majoritaire) et BPA avec des concentrations plus élevées après le rejet. Pour les PFAS, les concentrations augmentent également en aval du rejet du collecteur rocade Nord. A l'inverse, les PCB, HAP et COV/BTEX sont présents en plus fortes

concentrations dans la partie amont de la Jalle. Si les premiers sont principalement introduits de façon diffuse dans le cours d'eau, la contamination en chlorure de vinyle (COV) était accidentelle en lien avec une activité industrielle et a été solutionnée.

Parmi l'ensemble des molécules recherchées dans le milieu, 16 ont présenté un dépassement des concentrations prédites sans effet (PNEC), impliquant un impact potentiel sur l'écosystème aquatique de la Jalle de Blanquefort. La majorité de ces molécules sont des pesticides (atrazine-2-hydroxy, diflufénican, famoxadone, fipronil, fipronil désulfinyl, fipronil sulfide, fipronil sulfone, imidaclopride, terbutryne), mais des AKP (4-nonylphénol, NP1OE), des HAP (benzo (a) Pyrène, benzo (b+j+k) Fluoranthène), des OCP (DDD 2 4' (+CB 154), heptachlore) et 1 médicament (diclofénac) présentent également des concentrations environnementales supérieures aux PNEC. 8 molécules présentent des dépassements dans moins de 20% des cas (benzo (a) Pyrène, famoxadone, fipronil désulfinyl, DDD 2 4' (+CB 154), heptachlore, diflufénican, benzo (a) Pyrène, Benzo (b+j+k) Fluoranthène, fipronil sulfone, NP1OE), 3 de 20 à 50% (4-nonylphénol, fipronil sulfide, DDD 2 4' +CB 154). Les plus fortes fréquences de dépassement sont enregistrées pour le diclofénac (52%), l'imidaclopride (58%), la terbutryne (61%) et le fipronil (72%). L'atrazine-2-hydroxy présente systématiquement des dépassements de sa PNEC (2 ng/L). La priorisation des substances organiques est abordée plus en détails dans le livrable 2.1.

Conclusion

Cette étape du projet REGARD a permis de caractériser la contamination chimique de la Jalle de Blanquefort et de différentes sources potentielles, conduisant à la détermination des traceurs propres à celles-ci. Une vision moyenne globale des différents niveaux de concentrations et empreintes correspondant aux différentes sources est présentée Figure 2. Ainsi, d'une manière générale, les eaux usées domestiques et entrées de STEU sont marquées par les pharmaceutiques. La sortie de STEU est marquée par les pharmaceutiques et les pesticides du fait de la stabilité des pesticides dans les STEU et du bon abattement de certains pharmaceutiques majoritaires comme le paracétamol. Le DEHP est quant à lui retrouvé de manière ubiquiste.

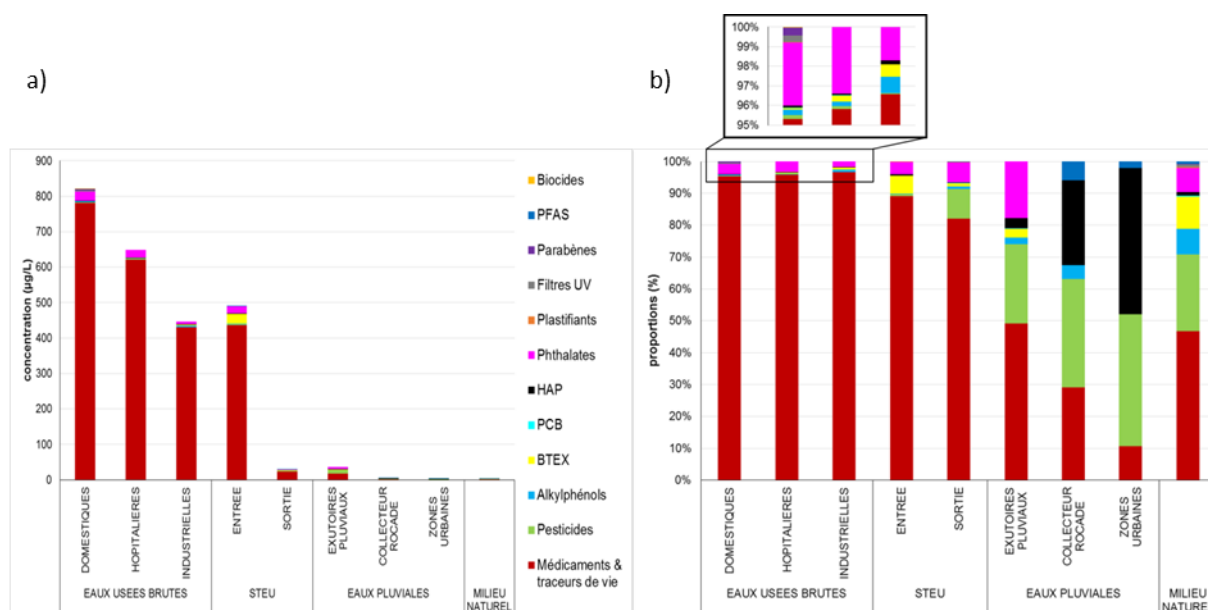


Figure 2. (a) Niveaux de concentration moyens en MP retrouvés pour les différentes sources et (b) proportions moyennes des différentes familles de composés

Une analyse détaillée des contaminants présents peut permettre de remonter aux différentes sources. Par exemple, pour les pharmaceutiques, une présence majoritaire de caféine, paracétamol et acide salicylique caractérise des apports d'eaux usées non traitées, alors que la présence d'acide fénofibrique, de gabapentine, de carbamazépine, de sotalol, d'oxazépam et de diclofénac, retrouvés dans les effluents de sortie de STEU et le milieu naturel, est signe de la présence d'eaux usées traitées.

De la même manière pour la classe des pesticides, la présence de métolachlore et métabolites (comme c'est le cas dans le milieu naturel) correspond à des apports agricoles diffus. Le fipronil et l'imidaclopride sont des pesticides à usage plutôt domestique et sont apportés via les effluents traités de STEU du fait de mauvaises performances de traitement pour ces molécules. Les eaux pluviales sont quant à elles caractérisées par la présence de diuron, propiconazole et terbutryne, utilisés pour le traitement de surface et donc potentiellement lessivés par les eaux de pluie. On notera également la présence majoritaire de glyphosate et d'AMPA pour toutes les sources en lien avec les usages très fréquents et très larges du glyphosate, ce qui ne permet pas d'identifier une voie d'apport préférentielle.

Pour les PFAS, le site de Bois Gramond est marqué par la présence de 6:2FTSA, de PFPeA et de PFHxA alors que les eaux usées domestiques sont marquées par la présence de PFOS, de 8:2FTSA et de PFOA.

La liste des différents « traceurs » ayant pu être mis en évidence est présentée Figure 3.

CONTRIBUTION AU SEIN D'UNE MÊME CLASSE DE COMPOSES

	Contribution élevée
	Contribution moyenne
	Contribution faible
	Molécule non recherchée
	Contribution minimale

		EAUX USEES	EAUX PLUVIALES	STEU		MILIEU NATUREL
				Entrée	Sortie	
Pharmaceutiques	acide fénofibrique					
	caféine					
	carbamazépine					
	diclofénac					
	gabapentine					
	hydroxy-ibuprofène					
	ibuprofène					
	oxazepam					
	paracétamol					
	sotalol					
Pesticides	acide salicylique					
	diuron					
	fipronil + métabolites					
	imidaclopride					
	métolachlore					
	métolachlore ESA					
	métolachlore OXA					
	propiconazole					
	terbutryne					
	glyphosate					
Alkylphénols	AMPA					
	nonylphénol (NP)					
HAP	anthracène					
	benzo[a]anthracène					
	benzo[a]pyrène					
	benzo[b+j+k]fluoranthène					
	benzo[g,h,i]pérylène					
	chrysène + triphénylène					
	fluoranthène					
	indéno[1,2,3-cd]pyrène					
	naphtalène					
	phénanthrène					
Phthalates	pyrène					
	DEHP					
Plastifiants	BPA					
Filtres UV	oxybenzone					
	EHMC					
	Octocrylène					
Parabènes	méthylparabène					
	éthylparabène					
	propylparabène					
PFAS	PFHxA					
	PFOA					
	PFOS					
	PFPeA					
	6:2 FTSA					
	8:2 FTSA					
Biocides	triclosan					

Figure 3. Liste des substances « traceurs » pouvant être identifiées dans les différentes sources

Sommaire

SYNTHESE OPERATIONNELLE	3
Sommaire	19
Liste des figures	23
Liste des tableaux	35
Table des Abréviations	37
Remerciements	38
I. Introduction et Contexte	39
II. Matériel et Méthodes	40
A. Sites et points d'échantillonnage	40
B. Traitement des échantillons à la réception	42
C. Composés analysés	42
D. Etude de conservation des échantillons	56
E. Assurance qualité	59
III. Méthodes Analytiques	61
A. Méthodes analytiques existantes	61
a. Description des méthodes	61
b. Performances analytiques	67
B. Méthodes analytiques développées pour le projet REGARD	69
a. Bisphénol A (BPA)	69
1. Description de la méthode	69
2. Performances analytiques	70
b. Triclosan	70
1. Description de la méthode	70
2. Performances analytiques	70
c. Parabènes	70
1. Phase dissoute	70
a. Description de la méthode SPME-GC-MS/MS	71
b. Description de la méthode SPE-LC-MS/MS	71
2. Phase Particulaire	71
3. Performances analytiques	72
d. Filtres UV (FUVs)	72
1. Phase dissoute	73
2. Phase particulaire	73
3. Performances analytiques	73
e. Composés perfluorés (PFAS)	74
1. Description de la méthode	74
a. Phase dissoute	74
b. Phase particulaire	75
2. Performances analytiques	75
a. Phase dissoute	75
b. Phase particulaire	75
f. Ciprofloxacin, ofloxacin et cyclophosphamide	76
1. Description de la méthode	76
1. Performances analytiques	76
C. Méthodes analytiques en cours de développement	77
a. Chlorhexidine	77
b. Bisphénol A : phase particulaire	79
IV. Résultats obtenus	80
A. Milieu Naturel	80
a. Suivi 2013-2015	80

1.	Contamination générale.....	80
2.	Pesticides.....	84
3.	Pharmaceutiques.....	85
4.	Pesticides organochlorés.....	87
5.	PCB.....	91
6.	PBDE	94
7.	Alkylphénols	94
8.	COV.....	97
9.	Phtalates.....	98
10.	HAP	102
11.	Conclusion	105
b.	Nouvelles classes de molécules.....	105
1.	PFAS.....	105
2.	Filtres UV	106
3.	Bisphénol A.....	108
4.	Triclosan	108
5.	Parabènes	108
c.	Nouvelles campagnes de prélèvements.....	110
1.	Pharmaceutiques.....	112
2.	Pesticides.....	113
3.	PFAS.....	115
d.	Conclusions.....	116
B.	Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU).....	117
a.	Etude des concentrations et des flux	117
1.	Contamination générale.....	117
2.	Pesticides.....	120
3.	Pharmaceutiques.....	121
4.	Pesticides organochlorés.....	123
5.	PCB.....	124
6.	PBDE	124
7.	Alkylphénols	125
8.	COV.....	126
9.	Phtalates.....	127
10.	HAP	128
11.	Conclusion	129
b.	Evaluation de l'efficacité des traitements (eaux et boues).....	130
1.	Evaluation des filières eaux	132
2.	Evaluation des filières boues	138
c.	Nouvelles campagnes de prélèvement.....	142
1.	Pharmaceutiques.....	142
2.	Pesticides.....	144
3.	PFAS.....	145
4.	Bisphénol A.....	146
5.	Triclosan	147
6.	Parabènes	148
C.	Eaux Pluviales (EP).....	149
a.	Exutoires pluviaux.....	149
1.	Contamination générale.....	149
2.	Pesticides.....	151
3.	Pharmaceutiques.....	152
4.	Pesticides organochlorés.....	153
5.	PCB.....	154

6.	PBDE	155
7.	Alkylphénols	155
8.	COV	156
9.	Phtalates	157
10.	HAP	158
11.	Conclusion	159
b.	Eaux Pluviales du collecteur rocade nord (EP Rcade)	160
1.	Bois Gramond	161
a.	Profil général de contamination	161
b.	Pharmaceutiques	164
c.	Pesticides	167
d.	Alkylphénols	171
e.	HAP	175
f.	PFAS	179
2.	Action Continuum	183
a.	Profil général de contamination	183
b.	Pharmaceutiques	185
c.	Pesticides	187
d.	Alkylphénols	190
e.	HAP	192
f.	PFAS	196
3.	Action haute fréquence : Pollutogramme	198
a.	Profil général de contamination	198
b.	Pharmaceutiques	199
c.	Pesticides	201
d.	HAP	203
e.	PFAS	207
4.	Aéroport	209
a.	Profil général de contamination	209
b.	Pharmaceutiques	210
c.	Pesticides	212
d.	HAP	214
e.	PFAS	218
5.	Conclusions	220
c.	Eaux Pluviales Zones Urbaines (EPZU)	221
1.	Profil général de contamination	221
2.	Pharmaceutiques	225
3.	Pesticides	228
4.	HAP	231
5.	PFAS	235
6.	Conclusions	239
d.	Eaux Pluviales Techniques Alternatives (EPTA)	240
1.	Profil général de contamination	242
2.	Pharmaceutiques	242
3.	Pesticides	243
4.	HAP	245
5.	PFAS	248
6.	Conclusions	250
D.	Eaux Usées (EU)	251
a.	Eaux Usées des Zones Industrielles (EU ZI)	251
1.	Contamination générale	251
2.	Pesticides	254

3. Pharmaceutiques.....	254
4. Pesticides organochlorés.....	256
5. PCB.....	257
6. PBDE	258
7. Alkylphénols	259
8. COV.....	260
9. Phtalates.....	261
10. HAP	262
11. Conclusion	263
b. Eaux Usées du groupe hospitalier Pellegrin (EU CHU)	264
1. Analyse préliminaire.....	264
1. Contamination générale.....	264
2. Pesticides.....	267
3. Pharmaceutiques.....	267
4. Pesticides organochlorés.....	269
5. PCB.....	270
6. PBDE	271
7. Alkylphénols	272
8. COV.....	273
9. Phtalates.....	274
10. HAP	275
11. Conclusion	276
2. Analyse de 28 autres médicaments.....	276
3. Analyse haute fréquence de l'effluent provenant du bâtiment Tripode	278
c. Eaux Usées Domestiques (EU Dom)	282
1. Profil de contamination général.....	282
2. Pharmaceutiques.....	287
3. Pesticides.....	293
4. PFAS.....	297
5. Filtres UV	302
6. Bisphénol A.....	303
7. Triclosan	305
8. Parabènes.....	306
9. Alkylphénols	308
10. HAP	310
11. Phtalates : DEHP	314
12. Conclusions.....	317
VI. Liste des substances traceurs de sources.....	318
1. Profil de contamination général.....	318
2. Pharmaceutiques.....	319
3. Pesticides.....	320
4. Alkylphénols	321
5. HAP	322
6. Phtalates.....	323
7. Bisphénol A.....	324
8. Filtres UV	325
9. PFAS.....	325
10. Conclusion	326
VII. Conclusion générale	328
Références bibliographiques.....	330

Liste des figures

Figure 1. Représentation schématique du collecteur Rcade Nord et de l'empreinte en micropolluants des différents points de prélèvement	Erreur ! Signet non défini.
Figure 2. (a) Niveaux de concentration moyens en MP retrouvés pour les différentes sources et (b) proportions moyennes des différentes familles de composés	16
Figure 3. Liste des substances « traceurs » pouvant être identifiées dans les différentes sources	18
Figure 3. Localisation des 2 sites d'étude et des points d'échantillonnage sur le territoire de Bordeaux Métropole	41
Figure 4. Suivi de la justesse de quantification (%) instrumentale pour la carbamazépine	60
Figure 5. Suivi des limites de quantification instrumentales (pg injectés) pour la carbamazépine	60
Figure 6. Gamme de Chlorhexidine dans l'eau	78
Figure 7. Gamme de Chlorhexidine dans une matrice minérale de référence	78
Figure 8. Perte de signal de la Chlorhexidine dans un échantillon d'eaux usées domestiques	79
Figure 9. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases)	82
Figure 10. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute (* : composés recherches dans les deux phases)	82
Figure 11. Concentrations cumulées (ng/g) pour les grandes classes de composés organiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire (* : composés recherches dans les deux phases)	83
Figure 12. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire (* : composés recherches dans les deux phases)	83
Figure 13. Flux cumulés (g/jour/g/jour) pour les grandes classes de composés organiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases)	84
Figure 14. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute	85
Figure 15. Flux cumulés (g/jour/g/jour) en pesticides le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute	85
Figure 16. Concentrations cumulées (ng/L) en pharmaceutiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute	86
Figure 17. Flux cumulés (g/jour/g/jour) en pharmaceutiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute	87
Figure 18. Concentrations totales cumulées (ng/L) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)	88
Figure 19. Concentrations totales cumulées (ng/L) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute (* : composés recherchés dans les deux phases)	88
Figure 20. Concentrations totales cumulées (ng/g) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire ..	89
Figure 21. Concentrations totales cumulées (ng/L) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire ..	89
Figure 22. Partition dissous/particulaire (ng/L) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire	90

Figure 23. Flux cumulés (g/jourg/jour) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)	90
Figure 24. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)	91
Figure 25. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute	91
Figure 26. Concentrations totales cumulées (ng/g) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire	92
Figure 27. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire	92
Figure 28. Partition dissous/particulaire (ng/L) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire.....	93
Figure 29. Flux cumulés (g/jourg/jour) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases).....	93
Figure 30. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)	94
Figure 31. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute	95
Figure 32. Concentrations totales cumulées (ng/g) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire	95
Figure 33. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire	96
Figure 34. Partition dissous/particulaire (ng/L) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire	96
Figure 35. Flux cumulés (g/jourg/jour) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases).....	97
Figure 36. Concentrations cumulées (ng/L) en COV (dont BTEX) le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute	97
Figure 37. Flux cumulés (g/jourg/jour) en COV (dont BTEX) le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute	98
Figure 38. Concentrations totales (ng/L) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	99
Figure 39. Concentrations totales (ng/L) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute	99
Figure 40. Concentrations totales (ng/g) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire.....	100
Figure 41. Concentrations totales (ng/L) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire.....	100
Figure 42. Partition dissous/particulaire (ng/L) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire.....	101
Figure 43. Flux (g/jourg/jour) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	101
Figure 44. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)	102
Figure 45. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute	102
Figure 46. Concentrations totales cumulées (ng/g) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire	103

Figure 47. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire	103
Figure 48. Partition dissous/particulaire (ng/L) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes	104
Figure 49. Flux cumulés (g/jourg/jour) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases).....	104
Figure 50. Concentrations (ng/L) moyennes (n=6) obtenues pour l'ensemble des échantillons prélevés dans la Jalle de Blanquefort pour les 10 molécules quantifiées aux plus fortes concentrations (* : composés recherches dans les deux phases, phase dissoute et phase particulaire)	105
Figure 51. Concentrations (ng/L) cumulées en PFAS le long du continuum de la Jalle de Blanquefort pour la campagne de juin 2015 (_5) et la campagne d'août 2015 (_6) – Phase dissoute.....	106
Figure 52. Concentrations (ng/L) cumulées en filtres UV le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne de 2 campagnes (juin 2015 (_5) et aout 2015 (_6)) – Phase dissoute	107
Figure 53. Concentrations cumulées (ng/g) en filtres UV dans la Jalle de Blanquefort en aval de Cantinolle – Phase particulaire.....	107
Figure 54. Concentrations cumulées (ng/L) en filtres UV dans la Jalle de Blanquefort en aval de Cantinolle – Phase particulaire.....	107
Figure 55. Concentrations (ng/L) cumulées en BPA le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne de 2 campagnes (juin 2015 (_5) et aout 2015 (_6)) – Phase dissoute	108
Figure 56. Concentrations (ng/L) cumulées en parabènes le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne de 2 campagnes (juin 2015 (_5) et aout 2015 (_6)) – Phase dissoute	109
Figure 57. Concentrations cumulées (ng/g) en parabènes dans la Jalle de Blanquefort en aval de Cantinolle – Phase particulaire.....	109
Figure 58. Concentrations cumulées (ng/L) en parabènes dans la Jalle de Blanquefort en aval de Cantinolle – Phase particulaire.....	110
Figure 59. Concentrations (ng/L) cumulées en pharmaceutiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort pour la campagne par temps sec en septembre 2016 et par temps de pluie en novembre 2016.....	112
Figure 60. Concentrations (ng/L) cumulées en pesticides le long du continuum de la Jalle de Blanquefort pour la campagne par temps sec en septembre 2016 et par temps de pluie en novembre 2016	114
Figure 61. Concentrations (ng/L) cumulées en PFAS le long du continuum de la Jalle de Blanquefort pour la campagne par temps sec en septembre 2016 et par temps de pluie en novembre 2016 – Phase dissoute	115
Figure 62. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques en entrées, points intermédiaires et sorties des stations de Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases)	117
Figure 63. Flux cumulés (g/jourg/jour) pour les grandes classes de composés organiques en entrées, points intermédiaires et sorties des stations de Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases).....	118
Figure 64. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute	120
Figure 65. Flux cumulés (g/jourg/jour) en pesticides pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute.....	120
Figure 66. Concentrations cumulées (ng/L) en pharmaceutiques pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute	122

Figure 67. Flux cumulés (g/jourg/jour) en pharmaceutiques pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute	122
Figure 68. Concentrations totales cumulées (ng/L) en pesticides organochlorés pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire.....	123
Figure 69. Flux cumulés (g/jourg/jour) en pesticides organochlorés pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute	123
Figure 70. Concentrations cumulées (ng/L) pour les PCB pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire	124
Figure 71. Flux cumulés (g/jourg/jour) pour les PCB pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire	124
Figure 72. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire	125
Figure 73. Flux cumulés (g/jourg/jour) en alkylphénols pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire	125
Figure 74. Concentrations cumulées (ng/L) en COV (dont BTEX) pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute	126
Figure 75. Flux cumulés (g/jourg/jour) en COV (dont BTEX) pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute	126
Figure 76. Concentrations totales (ng/L) en DEHP pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire	127
Figure 77. Flux cumulés (g/jourg/jour) en DEHP pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire	127
Figure 78. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire	128
Figure 79. Flux cumulés (g/jourg/jour) en HAP pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire	128
Figure 80. Comparaison de l'efficacité du traitement global de la STEU avec celle du traitement biologique (file eau)	136
Figure 81. Comparaison de l'efficacité de la filière eau des 3 STEU	136
Figure 82. Comparaison de l'efficacité de la filière boue des 3 STEU	142
Figure 83. Concentration (ng/L) cumulées en pharmaceutiques en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle, en juillet (-5) et en novembre (-6) 2016	143
Figure 84. Concentration (ng/L) cumulées en pesticides en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle, en juillet (-5) et en novembre (-6) 2016	145
Figure 85. Concentration (ng/L) en PFAS en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle, en juillet (-5) et en novembre (-6) 2016	146
Figure 86. Concentration (ng/L) en bisphénol A en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle, en juillet (-5) et en novembre (-6) 2016	147
Figure 87. Concentration (ng/L) en Triclosan en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle, en septembre 2015.....	147
Figure 88. Concentration (ng/L) en Parabènes en entrée et en sortie de STEU	148

Figure 89. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherchés dans les deux phases)	149
Figure 90. Flux cumulés (g/événement) pour les grandes classes de composés organiques pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherchés dans les deux phases)	149
Figure 91. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute	151
Figure 92. Flux cumulés (g/événement) en pesticides pour les exutoires pluviaux obtenus par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute	152
Figure 93. Concentrations cumulées (ng/L) en pharmaceutiques pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute	153
Figure 94. Flux cumulés (g/événement) en pharmaceutiques pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute	153
Figure 95. Concentrations totales cumulées (ng/L) en OCP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire	154
Figure 96. Flux cumulés (g/événement) en OCP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire	154
Figure 97. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire	155
Figure 98. Flux cumulés (g/événement) en PCB pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire	155
Figure 99. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire	156
Figure 100. Flux cumulés (g/événement) en alkylphénols pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire	156
Figure 101. Concentrations cumulées (ng/L) en VOC (dont BTEX) pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute	157
Figure 102. Flux cumulés (g/événement) en VOC (dont BTEX) pour les exutoires pluviaux obtenus par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute	157
Figure 103. Concentrations totales cumulées (ng/L) en DEHP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire.....	158
Figure 104. Flux cumulés (g/événement) en DEHP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire	158
Figure 105. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire.....	159
Figure 106. Flux cumulés (g/événement) en HAP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire	159
Figure 107. Profil général de contamination (ng/L) de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)	163
Figure 108. Flux totaux (mg/événement) sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie - Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases).....	164
Figure 109. Concentrations (ng/L) de pharmaceutiques sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie	165
Figure 110. Flux (mg/jour) de composés pharmaceutiques sur le site de bois Gramond par temps sec et par temps de pluie	166
Figure 111. Concentrations (ng/L) de pesticides sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie	168
Figure 112. Concentrations (ng/L) de pesticides sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie sans l'influence glyphosate/AMPA.....	169
Figure 113. Flux (mg/événement) de pesticides sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie	170

Figure 114. Concentrations (ng/L) en alkylphénols sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase dissoute).....	172
Figure 115. Flux (mg/événement) d'alkylphénols sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase dissoute)	172
Figure 116. Concentrations (ng/g) en alkylphénols sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire)	173
Figure 117. Concentration totale (ng/L) et flux totaux en mg/événement (phase dissoute + phase particulaire) des alkylphénols sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie	174
Figure 118. Partition phase dissoute/phase particulaire pour les alkylphénols sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire + phase dissoute).....	175
Figure 119. Concentrations (ng/L) en HAP sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase dissoute)	176
Figure 120. Concentrations (ng/g) en HAP sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire)	177
Figure 121. Concentration totale (ng/L) et flux totaux (mg/événement) (Phase dissoute + Phase particulaire) des HAP sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie	178
Figure 122. Partition dissous/particulaire des HAP sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire + phase dissoute).....	179
Figure 123. Concentrations (ng/L) de PFAS sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase dissoute)	180
Figure 124. Concentrations (ng/g) de PFAS sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire)	181
Figure 125. Concentrations totales (ng/L) de PFAS sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire + phase dissoute).....	182
Figure 126. Flux (mg/événement) de PFAS sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (Phase dissoute)	183
Figure 127. Profil général de contamination (ng/L) durant l'action continuum – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)	184
Figure 128. Partition phase dissoute/Phase particulaire durant l'action continuum	185
Figure 129. Flux totaux (mg/événement) durant l'action continuum - Phase dissoute + Phase particulaire	185
Figure 130. Concentrations (ng/L) de pharmaceutiques durant l'action continuum.....	186
Figure 131. Contribution des entrées "aéroport" et "Limancet" dans l'apport de pharmaceutiques durant l'action continuum	187
Figure 132. Concentrations (ng/L) de pesticides durant l'action continuum	189
Figure 133. Apport en pesticides (mg/événement) des entrées "aéroport" et "Limancet"	189
Figure 134. Concentrations (ng/L) en alkylphénols durant l'action continuum (phase dissoute).....	190
Figure 135. Concentrations (ng/g) en alkylphénols durant l'action continuum (phase particulaire) ...	190
Figure 136. Concentration totale (ng/L) et flux totaux (mg/événement) (Phase dissoute + phase particulaire) en alkylphénols durant l'action continuum.....	191
Figure 137. Partition dissous/particulaire des alkylphénols durant l'action continuum (phase dissoute + phase particulaire)	191
Figure 138. Concentrations (ng/L) en HAP durant l'action continuum (phase dissoute)	193
Figure 139. Concentrations (ng/g) en HAP durant l'action continuum (phase particulaire)	194
Figure 140. Concentration totale (ng/L) et Flux totaux (mg/événement) (Phase dissoute + Phase particulaire) de HAP durant l'action continuum	195
Figure 141. Partition dissous/particulaire des HAP durant l'action continuum (phase dissoute + phase particulaire).....	195
Figure 142. Concentrations (ng/L) de PFAS durant l'action continuum (phase dissoute)	197
Figure 143. Flux (mg/événement) de PFAS (Phase Dissoute) durant l'action continuum.....	197
Figure 144. Profil de contamination général, sortie de Bois Gramond - Action Pollutogramme (ng/L) – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases).....	199

Figure 145. Flux totaux de contaminants (mg/min) dans la sortie de Bois Gramond - Action Pollutogramme (ng/L) – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)	199
Figure 146. Concentration en pharmaceutiques (ng/L) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme	200
Figure 147. Flux de pharmaceutiques (mg/min) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme	201
Figure 148. Concentration en pesticides (ng/L) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme	202
Figure 149. Flux de pesticides (mg/min) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme ...	203
Figure 150. Concentration en HAP (ng/L) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase dissoute).....	204
Figure 151. Concentration en HAP (ng/g) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase particulaire)	205
Figure 152. Concentration en HAP (ng/L) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase dissoute + Phase particulaire).....	206
Figure 153. Partition des HAP Phase dissoute/Phase particulaire dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme	206
Figure 154. Flux de HAP (mg/min) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase dissoute + Phase particulaire)	207
Figure 155. Concentration en PFAS (ng/L) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase dissoute + Phase particulaire).....	208
Figure 156. Flux de PFAS (mg/min) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase dissoute + Phase particulaire)	208
Figure 157. Profil général de contamination (en ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)	209
Figure 158. Flux de contaminants (mg/événement) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)	210
Figure 159. Concentration en pharmaceutiques (ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute	211
Figure 160. Flux de pharmaceutiques (mg/événement) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute	212
Figure 161. Concentration en pesticides (ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute	213
Figure 162. Flux de pesticides (mg/événement) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute	214
Figure 163. Concentration en HAP (ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute	215
Figure 164. Concentration en HAP (ng/g) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase particulaire	216
Figure 165. Concentration totale en HAP (ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire.....	217
Figure 166. Partition Phase dissoute/Phase particulaire des HAP de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie	218

Figure 167. Flux de HAP (mg/événement) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviates de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire	218
Figure 168. Concentration en PFAS (ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviates de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire	219
Figure 169. Profil de contamination général des Eaux Pluviales Zones Urbaines (ng/L) – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases).....	223
Figure 170. Profil de contamination général des Eaux Pluviales Zones Urbaines (ng/L) sans la prise en compte du point EPZU-Fargue-NEUV-1 (réseau unitaire) – Phase dissoute + phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)	224
Figure 171. Partition phase dissoute/Phase particulaire de la contamination des Eaux Pluviales Zones Urbaines	224
Figure 172. Flux totaux (mg/événement) de contaminants dans les Eaux Pluviales Zones Urbaines - Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)	225
Figure 173. Concentration (ng/L) des pharmaceutiques dans les EPZU.....	226
Figure 174. Concentration (ng/L) des pharmaceutiques dans les EPZU sans la participation du point EPZU-Fargue-NEUV-1 (réseau unitaire).....	227
Figure 175. Flux de pharmaceutiques (en mg/événement) dans les eaux pluviales zones urbaines	228
Figure 176. Concentration (ng/L) des pesticides dans les EPZU	229
Figure 177. Flux (mg/événement) des pesticides dans les EPZU	229
Figure 178. Concentrations (ng/L) en HAP présents dans la phase dissoute des EPZU.....	232
Figure 179. Concentrations (ng/g) en HAP présents dans la phase particulaire des EPZU	233
Figure 180. Concentration totale (ng/L) et Flux totaux en mg/événement (phase dissoute + phase particulaire) en HAP dans les EPZU	234
Figure 181. Partition Dissous/Particulaire des HAP dans les EPZU	235
Figure 182. Concentrations (ng/L) des PFAS présents dans la phase dissoute des EPZU	236
Figure 183. Flux (mg/événement) de PFAS dans la phase dissoute des EPZU	236
Figure 184. Concentrations (ng/g) des PFAS présents dans la phase particulaire des EPZU.....	238
Figure 185. Concentrations totales (ng/L) des PFAS présents dans les EPZU.....	238
Figure 186. Profil de contamination général (ng/L) des Eaux Pluviales Techniques Alternatives – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)	242
Figure 187. Concentration (ng/L) des pharmaceutiques dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives	243
Figure 188. Concentration (ng/L) des pesticides dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives..	244
Figure 189. Concentration (ng/L) des pesticides sans l'influence du Glyphosate/AMPA dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives.....	245
Figure 190. Concentration (ng/L) des HAP dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives – Phase dissoute	246
Figure 191. Concentration (ng/g) des HAP dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives – Phase particulaire	247
Figure 192. Concentration (ng/L) des HAP dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives – Phase dissoute + Phase particulaire	248
Figure 193. Concentration (ng/L) des PFAS dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives (Phase dissoute + Phase particulaire)	249
Figure 194. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases)	251
Figure 195. Flux cumulés (g/jour/jour) pour les grandes classes de composés organiques pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases).....	252
Figure 196. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	254

Figure 197. Flux cumulés (g/jourg/jour) en pesticides pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	254
Figure 198. Concentrations cumulées (ng/L) en pharmaceutiques pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	255
Figure 199. Flux cumulés (g/jourg/jour) en pharmaceutiques pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	255
Figure 200. Concentrations totales cumulées (ng/L) en OCP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	256
Figure 201. Flux cumulés (g/jourg/jour) en OCP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	257
Figure 202. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	257
Figure 203. Flux cumulés (g/jourg/jour) en PCB pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	257
Figure 204. Concentrations cumulées (ng/L) pour les PBDE pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	258
Figure 205. Flux cumulés (g/jourg/jour) pour les PBDE pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	258
Figure 206. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	259
Figure 207. Flux cumulés (g/jourg/jour) en alkylphénols pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	259
Figure 208. Concentrations cumulées (ng/L) pour les COV (dont BTEX) pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	260
Figure 209. Flux cumulés (g/jourg/jour) pour les COV (dont BTEX) pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	260
Figure 210. Concentrations totales (ng/L) en DEHP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	261
Figure 211. Flux cumulés (g/jourg/jour) en DEHP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	261
Figure 212. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	262
Figure 213. Flux cumulés (g/jourg/jour) en HAP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	262
Figure 214. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases)	264
Figure 215. Flux cumulés (g/jourg/jour) pour les grandes classes de composés organiques pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases)	265
Figure 216. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	267
Figure 217. Flux cumulés (g/jourg/jour) en pesticides pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	267
Figure 218. Concentrations (ng/L) pour le paracétamol (en haut) et pour les autres pharmaceutiques pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	268
Figure 219. Flux cumulés (g/jourg/jour) pour le paracétamol (en haut) et pour les autres pharmaceutiques pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	269
Figure 220. Concentrations cumulées (ng/L) pour les OCP pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	270
Figure 221. Flux cumulés (g/jourg/jour) pour les OCP pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	270

Figure 222. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	271
Figure 223. Flux cumulés (g/jourg/jour) en PCB pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	271
Figure 224. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	272
Figure 225. Flux cumulés (g/jourg/jour) en alkylphénols pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire	272
Figure 226. Concentrations cumulées (ng/L) pour les VOC (dont BTEX) pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	273
Figure 227. Flux cumulés (g/jourg/jour) pour les VOC (dont BTEX) pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	273
Figure 228. Concentrations totales (ng/L) en DEHP obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire.....	274
Figure 229. Flux cumulés (g/jourg/jour) en DEHP obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire.....	274
Figure 230. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire.....	275
Figure 231. Flux cumulés (g/jourg/jour) en HAP obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire.....	275
Figure 232. Concentrations (ng/L) pour les 28 nouveaux composés pharmaceutiques pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute	278
Figure 233. Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues pour la moyenne des échantillons prélevés par haute fréquence avec la moyenne des 2 campagnes précédentes (novembre 2014 et juin 2015)	280
Figure 234. Evolution des concentrations (ng/L) au cours des 24 heures du suivi haute fréquence pour le paracétamol, l'ofloxacine, la gabapentine, la ciprofloxacine, le sotalol, la carbamazépine, le cyclophosphamide et l'oxazépan.....	281
Figure 235. Profil de contamination général des Eaux Usées Domestiques (ng/L) (campagnes 1 et 2) – Phase dissoute + Phase particulaire	284
Figure 236. Profil de contamination général des eaux usées exprimé en flux (g/jourg/jour) (campagnes 1 et 2) – Phase dissoute + Phase particulaire	284
Figure 237. Répartition de la contamination en fonction des classes de composés (ng/L) – Phase dissoute + phase particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)	285
Figure 238. Partition phase dissoute/phase particulaire pour les eaux usées domestiques	286
Figure 239. Profil de contamination global des eaux usées domestiques sans l'influence des pharmaceutiques et du DEHP (ng/L) – Phase dissoute + Phase particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases).....	286
Figure 240. Concentration (ng/L) des composés pharmaceutiques dans les eaux usées domestiques	288
Figure 241. Profil de contamination des eaux usées domestiques par le Paracétamol (ng/L).....	289
Figure 242. Profil de contamination des eaux usées domestiques par la Caféine et la Théophylline (ng/L)	289
Figure 243. Profil de contamination des eaux usées domestiques par l'Ibuprofène, le Kétoprofène et l'Acide Salicylique (ng/L)	290
Figure 244. Profil de contamination des eaux usées domestiques par le Naproxène et la Gabapentine (ng/L)	291
Figure 245. Flux (mg/jour) de composés pharmaceutiques dans les eaux usées domestiques	291
Figure 246. Profil de contamination des eaux usées domestiques par les pesticides (ng/L)	296
Figure 247. Profil de contamination par l'imidaclopride (ng/L)	296
Figure 248. Flux (mg/jourg/jour) de pesticides dans les eaux usées domestiques	297
Figure 249. Concentrations (ng/L) et profils de contamination par les PFAS – Phase Dissoute.....	298
Figure 250. Concentrations (ng/g) et profils de contamination par les PFAS – Phase Particulaire....	299

Figure 251. Concentration totale (ng/L) et flux totaux (mg/jourg/jour) des PFAS dans les eaux usées domestiques – Phase dissoute + Phase particulaire	301
Figure 252. Contamination totale des eaux usées domestiques par les PFAS (ng/L). Partition phase dissoute/phase particulaire.....	302
Figure 253. Contamination des eaux usées domestiques par les filtres UV (ng/L)	303
Figure 254. Concentration totale en BPA (ng/L) dans les eaux usées domestiques (phase dissoute + phase particulaire)	304
Figure 255. Flux total de BPA dans les eaux usées domestiques (mg/jourg/jour) sur la fraction totale (phase dissoute + phase particulaire)	305
Figure 256. Contamination des eaux usées domestiques par le triclosan (ng/L)	305
Figure 257. Flux de triclosan (mg/jourg/jour) dans les eaux usées domestiques	306
Figure 258. Concentration (ng/L) en Parabènes dans les eaux usées domestiques (phase dissoute)	307
Figure 259. Flux (mg/jourg/jour) de Parabènes dans les eaux usées domestiques (phase dissoute)	307
Figure 260. Concentration (ng/L) en alkylphénols dans la phase dissoute des eaux usées domestiques	308
Figure 261. Concentration totale (ng/L) en alkylphénols - Phase dissoute + Phase particulaire.....	309
Figure 262. Flux totaux en alkylphénols (mg/jourg/jour) - Phase dissoute + Phase particulaire dans les eaux usées domestiques.....	310
Figure 263. Concentration (ng/L) en HAP dans la phase dissoute des eaux usées domestiques	311
Figure 264. Concentration (ng/g) en HAP dans la phase particulaire des eaux usées domestiques	312
Figure 265. Concentration totale en HAP (ng/L) dans les eaux usées domestiques - Partition phase dissoute/phase particulaire.....	313
Figure 266. Flux totaux (mg/jourg/jour) de HAP dans les Eaux Usées Domestiques.....	314
Figure 267. Concentration totale en DEHP (ng/L) - Phase dissoute + Phase particulaire	315
Figure 268. Flux total de DEHP (mg/jourg/jour) - Phase dissoute + Phase particulaire	316
Figure 269. Concentration cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques en fonction des sources obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source. (* : Composés recherchés dans les deux phases, # : Composés non recherchés dans EU-ZI, EU-CHU, EP-ZU et Exutoires pluviaux)	318
Figure 270. Concentrations cumulées (ng/L) en composés pharmaceutiques, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source	319
Figure 271. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source	320
Figure 272. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides sans l'influence du glyphosate et de l'AMPA, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source.....	321
Figure 273. Concentrations cumulées (ng/L) en Alkylphénols, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source – Composés recherchés dans les deux phases (X : composés non recherchés dans cette source).....	322
Figure 274. Concentrations cumulées (ng/L) en HAP, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source – Composés recherchés dans les deux phases	323
Figure 275. Concentrations cumulées (ng/L) en DEHP, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source – Composé recherché dans les deux phases (X : composé non recherché dans cette source)	324
Figure 276. Concentrations cumulées (ng/L) en BPA, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source – Composé recherché dans les deux phases (X : composé non recherché dans cette source)	324
Figure 277. Concentrations cumulées (ng/L) en Filtres UV, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source (X : composés non recherchés dans cette source)	325
Figure 278. Concentrations cumulées (ng/L) en PFAS, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source – Composés recherchés dans les deux phases (X : composés non recherchés dans cette source).....	326

Liste des tableaux

Tableau 1. Micropolluants recherchés et méthodes analytiques	5
Tableau 2. Comparaison de l'efficacité de traitement des MP organiques des files eau des 3 STEU étudiées – nombre de MP bien ($R > 70\%$), moyennement ($70\% > R > 30\%$) ou mal ($R < 30\%$) éliminés pour chaque STEU	12
Tableau 3. Noms et nombre de micropolluants organiques recherchés pour chaque source et milieu étudié	48
Tableau 4. Influence de la congélation sur les résultats obtenus	58
Tableau 5. Influence de la congélation sur les résultats obtenus pour les PFAS	59
Tableau 6. Descriptif des différentes techniques d'extraction	62
Tableau 7. Descriptif des différentes techniques d'analyse utilisées	62
Tableau 8. Récapitulatif des différentes méthodes analytiques utilisées dans l'analyse des fractions dissoutes.....	63
Tableau 9. Récapitulatif des différentes méthodes analytiques utilisées dans l'analyse des fractions particulières	66
Tableau 10. Performances obtenues pour la phase dissoute	68
Tableau 11. Performances obtenues pour la phase particulaire.....	69
Tableau 12. Performances analytiques obtenues sur l'analyse de BPA en phase dissoute	70
Tableau 13. Performances analytiques obtenues sur l'analyse du triclosan en phase dissoute	70
Tableau 14. Performances analytiques obtenues pour les parabènes dans la phase dissoute	72
Tableau 15. Performances analytiques obtenues pour les parabènes dans la phase particulaire.....	72
Tableau 16. Performances analytiques obtenues pour les Filtres UV en phase dissoute.....	73
Tableau 17. Performances analytiques obtenues pour les Filtres UV en phase particulaire	74
Tableau 18. Performances analytiques obtenues pour les PFAS en phase dissoute	75
Tableau 19. Performances analytiques obtenues pour les PFAS en phase particulaire	76
Tableau 20. Performances analytiques obtenues pour la ciprofloxacine, l'ofloxacine et la cyclophosphamide.....	76
Tableau 21. Conditions chromatographiques Chlorhexidine	77
Tableau 22. Nombre d'échantillons quantifiés ($NB > LQ$) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans la Jalle de Blanquefort, toutes campagnes confondues	81
Tableau 23. Caractéristiques des nouveaux prélèvements de Milieu Naturel (jaune : donnée manquante, mise à jour dans le livreble 1.1).....	111
Tableau 24. Nombre d'échantillons quantifiés ($NB > LQ$) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les STEU ..	119
Tableau 25. Caractéristiques des STEU étudiées	130
Tableau 26. Fonctionnement général et pendant les jours d'étude des STEU.....	131
Tableau 27. Limites de quantification, concentrations moyennes sur les 2 jours de prélèvement et rendement d'élimination (R) global de la file eau et du traitement biologique pour chacune des 3 STEU étudiées.	133
Tableau 28. Limites de quantification, concentrations moyennes sur les 2 jours de prélèvement et rendement d'élimination (R) de la filière boue pour chacune des 3 STEU étudiées.....	140
Tableau 29. Caractéristiques des nouveaux prélèvements STEU (année 2016)	142
Tableau 30. Nombre d'échantillons quantifiés ($NB > LQ$) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les exutoires pluviaux.....	150
Tableau 31. Nombre d'échantillons quantifiés ($NB > LQ$) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les eaux pluviales du collecteur rocade nord	160

Tableau 32. Caractéristiques des prélèvements d'eaux pluviales rocade nord	162
Tableau 33. Timing des prélèvements en sortie de Bois Gramond durant l'action pollutogramme....	198
Tableau 34. Caractéristiques des échantillons d'eaux pluviales zones urbaines	222
Tableau 35. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les eaux pluviales de zones urbaines	222
Tableau 36. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les échantillons d'eaux pluviales des techniques alternatives	240
Tableau 37. Caractéristiques des prélèvements d'Eaux Pluviales Techniques Alternatives	241
Tableau 38. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les effluents de zones industrielles	253
Tableau 39. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les effluents du CHU	266
Tableau 40. Nombre d'échantillons ayant donné un résultat supérieur à la LQ (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons ayant pu être quantifiés (NB ech. Quanti) et limite de quantification (LQ) associée, pour les nouveaux composés ayant été recherchés dans les effluents hospitaliers ..	277
Tableau 41. Prélèvements CHU Haute fréquence	279
Tableau 42. Nombre d'échantillons ayant donné un résultat supérieur à la LQ (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons ayant pu être quantifiés (NB ech. Quanti) et limite de quantification (LQ) associée, pour les 8 composés ayant été recherchés	280
Tableau 43. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les eaux usées domestiques	282
Tableau 44. Caractéristiques des prélèvements d'eaux usées domestiques	283
Tableau 45. Récapitulatif des molécules présentes dans le milieu naturel et les différentes sources	327

Table des Abréviations

4-MBC	4-MéthylBenzylidène Camphre
6:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctane sulfonate
8:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecane sulfonate
AMPA	AminoMéthylPhosphonique Acide
BPA	Bisphénol A
COV	Composés Organiques Volatils
DEHP	Di(2-ethylhexyl) phtalate
BTEX	Benzène – Toluène – Ethylbenzène - Xylènes
EHMC	EthylHexyl MéthoxyCinnamate
EtFOSAA	N-ethyl perfluorooctane sulfonamide
FOSA	perfluorooctane sulfonamide
FOSAA	perfluorooctane sulfonamide acétique
FUV	Filtres Ultra-Violet
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
MeFOSAA	N-methyl perfluorooctane sulfonamide
MES	Matière En Suspension
OCP	Pesticides organochlorés
ODPABA	Acide Octyl Diméthyl p-AminoBenzoïque
PBDE	Polybromodiphényléthers
PCB	PolyChloroBiphénile
PFAS	PolyFluoro and PerfluoroAlkyl Substances
PFBA	PerFluoro-n-Butanoic Acid
PFBS	perfluoro-1-butanesulfonic acid
PFDA	perfluoro-n-decanoic acid
PFHpA	perfluoro-n-heptanoic acid
PFHpS	perfluoro-1-heptanesulfonic acid
PFHxA	perfluoro-n-hexanoic acid
PFHxS	perfluoro-1-hexanesulfonic acid
PFNA	perfluoro-n-nonanoic acid
PFOA	perfluoro-n-octanoic acid
PFOS	PerFluoroOctaneSulfonic acid
PFPeA	perfluoro-n-pentanoic acid
PNEC	Predicted No Effect Concentration
STEU	Station de Traitement des Eaux Usées

Remerciements

Ce rapport est le fruit d'un travail collaboratif regroupant différentes personnes et compétences.

A ce titre nous souhaitons remercier Karyn Le Menach, Laurent Peluhet, Pierre Van Delft, Thomas Corrales et Laura Mouret pour les analyses qu'ils ont effectuées.

Nous souhaitons également remercier Patrick Pardon et Sylvie Augagneur pour leur gestion du parc analytique et leur aide dans la mise en place des méthodes d'analyse.

I. Introduction et Contexte

L'Organisation Mondiale de la Santé a établi qu'en 2012, 23 % des décès pouvaient être attribués à un facteur environnemental (Pruss-Ustun et al., 2016). Il s'agit principalement de causes liées à l'insalubrité mais le rôle des micropolluants organiques n'est pas exclu (Lind and Lind, 2012) ce qui souligne le caractère primordial de protéger l'environnement de la contamination chimique. La pollution des rivières par les micropolluants organiques par exemple n'est plus à démontrer. Afin de réduire cette pollution il est nécessaire dans un premier temps de la comprendre et donc de la caractériser.

A Bordeaux, les résultats du programme de recherche ETIAGE ont par exemple montré que les effluents urbains pouvaient être une source de contamination pour la Garonne, notamment pour certains médicaments et certains pesticides (Aminot, 2013; Cruz, 2015). De même, les résultats du Plan Micropolluants Bordeaux Métropole mené à Bordeaux ont montré la contamination de la Jalle de Blanquefort par les micropolluants organiques. La Jalle de Blanquefort est un affluent de la Garonne, caractérisé par un faible débit (0,5-10 m³/s), situé dans une zone fortement urbanisée et qui reçoit plusieurs rejets urbains (effluents de station de traitement des eaux usées, exutoires pluviaux). Globalement, ce sont les médicaments et les pesticides qui sont retrouvés aux plus fortes concentrations, avec des concentrations cumulées de l'ordre du microgramme par litre. Il s'agit cependant des classes où le plus de molécules ont été recherchées : 43 et 62 respectivement. Les alkylphénols, des composés organiques volatils des phtalates sont également présents en concentrations de l'ordre de 400 ng/L. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pesticides organochlorés et les polychlorobiphényles (PCB) ont été quantifiés en concentrations inférieures à 50 ng/L. Enfin, les polybromodiphényléthers (PBDE) n'ont quant à eux jamais été quantifiés. Ainsi, les molécules présentes aux plus fortes concentrations dans la Jalle de Blanquefort parmi toutes celles recherchées sont la gabapentine (un composé pharmaceutique utilisé dans les traitements épileptiques ou contre les douleurs neuropathiques), l'AMPA (un métabolite d'un herbicide très largement utilisé, le glyphosate), et le DEHP (un phtalate utilisé en tant que plastifiant).

Les résultats obtenus le long du continuum de la Jalle de Blanquefort ont montré une augmentation des concentrations entre le point amont et le point aval du rejet de la station de traitement des eaux usées, particulièrement avec l'augmentation significative des concentrations en médicaments et en pesticides. Les concentrations en gabapentine passent par exemple de 100 à 800 ng/L et celles en AMPA de 200 à 800 ng/L. Cette augmentation peut être en lien avec leur présence dans le rejet de la station d'épuration (9900 et 1500 ng/L, respectivement).

Or les stations de traitement des eaux usées ne sont qu'un vecteur et non une source de pollution, puisqu'elles ne sont que le réceptacle des eaux usées, et donc de l'ensemble de la contamination d'origine anthropique.

Ces différents résultats ont mis en évidence l'importance de remonter aux sources de ces contaminants dans les réseaux d'assainissement bordelais. De plus, les prélèvements réalisés dans la Jalle de Blanquefort peuvent ne pas être pleinement représentatifs car toujours réalisés par temps sec. Or il s'agit d'une rivière à faible débit qui peut être fortement influencée par les précipitations et les rejets de plusieurs exutoires pluviaux. C'est pourquoi une caractérisation de ce cours d'eau par temps de pluie est apparue nécessaire en complément de la caractérisation par temps sec qui avait déjà pu être faite précédemment.

Ainsi, le projet de recherche REGARD vient compléter ces données, car il s'intéresse à la présence de micropolluants organiques dans des sources potentielles du réseau d'assainissement, comme les effluents domestiques, les effluents hospitaliers ou encore les effluents industriels. De même, un effort important est mené sur l'aspect pluvial, en caractérisant le milieu naturel par temps de pluie mais aussi le plus important exutoire pluvial qui s'y rejette ainsi que différentes zones urbaines.

II. Matériel et Méthodes

A. Sites et points d'échantillonnage

Si l'ensemble du territoire de Bordeaux Métropole est utilisé comme terrain d'étude dans cette première phase du projet, 2 sites ont plus particulièrement retenu notre attention :

- le bassin versant de la Jalle de Blanquefort, un petit cours d'eau situé au nord-ouest de l'agglomération, qui permettra d'étudier les sources de pollution domestiques, industrielles et pluviales
- le Groupe Hospitalier Pellegrin du CHU de Bordeaux, le plus gros hôpital de la région, qui permettra d'étudier la source hospitalière.

Au total pour l'ensemble du projet il y a 79 points d'échantillonnage (Figure 4) répartis de la manière suivante :

- 11 pour le milieu naturel (Mn),
- 10 pour les eaux pluviales des exutoires pluviaux (EP Ex. Pluv.),
- 3 pour les eaux pluviales du collecteur rocade (EP rocade),
- 6 pour les eaux pluviales des zones urbaines (EP zones urbaines),
- 5 pour les eaux pluviales des techniques alternatives (EP TA),
- 8 pour les eaux usées domestiques (EU domestiques),
- 15 pour les eaux usées des zones industrielles (EU ZI),
- 15 pour les eaux usées Groupe Hospitalier Pellegrin du CHU (EU CHU),
- 6 pour les eaux usées et les boues des stations de traitement des eaux usées (EU STEU ou boues STEU).

Le détail de l'ensemble de ces sites et points d'échantillonnage est donnée dans le livrable 1.1.

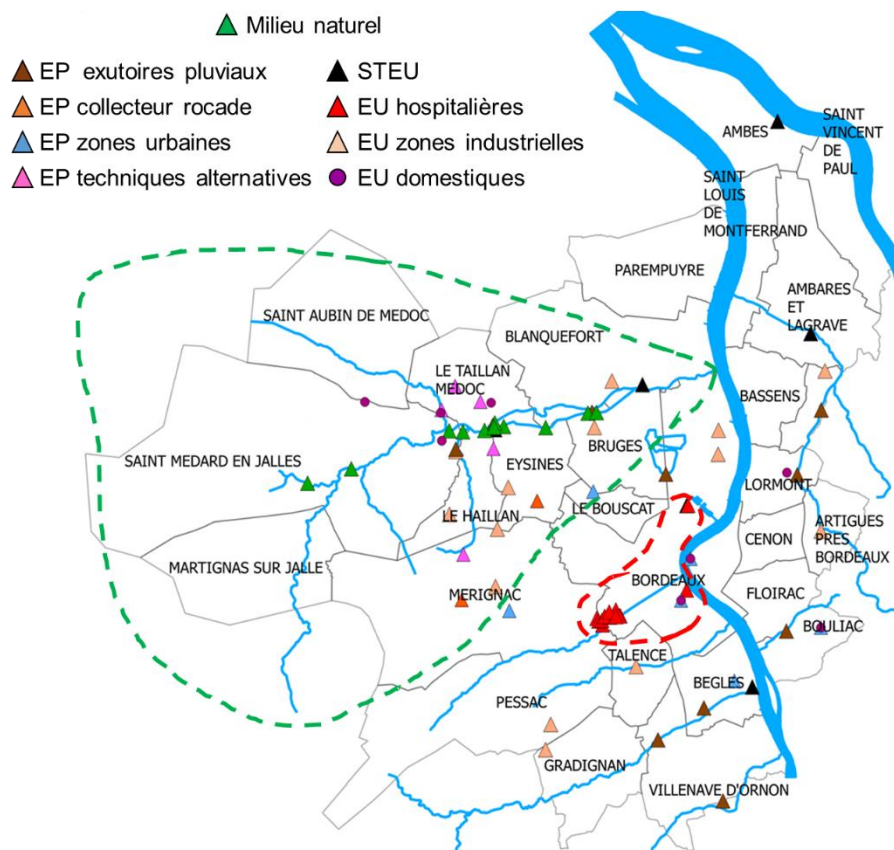


Figure 4. Localisation des 2 sites d'étude et des points d'échantillonnage sur le territoire de Bordeaux Métropole

B. Traitement des échantillons à la réception

Après prélèvement, les échantillons sont livrés au laboratoire où ils sont congelés à -18°C afin de les placer dans des conditions de conservation optimales. Lorsque la logistique le permet, les échantillons sont filtrés dès la réception au laboratoire.

Afin de séparer la phase dissoute de la phase particulaire, les échantillons sont mis à décongeler 12h à température ambiante avant filtration. La filtration est réalisée à l'aide d'unités de filtrations en verre ou en polyéthylène haute densité, en correspondance avec le type de flacons utilisés lors du prélèvement. La séparation est réalisée à l'aide de filtres de masse connue, en fibres de verre et de porosité 0,7 µm.

Le filtrat est reconditionné pour chaque filière d'analyse dans un flacon en verre ou en polyéthylène haute densité en correspondance avec le type de flacons utilisés lors du prélèvement. Les échantillons sont alors conservés à -18°C jusqu'à la réalisation des protocoles d'extractions.

Le gâteau de filtration est lyophilisé afin de déterminer la concentration en matières en suspension de chacun des échantillons. Il sera par la suite utilisé dans le cadre des analyses particulières.

C. Composés analysés

Le Tableau 3 (p. 48) présente la liste des classes, famille et nom des micropolluants organiques recherchés pour le milieu naturel et pour chaque source étudiée dans le projet. Il indique également dans quelles matrices ces molécules seront cherchées en fonction de leurs propriétés physico-chimiques (phase dissoute et particulaire des échantillons d'eau, échantillons de boue). Les analyses en phase particulaire ont donc été réalisées pour les classes de molécules supposées avoir une meilleure affinité avec cette phase de par leur caractère hydrophobe. Cette démarche permet d'avoir une quantification de la contamination totale. La contamination apportée par la phase particulaire dépendant du taux de matière en suspension (MES) dans l'échantillon, elle s'avère souvent négligeable notamment dans le milieu naturel où le taux de MES n'excède pas les 0,01g/L.

Le fait de rechercher certaines molécules ou familles de molécules dans certaines sources par rapport à d'autres a été guidé par les usages et modes d'utilisation des produits.

Pharmaceutiques :

Une substance pharmaceutique (ou médicament) est définie dans la directive 2001/83/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 novembre 2001 comme « une substance ou composition possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines » ou encore « une substance ou composition pouvant être administrée à l'homme en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier des fonctions physiologiques chez l'homme ». La consommation globale de médicaments pour la thérapeutique humaine dans le monde est estimée à 100 000 tonnes/an, soit environ 15 g par personne et par an. Une grande part de ces médicaments est consommée dans les pays « dits industrialisés » où il semble plus raisonnable d'estimer une consommation comprise entre 50 et 150 g par personne et par an (Morin, 2009). En 2011, l'ANSM (Agence Nationale de sécurité du Médicament et des produits de santé) estime à environ 3 000 le nombre de substances actives disponibles. Ces substances sont déclinées en plus de 10 500 spécialités utilisées par tout un chacun, avec ou sans prescription. Nous sommes donc responsables de l'introduction des substances pharmaceutiques dans l'environnement par notre consommation régulière, et par l'excrétion de ses molécules dans les eaux usées. Il est maintenant admis que les voies majoritaires d'introduction de composés pharmaceutiques dans l'environnement des pays « dits industrialisés » sont les rejets directs d'eaux usées, les rejets d'eaux traitées et les boues des STEU, mais également les épandages des déchets d'élevage, les déjections animales émises directement dans le milieu, les déversements dans les fermes aquacoles, les lixiviats de décharges et dans une moindre mesure, les usines de fabrication et de conditionnement (Capdeville, 2011). Les niveaux de concentrations de substances pharmaceutiques dans les environnements aquatiques varient du ng/L au µg/L.

Dans le cadre de cette étude, 13 à 78 composés pharmaceutiques seront analysés en fonction des sources. Ces composés sont listés dans le Tableau 3 (p. 48).

Pesticides :

Les pesticides sont des composés chimiques dotés de propriétés toxiques, utilisés pour lutter contre les animaux (insectes, rongeurs) ou les plantes (champignons, mauvaises herbes) jugés nuisibles aux plantations. Synthétisés pour être biologiquement actifs, ils peuvent présenter des risques toxiques pour l'homme et les écosystèmes. Les pesticides comprennent donc une large gamme de molécules possédant des propriétés physico-chimiques très différentes. Leur impact sur l'environnement dépend à la fois de leur mode d'action, de leur capacité de bioaccumulation, de leur persistance et de leurs sous-produits de dégradation, lesquels sont parfois plus toxiques et se dégradent moins vite que le composé initial.

Classiquement les pesticides sont divisés en plusieurs catégories selon leurs cibles :

- les insecticides, utilisés pour éliminer les insectes,
- les fongicides, utilisés pour éliminer les champignons,
- les herbicides, utilisés pour utiliser tous les végétaux considérés comme nuisibles,
- les nématicides, utilisés pour lutter contre les vers,
- les rodenticides, utilisés pour se débarrasser des rongeurs tels que les rats, souris, mulots, etc.

D'un point de vue réglementaire, on distingue les pesticides utilisés principalement pour la protection des végétaux (directive 91/414/CE), des antiparasitaires à usage humain et vétérinaire (directives 2004/27 et 2004/28), des autres produits appelés biocides (directive 98/8/CE). La liste DCE des substances prioritaires inclut 18 pesticides mais de nombreuses autres substances sont prises en considération dans l'arrêté du 07 décembre 2007 (substances soumises à redevance pour pollution diffuse), comme le fipronil, le glyphosate ou le linuron par exemple, ou par l'arrêté du 7 août 2015 sur la surveillance de la qualité de l'eau.

Dans le cadre de cette étude, 24 à 62 composés ont été analysés en fonction des sources. La liste de ces composés est détaillée dans le Tableau 3 (p. 48).

Alkylphénols :

Les alkylphénols et alkylphénols-polyéthoxylés sont des tensio-actifs organiques non ioniques. Ces molécules sont amphiphiles ; elles comportent au moins un groupement polaire hydrophile qui assure leur solubilité dans l'eau et une chaîne carbonée apolaire (lipophile) qui retient les matières grasses. Aucun exemple de synthèse naturelle des alkylphénols n'est connu à ce jour, ces composés semblent donc être exclusivement d'origine anthropique. Ils sont généralement fabriqués à haute température par réaction entre un phénol et une molécule de tripropylène en présence d'un catalyseur, et servent d'intermédiaires dans la synthèse d'agents tensioactifs et de résines phénoliques. De nombreux alkylphénols et alkylphénols-polyéthoxylés existent, mais les isomères octyl- et surtout nonylphénoliques représentent la grande majorité des composés commercialisés comme détergents dans l'industrie pour le textile, les traitements de surface, comme additifs de désencrage dans l'industrie papetière, et comme émulsifiants. L'une des principales sources d'alkylphénols dans l'environnement est la biodégradation de ces alkylphénols-polyéthoxylés.

Les alkylphénols et alkylphénols-polyéthoxylés sont introduits dans l'environnement principalement via les effluents des stations d'épuration urbaines et industrielles (eaux usées et boues), mais également par épandages directs de pesticides. Ils se retrouvent donc dans les écosystèmes aquatiques, soit par introduction directe, soit par introduction indirecte (lessivage des sols par exemple). Selon le TemaNord (1996), la distribution théorique du nonylphénol dans l'environnement est > 60 % dans les sédiments, > 10 % dans les sols et environ 25 % dans les eaux. A contrario, les alkylphénols-polyéthoxylés sont très solubles dans l'eau et seront donc prédominants dans la phase dissoute comparativement à la phase particulaire. Ces composés peuvent donc être présents dans les environnements aquatiques à des concentrations allant du ng/L au µg/L.

Dans le cadre de cette étude, 2 à 7 alkylphénols ont été analysés. Ces composés sont listés dans le Tableau 3 (p. 48).

Composés Organiques Volatils (COV) :

Les Composés Organiques Volatiles (COV) forment une famille de plusieurs centaines de substances chimiques très différentes du point de vue de leurs structures et de leurs propriétés physico-chimiques. La Directive européenne du 11 mars 1999, relative à la réduction des émissions des COV dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations, définit comme COV « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus, à une température de 20°C ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ». Une définition plus restrictive des COV peut être trouvée dans la directive 2002/3/CE du Parlement européen et du Conseil relative à l'ozone dans l'air ambiant qui définit comme COV comme « tous composés organiques provenant de sources anthropiques et biogènes autres que le méthane, capables de produire des oxydants photochimiques par réaction avec des oxydes d'azote sous l'effet du rayonnement solaire ». A l'échelle planétaire, les sources de COV dans l'environnement représentent environ 90% des rejets non méthaniques, mais dans les régions industrialisées, à cause de la part importante des émissions anthropiques, ces sources deviennent minoritaires (CITEPA). Les émissions anthropiques sont générées par les carburants, les combustions de gaz, de fuel, de bois, de charbon et de tabac, mais également les matériaux de construction, les meubles, les produits de traitement et de décoration, les produits d'entretien, les cosmétiques, l'activité culinaire, etc.

Dans le cadre de cette étude, 8 COV ont été analysés. Ces composés sont listés dans le Tableau 3 (p. 48).

Pesticides Organo Chlorés (OCP) :

Les pesticides organochlorés sont parmi les plus anciens pesticides organiques de synthèse mis sur le marché. Le DDT (Dichlorodiphényltrichloroéthane) a ainsi été utilisé dès les années 1950 en agriculture. Ce sont généralement des insecticides, qui, du fait de leur caractère persistant, bioaccumulable et toxique, sont actuellement interdits ou très restreints d'utilisation en France. Par exemple, le lindane est interdit en France pour l'agriculture en 1998 et a été retiré des molécules pharmaceutiques depuis fin 2008. Le DDT est interdit en France depuis 1971, mais reste utilisé dans certains pays tropicaux pour lutter contre le paludisme (transmis par les moustiques).

Dans le cadre de cette étude, 14 OCP ont été analysés. Ces composés sont listés dans le Tableau 3 (p. 48).

PCB :

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des composés organiques aromatiques chlorés qui ont massivement été synthétisés et utilisés (1 million de tonnes entre 1930 et 1980) en tant que fluides diélectriques ou lubrifiants. On les retrouve essentiellement dans les condensateurs, les turbines, les pompes, les adhésifs, les peintures et les encres. Cependant, leur utilisation a évolué aux cours des dernières années suite à des interdictions d'utilisation :

- L'arrêté du 8 juillet 1975 modifié par l'arrêté du 29 novembre 1984 interdit l'utilisation de PCB dans les applications ouvertes (encres, adhésifs, additifs dans certaines huiles...)
- Mise sur le marché d'appareils neufs en France interdite depuis 1987
- Détention d'appareils contenant plus de 500ppm de PCB interdite depuis le 31 décembre 2010

Bien que la production et l'utilisation de PCB soient interdites en France depuis 1987, il existe aujourd'hui une pollution environnementale diffuse. Les sources de contamination peuvent être issues soit de source historique (contamination des sols et sédiments due à la production/utilisation de PCB entre 1929 et 1987), soit de sources actuelles (utilisation d'appareils mis en service avant 1987).

Ces composés peuvent être retrouvés dans différents compartiments de l'environnement à des concentrations de l'ordre de la dizaine de ng/L dans les matrices liquides, de la centaine de ng/g dans les matrices solides et du µg/g dans le biota.

Dans le cadre de cette étude, 8 PCB ont été analysés. Ces composés sont listés dans le Tableau 3 (p. 48).

PBDE

Les polybromodiphényléthers (PBDE) forment une classe de 209 congénères bromés produits industriellement en tant que retardateurs de flammes. Ils sont utilisés dans une large gamme de produits du quotidien ignifugés (mousses polyuréthanes, certains plastiques), dans les textiles non destinés à l'habillement (rembourrage de meubles, tapis...) mais également dans les isolants électriques (boîtiers d'ordinateurs, téléphones, téléviseurs...). Ces composés peuvent être retrouvés dans différents compartiments de l'environnement à des concentrations de l'ordre du ng/L dans les matrices liquides et de la centaine de ng/g dans les matrices solides.

Dans le cadre de cette étude, 4 PBDE ont été analysés. Ces composés sont listés dans le Tableau 3 (p. 48).

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués d'au moins deux cycles benzéniques condensés. Les HAP sont présents de façon ubiquiste dans l'environnement où ils peuvent être introduits par des processus anthropiques ou naturels. Ils peuvent provenir de 3 origines : (i) origine pyrolytique (combustion incomplète de la matière organique : transport, incinérateurs, chauffages, incendies...), (ii) origine pétrogénique (introduction dans l'environnement à partir de produits pétroliers et dérivés) et, dans une moindre mesure, (iii) origine diagénétique (modification chimique de précurseurs naturels). Les propriétés physico-chimiques et toxicologiques de ces composés dépendent essentiellement de leur poids moléculaire et de leur structure, notamment du nombre de cycles aromatiques. Dans l'ensemble, les HAP sont peu volatils et très peu solubles dans l'eau (ceci est d'autant plus vrai que le nombre de cycles est élevé). Les concentrations retrouvées dans les écosystèmes aquatiques sont généralement de l'ordre du nanogramme par litre (sauf cas de pollution spécifique).

Dans le cadre de cette étude, 14 HAP ont été analysés sur les 16 prioritaires définis par l'US-EPA. Ces composés sont listés dans le Tableau 3 (p. 48).

Phtalates :

Les phtalates sont dérivés de l'acide phtalique. Ils sont composés d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates placés en ortho et dont la taille de la chaîne alkyle peut varier. Leur origine est quasi exclusivement anthropique, ils sont largement utilisés en tant que plastifiants dans l'industrie des polymères (95 % de leur consommation est liée à la fabrication de produits à base de chlorure de polyvinyle (PVC)). Ils sont également utilisés dans d'autres domaines d'application comme l'aménagement intérieur et extérieur des bâtiments, le textile, la santé, les cosmétiques, l'automobile.... Les principales voies d'apport de phtalates à l'environnement sont les émissions dans l'air (dégradation des produits en PVC dans leurs différentes phases de vie) et les pertes par lessivage et/ou solubilisation (ruissellement sur les toitures et les chaussées lors des phénomènes pluvieux, nettoyage de véhicules, de surfaces intérieures, etc.). Les phtalates sont donc susceptibles d'être transférés vers l'atmosphère, puis redistribués via les précipitations et le ruissellement jusqu'aux eaux de surface et aux eaux souterraines. Ils peuvent contribuer à une dégradation durable de la qualité des eaux. Ces composés ont été détectés dans différents compartiments de l'environnement à des concentrations de l'ordre du µg/L dans les matrices liquides, du µg/g dans les matrices solides et de l'ordre du ng/m³ dans les matrices gazeuses.

Cette le cadre de cette étude, seul le composé le plus utilisé, le DEHP (di(2-éthylhexyl)phtalate), sera analysé.

Plastifiants :

Le Bisphénol A (BPA) est une substance chimique de synthèse utilisée depuis plus de 50 ans dans la fabrication (plastiques, résines époxydes), la synthèse de retardateurs de flamme ou comme révélateur de papiers thermiques. Les sources sont très variées et une soixantaine de secteurs potentiellement utilisateurs de BPA ont été identifiés (câbles, mastics, adhésifs, optiques de phares, appareils électroménagers...). Depuis 2011 l'ANSES recommande une réduction de l'exposition des

populations au BPA, notamment en préconisant sa substitution dans les plastiques au contact des denrées alimentaires. Depuis 2013, le BPA est classé toxique pour la reproduction par le Comité d'Evaluation des Risques (RAC) et l'Agence européenne des substances chimiques (ECHA).

Filtres UV :

Les filtres ultraviolets sont utilisés dans les produits solaires et dans certains produits cosmétiques, mais également dans de nombreux autres produits en tant qu'agents anti-ultraviolets dans les plastiques, dans les tissus d'ameublement et dans les vêtements par exemple. Les voies d'entrée dans l'environnement des filtres ultraviolets à chaque étape de la vie des produits concernés sont nombreuses (Giokas et al., 2007). En effet, les filtres ultraviolets peuvent être relargués durant toutes les étapes de production, mais également lors de la vie des produits manufacturés contenant les filtres ultraviolets. Ainsi l'une des voies d'entrée directe dans l'environnement est le « lessivage » des crèmes solaires et autres produits de soin corporels contenant des filtres ultraviolets lors des activités de baignades que ce soit dans des milieux naturels (océans, mers, lacs, rivières...) ou dans des environnements artificiels (piscines, salles de bain...). Les produits manufacturés contenant les filtres ultraviolets en fin de vie vont transiter par les filières de retraitement où ils vont conduire à l'introduction de filtres ultraviolets dans l'environnement via la mise en décharges et les rejets de STEU (Giokas et al., 2007).

Dans le cadre de cette étude, 6 filtres UV ont été analysés. Ces composés sont listés dans le Tableau 3 (p. 48).

Parabènes :

Les parabènes sont des alkyl esters de l'acide 4-hydroxybenzoïque (4-HBA) qui sont utilisés comme agents antibactériens dans des produits alimentaires, dans les pharmaceutiques et dans les cosmétiques. Ces composés sont largement utilisés dans les produits cosmétiques. 99% des produits cosmétiques sans rinçage et 77% des produits avec rinçage contiennent des parabènes. Une utilisation préférentielle du méthyl- > éthyl- > propyl- > butyl- > benzyl parabène dans les différentes catégories de cosmétiques est observée. Ils sont normalement utilisés en mélange de deux ou plus parabènes et/ou d'autres conservateurs. Parmi les parabènes, le butyl parabène est celui qui montre la plus importante activité antimicrobienne, mais il est moins utilisé dans les cosmétiques à cause de sa solubilité réduite dans l'eau contrairement au méthyl parabènes hautement hydrosoluble. Les parabènes sont facilement biodégradables dans des conditions aérobiques, cependant leur consommation élevée et leur introduction en continu dans l'environnement déterminent une situation de « pseudo-persistence » pour ce type de contaminants (Morin, 2009).

Dans le cadre de cette étude, 8 parabènes ont été analysés. Ces composés sont listés dans le Tableau 3 (p. 48).

Composés poly- et perfluoroalkylés (PFAS) :

Les composés poly et perfluoroalkylés (PFAS) sont des molécules de synthèse constituées d'un groupement polaire hydrophile (ex : carboxylate, sulfonate, phosphate, sulfonamide) et d'une chaîne fluorocarbonée à la fois hydrophobe et lipophobe. Leur caractère amphiphile et leur grande stabilité chimique et thermique, liées aux liaisons covalentes Carbone-Fluor de forte énergie (450kJ/mol), en font d'excellents agents de surface. Ils sont utilisés depuis les années 1950 dans une large gamme de produits tels que les traitements de surface, les emballages, les tissus, les revêtements antiadhésifs, les peintures, les mousses anti-incendie, les pesticides, les imperméabilisants ou encore les fluides hydrauliques pour l'aviation. La migration des composés perfluoroalkylés vers les systèmes environnementaux (et notamment aquatiques) se fait via les rejets d'industrie de semi-conducteurs, de composants électroniques, d'industries du textiles, l'utilisation de certaines mousses anti-incendie et via les effluents de stations de traitement des eaux usées et les eaux de ruissellement. Du fait de leur grande stabilité, les PFAS sont retrouvés de façon ubiquiste sur l'ensemble du globe. Les concentrations totales des PFAS dans les eaux dépassent rarement le µg/L et les eaux continentales

sont généralement plus contaminées que les eaux côtières et marines (jusqu'à plusieurs centaines de ng/L contre quelques ng/L seulement).

Dans le cadre de cette étude, 17 PFAS ont été analysés. Ces composés sont listés dans le Tableau 3 (p. 48).

Biocides :

L'appellation « produits biocides » regroupe un ensemble de produits destinés à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre, par une action chimique ou biologique. Bien que ciblant les organismes nuisibles, les biocides sont par définition des produits actifs susceptibles d'avoir des effets sur l'homme, l'animal ou l'environnement. Les produits biocides sont classés dans différentes catégories : les désinfectants, les produits de protection, les produits de lutte contre les nuisibles et autres produits (taxidermie, thanatopraxie, agents de traitement des façades...). Cette partie de l'étude est axée sur les désinfectants, et plus particulièrement sur le triclosan et la chlorhexidine.

Le triclosan est largement utilisé comme bactéricide. Il est souvent contenu dans des produits de grande consommation et dans des produits de soin à usage professionnel, notamment pour application orale et dermatologique, mais il est aussi incorporé dans les polymères et dans les fibres pour conférer des propriétés antibactériennes à des textiles. Enfin, son utilisation est également autorisée dans les matériaux d'emballage, y compris les emballages en plastique à usage alimentaire.

La chlorhexidine est un antiseptique à large spectre d'action de plus en plus utilisé notamment dans les dentifrices, les bains de bouche et les sprays désinfectants.

Tableau 3. Noms et nombre de micropolluants organiques recherchés pour chaque source et milieu étudié

Classe	Famille	Substances	Matrice	Milieu naturel	Exutoire pluviaux	STEU	EU CHU	EU Zi	EU domestique	EP zone urbaine	EP TA	EP collecteur rocade
Médicaments				46	43	43	71	43	36	13	13	13
	antiviral	abacavir	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	hypolipémiant	acide 4-chlorobenzoïque	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	b-bloquant	acébutolol	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	hypolipémiant (métabolite clofibrate)	acide clofibrigue	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	hypolipémiant (métabolite fenofibrate)	acide fénofibrigue	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	antidépresseur	amitriptyline	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	b-bloquant	aténolol	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	hypolipémiant	atorvastatine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	hypolipémiant	bézafibrate	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	b-bloquant	bisoprolol	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	psychostimulant	caféine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	antiepileptique	carbamazépine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	antihistaminique	cétirizine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	antiagrégant plaquettaire	clopidogrel	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	anti-inflammatoire AINS	diclofénac	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	antiarythmique	disopyramide	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	antidépresseur	fluoxétine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X				
	antiepileptique	gabapentine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	hypolipémiant	gemfibrozil	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	anti-inflammatoire AINS (métabolite ibuprofène)	hydroxy-ibuprofène	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	anti-inflammatoire AINS	ibuprofène	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	anti-inflammatoire	kétoprofène	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	antiviral	lamivudine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	antiepileptique	lévétiracétam	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X				
	anxiolytique	lorazépam	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	antihypertenseur	losartan	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	anxiolytique	méprobamate	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	b-bloquant	métoprolol	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	anti-inflammatoire AINS	naproxène	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	antiviral	névirapine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	anxiolytique	nordazépam	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X				

Classe	Famille	Substances	Matrice	Milieu naturel	Exutoire pluviaux	STEU	EU CHU	EU Zi	EU domestique	EP zone urbaine	EP TA	EP collecteur rocade
	anxiolytique	oxazépam	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	analgésique	paracétamol	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	hypolipémiant	pravastatine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X				
	antiepileptique	primidone	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	b-bloquant	propranolol	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	antiulcèreux	ranitidine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X				
	antiviral	ritonavir	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	b-bloquant	sotalol	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	bronchodilatateur - psychostimulant	théophylline	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
	antiviral	zidovudine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X				
	analgésique	aspirine	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X				
	anti-inflammatoire AINS	acide salicylique	EAU (dissous) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	antibiotique (fluoroquinolone)	ciprofloxacine	EAU (dissous)	X			X					
	antibiotique	ofloxacine	EAU (dissous)	X			X					
	anticancéreux	cyclophosphamide anhydre	EAU (dissous)	X			X					
	anti-inflammatoire	acide niflumique	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	amisulpride	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	bromazépam	EAU (dissous)				X					
	antibiotique	clarithromycine	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	clorazépate	EAU (dissous)				X					
	antibiotique	cloxacilline	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	cyamémazine	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	diazépam	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	duloxétine	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	hydroxyzine	EAU (dissous)				X					
	antiepileptique	lamotrigine	EAU (dissous)				X					
	anti-parasitaire	malathion	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	méthadone chlorhydrate	EAU (dissous)				X					
	antibiotique	norofloxacine	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	paroxétine	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	prazépam	EAU (dissous)				X					
	bronchodilatateur	salbutamol	EAU (dissous)				X					
	antiviral	saquinavir	EAU (dissous)				X					
	vasodilatateur	sildénafil	EAU (dissous)				X					
	antibiotique	sulfaméthoxazole	EAU (dissous)				X					
	antibiotique	triméthoprim	EAU (dissous)				X					
	antiepileptique	valpromide	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	venlafaxine	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	zolpidem	EAU (dissous)				X					
	anxiolytique	zopiclone	EAU (dissous)				X					

Classe	Famille	Substances	Matrice	Milieu naturel	Exutoire pluviaux	STEU	EU CHU	EU Zi	EU domestique	EP zone urbaine	EP TA	EP collecteur rocade
Pesticides				62	62	62	62	60	31	24	24	24
	herbicide (métabolite diuron)	1-(2,4-dichlorodiphényl)urée	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide (métabolite diuron)	1-(3,4-dichlorodiphényl)urée	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide (métabolite acétochlore)	acétochlore ESA (acide sulfonique)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	insecticide	acrinathrine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide	alachlore	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide	atrazine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	herbicide (métabolite atrazine)	atrazine-2-hydroxy	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	herbicide (métabolite atrazine)	atrazine-déséthyl (DEA)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X			
	herbicide (métabolite atrazine)	atrazine-déisopropyl (DIA)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X			
	fongicide	azoxystrobine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	insecticide	bifenthrine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	fongicide	carbendazime	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	insecticide	chlorfenvinphos	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide	chlorotoluron	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	insecticide	chlorpyrifos-éthyl	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	insecticide	cyfluthrine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	insecticide	cyperméthrine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide (métabolite diuron)	DCPMU (1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthyl-urée)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	insecticide	diazinon	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X			
	insecticide	dichlorvos	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	fongicide	difénoconazole A B	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide	diflufénican	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	herbicide	dimétachlore	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide	diuron	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	fongicide (métabolite dichlofluanide)	DMSA (diméthyl-phénylsulfamide)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	fongicide (métabolite tolylfluanide)	DMST (diméthyl-tolylsulfamide)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X			
	insecticide	endosulfan	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	fongicide	epoxiconazole	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	insecticide	esfenvalérate + fenvalérate	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	fongicide	famoxadone	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X			
	fongicide	fenbuconazole	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	insecticide	fipronil	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Classe	Famille	Substances	Matrice	Milieu naturel	Exutoire pluviaux	STEU	EU CHU	EU Zi	EU domestique	EP zone urbaine	EP TA	EP collecteur rocade
	insecticide (métabolite fipronil)	fipronil-désulfinyl	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	insecticide (métabolite fipronil)	fipronil-sulfide	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	insecticide (métabolite fipronil)	fipronil-sulfone	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	herbicide	flazasulfuron	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	fongicide	fluquinconazole	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	fongicide	flutriafol	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide	hexazinone	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X			
	herbicide (métabolite simazine)	hydroxy-simazine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	insecticide	imidaclopride	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	herbicide	isoproturon	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	insecticide	lambda-cyhalothrine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide	linuron	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide	métolachlore	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	herbicide (métabolite métolachlore)	métolachlore ESA (acide sulfonique)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	herbicide (métabolite métolachlore)	métolachlore OXA (acide oxanilique)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	insecticide (& aussi métabolite diméthoate)	ométhoate	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	insecticide	perméthrine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	fongicide	propiconazole	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	herbicide	simazine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	fongicide	spiroxamine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	insecticide	tau-fluvalinate	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	fongicide	tebuconazole	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide (& aussi métabolite terbuthylazine)	terbutryne	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	herbicide	terbuthylazine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	herbicide (métabolite terbuthylazine)	terbuthylazine-déséthyl	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	fongicide	tétraconazole	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	fongicide	trifloxystrobine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide	trifluraline	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
	herbicide	glyphosate	EAU (dissous)	X	X	X	X		X	X	X	X
	herbicide (métabolite glyphosate)	AMPA (acide aminométhylphosphonique)	EAU (dissous)	X	X	X	X		X	X	X	X
	fongicide	mancozèbe							X			
AkP				7	7	7	7	7	2	0	0	2
		octylphénol (OP)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X			X

Classe	Famille	Substances	Matrice	Milieu naturel	Exutoire pluviaux	STEU	EU CHU	EU Zi	EU domestique	EP zone urbaine	EP TA	EP collecteur rocade
		octylphénol monoéthoxylate (OP1EO)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X				
		octylphénol diéthoxylate (OP2EO)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X				
		nonylphénol (NP)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X			X
		nonylphénol monoéthoxylate (NP1EO)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X				
		nonylphénol diéthoxylate (NP2EO)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X				
		acide nonylphénoxyacétique (NP1EC)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X				
BTEX				4	4	4	4	4	4	0	0	0
		Benzène	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X			
		Ethylbenzène	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X			
		Toluène	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X			
		Xylènes	EAU (dissous)	X	X	X	X	X	X			
COV				8	8	8	8	8	0	0	0	0
		chlorure de vinyle	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		trichlorométhane	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		dichlorométhane	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		1,2-dichloroéthane	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		tétrachlorure de carbone	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		tétrachloroéthylène	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		trichloroéthylène	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		hexachlorobutadiène	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
OCP				15	15	15	15	15	0	0	0	0
		endrine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		isodrine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		aldrine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		2,4'-DDT	EAU (dissous - particulaire)	X	X	X	X	X				
		4,4'-DDT	EAU (dissous - particulaire)	X	X	X	X	X				
		2,4'-DDD (+CB 154 + 77)	EAU (dissous - particulaire)	X	X	X	X	X				
		lindane	EAU (dissous - particulaire)	X	X	X	X	X				
		mirex	EAU (dissous - particulaire)	X	X	X	X	X				
		heptachlore	EAU (dissous - particulaire)	X	X	X	X	X				
		chlordécone	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				

Classe	Famille	Substances	Matrice	Milieu naturel	Exutoire pluviaux	STEU	EU CHU	EU Zi	EU domestique	EP zone urbaine	EP TA	EP collecteur rocade
		CIS-chlordane	EAU (dissous - particulaire)	X	X	X	X	X				
		4,4'-DDD	EAU (dissous - particulaire)	X	X	X	X	X				
		2,4'-DDE	EAU (dissous - particulaire)	X	X	X	X	X				
		4,4'-DDE + Dieldrine	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
PCB				8	8	8	8	8	8	0	0	0
		PCB 28 (2,2',4,6 tétrachlobiphényle)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
		PCB 50 (2,4,4' trichlobiphényle)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
		PCB 52 (2,2',5,5' tétrachlobiphényle)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
		PCB 101 (2,2',4,5,5' pentachlobiphényle)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
		PCB 118 (2,3',4,4',5 pentachlobiphényle)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
		PCB 138 (2,2',3,4,4',5' hexachlobiphényle)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
		PCB 153 (2,2',4,4',5,5' hexachlobiphényle)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
		PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5' heptachlobiphényle)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X			
PBDE				4	4	4	4	4	0	0	0	0
		BDE 47 (2,2',4,4' tétrabromodiphényl éther)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		BDE 100 (2,2',4,4',6 pentabromodiphényl éther)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		BDE 99 (2,2',4,4',5 pentabromodiphényl éther)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
		BDE 153 (2,2',4,4',5,5' hexabromodiphényl éther)	EAU (dissous)	X	X	X	X	X				
HAP				15	12	12	12	12	15	15	15	15
		anthracène	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		benzo[a]anthracène	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		benzo[a]pyrène	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		benzo[b+j+k]fluoranthène	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		benzo[g,h,i]pérylène	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		chrysène + triphénylène	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		fluoranthène	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		indéno[1,2,3-cd]pyrène	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		naphtalène	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		phénanthrène	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Classe	Famille	Substances	Matrice	Milieu naturel	Exutoire pluviaux	STEU	EU CHU	EU Zi	EU domestique	EP zone urbaine	EP TA	EP collecteur rocade
		pyrène acénaphthène acénaphthylène fluorène	EAU (dissous - particulaire) - BOUE EAU (dissous - particulaire) EAU (dissous - particulaire) EAU (dissous - particulaire)	X X X X	X 	X 	X 	X 	X X X X	X X X X	X X X X	X X X X
Phtalates		DEHP (Di(2-éthylhexyl)phtalate)	EAU (dissous - particulaire) - BOUE	1	1	1	1	1	1	0	0	0
Plastifiants		BPA (Bisphénol A)	EAU (dissous - particulaire*)	X	X	X	X	X	X	0	0	0
Filtres UV				6	0	6	0	0	6	0	0	0
	oxybenzone	benzophénone 3	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
	avobenzone	butyl méthoxydibenzoylméthane	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
	EHMC	éthylhexyl méthoxycinnamate	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
	ODPABA	éthylhexyl diméthyl paba	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
	4-MBC	4-méthylbenzylidène camphre	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
	Octocrylène	octocrylène	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
Parabènes				8	0	8	0	0	8	0	0	0
		4-hydroxybenzoate de méthyle	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
		4-hydroxybenzoate d'éthyle	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
		benzyl paraben	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
		butylparaben	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
		isobutylparaben	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
		isopropylparaben	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
		pentylparaben	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
		propylparabène	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X			
PFAS				17	0	17	0	0	17	17	17	17
		PFBA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		PFPeA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		PFHxA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		PFHpA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		PFOA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		PFNA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		PFDA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		PFBS	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X

Classe	Famille	Substances	Matrice	Milieu naturel	Exutoire pluviaux	STEU	EU CHU	EU Zi	EU domestique	EP zone urbaine	EP TA	EP collecteur rocade
		PFHxS	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		PFHpS	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		PFOS	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		6:2 FTSA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		8:2 FTSA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		FOSA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		FOSAA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		MeFOSAA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
		EtFOSAA	EAU (dissous - particulaire*)	X		X			X	X	X	X
Biocides				2	0	2	2	0	2	0	0	0
		triclosan	EAU (dissous - particulaire*)	X		X	X		X			
		chlorhexidine	EAU (dissous - particulaire*)	X		X	X		X			
Détergents				16	0	16	16	0	16	0	0	0
		benzotriazole	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		BDDAC	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		BDTAC	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		stepanquat GA 90	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		lauryl pyridinium	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		incromine SD	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		sodium 2-ethylhexyl sulfate	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		sodium dodecyl sulfate	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		LAS C10	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		LAS C11	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		LAS C12	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		LAS C13	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		texapon N 701 S	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		comperlan 100	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		triton X100	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
		cetyl betain	EAU (dissous - particulaire)	X		X	X		X			
Total				220	164	214	210	162	147	69	69	71

X*

si retrouvé dans les EU domestiques

D. Etude de conservation des échantillons

Les échantillons ne pouvant généralement pas être traités juste après leur prélèvement, il convient de les congeler afin de pouvoir les conserver jusqu'à leur extraction. Il faut néanmoins s'assurer que la congélation n'a pas d'influence sur les concentrations déterminées. Pour cela, les résultats obtenus pour un échantillon traité non congelé ont été comparés à ceux obtenus pour le même échantillon après une période de congélation (ordre du mois) ce qui détermine l'influence de la congélation sur les concentrations.

L'influence de la congélation avant filtration a également été testée en comparant les résultats obtenus pour un échantillon filtré après congélation et un échantillon filtré frais puis congelé. Pour l'analyse des particules, les filtres sont congelés pour la lyophilisation. Dans ce cas, c'est l'influence de la congélation de l'échantillon avant filtration par rapport à la congélation après filtration qui a été testée sur les résultats obtenus pour la phase particulaire. L'ensemble des résultats sont présentés dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (p. **Erreur ! Signet non défini.**).

Pour les médicaments, une perte comprise entre 10 et 40 % est observée entre un échantillon extrait frais et un échantillon extrait après congélation. Les travaux de (Aminot, 2013) ont montré que ces pertes ne pouvaient pas être imputées à une séquestration des analytes sur le contenant des échantillons et qu'une hypothèse pouvait être la séquestration des analytes par la phase colloïdale. Une congélation avant ou après filtration ne change rien aux résultats obtenus. Puisque d'un point de vue opératoire il n'est pas possible de s'affranchir de l'étape de congélation, celle-ci a été effectuée pour l'ensemble des échantillons.

Pour les pesticides, aucune perte supérieure à la variabilité analytique n'est observée entre un échantillon extrait frais et un échantillon extrait après congélation, que ce soit avant ou après filtration. Les performances pour la famoxadone n'ont cependant pas pu être testées.

Pour les alkylphénols en phase dissoute, aucune perte supérieure à la variabilité analytique n'est observée entre un échantillon extrait frais et un échantillon extrait après congélation, que ce soit avant ou après filtration pour le 4-ter octylphénol. Pour le 4-nonylphénol (mélange isomères) en revanche, une perte de 30 % est observée que ce soit pour une congélation avant ou après filtration. Pour les alkylphénols en phase particulaire, aucune différence supérieure à la variabilité analytique n'est observée entre les concentrations déterminées pour des particules obtenues avant ou après congélation.

Pour les PCB en phase dissoute, excepté pour le PCB 28, aucune différence supérieure à la variabilité analytique n'est observée entre un échantillon extrait frais et un échantillon extrait après congélation, que ce soit avant ou après filtration. Pour le PCB 28, qui est le PCB le plus léger, une perte de 50 % est observée pour un échantillon extrait après congélation et une perte de 89 % est observée pour un échantillon extrait congelé avant filtration. Ce résultat est cependant à nuancer car les concentrations déterminées sont faibles (12 ng/L). Le PCB 50 n'est pas quantifié (LQ = 0,1 ng/L). Pour les PCB en phase particulaire, aucune différence supérieure à la variabilité analytique n'est observée entre les concentrations déterminées pour des particules obtenues avant ou après congélation.

Pour les HAP en phase dissoute aucune différence supérieure à la variabilité analytique n'est observée entre un échantillon extrait frais et un échantillon extrait après congélation après filtration. Pour un échantillon congelé avant filtration, une tendance à la perte est observée pour l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène. Néanmoins ces résultats sont à nuancer puisque les concentrations déterminées sont particulièrement faibles et passent par exemple pour l'anthracène de 1,6 à 1,0 ng/L. Pour le benzo(b+j+k)fluoranthène, le benzo(a)pyrène, le indéno(1, 2, 3-cd)pyrène et le benzo(g, h, i)pérylène les résultats n'ont pas pu être obtenus car les concentrations étaient inférieures à la LQ pour tous les échantillons. Ceci n'est pas problématique puisque ces composés n'ont pas été quantifiés dans la plupart des échantillons de cette étude. Pour les HAP en phase particulaire, hormis pour le naphtalène, aucune différence supérieure à la variabilité analytique n'est observée entre les concentrations déterminées pour des particules obtenues avant ou après congélation. Pour le

naphtalène, les concentrations déterminées pour les particules obtenues après congélation sont supérieures, mais restent dans la même gamme de concentration.

Pour le DEHP en phase dissoute, aucune perte supérieure à la variabilité analytique n'est observée entre un échantillon extrait frais et un échantillon extrait après congélation, que ce soit avant ou après filtration. Pour le DEHP en phase particulaire, aucune différence supérieure à la variabilité analytique n'est observée entre les concentrations déterminées pour des particules obtenues avant ou après congélation.

En conclusion, même si l'étape de congélation peut entraîner des pertes pour certains composés, celles-ci sont minimales et, pour des raisons logistiques, cette étape est indispensable au traitement de grandes séries d'échantillons, comme c'est le cas dans cette étude.

Tableau 4. Influence de la congélation sur les résultats obtenus

Phase dissoute			Phase dissoute			Phase dissoute			Phase particulaire		
		Influence de la congélation	Influence de la congélation avant filtration			Influence de la congélation	Influence de la congélation avant filtration		Influence de la congélation	Influence de la congélation avant filtration	Influence de la congélation avant filtration
médicaments	abacavir	perte de 20 %	=congé. après filtration	pesticides	acétochlore ESA	pas d'influence	=congé. après filtration	AkP	4-ter octylphénol	pas d'influence	pas d'influence
	acébutolol	perte de 20 %	=congé. après filtration		atrazine	pas d'influence	=congé. après filtration		4-nonylphénol (mélange isomères)	perte de 30 %	=congé. après filtration
	amitriptyline	perte de 25 %	=congé. après filtration		2-hydroxy-atrazine	pas d'influence	=congé. après filtration	PCB	PCB 28	perte de 50 %	perte de 90 %
	aténolol	perte de 20 %	=congé. après filtration		DEA	pas d'influence	=congé. après filtration		PCB 50	non déterminé	non déterminé
	bézafibrate	perte de 15 %	=congé. après filtration		DIA	pas d'influence	=congé. après filtration		PCB 52	pas d'influence	=congé. après filtration
	bisoprolol	perte de 20 %	=congé. après filtration		azoxystrobine	pas d'influence	=congé. après filtration		PCB 101	pas d'influence	=congé. après filtration
	caféine	perte de 20 %	=congé. après filtration		carbendazime	pas d'influence	=congé. après filtration		PCB 118	pas d'influence	=congé. après filtration
	carbamazépine	perte de 25 %	=congé. après filtration		DCPMU	pas d'influence	=congé. après filtration		PCB 138	pas d'influence	=congé. après filtration
	cétirizine	perte de 20 %	=congé. après filtration		diflufénican	pas d'influence	=congé. après filtration		PCB 153	pas d'influence	=congé. après filtration
	clopidogrel	perte de 20 %	=congé. après filtration		diuron	pas d'influence	=congé. après filtration		PCB 180	pas d'influence	=congé. après filtration
	disopyramide	perte de 20 %	=congé. après filtration		DMSA	pas d'influence	=congé. après filtration	HAP	naphtalène	pas d'influence	=congé. après filtration
	gabapentine	perte de 30 %	=congé. après filtration		DMST	pas d'influence	=congé. après filtration		acénaphthylène	pas d'influence	=congé. après filtration
	lamivudine	perte de 10 %	=congé. après filtration		hexazinone	pas d'influence	=congé. après filtration		acénaphthène	pas d'influence	=congé. après filtration
	lorazépam	perte de 20 %	=congé. après filtration		hydroxy-simazine	pas d'influence	=congé. après filtration		fluorène	pas d'influence	=congé. après filtration
	losartan	perte de 20 %	=congé. après filtration		imidaclopride	pas d'influence	=congé. après filtration		phénanthrène	pas d'influence	=congé. après filtration
	méprobamate	perte de 20 %	=congé. après filtration		métolachlore	pas d'influence	=congé. après filtration		anthracène	pas d'influence	tendance à la baisse
	métoprolol	perte de 20 %	=congé. après filtration		métolachlore ESA	pas d'influence	=congé. après filtration		fluoranthène	pas d'influence	tendance à la baisse
	névirapine	perte de 20 %	=congé. après filtration		métolachlore OXA	pas d'influence	=congé. après filtration		pyrène	pas d'influence	tendance à la baisse
	oxazépam	perte de 20 %	=congé. après filtration		propiconazole	pas d'influence	=congé. après filtration		benzo(a)anthracène	pas d'influence	=congé. après filtration
	paracétamol	perte de 20 %	=congé. après filtration		simazine	pas d'influence	=congé. après filtration		chrysène + triphénylène	pas d'influence	=congé. après filtration
	primidone	perte de 25 %	=congé. après filtration		terbutryne	pas d'influence	=congé. après filtration		benzo(b+j+k)fluoranthène	non déterminé	non déterminé
	propranolol	perte de 10 %	=congé. après filtration		terbutylazine	pas d'influence	=congé. après filtration		benzo(a)pyrène	non déterminé	non déterminé
	ritonavir	perte de 20 %	=congé. après filtration		diazinon	pas d'influence	=congé. après filtration		indéno(1, 2, 3-cd)pyrène	non déterminé	non déterminé
	sotalol	perte de 20 %	=congé. après filtration		famoxadone	pas testé	pas testé		benzo(g, h, i)pyrène	non déterminé	non déterminé
	théophylline	perte de 20 %	=congé. après filtration		glyphosate	pas d'influence	=congé. après filtration	phthalates	di(2-éthylhexyl)phthalate	pas d'influence	=congé. après filtration
	acide 4-chlorobenzoïque	perte de 20 %	=congé. après filtration		AMPA	pas d'influence	=congé. après filtration				
	diclofénac	perte de 20 %	=congé. après filtration		fipronil	pas d'influence	=congé. après filtration				
	hydroxy-ibuprofène	perte de 20 %	=congé. après filtration		fipronil desulfiny	pas d'influence	=congé. après filtration				
	acide clofibrique	perte de 20 %	=congé. après filtration		fipronil sulfide	pas d'influence	=congé. après filtration				
	acide fénofibrique	perte de 20 %	=congé. après filtration		fipronil sulfone	pas d'influence	=congé. après filtration				
	atorvastatine	perte de 20 %	=congé. après filtration								
	gemfibrozil	perte de 15 %	=congé. après filtration								
	ibuprofène	perte de 20 %	=congé. après filtration								
	kétoprofène	perte de 20 %	=congé. après filtration								
	naproxène	perte de 20 %	=congé. après filtration								
	acide salicylique	perte de 20 %	=congé. après filtration								

Ces tests de conservation ont également été réalisés sur une nouvelle classe de molécules, les PFAS. Les résultats sont reportés dans le Tableau 5. L'influence de la congélation a été déterminée uniquement lorsque le composé était quantifié dans les 3 répliques (concentration significativement supérieure à la LQ). Aucune différence supérieure à la variabilité analytique n'est observée dans le dissous entre l'échantillon filtré et extrait frais et l'échantillon filtré avant et extrait après congélation. Pour le PFOS et le FOSA, une augmentation de 15-20 % est observée dans le dissous lorsque la filtration est réalisée après congélation, en contrepartie d'une baisse de 15-25 % dans la phase particulaire, indiquant probablement un effet de la congélation sur la spéciation. On observe également une baisse inférieure à 30 % des concentrations en PFOA, PFNA, 6:2 FTSA et 8:2 FTSA dans la phase particulaire, composés pour lesquels les niveaux sont tout de même proches des LQ dans cet échantillon.

Tableau 5. Influence de la congélation sur les résultats obtenus pour les PFAS

		Phase dissoute		Phase particulaire
		Influence de la congélation	Influence de la congélation avant filtration	Influence de la congélation avant filtration
PFAS	PFBA	pas d'influence	pas d'influence	pas d'influence
	PFPeA	pas d'influence	pas d'influence	pas d'influence
	PFHxA	pas d'influence	pas d'influence	pas d'influence
	PFHpA	pas d'influence	pas d'influence	pas d'influence
	PFOA	pas d'influence	pas d'influence	perte de 20%
	PFNA	pas d'influence	pas d'influence	perte de 15%
	PFDA	pas d'influence	pas d'influence	pas d'influence
	PFBS	pas d'influence	pas d'influence	pas d'influence
	PFHxS	pas d'influence	pas d'influence	perte de -25%
	PFHpS	pas d'influence	pas d'influence	pas d'influence
	PFOS	pas d'influence	augmentation 20 %	perte de 25%
	6:2 FTSA	pas d'influence	pas d'influence	perte de 30%
	8:2 FTSA	pas d'influence	pas d'influence	perte de 10%
	FOSA	pas d'influence	augmentation 20 %	perte de 15%
	FOSAA	non déterminé	pas d'influence	pas d'influence
	MeFOSAA	non déterminé	pas d'influence	pas d'influence
	EtFOSAA	non déterminé	pas d'influence	pas d'influence

E. Assurance qualité

L'analyse des molécules organiques requiert certaines précautions. Ainsi, dans un souci d'assurance qualité des résultats, des contrôles sont opérés à différents niveaux. Tout d'abord, seuls des consommables compatibles avec l'analyse ultra-traces sont utilisés. Les solvants sont de qualité HPLC. Les composés étalons sont de haute pureté chimique (supérieure à 90%).

Avant chaque série d'analyse, les performances instrumentales (justesse de quantification, limites de quantification) sont mesurées afin de s'assurer que l'instrument analytique est en bonnes conditions afin de répondre aux exigences de qualité pour l'analyse d'échantillons faiblement contaminés en polluants. Toutes ces performances sont compilées dans des cartes de contrôle qui sont remplies et validées avant chaque série d'analyse.

La justesse de quantification instrumentale se vérifie par l'injection d'une solution de référence en concentration connue en natifs et en étalons internes. La quantité de composés est calculée avec la technique de l'étalonnage interne. Le rapport de la quantité calculée sur la quantité réelle donne le pourcentage de justesse de quantification. La Figure 5 présente un exemple de suivi de justesse de

quantification instrumentale pour la carbamazépine (un composé issu de la famille des pharmaceutiques).

Les limites de quantification (LQ) instrumentales se calculent par l'analyse d'une solution de référence de concentration connue et relativement faible (proche des limites de détection attendues). Il s'agit de la plus faible quantité d'un composé qui peut être dosée par l'instrument analytique.

Le rapport du signal sur bruit (S/N) est alors déterminé pour chaque molécule avec la méthode en « peak to peak » qui prend en compte la valeur maximale du bruit. La zone de bruit est de 0,1 min, 0,5 min avant le pic chromatographique. La limite de détection est calculée pour $S/N = 3$ et la limite de quantification pour $S/N = 10$. La Figure 6 présente un exemple de suivi de limite de quantification instrumentale pour la carbamazépine.

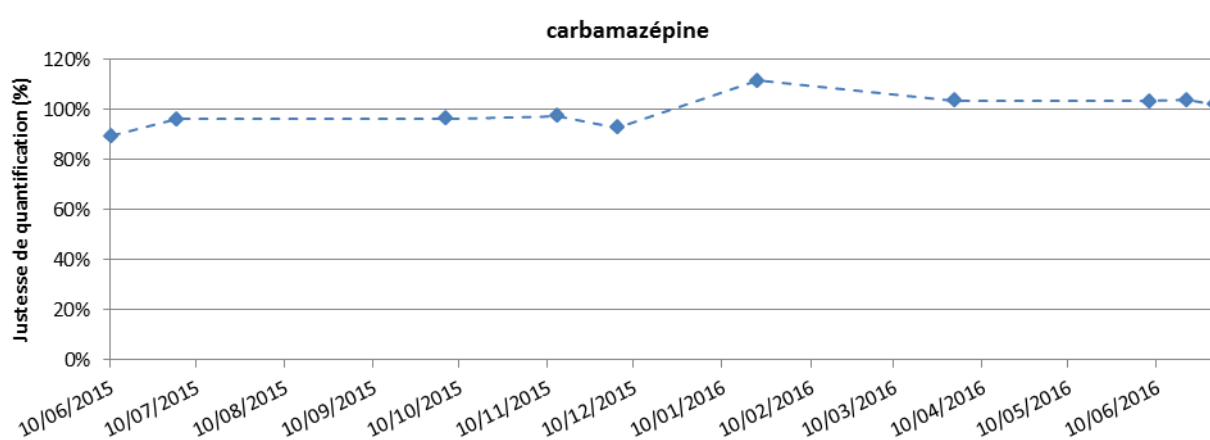


Figure 5. Suivi de la justesse de quantification (%) instrumentale pour la carbamazépine

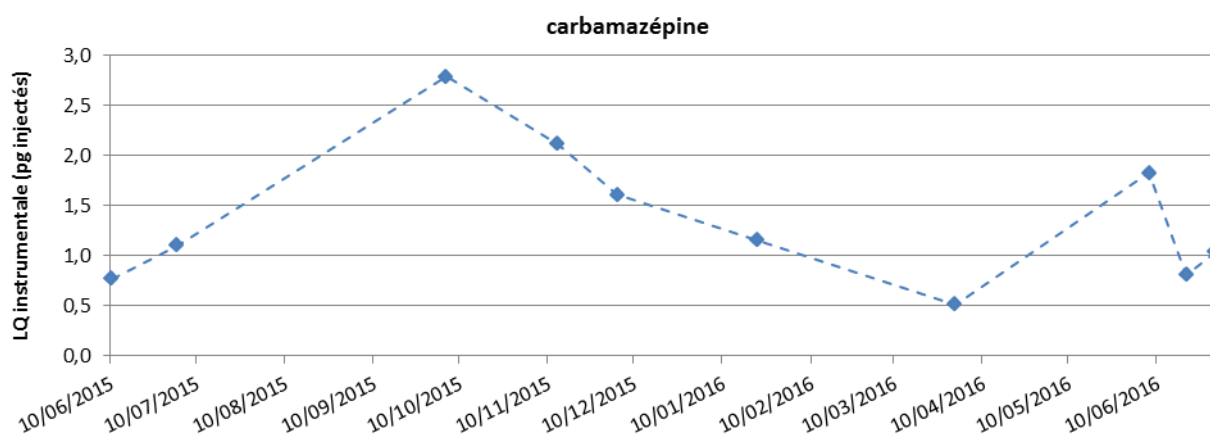


Figure 6. Suivi des limites de quantification instrumentales (pg injectés) pour la carbamazépine

En plus des performances instrumentales, les performances globales de la manipulation sont déterminées. Pour chaque série d'échantillons traitée, des échantillons de référence (eau minérale ou dé ionisée enrichie artificiellement en composés d'intérêt en concentration connue) sont préparés, extraits et analysés. L'analyse de ces échantillons de référence permet de calculer à la fois la justesse

de quantification de la manipulation et la limite de quantification de manipulation (la plus faible quantité d'un composé qui peut être dosée dans un échantillon).

La limite de quantification de manipulation dépend de nombreux paramètres, comme de la molécule elle-même ou la méthodologie employée, mais dépend aussi de la matrice étudiée. Les limites de quantification obtenues pour des matrices complexes comme les effluents urbains par exemple sont souvent plus élevées que celles obtenues pour des matrices plus simples comme les eaux de rivière. Dans certains cas, les limites de quantification ne peuvent même pas être calculées tant les transitions des molécules sont interférées. De plus un niveau de complexité vient s'ajouter pour l'analyse de la phase particulière : les LQ dépendent de la quantité de particules, quantité variable d'un échantillon à un autre.

Le rapport de la quantité de composés calculée/dosée sur la quantité réellement présente donne la justesse de l'extraction que l'on exprime en pourcentage.

Dans le domaine environnemental, les composés recherchés étant présents à l'état de traces, il est important de pouvoir discriminer les quantités réellement présentes dans l'échantillon de celles potentiellement apportées par le milieu extérieur lors des différentes étapes de préparation. Pour cela, des blancs de manipulation sont réalisés lors de chaque extraction et permettent de quantifier une éventuelle contamination extérieure qui est alors soustraite à la quantité déterminée dans les « vrais » échantillons. Dans cette étude, certaines classes de molécules comme par exemple les pesticides ou les composés pharmaceutiques ne posent pas de problème en termes de « blancs », étant donné leur utilisation spécifique. D'autres en revanche sont plus problématiques car omniprésents dans notre environnement, comme par exemple les HAP, les alkylphénols ou encore les phtalates. Ainsi, des précautions particulières doivent être prises par les manipulateurs afin d'éviter la contamination des échantillons par l'environnement : utilisation de verrerie dédiée, manipulation dans des salles en fonction du type d'échantillon à traiter, etc. Afin de s'assurer de la validité des données, seules les valeurs supérieures à 3 fois la quantité de composé obtenue dans le blanc sont validées.

L'ensemble des performances de manipulation pour les différents composés étudiés sont données dans la section Méthodes Analytiques.

III. Méthodes Analytiques

A. Méthodes analytiques existantes

Compte tenu des différences de propriétés physico-chimiques entre les multiples classes de composés analysés, plusieurs méthodes analytiques ont dû être utilisées. La première étape commune à toutes ces analyses est l'extraction du composé d'intérêt de sa matrice (Tableau 6). Ce travail peut s'avérer délicat, plus particulièrement pour des matrices très complexes comme celles des eaux usées domestiques. Des méthodes analytiques permettant de traiter un grand nombre d'échantillon rapidement (ex : SPME, injection directe) ont été privilégiées dans un souci de faisabilité. La technique de détection mise en place dépend également de la nature physico-chimique des échantillons (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

a. Description des méthodes

De nombreuses méthodes analytiques sont mises en place depuis longtemps et sont recensées dans le Tableau 8 (phase dissoute, p. 63) et le (phase particulière, p. 66).

Tableau 6. Descriptif des différentes techniques d'extraction

	Nom complet	Principe général
SPME	Solid phase micro-extraction	Extraction des composés d'intérêt présents en phase aqueuse sur une fibre adsorbante
SBSE	Stir-bar sorptive extraction	Extraction des composés d'intérêt présents en phase aqueuse sur un barreau recouvert d'une phase adsorbante
SPE	Solid phase extraction	Extraction des composés d'intérêt présents en phase aqueuse sur une cartouche contenant une phase adsorbante
MO	Micro-ondes	Extraction des composés présents sur une phase particulaire par un solvant soumis aux micro-ondes

Tableau 7. Descriptif des différentes techniques d'analyse utilisées

	Nom complet	Principe général
GC/ECD	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par capture d'électrons	Séparation par chromatographie en phase gazeuse Détection des anions formés par capture d'électrons d'une source radioactive
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	Séparation par chromatographie en phase gazeuse Détection des ions en fonction de leur rapport masse/charge
GC/MS/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem	Séparation par chromatographie en phase gazeuse Détection des ions en fonction de leur rapport masse/charge après fragmentation d'un ion parent sélectionné
LC/MS/MS	Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem	Séparation par chromatographie en phase liquide Détection des ions en fonction de leur rapport masse/charge après fragmentation d'un ion parent sélectionné

Tableau 8. Récapitulatif des différentes méthodes analytiques utilisées dans l'analyse des fractions dissoutes

Classe/Famille de composés	Préparation des échantillons	Méthode analytique	CQ-AQ
Médicaments classiques	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0.7 µm) Acidification pH 2 (HCl 36.5-38% / H₂O ultra pure 1/3, v/v) Cartouches SPE : OASIS MCX (3cc-60mg) Elution : EA : 3mL EA / Acétone (50/50,v/v) : 3mL MeOH / DCM (50/50, v/v + 5% NH₄OH) : 3mL 	<p><u>LC-MS/MS ESI-Pos</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : Zorbax SB C18 (50mm-2.1mm-1.8µm) Phase mobile voie A : H₂O ultra pure + 0,1% acide formique Phase mobile voie B : ACN + 0,1% acide formique <p><u>LC-MS/MS ESI-Neg</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : Zorbax SB C18 (50mm-2.1mm-1.8µm) Phase mobile voie A : H₂O ultra pure Phase mobile voie B : ACN <p><u>LC-MS/MS ESI-Neg</u> (acide salicylique)</p> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : Acquity UPLC BEH C18 (100mm-2.1mm-1.7µm) Phase mobile voie A : H₂O ultra pure + 0,05 % acide formique Phase mobile voie B : MeOH 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes deutérés -13C - 15N
Antibiotiques	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0.7 µm) acidification pH 7 (HCl 36.5-38% / H₂O ultra pure 1/3, v/v– si besoin ajout Soude 0.25Mol/L) ajout EDTA (2.08mL pour 50mL échantillon) Cartouches SPE : OASIS HLB (6cc, 200mg) Elution : ACN/H₂O ultra pure pH7 (60/40, v/v) 	<p><u>LC/MS/MS ESI-Pos</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : Zorbax SB C18 (100mm-2.1mm-1.8µm) Phase mobile voie A : H₂O ultra pure + 0.3% acide formique Phase mobile voie B : ACN + 0.3% acide formique <p><u>LC/MS/MS ESI-Neg</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : Zorbax SB C18 (50mm-2.1mm-1.8µm) Phase mobile voie A : H₂O ultra pure + 0,1% acide acétique Phase mobile voie B : ACN + 0,1% acide acétique 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes deutérés – 13C – 15N

Classe/Famille de composés	Préparation des échantillons	Méthode analytique	CQ-AQ
Alkylphénols	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0,7 µm) Fibre SPME : PA 85µm T° extraction : 80°C Temps extraction : 80min Vitesse agitation : 250rpm Immersion phase gazeuse espace de tête 	<u>SPME-GC/MS/MS</u> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : HP5MS-UI (30m-0.25mm-0.25µm) Gaz vecteur : Hélium 6.0 Impact électronique (70eV) 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes deutérés – 13C
HAP	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0,7 µm) Fibre SPME: PDMS 100µm T° extraction : 40°C Temps extraction : 60min Vitesse agitation : 250rpm Immersion phase liquide 	<u>SPME-GC/MS</u> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : HP5MS-UI (30m-0.25mm-0.25µm) Gaz vecteur : Hélium 6.0 Impact électronique (70eV) 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée + étalons internes deutérés
COV	<ul style="list-style-type: none"> Fibre SPME: PDMS /DVB 65µm T° extraction : 40°C Temps extraction : 30min Vitesse agitation : 250rpm Immersion phase gazeuse espace de tête 	<u>SPME-Cryo-GC/MS</u> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : DB-624 (30m x 1,2µm x 0,32mm) Gaz vecteur : Hélium 6.0 Impact électronique (70eV) 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes deutérés
BTEX	<ul style="list-style-type: none"> Fibre SPME: PDMS /DVB 65µm T° extraction : 40°C Temps extraction : 30min Vitesse agitation : 250rpm Immersion phase gazeuse espace de tête 	<u>SPME-Cryo-GC/MS</u> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : DB-624 (30m x 1,2µm x 0,32mm) Gaz vecteur : Hélium 6.0 Impact électronique (70eV) 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes deutérés
DEHP	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0,7 µm) Fibre SPME: PDMS 100µm T° extraction : 65°C Temps extraction : 30min Vitesse agitation : 250rpm Immersion phase liquide 	<u>SPME-GC/MS/MS</u> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : HP5MS-UI (30m-0.25mm-0.25µm) Gaz vecteur : Hélium 6.0 Impact électronique (70eV) 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée + étalons internes deutérés
OCP	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0,7 µm) 	<u>SPME-GC/µECD</u>	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée + étalons internes deutérés
PCB	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0,7 µm) Fibre SPME: PDMS 100µm T° extraction : 80°C Temps extraction : 60min Vitesse agitation : 250rpm Immersion phase gazeuse espace de tête 	<u>SPME-GC/µECD</u> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : HP5MS (60m-0.25mm-0.1µm) Gaz vecteur : Hélium 5.6 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée + étalons internes deutérés
PBDE	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0,7 µm) 	<u>SPME-GC/MS/MS</u>	blancs de préparation + blancs d'injection

Classe/Famille de composés	Préparation des échantillons	Méthode analytique	CQ-AQ
			+ matrice vierge dopée + étalons internes deutérés
Pesticides LC	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0.7 µm) Prise d'essai = 100-200 mL Acidification pH 2 (HCl 36.5-38% / H₂O ultra pure 1/3, v/v) Cartouches SPE : Oasis HLB (6cc, 200 mg) Elution : MeOH/DCM (50/50) 2*5 mL 	<u>LC/MS/MS ESI-Pos</u> <ul style="list-style-type: none"> Colonne Poroshell 120 SB-C18 (2.1 × 100 mm, 2.7 µm) Phase mobile voie A : 30% H₂O ultra pure + 0,1% acide formique en ampoule Phase mobile voie B : 70% ACN + 0,1% acide formique en ampoule 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée + étalons internes deutérés
Pesticides GC	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0.7 µm) Prise d'essai = 100 mL Polymère SBSE : PDMS 	<u>SBSE-GC/MS/MS IE</u> <ul style="list-style-type: none"> Colonne HP 5 MS UI (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm d'épaisseur de film, 5 % Phényl-Méthyl-Siloxane, Agilent Technologies) Gaz vecteur : He (6.0) - 1,3 mL/min 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes deutérés -13C - 15N
Glyphosate/AMPA	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0.7 µm) Prise d'essai = 5 mL Cartouches SPE : OASIS HLB (3cc, 60mg) Elution : 3 mL Méthanol 	<u>LC/MS/MS ESI-Pos</u> <ul style="list-style-type: none"> Colonne Kinetec C18 (2.1 × 100 mm, 1.7 µm) Phase mobile voie A : eau EDS-Pack + 5mM d'acétate d'ammonium + 0,1% Acide acétique Phase mobile voie B : 100% MeOH 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes deutérés
Fipronil	<ul style="list-style-type: none"> Filtration (GF/F, 0.7 µm) Prise d'essai = 8 mL Fibre SPME: PDMS-DVB Immersion phase liquide 	<u>SPME-GC/MS/MS IE</u> <ul style="list-style-type: none"> Colonne : HP5MS-UI (30m-0.25mm-0.25µm) Système injection : PTV Gaz vecteur : Hélium 6.0 Impact électronique (70eV) 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes deutérés – 13C

Tableau 9. Récapitulatif des différentes méthodes analytiques utilisées dans l'analyse des fractions particulières

Classe/Famille de composés	Préparation des échantillons	Méthode analytique	CQ-AQ
Alkylphénols	<ul style="list-style-type: none"> • Lyophilisation • MO sous pression Solvant : MeOH/DCM (75/25) 30mL <ul style="list-style-type: none"> • Reprise extrait eau VITTEL pH=2 • Cartouches SPE : bond elut C18, 200mg, 3cc • Rinçage : 3mL MeOH/eau VITTEL pH=2 (50/50) • Elution : 5mL MeOH/DCM (50/50) • Reprise 1mL MeOH/DCM (80/20) • Purification : cartouches SPE : bond elut HF-PSA, 500mg, 3cc • Elution : 5mL MeOH/DCM (80/20) + 5mL MeOH/DCM/Trifluoroacétique acid (TFA) (79/19/2) 	<u>MO-LC/MS/MS ESI-Neg</u> <ul style="list-style-type: none"> • Colonne Acquity UPLC C18 BEH (50mm-2.1mm-1.7µm) • Phase mobile A : H₂O ultra pure et 0.5mM AcNH₄ • Phase mobile B : MeOH 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes deutérés-13C
HAP	<ul style="list-style-type: none"> • Lyophilisation • MO sous pression solvant : DCM <ul style="list-style-type: none"> • purification µcolonne ouverte • 1-Al₂O₃ : Elution 15mL CH₂Cl₂ • 2-SiO₂ : élution 2mL nC5 (fraction aliphatique) et 15mL nC5/DCM (65/35, v/v – fraction aromatique) 	<u>MO-GC/MS</u> <ul style="list-style-type: none"> • Colonne : HP5MS-UI (30m-0.25mm-0.25µm) • Gaz vecteur : Hélium 6.0 • Impact électronique (70eV) 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes deutérés
OCP	<ul style="list-style-type: none"> • Lyophilisation • MO sous pression 	<u>MO-GC/µECD</u>	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes

Classe/Famille de composés	Préparation des échantillons	Méthode analytique	CQ-AQ
PCB	<ul style="list-style-type: none"> • Lyophilisation • MO sous pression solvant : DCM • purification μcolonne ouverte SiO_2 acidifiée H_2SO_4 • Elution 15mL nC_5/DCM (90/10, v/v) 	<u>MO-GC/μECD</u> <ul style="list-style-type: none"> • Colonne: HP5MS (60m-0.25mm-0.1μm) • Gaz vecteur : Hélium 5.6 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes
DEHP	<ul style="list-style-type: none"> • Lyophilisation • MO sous pression • Solvant : DCM 	<u>MO-GC/MS</u> <ul style="list-style-type: none"> • Colonne : HP5MS-UI (30m-0.25mm-0.25μm) • Gaz vecteur : Hélium 5.6 • Impact électronique (70eV) 	blancs de préparation + blancs d'injection + matrice vierge dopée en parallèle + étalons internes deutérés

b. Performances analytiques

Globalement, les performances obtenues pour la phase dissoute (Tableau 10) sont très bonnes et sont compatibles avec l'analyse de ces composés dans des matrices potentiellement faiblement contaminées. Les justesses de quantification sont autour de 100 % pour l'ensemble des classes de composés (99-106 %). Les limites de quantification sont plus variables d'une classe de composé à l'autre, car elles dépendent de l'instrument analytique utilisé. Elles sont en moyenne de 26 ng/L pour les médicaments, 6 ng/L pour les pesticides, 17 ng/L pour les alkylphénols, 15 ng/L pour les BTEX, 0,4 ng/L pour les PCB, 1 ng/L pour les HAP et 20 ng/L pour les phtalates.

Les performances pour la phase solide (Tableau 11) sont en revanche plus contrastées. Les justesses de quantification sont autour de 100 % pour l'ensemble des classes de composés (89-146 %). Les limites de quantification sont de l'ordre du ng/g mais n'ont pas pu être déterminées pour certains composés (LQ variable). En effet, comme discuté dans la section « Assurance qualité », les limites de quantification pour la phase particulaire dépendent de la quantité de particules obtenues, qui sont variable d'un échantillon à l'autre (contrairement à la phase dissoute où la prise d'essai est toujours la même). De plus, certaines molécules sont particulièrement sensibles aux contaminations extérieures (alkylphénols par exemple) ou aux pertes pendant le protocole d'extraction (HAP), ce qui n'est pas le cas lors des analyses de la phase dissoute (analyse en ligne, SPME).

Tableau 10. Performances obtenues pour la phase dissoute

		EAUX USEES DOMESTIQUES				EAUX PLUVIALES				Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/L)	
		% justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	% justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)		
médicaments	abacavir	100	3	30,0						<LQ	
	acébutolol	103	11	10,0						<LQ	
	amitriptyline	92	9	25,0						<LQ	
	aténolol	102	5	50,0						<LQ	
	bézaflibrate	102	6	50,0						<LQ	
	bisoprolol	105	8	10,0		109	8	1	5	<LQ	
	caféine	118	10	50,0		104	<1	20	40	<LQ	
	carbamazépine	108	11	10,0		110	2	3	7	<LQ	
	cétirizine	102	7	40,0		94	<1	2	5	<LQ	
	clopidogrel	90	5	30,0						<LQ	
	disopyramide	125	26	12,0						<LQ	
	gabapentine	109	17	100,0		89	6	25	40	<LQ	
	lamivudine	103	5	25,0						<LQ	
	lorazépam	116	11	30,0						<LQ	
	losartan	36	101	50,0						<LQ	
	méprobamate	107	11	50,0						<LQ	
	métoprolol	102	7	30,0						<LQ	
	névrapine	98	6	30,0						<LQ	
	oxazépam	111	4	10,0		109	<1	3	5	<LQ	
	paracétamol	99	13	100,0		98	5	9	9	<LQ	
	primidone	109	27	50,0						<LQ	
	propranolol	108	6	50,0						<LQ	
	ritonavir	68	11	40,0						<LQ	
	sotalol	98	11	40,0		110	10	9	20	<LQ	
	théophylline	74	9	41,0						<LQ	
	acide 4-chlorobenzoïque	105	16	42,0						<LQ	
	diclofénaç	109	4	43,0		105	7	15	25	<LQ	
	hydroxy-ibuprofène	104	14	44,0		101	3	10	35	<LQ	
	acide clofibrrique	103	3	45,0						<LQ	
	acide fénofibrrique	104	4	46,0						<LQ	
	atorvastatine	104	6	47,0						<LQ	
	gemfibrozil	98	5	48,0						<LQ	
	ibuprofène	107	5	49,0		103	1	20	30	<LQ	
	kétoprofène	101	6	50,0		100	<1	9	15	<LQ	
	naproxène	103	3	51,0						<LQ	
	acide salicylique	109	4	52,0		102	1	15	30	<LQ	
pesticides	acétochlore ESA	123	4	9,0		138	7	1		<LQ	
	atrazine	113	1	5,0		106	7	1		<LQ	
	2-hydroxy-atrazine	99	5	4,0		97	2	1		<LQ	
	DEA	117	1	15,0						<LQ	
	DIA	106	5	28,0						<LQ	
	azoxystrobine	99	1	3,0		106	8	1		<LQ	
	carbendazime	104	15	7,0		102	9	1		<LQ	
	DCPMU	92	2	15,0		101	6	3		<LQ	
	diflufenican	87	2	3,0		98	9	1		<LQ	
	diuron	96	5	2,0		101	5	1		<LQ	
	DMSA	112	3	3,0		121	10	1		<LQ	
	DMST	106	3	1,0						<LQ	
	hexazinone	106	1	2,0						<LQ	
	hydroxy-simazine	42	1	5,0		41	18	1		<LQ	
	imidaclopride	108	1	6,0		111	6	1		<LQ	
	métolachlore	106	2	3,0		107	3	1		<LQ	
	métolachlore ESA	108	12	27,0		111	10	5		<LQ	
	métolachlore OXA	109	9	12,0		111	6	2		<LQ	
	propiconazole	103	0	5,0		107	6	5		<LQ	
	simazine	102	6	23,0		108	4	4		<LQ	
	terbutryne	103	0	1,0		99	4	1		1,5	2,5
	terbuthylazine	91	8	5,0		105	16	1		1,5	2,5
	diazinon	93	7	1,0						<LQ	
	famoxadone	78	63	52,0						<LQ	
	glyphosate	99	x	5,0		98	x	5		<LQ	
	AMPA	157	x	35,0		140	x	35		<LQ	
	fipronil	97	19	1,0		91	14	1		<LQ	
	fipronil desulfinyl	101	6	1,0		101	6	1		<LQ	
	fipronil sulfide	100	20	1,0		95	18	1		<LQ	
	fipronil sulfone	102	38	1,0		92	27	1		<LQ	
AkP	4-ter octylphénol	100	6	10,0		99	x	3,0	10,0	0,8	5,4
	4-nonylphénol (mélange isomères)	97	5	35,0		95	x	20,0	35,0	7,4	13,3
BTEx	benzène	90	x	40,0						13,7	
	éthylbenzène	102	x	3,0						2,7	
	toluène	101	x	10,0						0,7	
	(o+p+m)xylènes	105	x	5,0						2,1	
PCB	PCB 28	98	10	0,3	0,5					<LQ	
	PCB 50	98	11	0,3						<LQ	
	PCB 52	99	1	0,5						0,1	0,2
	PCB 101	100	7	0,4	0,7					0,1	0,2
	PCB 118	105	10	0,4						0,1	0,2
	PCB 138	104	5	0,2	0,3					0,1	0,1
	PCB 153	104	8	0,2						<LQ	0,1
	PCB 180	102	2	0,1						<LQ	
HAP	naphthalène	102	2	5,0		103	x	4,0	5,0	0,4	2,0
	acénaphthylène	111	7	1,0		101	x	0,3	1,0	<LQ	0,1
	acénaphthène	100	9	1,5		102	x	0,3	1,0	<LQ	0,1
	fluorène	102	2	0,8		103	x	0,3	0,5	<LQ	0,1
	phénanthrène	102	5	0,5		100	x	0,2	0,6	<LQ	0,3
	anthracène	99	7	0,5		100	x	0,2	0,3	<LQ	
	fluoranthène	110	12	1,0		101	x	0,2	0,2	<LQ	0,1
	pyrène	94	10	1,0		105	x	0,2	0,2	<LQ	0,1
	benzo(a)anthracène	96	9	2,0		102	x	0,2	0,5	<LQ	
	chrysène + triphénylène	92	1	0,5		102	x	0,2	0,5	<LQ	
	benzo(b+j+k)fluoranthène	98	28	1,0		99	x	0,3	1,0	<LQ	
	benzo(a)pyrène	87	21	1,0		92	x	0,3	1,0	<LQ	
	indéno(1,2,3-cd)pyrène	97	9	3,0		96	x	0,3	1,0	<LQ	
	benzo(g,h,i)peryène	96	18	3,0		89	x	0,3	1,0	<LQ	
phthalates	di(2-éthylhexyl)phthalate	106	13	20,0	40,0					11	1,3

Tableau 11. Performances obtenues pour la phase particulaire

		EAUX USEES DOMESTIQUES				EAUX PLUVIALES				Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/g)	
		% justesse	cv (%)	LQ min (ng/g)	LQ min (ng/g)	% justesse	cv (%)	LQ min (ng/g)	LQ min (ng/g)		
AkP	4-ter octylphénol	117	x	variable	variable	118	x	variable	variable	<LQ	
	4-nonylphénol (mélange isomères)	194	x	variable	variable	156	x	variable	variable	<LQ	
PCB	PCB 28	132	x	variable	variable					0,3	
	PCB 50	120	x	3,0	3,0					0,2	
	PCB 52	101	x	5,0	5,0					0,6	
	PCB 101	124	x	4,0	4,0					0,4	
	PCB 118	85	x	variable	variable					0,8	
	PCB 138	96	x	3,0	3,0					0,2	
	PCB 153	91	x	1,5	1,5					0,1	
	PCB 180	99	x	0,5	0,5					<LQ	
	naphthalène	95	4	variable	variable	95	9	variable	variable	11,8	24,7
	acénaphthylène	95	x	variable	variable	88	10	10,0	10,0	0,3	0,7
HAP	acénaphthène	99	3	variable	variable	89	8	25,0	25,0	1,7	1,8
	fluorène	98	7	8,0	8,0	86	8	25,0	25,0	0,9	3,1
	phénanthrène	88	2	30,0	30,0	81	6	100,0	100,0	2,8	7,5
	anthracène	95	1	2,0	2,0	85	7	8,0	8,0	0,2	0,6
	fluoranthène	96	4	4,0	4,0	82	7	10,0	10,0	0,3	0,8
	pyrène	97	7	4,0	4,0	84	7	10,0	10,0	0,4	0,8
	benzo(a)anthracène	94	5	0,6	0,6	78	12	5,0	5,0		0,1
	chrysène + triphénylène	95	3	0,3	0,3	85	6	5,0	5,0	<LQ	
	benzo(b+j+k)fluoranthène	97	1	2,5	2,5	84	7	10,0	10,0	<LQ	
	benzo(a)pyrène	99	1	1,5	1,5	77	13	5,0	5,0	<LQ	
	indeno(1,2,3-cd)pyrène	95	4	0,6	0,6	72	16	5,0	5,0	<LQ	
	benzo(g, h, i)peryène	96	2	0,8	0,8	75	10	5,0	5,0	<LQ	
phthalates	di(2-éthylhexyl)phthalate	115	8	3000,0						93,0	102,2

B. Méthodes analytiques développées pour le projet REGARD

Le projet REGARD s'intéresse à de nouvelles classes de contaminants, de nouvelles méthodes analytiques ont donc dûes être spécialement développées. Comme pour les méthodes analytiques déjà en place, les critères de sélection ont été l'extraction du composé de sa matrice, la faisabilité de l'analyse sur un grand nombre d'échantillon, les limites de quantification proches du ng/L ainsi qu'une utilisation raisonnée de solvants organiques.

a. Bisphénol A (BPA)

Le Bisphénol A (BPA) est une substance chimique de synthèse utilisée depuis plus de 50 ans dans la fabrication (plastiques, résines époxydes), la synthèse de retardateurs de flamme ou comme révélateur de papiers thermiques. Les sources sont très variées et une soixantaine de secteurs potentiellement utilisateurs de BPA ont été identifiés (câbles, mastics, adhésifs, optiques de phares, appareils électroménagers...). Depuis 2011 l'ANSES recommande une réduction de l'exposition des populations au BPA, notamment en préconisant sa substitution dans les plastiques au contact des denrées alimentaires. Depuis 2013, le BPA est classé toxique pour la reproduction par le Comité d'Evaluation des Risques (RAC) et l'Agence européenne des substances chimiques (ECHA).

1. Description de la méthode

La méthode utilisée pour analyser le BPA dans les eaux usées est la SPE en ligne couplée à la LC-MS/MS.

Les différentes étapes de préparation des échantillons sont :

- Filtration (GF/F 0,7 µm)
- Ajout de l'étalon interne deutéré (BPAd16)
- Dilution de l'échantillon dans de l'eau ultra pure en fonction de la matrice
- SPE en ligne
- Cartouche PLRP Spark
- Elution : H₂O ultra pure

L'analyse se fait par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (ESI, mode négatif):

- Colonne Poroshell 120B-C18 (2.1 x 100mm, 2.7µm)
- Phase mobile voie A : H₂O ultra pure + 0.5mM d'acétate d'ammonium
- Phase mobile voie B : Acétonitrile

Le volume nécessaire est de 900µl par échantillon.

2. Performances analytiques

Les performances analytiques obtenues pour le BPA en phase dissoute (Tableau 12) offrent une bonne sensibilité (LQ comprise entre 0,7 et 2,5 ng/L) et une bonne justesse de quantification, ce qui permet l'analyse sur des matrices très chargées.

Tableau 12. Performances analytiques obtenues sur l'analyse de BPA en phase dissoute

	EAUX USEES DOMESTIQUES					MILIEU NATUREL				
	%justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/L)	%justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/L)
BPA	110	9	0,7	0,9	0,3	99	4	2,5		0,8

b. Triclosan

Le triclosan est un biocide utilisé massivement dans de nombreux produits de soins courants pour ses propriétés antifongique et antibactériennes. Ce composé est depuis quelques années pointé du doigt par les toxicologues et la santé publique car il est suspecté d'être un perturbateur endocrinien.

1. Description de la méthode

Le dosage du triclosan se fait par injection directe de l'échantillon après filtration (GF/F 0,7 µm) et ajout de l'étalon interne deutéré associé (Triclosan-d5).

L'analyse se fait par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (ESI, mode négatif):

- Colonne Zorbax Eclipse Plus C18 (2.1 x 50mm, 1.8µm)
- Phase mobile voie A : H₂O
- Phase mobile voie B : Acétonitrile
- Injection de 120 µL d'échantillon

2. Performances analytiques

Les performances analytiques obtenues pour le triclosan en phase dissoute (Tableau 13) offrent une bonne sensibilité (LQ inférieure au ng/L) et une bonne justesse de quantification, ce qui permet l'analyse sur des matrices très chargées.

Tableau 13. Performances analytiques obtenues sur l'analyse du triclosan en phase dissoute

	EAUX USEES DOMESTIQUES				EAUX PLUVIALES				Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/L)
	% justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	% justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	
Triclosan	98	21	0,4	4,9	X	X	X	X	<LQ

c. Parabènes

Les parabènes sont des conservateurs largement utilisés, notamment dans les produits cosmétiques. Depuis plusieurs années des questions se posent sur leur toxicité et sur leur effet de perturbateur endocrinien.

1. Phase dissoute

Deux approches différentes ont été développées pour le dosage des parabènes en phase dissoute : une approche par SPME-GC-MS/MS et une approche par SPE manuelle suivie d'une analyse LC-MS/MS.

A. DESCRIPTION DE LA METHODE SPME-GC-MS/MS

Selon cette approche, le dosage des parabènes dans les eaux comporte une première étape de micro extraction sur phase solide puis une étape d'analyse sur un système de chromatographie en phase gazeuse et de spectrométrie de masse en tandem.

Les différentes étapes de l'extraction solide et de la purification sont :

- Filtration (GF/F 0,7 µm)
- Prise d'essai de 10 mL
- Ajout des étalons internes deutérés
- Fibre SPME: DVB/CAR/PDMS 50/30 µm
- T° extraction : 60°C
- Temps extraction : 60 min
- Vitesse agitation : 250 rpm
- Immersion phase liquide

L'analyse se fait par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (ESI, mode négatif) :

- Colonne : HP-5MS-UI (Agilent Technologies, J&W Scientific) (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane 30 m x 0,25 mm diam x 0,25 µm d'épaisseur de phase
- Gaz vecteur : Hélium 6.0
- Impact électronique 70eV

B. DESCRIPTION DE LA METHODE SPE-LC-MS/MS

Selon cette approche, le dosage des parabènes dans les eaux comporte une première étape d'extraction sur phase solide puis une étape d'analyse sur un système de chromatographie en phase liquide et de spectrométrie de masse en tandem.

Les différentes étapes de l'extraction solide et de la purification sont :

- Filtration (GF/F 0,7 µm)
- Prise d'essai de 20 mL
- Ajout des étalons internes deutérés
- Percolation sur cartouches SPE OASIS HLB (3cc, 60mg)
- Elution dans Méthanol

L'analyse se fait par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (ESI, mode négatif):

- Colonne Luna Omega Phenomenex (100 x 2.1 mm x 1.6 µm)
- Phase mobile voie A : 100% H₂O ultra pure + 5mM d'acétate d'ammonium
- Phase mobile voie B : Méthanol

Après plusieurs tests, les résultats obtenus avec la méthode de SPE manuelle suivie d'une analyse LC-MS/MS étaient plus concluants que ceux obtenus en SPME-GC-MS/MS. il a donc été choisi de poursuivre nos analyses avec cette première méthode.

2. Phase Particulaire

Le dosage des Parabènes dans les MES comporte une première étape d'extraction, dans certains cas une étape de purification puis une étape d'analyse sur un système de chromatographie liquide et de spectrométrie de masse en tandem.

Les différentes étapes d'extraction et de purification sont :

- Lyophilisation des MES
- Prise d'essai 0,2 g
- Ajout des étalons internes deutérés
- Extraction Micro-Ondes dans du dichlorométhane/méthanol 90/10 (20ml, T°=100°C, P=600 W)
- Purification Oasis HLB (3cc, 60 mg)

- Elution dans 7 mL de méthanol

L'analyse se fait par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (ESI, mode négatif):

- Colonne Luna Omega Phenomenex (100 x 2.1 mm x 1.6 µm)
- Phase mobile voie A : 100% H₂O ultra pure + 5 mM d'acétate d'ammonium
- Phase mobile voie B : Méthanol

3. Performances analytiques

Les performances analytiques obtenues pour les parabènes en phase dissoute analysés par LC-MS/MS (Tableau 14) offrent une bonne sensibilité (LQ comprises entre 0,04 et 10 ng/L en fonction des composés et de la matrice étudiée) et une bonne justesse de quantification, ce qui permet l'analyse sur des matrices très chargées.

Tableau 14. Performances analytiques obtenues pour les parabènes dans la phase dissoute

		EAUX USEES DOMESTIQUES					MILIEU NATUREL			
		%justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/L)	%justesse	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/L)
Parabènes	benzyl paraben	87	15	0,68	0,82	<LD	102	0,04		0,01
	butyl paraben	91	16	1,00	3,00	0,90	98	0,70		0,23
	ethyl paraben	87	14	5,00		160	97	1,00		0,36
	isobutyl paraben	86	13	1,00	3,00	<LD	98	0,20		0,08
	isopropyl paraben	90	14	3,00	7,00	<LD	98	0,20		0,05
	methyl paraben	87	14	10,00		3,20	100	2,00		0,73
	pentyl paraben	85	15	0,50	0,50	<LD	101	0,04		0,01
	propyl paraben	87	13	6,00		180	99	0,80		0,27

Concernant la phase particulaire, les performances analytiques obtenues (Tableau 15) offrent une bonne sensibilité (LQ comprises entre 0,05 et 4 ng/g en fonction des composés) et une bonne justesse de quantification.

Tableau 15. Performances analytiques obtenues pour les parabènes dans la phase particulaire

		PARTICULES MILIEU NATUREL				
		% Justesse	cv (%)	LQ min (ng/g)	LQ max (ng/g)	Gamme de contamination des blancs manipulation (ng/g)
Parabènes	benzylparabène	79	25	0,05		0,01
	butylparabène	81	29	0,60		0,18
	éthylparabène	78	26	1,00		0,22
	isobutylparabène	74	26	0,40		0,10
	isopropylparabène	72	22	0,20		<LQ
	méthylparabène	73	23	4,00		1,09
	pentylparabène	72	17	0,10		0,02
	propylparabène	73	24	1,50		0,46

d. Filtres UV (FUVs)

Les filtres UV organiques sont couramment utilisés dans l'industrie, notamment dans la fabrication de produits cosmétiques (crèmes solaire, baumes à lèvres, fond de teint, etc.). Si l'on sait d'ores et déjà qu'ils peuvent être source d'allergies et d'irritations cutanées, des études récentes montrent qu'ils peuvent aussi être des perturbateurs endocriniens.

1. Phase dissoute

Le dosage des filtres UV dans les eaux comporte une première étape d'extraction sur phase solide puis une étape d'analyse sur un système de chromatographie liquide et de spectrométrie de masse en tandem.

Les différentes étapes de l'extraction sur phase solide sont :

- Filtration (GF/F 0,7 µm)
- La prise d'essai varie en fonction de la nature de la matrice à analyser (100-200 mL)
- Acidification
- Ajout des étalons internes deutérés
- Percolation sur cartouches Oasis HLB (6cc, 200 mg)
- Elution dans un mélange Méthanol/Dichlorométhane
- Evaporation et reprise dans 300 µl d'acétonitrile

L'analyse se fait par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (ESI, mode positif):

- Colonne Poroshell 120SB-C18 (2,1 x 100 mm, 2,7 µm)
- Phase mobile voie A : 30% H₂O ultra pure + 0,1% d'acide formique en ampoule
- Phase mobile voie B : 70% d'acétonitrile + 0,1% d'acide formique en ampoule

2. Phase particulaire

Le dosage des Filtres UV dans les MES comporte une première étape d'extraction, dans certains cas une étape de purification puis une étape d'analyse sur un système de chromatographie liquide et de spectrométrie de masse en tandem.

Les différentes étapes d'extraction et de purification sont :

- Lyophilisation des MES
- Prise d'essai 0,2 g
- Ajout des étalons internes deutérés
- Extraction Micro-Ondes dans du dichlorométhane/méthanol 90/10 (20mL, T°=100°C, P=600W)
- Purification Oasis HLB (6cc, 200 mg)
- Elution dans un mélange Méthanol/Dichlorométhane
- Evaporation et reprise dans 300 µl d'acétonitrile

L'analyse se fait par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (ESI, mode positif):

- Colonne Poroshell 120SB-C18 (2,1 x 100 mm, 2,7 µm)
- Phase mobile voie A : 30% H₂O ultra pure + 0,1% d'acide formique en ampoule
- Phase mobile voie B : 70% d'acétonitrile + 0,1% d'acide formique en ampoule

3. Performances analytiques

Les performances analytiques obtenues pour les filtres UV en phase dissoute (Tableau 16) offrent une bonne sensibilité (LQ comprises entre 0.5 et 30 ng/L en fonction des composés) et une bonne justesse de quantification, ce qui permet l'analyse sur des matrices très chargées.

Tableau 16. Performances analytiques obtenues pour les Filtres UV en phase dissoute

		EAUX USEES DOMESTIQUES					MILIEU NATUREL				
		%justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/L)	%justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/L)
Filtres UV	4MBC	123	9	10,00		<LD	149	2	15,00	20,00	<LD 6,00
	avobenzone	162	10	10,00	20,00	5,00	150	15	2,00	6,00	0,60 2,00
	EHMC	88	38	20,00		8,00	67	39	3,00	4,00	120
	octocrylène	83	4	20,00	35,00	<LD	104	9	9,00	23,00	2,00 7,50
	ODPABA	98	17	0,50	2,00	0,30	132	33	0,10		0,01
	oxybenzone	101	13	2,00	5,00	1,00	90	14	0,30	0,80	0,06 0,09

Concernant la phase particulaire, les performances analytiques obtenues (Tableau 17) offrent une bonne sensibilité pour la plupart des composés (LQ comprises entre 1 et 6 ng/g en fonction des composés) et une bonne justesse de quantification. Seul l'EHMC offre de moins bonnes performances avec une LQ de 50 ng/g. En effet, comme discuté dans la section « Assurance qualité », les limites de quantification pour la phase particulaire dépendent de la quantité de particules obtenues, qui sont variable d'un échantillon à l'autre (contrairement à la phase dissoute où la prise d'essai est toujours la même). De plus, l'EHMC est particulièrement sensible aux contaminations extérieures et aux pertes pendant le protocole d'extraction, ce qui n'est pas le cas lors des analyses de la phase dissoute.

Tableau 17. Performances analytiques obtenues pour les Filtres UV en phase particulaire

		PARTICULES MILIEU NATUREL			
		%justesse	cv (%)	LQ min (ng/g)	LQ max (ng/g)
Filtres UV	4MBC	79	2	2,00	<LD
	avobenzon	90	31	3,00	0,90
	EHMC	138	63	50,00	16,55
	octocrylène	92	14	6,00	1,90
	ODPABA	90	21	1,00	0,05
	oxybenzone	91	7	1,00	0,11

e. Composés perfluorés (PFAS)

Les composés perfluorés représentent une vaste classe de contaminants, utilisés dans de nombreuses applications industrielles et produits de consommation courante. Parmi eux, les sulfonates (PFSA) et les carboxylates (PFCAs) perfluoroalkylés, très persistants et résistants aux processus de dégradation, sont retrouvés de manière ubiquiste dans l'environnement et à des niveaux souvent proches du ng/L dans les eaux de surface (Ahrens, 2011). Certains d'entre eux présentent un caractère bioaccumulable (Houde et al., 2006) et peuvent entraîner des effets toxiques sur le système hépatique, immunitaire ou le développement (Stahl et al., 2011). En 2013, le perfluorooctane sulfonate (PFOS), composé le plus étudié, a été introduit dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre Européenne sur l'eau, avec une Norme de Qualité Environnementale fixée à seulement 0,65 ng/L pour les eaux de surface continentales (Directive 2013/39/UE).

La liste des PFAS analysés comprend 7 PFCAs (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA et PFDA dans l'ordre croissant du nombre de carbones perfluorés), 4 PFSA (PFBS, PFHxS, PFHpS et PFOS), 2 précurseurs fluorotélomères sulfonates (6:2 FTSA et 8:2 FTSA) et 4 précurseurs sulfonamides et sulfonamides acétiques perfluoroalkylés (FOSA, FOSAA, MeFOSAA et EtFOSAA). Ils ont été analysés à la fois dans la phase dissoute et la phase particulaire.

1. Description de la méthode

A. PHASE DISSOUE

Le dosage des PFAS dans les eaux comporte une première étape d'extraction sur phase solide, une étape de purification puis une étape d'analyse sur un système de chromatographie liquide et de spectrométrie de masse en tandem.

Les différentes étapes de l'extraction solide et de la purification sont :

- Filtration (GF/F 0,7 µm)
- Prise d'essai de 125 mL
- Ajout des étalons internes deutérés, -13C et -15N

- Percolation sur cartouches SPE Strata X-AW (6cc, 200 mg)
- Elution dans Méthanol + 0,2% d'hydroxyde d'ammonium à 28-30 %
- Purification sur graphite (cartouche ENVI-Carb, 6cc, 250 mg)

L'analyse se fait par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (ESI, mode négatif):

- Colonne Zorbax Eclipse Plus C18 (2,1 x 100 mm, 1,8 µm)
- Phase mobile voie A : 100% H₂O ultra pure + 2 mM d'acétate d'ammonium
- Phase mobile voie B : 95/5 Acétonitrile/H₂O + 2 mM d'acétate d'ammonium

B. PHASE PARTICULAIRE

Le dosage des PFAS dans les MES comporte une première étape d'extraction, une double étape de purification puis une étape d'analyse sur un système de chromatographie liquide et de spectrométrie de masse en tandem.

Les différentes étapes d'extraction et de purification sont :

- Lyophilisation des MES
- Prise d'essai 0,2 g
- Ajout des étalons internes deutérés et marqués ¹³C
- Extraction Micro-Ondes dans du méthanol (12 mL, T°=70°C, P=450W)
- Double purification Strata X-AW en ligne avec cartouche graphite (ENVI-Carb, 6cc, 250 mg)
- Elution dans 8 mL de méthanol + hydroxyde d'ammonium

L'analyse se fait par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (ESI, mode négatif):

- Colonne Zorbax Eclipse Plus C18 (2,1 x 100 mm, 1,8 µm)
- Phase mobile voie A : 100% H₂O ultra pure + 2 mM d'acétate d'ammonium
- Phase mobile voie B : 95/5 Acétonitrile/H₂O + 2 mM d'acétate d'ammonium

2. Performances analytiques

A. PHASE DISSOUE

Les performances analytiques obtenues pour l'analyse des PFAS en phase dissoutes sont globalement très bonnes (Tableau 18) et permettent de descendre à des quantités de l'ordre de la dizaine de pg/L pour certains composés tout en offrant une bonne justesse de quantification.

Tableau 18. Performances analytiques obtenues pour les PFAS en phase dissoute

		EAUX USEES DOMESTIQUES				EAUX PLUVIALES				Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/L)	
		% justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	% justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	en cours	en cours
		en cours	en cours	en cours	en cours	en cours	en cours	en cours	en cours		
PFAS	PFBA	101	5	0,46	107	2	0,46	<0,08	0,1		
	PFPeA	104	4	0,62	108,1	5	0,62	0,2			
	PFHxA	115	10	0,99	113,7	2	0,56	<0,08	0,1		
	PFHpA	100	8	0,62	99,5	9	0,62	0,2			
	PFOA	100	4	0,27	89,6	24	0,27	<0,08			
	PFNA	106	11	0,60	114,0	2	0,60	0,4			
	PFDA	103	11	0,18	112,9	12	0,09	<0,08			
	PFBS	110	8	0,08	106,8	2	0,05	<0,08			
	PFHxS	156	15	0,03	182,7	7	0,03	<0,08			
	PFHpS	114	13	0,43	116	5	0,30	0,1			
	PFOS	110	9	0,05	136	11	0,05	<0,08			
	6:2 FTSA	108	16	0,01	120	1	0,01	<0,08			
	8:2 FTSA	73	11	0,19	73	17	0,19	<0,08			
	FOSA	104	9	0,03	104	5	0,03	<0,08			
	MeFOSAA	76	22	0,21	70	30	0,04	<0,08			
	EiFOSAA	87	8	0,14	81	12	0,006	<0,08			

B. PHASE PARTICULAIRE

De même que pour la phase dissoute, les performances obtenues pour l'analyse des PFAS dans la phase particulaire sont très bonnes, y compris sur les matrices chargées. En effet la méthode analytique permet de doser des concentrations de l'ordre de la dizaine de pg/g (Tableau 19).

Tableau 19. Performances analytiques obtenues pour les PFAS en phase particulaire

		EAUX USEES DOMESTIQUES				EAUX PLUVIALES				Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/L)	
		% justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	% justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)		
		en cours	en cours	en cours	en cours	en cours	en cours	en cours	en cours	en cours	en cours
PFAS	PFBA										
	PFPeA	101	5	0,46		107	2	0,46		<0,08	0,1
	PFHxA	104	4	0,62		108,1	5	0,62		0,2	
	PFHpA	115	10	0,99		113,7	2	0,56		<0,08	0,1
	PFOA	100	8	0,62		99,5	9	0,62		0,2	
	PFNA	100	4	0,27		89,6	24	0,27		<0,08	
	PFDA	106	11	0,60		114,0	2	0,60		0,4	
	PFBS	103	11	0,18		112,9	12	0,09		<0,08	
	PFHxS	110	8	0,08		106,8	2	0,05		<0,08	
	PFHpS	156	15	0,03		132,7	7	0,03		<0,08	
	PFOS	114	13	0,43		116	5	0,30		0,1	
	6:2 FTSA	110	9	0,05		136	11	0,05		<0,08	
	8:2 FTSA	108	16	0,01		120	1	0,01		<0,08	
	FOSA	73	11	0,19		73	17	0,19		<0,08	
	FOSAA	104	9	0,03		104	5	0,03		<0,08	
	MeFOSAA	76	22	0,21		70	30	0,04		<0,08	
	EtFOSAA	87	8	0,14		81	12	0,006		<0,08	

f. Ciprofloxacin, ofloxacin et cyclophosphamide

La ciprofloxacin et l'ofloxacin sont des antibiotiques de la famille des fluoroquinolones largement utilisés en France. Ces deux composés sont supposés comme étant toxiques pour les organismes aquatiques, car certaines études rapportent des concentrations prédites sans effet particulièrement faibles, 5 ng/L pour la ciprofloxacin (Daouk et al., 2015) et 16 ng/L pour l'ofloxacin (Verlicchi et al., 2012). Le cyclophosphamide est un agent alkylant bifonctionnel de type oxazaphosphorine qui appartient à la famille des moutardes azotées et est principalement utilisé en tant qu'anticancéreux ou pour les traitements de la sclérose en plaques. La littérature ne rapporte pas de concentration prédite sans effet particulièrement faible pour ce composé, cependant, étant donné la fonction même de la molécule et le manque de données sur la toxicité chronique pour les organismes aquatiques, il s'agit d'un composé pertinent à étudier.

1. Description de la méthode

Le dosage de la ciprofloxacin, l'ofloxacin et le cyclophosphamide se fait par injection directe de l'échantillon après filtration (GF/F 0,7 µm) et ajout des étalons internes deutérés associés (ciprofloxacin-D8, ofloxacin-D3, cyclophosphamide-D4). Pour l'analyse des matrices d'eaux usées, les échantillons sont dilués d'un facteur 7 dans l'eau MQ.

L'analyse se fait par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (ESI, mode positif):

- Colonne KINETEX 1,7 µm C18 100A (5 cm)
- Phase mobile voie A : H₂O + 0,1 % acide formique
- Phase mobile voie B : ACN + 0,1 % acide formique

1. Performances analytiques

Les performances analytiques obtenues pour la ciprofloxacin, l'ofloxacin et le cyclophosphamide en phase dissoute (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) offrent à la fois des bonnes performances de justesse de quantification et de limites de quantification, y compris pour l'analyse de matrices d'eaux usées.

Tableau 20. Performances analytiques obtenues pour la ciprofloxacin, l'ofloxacin et la cyclophosphamide

	EAUX USEES DOMESTIQUES				EAUX NATURELLES				Gamme de contamination des blancs de manipulation (ng/L)	
	% justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)	% justesse	cv (%)	LQ min (ng/L)	LQ max (ng/L)		
ciprofloxacin	112	8	20,0	35,0	81	3	6,0	20,0	<LQ	
ofloxacin	100	9	5,0	50,0	93	6	3,0	5,0	1	15
cyclophosphamide	90	8	2,0	2,5	115	10	0,4	0,6	<LQ	

C. Méthodes analytiques en cours de développement

A ce jour, certaines méthodes analytiques développées sont toujours en cours de finalisation/consolidation.

a. Chlorhexidine

La chlorhexidine est un antiseptique à large spectre d'action de plus en plus utilisé notamment dans les dentifrices, les bains de bouche et les sprays désinfectants. Il n'existe, à l'heure actuelle, pas de méthode de dosage de la chlorhexidine dans l'environnement. Une méthode analytique a donc été développée dans le cadre du projet REGARD.

Le dosage de la chlorhexidine dans les eaux usées sera réalisé par injection directe de l'échantillon après filtration (GF/F 0,7 µm) et ajout de l'étalon interne deutéré (chlorhexidine-d8). Les premiers développements n'ont, pour le moment, été réalisés que sur la chlorhexidine et non sur son étalon deutéré.

Les différentes étapes du développement ont été :

- Les conditions d'ionisation de la chlorhexidine
- La préparation de l'échantillon
- L'optimisation des conditions chromatographiques
- La réalisation de gammes dans de l'eau ultra-pure et dans de l'eau minérale

L'ionisation de la chlorhexidine en spectrométrie de masse (source ESI) se fait en mode positif mais dépend de la préparation de l'échantillon. En effet, afin de garantir une ionisation du composé l'échantillon doit être dans un mélange 80/20 Méthanol/H₂O ultra pure + 0,1% TFA. Dans ces conditions, on favorise la formation d'un ion mono chargé.

Les conditions chromatographiques mises au point lors du développement sont regroupées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** L'utilisation d'un contre-ion a été nécessaire pour obtenir une bonne résolution chromatographique et le choix s'est porté sur l'heptafluorobutyric acide (HFBA) présent dans les phases mobiles.

Tableau 21. Conditions chromatographiques Chlorhexidine

Volume injecté (µl)	pg injectés	Solvant échantillon	Phase mobile	pH Phase mobile	Colonne	Gradient (% Voie B)
5	50	80-20 MeOH +0,1% TFA + H ₂ O	Voie A : H ₂ O +0,1% TFA + 0.05% HFBA Voie B : ACN + 0,1% TFA + 0.05% HFBA	3	Zorbax Eclipse Plus (2,1 × 50 mm, 1,8 µm)	0 min = 0% 9 min = 100% 9.5 min = 100% 10 min = 0% 12 min = 0%

La linéarité de la méthode a été étudiée en réalisant des gammes dans différentes matrices (eau ultra pure ou eau minérale) présentant des concentrations variant entre 1 ng/L et 1 µg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur Figure 7 et Figure 8.

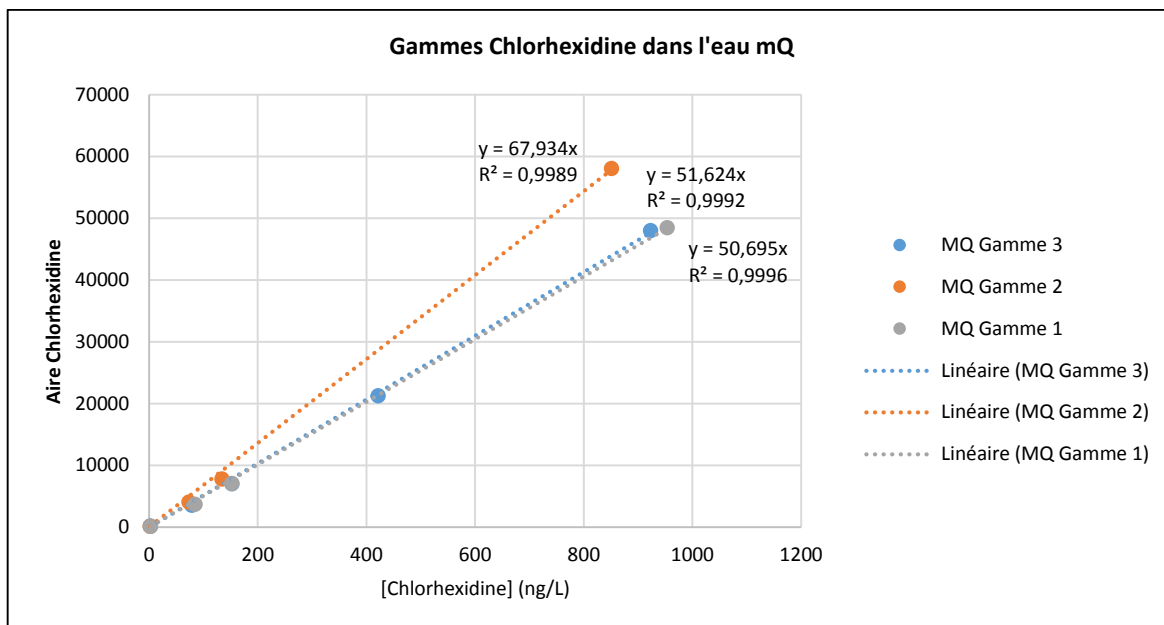


Figure 7. Gamme de Chlorhexidine dans l'eau

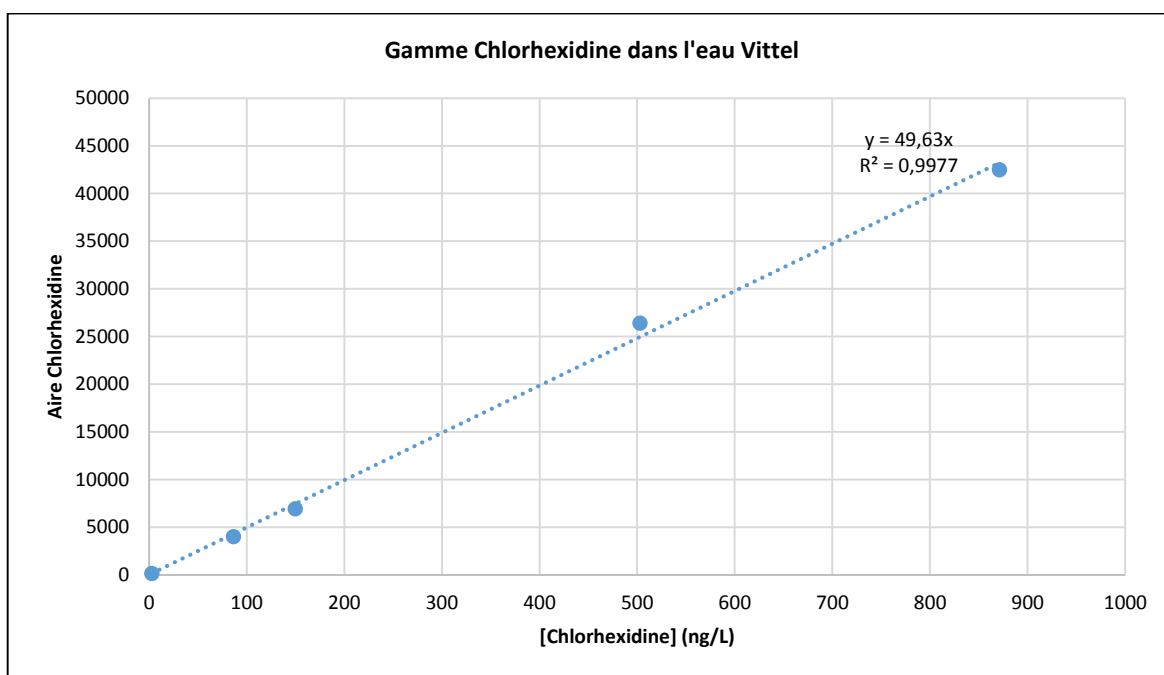


Figure 8. Gamme de Chlorhexidine dans une matrice minérale de référence

Les limites de quantifications obtenues sur les différentes gammes se situent autour de 1,2 ng/L.

La méthode a été testée sur un échantillon d'eaux usées domestiques (EUdom-Hil-LAVI-1) mais la quantification par ajouts dosés a été impossible. En effet, les effets matriciels très importants sur ces échantillons ont conduit à une perte de signal de la chlorhexidine (Figure 9).

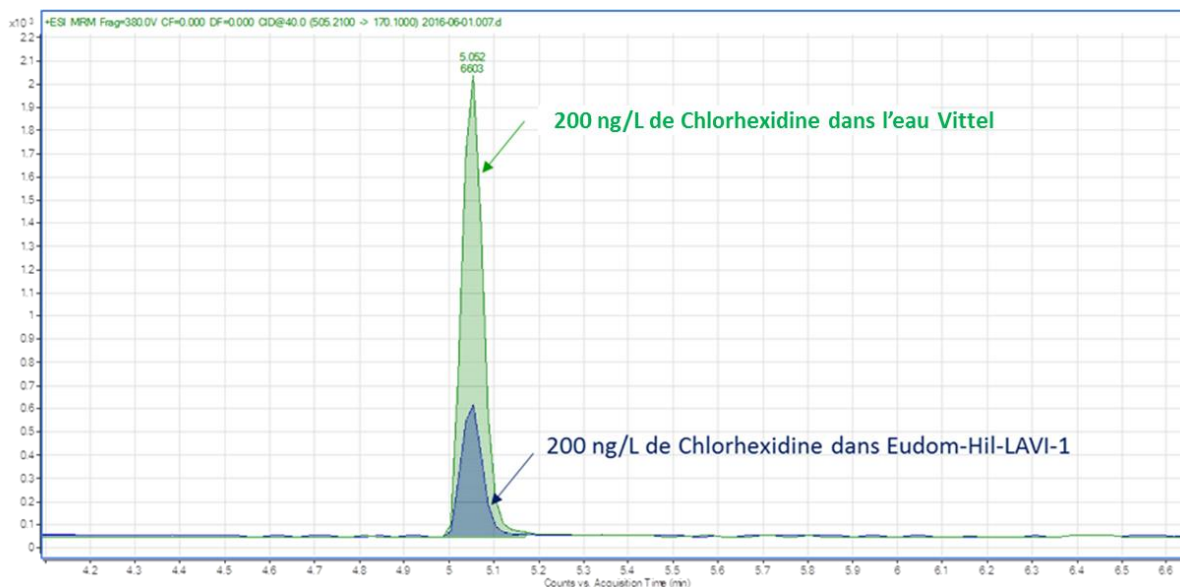


Figure 9. Perte de signal de la Chlorhexidine dans un échantillon d'eaux usées domestiques

Ce résultat a conduit à l'achat d'un étalon interne adapté (Chlorhexidine d8) qui sera développé ultérieurement afin de permettre la quantification de la chlorhexidine dans les eaux usées domestiques.

b. Bisphénol A : phase particulaire

L'analyse du BPA en phase particulaire a été développée avec le même protocole que l'analyse des Alkylphenols (Tableau 9, p.66).

IV. Résultats obtenus

A. Milieu Naturel

a. Suivi 2013-2015

Cette section présente les résultats obtenus pour la Jalle de Blanquefort entre 2013 et 2015. Le Tableau 22 récapitule le nombre de quantifications en fonction du nombre d'échantillons qui ont pu être analysés. En effet certains composés n'ont pas pu être analysés dans tous les échantillons à cause des effets matriciels qui peuvent interférer. Ceci est particulièrement le cas pour la phase particulaire. Par exemple, le NP1OE (Alkyl Phénol) n'a pu être déterminé que dans 11 échantillons sur les 23.

Parmi les molécules retrouvées dans 100 % des cas de la phase dissoute on peut citer 3 pesticides (diuron, glyphosate et son métabolite l'AMPA), 1 médicament (diclofénac), le PCB 52, 2 alkylphénols (NP2OE et NP1EC) et 3 HAP (fluoranthène, phénanthrène et pyrène). Au contraire, 30 pesticides, 6 médicaments, 6 OCP, les 4 PBDE, 4 COV et 1 HAP n'ont jamais été quantifiés. Parmi les molécules retrouvées dans 100 % des cas de la phase particulaire on peut citer 2 HAP (Benzo (b+j+k) fluoranthène et fluoranthène). Au contraire, 2 OCP n'ont jamais été quantifiés. Les fréquences de quantification sont toujours à mettre au regard de la LQ associée (la LQ moyenne pour chacune des molécules est rappelée Tableau 22). Certains composés peuvent être toujours détectés car leur limite de quantification est particulièrement faible.

1. Contamination générale

La Figure 10 présente les concentrations moyennes obtenues pour les 6 campagnes pour chaque point du milieu naturel, cumulées par grande classe de composés organiques et ce pour la phase totale (dissoute + particulaire).

Pour certains composés peu quantifiés, beaucoup de valeurs sont rapportées comme <LQ. Se pose alors la question de l'intégration de ces données, notamment pour le calcul des moyennes. En effet, la molécule peut être présente mais n'est juste pas suffisamment concentrée pour pouvoir être détectée. L'une des techniques les plus utilisées pour palier à ce problème est de remplacer les valeurs <LQ par la valeur de la LQ divisée par 2. C'est la technique qui a ici été utilisée à condition que le composé ait été quantifié au moins une fois. Cette technique peut tout de même présenter des biais, car ce sont des valeurs « artificielles » qui sont implémentées, qui peuvent être loin des valeurs réelles, notamment lorsque la valeur de la LQ est élevée (Helsel, 2006).

Les particules des campagnes 1 et 2 n'ont pas pu être traitées ce qui minimise les concentrations obtenues pour ces deux campagnes, particulièrement pour les composés essentiellement présents en phase particulaire comme par exemple les HAP ou les PCB. Néanmoins la charge particulaire de la Jalle de Blanquefort étant particulièrement faible (8 mg/L en moyenne) ceci a peu d'impact sur les concentrations globales. Par exemple pour le Benzo(a)Pyrène, des concentrations relativement importantes sur la phase particulaire (ordre de la centaine de ng/g) correspondent à des concentrations inférieures à 6 ng/L.

Tableau 22. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans la Jalle de Blanquefort, toutes campagnes confondues

		Phase dissoute		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)
PESTICIDES	1-(2,4-dichlorodiphényl)urée	0	32	4,0
PESTICIDES	1-(3,4-dichlorodiphényl)urée	0	32	6,0
PESTICIDES	Acétochlore ESA	20	34	1,8
PESTICIDES	Acrinathrine	0	32	3,3
PESTICIDES	Alachlore	0	32	4,0
PESTICIDES	AMPA	49	50	41,5
PESTICIDES	Atrazine	15	34	1,0
PESTICIDES	Atrazine-2-hydroxy	33	34	1,0
PESTICIDES	Atrazine-déisopropyl (DIA)	4	32	2,7
PESTICIDES	Atrazine-déséthyl (DEA)	9	32	2,9
PESTICIDES	Azoxystrobine	4	34	1,0
PESTICIDES	Bifenthrine	0	32	1,0
PESTICIDES	Carbendazime	21	34	1,8
PESTICIDES	Chlorfenvinphos	0	32	1,2
PESTICIDES	Chlorotoluron	6	26	1,7
PESTICIDES	Chlorpyrifos-éthyl	0	32	1,0
PESTICIDES	Cyfluthrine	0	32	3,6
PESTICIDES	Cyperméthrine	0	32	3,7
PESTICIDES	DCPMU	15	34	1,9
PESTICIDES	Diazinon	4	32	1,0
PESTICIDES	Dichlorvos	0	32	5,9
PESTICIDES	Difénoconazole A B	0	32	3,6
PESTICIDES	Diffuténican	17	34	1,0
PESTICIDES	Diméthachlore	4	32	1,0
PESTICIDES	Diuron	47	50	1,0
PESTICIDES	DMSA	30	34	1,0
PESTICIDES	DMST	10	32	1,0
PESTICIDES	Endosulfan	0	32	3,4
PESTICIDES	Epoxiconazole	0	32	1,4
PESTICIDES	Esfénvalérate + fenvalérate	0	32	1,8
PESTICIDES	Famoxadone	1	32	4,4
PESTICIDES	Fenbuconazole	0	32	3,6
PESTICIDES	Fipronil	37	50	0,7
PESTICIDES	Fipronil-désulfinyl	4	50	0,5
PESTICIDES	Fipronil-sulfide	19	50	0,4
PESTICIDES	Fipronil-sulfone	13	50	0,8
PESTICIDES	Flazasulfuron	0	32	2,0
PESTICIDES	Fluquinconazole	0	32	4,5
PESTICIDES	Flutriafol	0	32	11,8
PESTICIDES	Glyphosate	46	50	14,8
PESTICIDES	Hexazinone	11	32	1,0
PESTICIDES	Hydroxy-simazine	3	34	2,0
PESTICIDES	Imidaclopride	46	50	1,8
PESTICIDES	Isoproteruron	0	32	1,0
PESTICIDES	Lambda-cyhalothrine	0	32	3,1
PESTICIDES	Linuron	8	26	1,7
PESTICIDES	Métolachlore	24	50	1,0
PESTICIDES	Métolachlore ESA	45	50	4,5
PESTICIDES	Métolachlore OXA	45	50	2,3
PESTICIDES	Ométhoate	0	32	1,0
PESTICIDES	Permethrine	0	32	4,0
PESTICIDES	Propiconazole	26	50	1,8
PESTICIDES	Simazine	0	34	2,1
PESTICIDES	Spiroxamine	0	32	1,0
PESTICIDES	Tau-fluvalinate	0	32	4,0
PESTICIDES	Tebuconazole	8	26	3,0
PESTICIDES	Terbutylazine	5	34	1,0
PESTICIDES	Terbutylazine-déséthyl	0	32	1,4
PESTICIDES	Terbutryne	43	50	1,0
PESTICIDES	Tétraconazole	0	32	2,4
PESTICIDES	Trifloxystrobine	0	32	1,0
PESTICIDES	Trifluraline	0	32	0,8
MÉDICAMENTS	Abacavir	3	31	4,5
MÉDICAMENTS	Acébutolol	30	31	3,7
MÉDICAMENTS	Acide 4-chlorobenzoïque	17	31	17,0
MÉDICAMENTS	Acide cefotibrique	27	31	3,7
MÉDICAMENTS	Acide fénofibrique	24	31	3,2
MÉDICAMENTS	Acide salicylique	31	33	9,5
MÉDICAMENTS	Amitriptyline	0	31	3,0
MÉDICAMENTS	Aspirine	0	31	38,0
MÉDICAMENTS	Aténolol	23	31	16,0
MÉDICAMENTS	Atorvastatine	1	31	12,1
MÉDICAMENTS	Bézafibrate	25	31	5,4
MÉDICAMENTS	Bisoprolol	26	33	3,1
MÉDICAMENTS	Caféine	26	33	42,4
MÉDICAMENTS	Carbamazépine	48	49	2,7
MÉDICAMENTS	Cétirizine	30	33	4,2
MÉDICAMENTS	Ciprofloxacine	2	28	20,0
MÉDICAMENTS	Clopidogrel	2	31	3,4
MÉDICAMENTS	Cyclophosphamide	18	28	0,5
MÉDICAMENTS	Diclofénac	43	49	4,1
MÉDICAMENTS	Disopyramide	29	31	2,5
MÉDICAMENTS	Fluoxétine	2	31	3,3
MÉDICAMENTS	Gabapentine	40	49	10,7
MÉDICAMENTS	Gemfibrozil	14	31	2,8
MÉDICAMENTS	Hydroxy-ibuprofène	38	49	22,2
MÉDICAMENTS	Ibuprofène	18	33	18,3
MÉDICAMENTS	Kétoprofène	21	33	7,0
MÉDICAMENTS	Lamivudine	2	31	16,8
MÉDICAMENTS	Lévétiracétam	0	31	15,3
MÉDICAMENTS	Lorazépam	13	31	7,4
MÉDICAMENTS	Losartan	18	31	3,3
MÉDICAMENTS	Mégrobamate	29	31	6,1
MÉDICAMENTS	Métoprolol	21	31	5,2
MÉDICAMENTS	Naproxène	26	31	9,1
MÉDICAMENTS	Névirapine	6	31	5,4
MÉDICAMENTS	Nordazépam	0	31	3,9
MÉDICAMENTS	Ofloxacine	18	28	3,0
MÉDICAMENTS	Oxazépam	44	49	4,8
MÉDICAMENTS	Paracétamol	20	49	27,2
MÉDICAMENTS	Pravastatine	3	31	42,9
MÉDICAMENTS	Primidone	9	31	14,1
MÉDICAMENTS	Propranolol	25	31	3,7
MÉDICAMENTS	Ranitidine	0	31	20,7
MÉDICAMENTS	Ritonavir	7	31	3,5
MÉDICAMENTS	Sotalol	44	49	7,1
MÉDICAMENTS	Théophylline	9	31	31,5
MÉDICAMENTS	Zidovudine	0	31	29,2

		Phase dissoute			Phase particulaire		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)	Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/g)
OCF	2,4'-DDD (+CB 154 + 77)	16	31	0,2	5	23	0,5
OCF	2,4'-DDE	2	31	0,1	6	23	0,4
OCF	2,4'-DDT	0	31	0,5	17	23	0,4
OCF	4,4'-DDD	0	31	0,5	17	23	0,4
OCF	4,4'-DDE + Dieldrine	17	31	0,2	9	23	0,4
OCF	4,4'-DDT	1	31	0,9	6	23	0,4
OCF	Aldrine	0	31	1,0			
OCF	Chlordécone	0	31	5,0			
OCF	Cis-Chlordane	9	31	0,1	6	23	0,4
OCF	Endrine	1	31	2,0			
OCF	Heptachlore	2	31	0,2	0	23	0,4
OCF	Isodrine	0	31	1,0			
OCF	Lindane	7	31	3,8	20	23	6,1
OCF	Mirex	0	31	0,5	0	23	0,4
PCB	PCB 101	28	31	0,1	20	23	22,7
PCB	PCB 118	30	31	0,1	17	23	19,1
PCB	PCB 138	24	31	0,1	17	23	17,9
PCB	PCB 153	26	31	0,1	17	23	12,0
PCB	PCB 180	1	31	0,2	18	23	1,8
PCB	PCB 28 + 50	5	31	0,2	17	23	7,3
PCB	PCB 52	31	31	0,1	22	23	18,2
PBDE	BDE 100	0	31	0,2			
PBDE	BDE 153	0	31	0,9			
PBDE	BDE 47	0	31	0,2			
PBDE	BDE 99	0	31	0,4			
AKP	Nonylphénol	32	33	22,7	14	25	3063
AKP	NP1EC	31	31	2,1	12	23	43,7
AKP	NP1EO	26	31	8,4	11	23	1184
AKP	NP2EO	31	31	2,2	11	23	369
AKP	Octylphénol	12	33	4,6	11	25	327
AKP	OP1EO	15	31	3,0	17	23	47,2
AKP	OP2EO	15	31	2,0	5	23	82,3
BTEX	Benzène	6	31	35,0			
BTEX	Ethylbenzène	29	31	4,0			
BTEX	Toluène	29	31	23,1			
BTEX	Xylènes	29	31	9,1			
COV	1,2-dichloroéthane	0	31	70,3			
COV	Chlorure de vinyle	9	31	96,5			
COV	Dichlorométhane	0	31	50,0			
COV	Hexachlorobutadiène	0	31	0,9			
COV	Tétrachloroéthylène	28	31	2,9			
COV	Tétrachlorure de carbone	0	31	22,7			
COV	Trichloroéthylène	25	31	10,3			
COV	Trichlorométhane	7	31	27,4			
PHALATES	DEHP	23	31	13,9	14	23	6043
HAP	Acénaphthène	2	2	0,3	2	2	25,0
HAP	Acénaphthylène	1	2	0,3	2	2	10,0
HAP	Anthracène	7	33	0,7	14	25	5,7
HAP	Benzo[a]anthracène	1	33	0,4	21	25	6,0
HAP	Benzo[a]pyrène	1	33	0,7	22	25	9,8
HAP	Benzo[b+j+k]fluoranthène	3	33	0,6	25	25	11,6
HAP	Benzo[g,h,i]pérylène	1	33	0,5	23	25	8,5
HAP	Chrysène + Triphénylène	14	33	0,3	23	25	6,0
HAP	Fluoranthène	33	33	0,5	25	25	15,9
HAP	Fluorène	2	2	0,3	1	2	80,0
HAP	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0	33	0,5	22	25	9,2
HAP	Naphthalène	22	33	4,3	3	25	238,8
HAP	Phénanthrène	33	33	0,5	20	25	82,6
HAP	Pyrène	33	33	0,3	24	25	18,9
PLASTIFIANTS	BPA	7	12	2,5			
FUV	4MBC	0	12	20,0			
FUV	Avobenzone	2	12	6,0			
FUV	EHMC	8	12	4,0			
FUV	Octocrylène	3	12	23,0			
FUV	ODPABA	7	12	0,1			
FUV	Oxybenzone	5	12	0,8			
PARABÈNES	Benzyl-parabène	0	12	0,04			
PARABÈNES	Butyl-parabène	0	12	0,7			
PARABÈNES	Ethyl-parabène	1	12	1,0			
PARABÈNES	Isobutyl-parabène	0	12	0,2			
PARABÈNES	Isopropyl-parabène	0	12	0,2			
PARABÈNES	Methyl-parabène	2	12	2,0			
PARABÈNES	Pentyl-parabène	0	12	0,0			
PARABÈNES	Propyl-parabène	1	12	0,8			
PFAS	6:2 FTSA	19	29	0,03			
PFAS	8:2 FTSA	10	29	0,1			
PFAS	EtFOSAA	1	29	0,4			
PFAS	FOSA	7	29	0,03			
PFAS	FOSAA	0	29	0,2			
PFAS	MeFOSAA	0	29	0,02			
PFAS	PFBA	20	29	0,6			
PFAS	PFBS	19	29	0,06			
PFAS	PFDA	12	29	0,2			
PFAS	PFHpA	20	29	0,2			
PFAS	PFHpS	12	29	0,04			
PFAS	PFHxA	20	29	0,1			
PFAS	PFHxS	20	29	0,1			
PFAS	PFNA	12	29	0,4			
PFAS	PFOA	20	29	0,5			
PFAS	PFOS	20	29	0,1			
PFAS	PFPeA	20	29	0,6			
BIOCIDES	Triclosan	0	11	4,0			

Les concentrations totales cumulées pour les grandes classes de micropolluants organiques sont comprises entre 3 000 et 6 000 ng/L. Les concentrations les plus faibles sont obtenues pour les deux effluents amont (TAILL et HAILL) et le bras nord (TAILL). Les concentrations pour les points en aval du rejet de la STEU sont constantes (CANT, ROC et RES). Pour l'ensemble des points, une prédominance des composés pharmaceutiques qui représentent entre 17 et 55 % de la contamination totale est observée. Les pesticides représentent également une part importante de la contamination : entre 15 et 38 %. Il s'agit cependant des classes pour lesquelles le plus de composés ont été recherchés (43 et 62 respectivement). L'essentiel de la contamination provient de la phase dissoute (Figure 11). En effet, bien que les concentrations sur la phase particulaire atteignent 52 000 ng/g (Figure 12) pour le point MN-Jal-ROC5 (en grande partie à cause de la forte concentration en DEHP) la concentration finale n'est que de l'ordre de 1600 ng/L (Figure 13) à cause de la faible charge particulaire de la Jalle de Blanquefort.

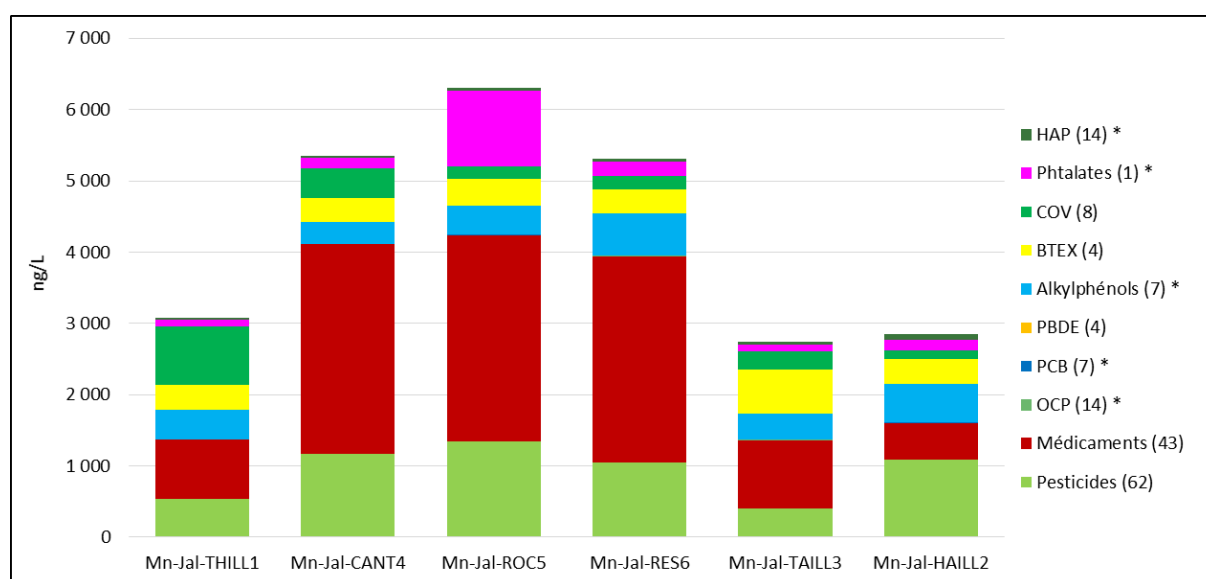


Figure 10. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases)

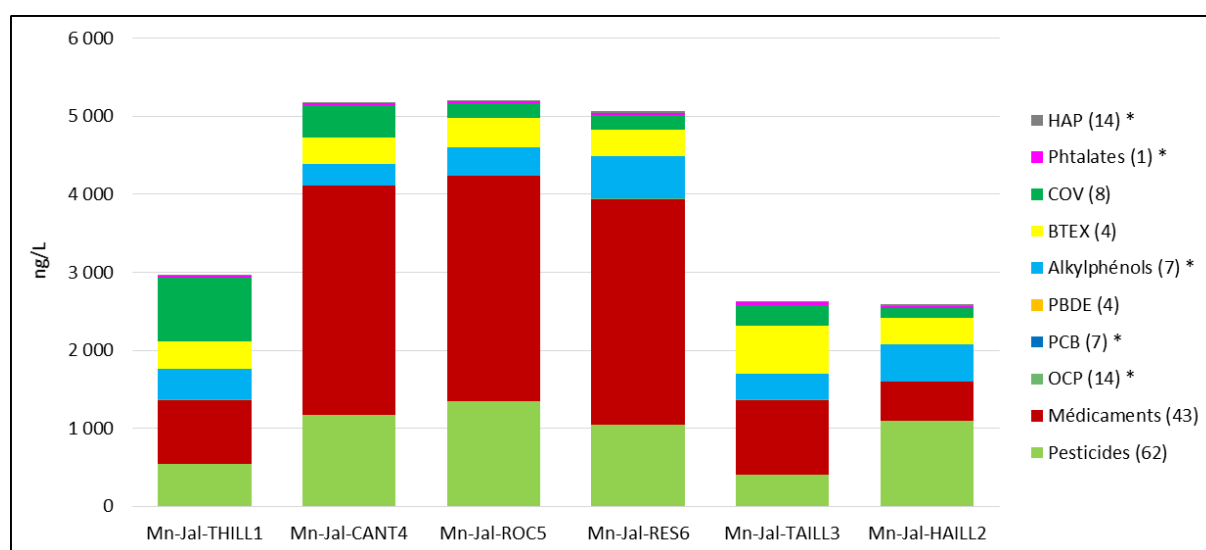


Figure 11. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute (* : composés recherches dans les deux phases)

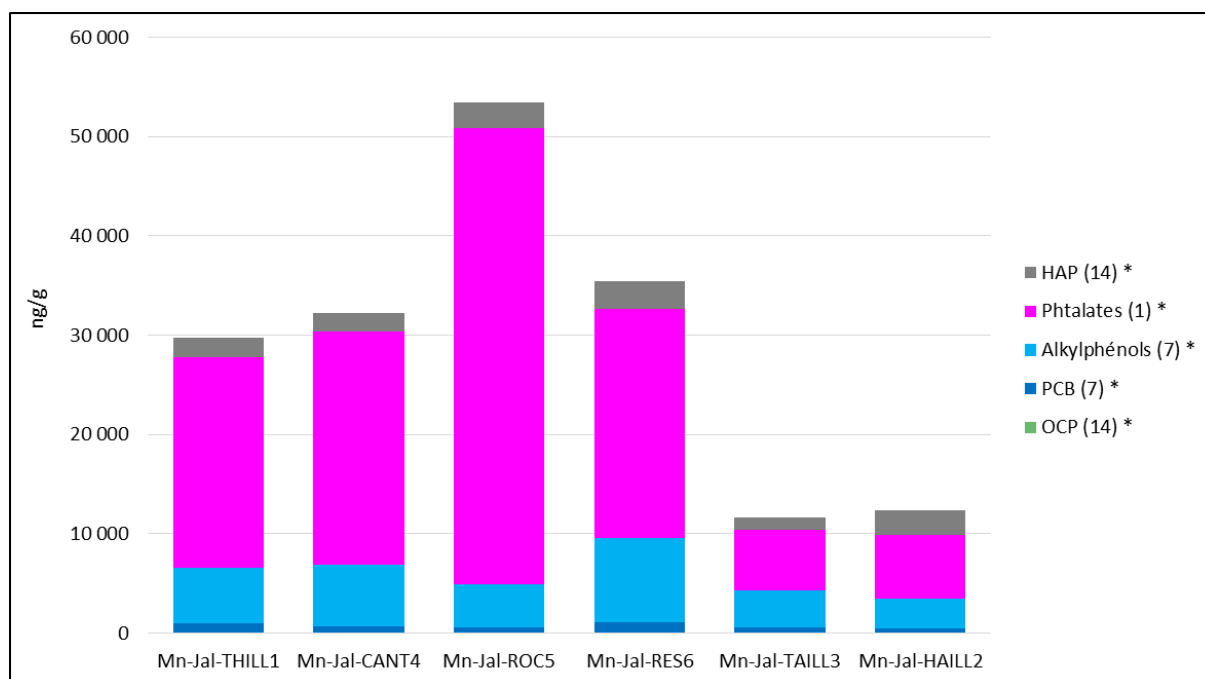


Figure 12. Concentrations cumulées (ng/g) pour les grandes classes de composés organiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)

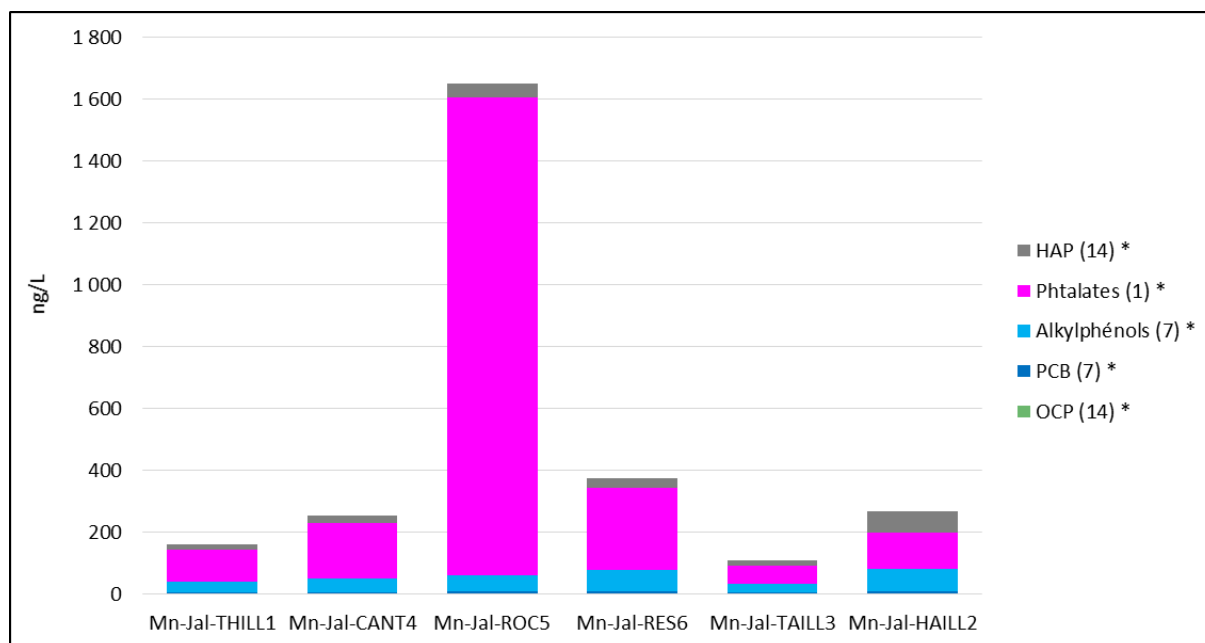


Figure 13. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)

La Jalle de Blanquefort est un petit cours d'eau, ce qui se traduit par un faible débit, de l'ordre de 82 000 m³ par jour. En moyenne pour les 6 campagnes, le flux pour les 162 contaminants organiques est de 257 g/jour pour le point le plus amont (Mn-Jal-THILL1) et 360 g/jour pour le point le plus en aval (Mn-Jal-RES6) (Figure 14).

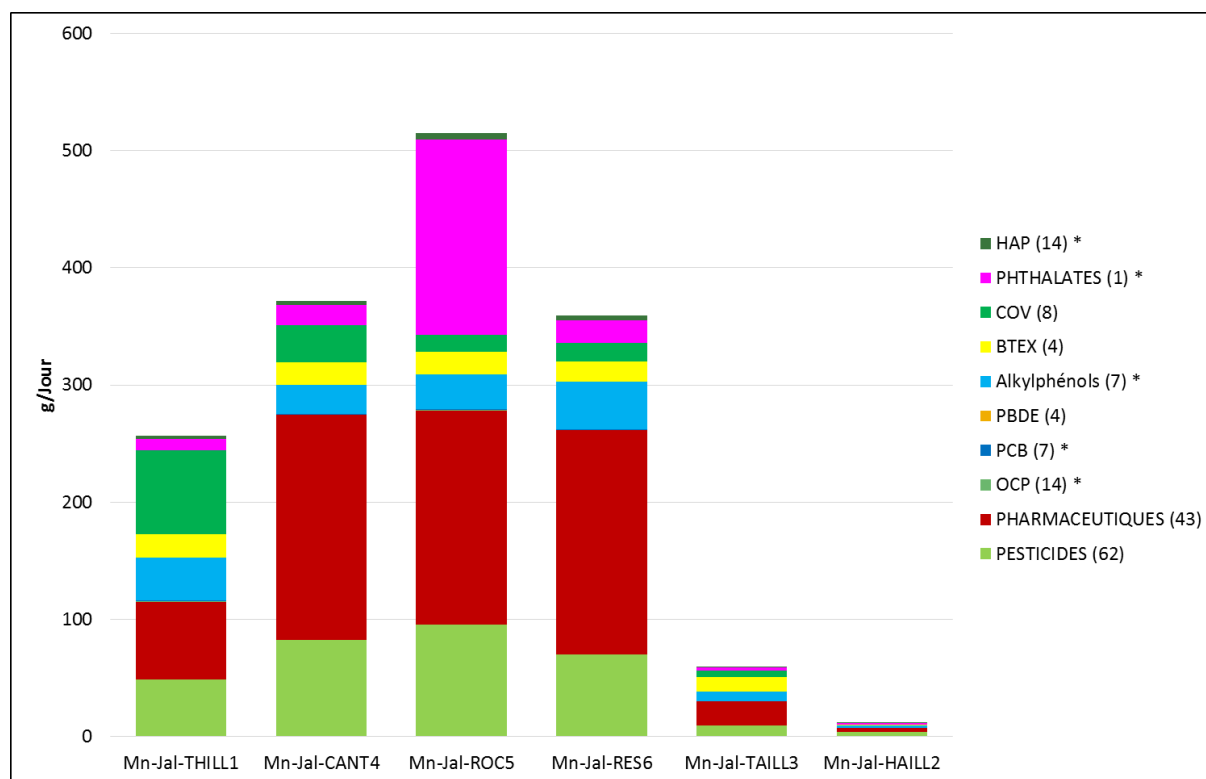


Figure 14. Flux cumulés (g/jour/jour) pour les grandes classes de composés organiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases)

2. Pesticides

Les concentrations cumulées en pesticides varient entre 400 et 1 300 ng/L (Figure 15). Elles sont plus importantes pour les points en aval du rejet de la station de traitement des eaux usées (STEU) mais aussi pour l'affluent amont (le bras du Haillan). Les pesticides quantifiés aux plus fortes concentrations sont l'herbicide glyphosate et son métabolite l'AMPA ainsi que les métabolites de l'herbicide S-métolachlore (métolachlore OXA et métolachlore ESA).

Ces deux « groupes » de pesticides ont un comportement différent. Les métabolites du métolachlore ont une concentration stable le long du continuum en lien avec des apports agricoles de l'amont. Les concentrations en glyphosate et en AMPA sont plus importantes pour les points en aval du rejet de la STEU, ce qui traduit un apport urbain. A noter également la présence de fipronil, en concentrations faibles (0,5-3,8 ng/L) mais potentiellement problématiques, puisque la PNEC de cet insecticide à usage vétérinaire est de 0,77 ng/L. De même, ses concentrations sont plus importantes en aval du rejet de la STEU ce qui traduit des apports urbains. En termes de flux, les apports en pesticides varient entre 4,1 et 96 g/jour Figure 16.

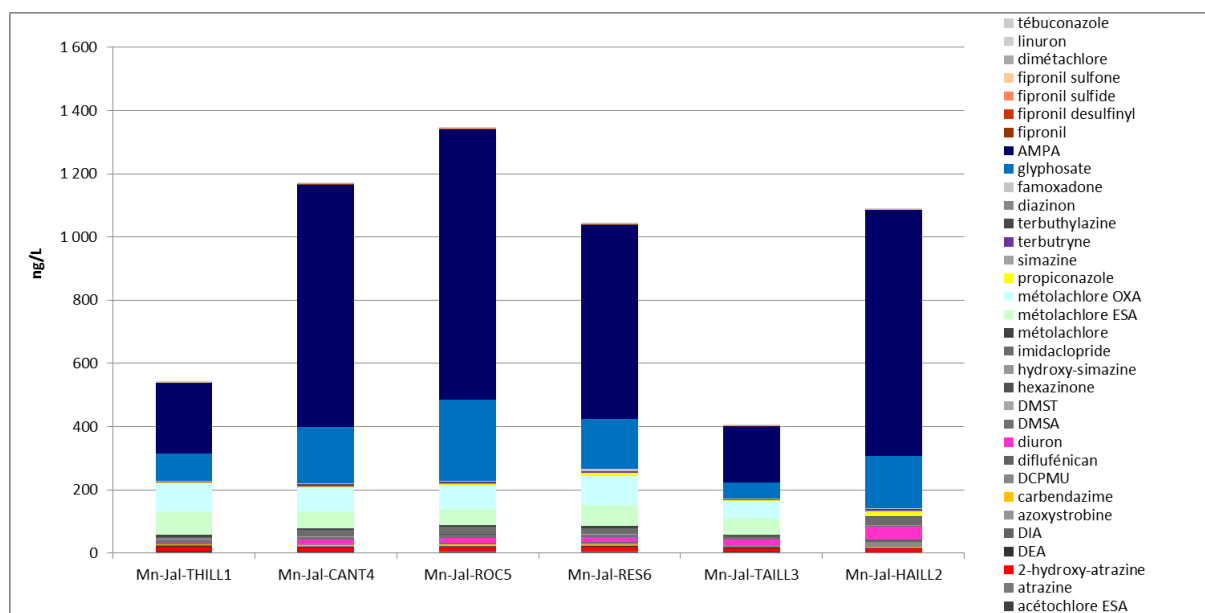


Figure 15. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute

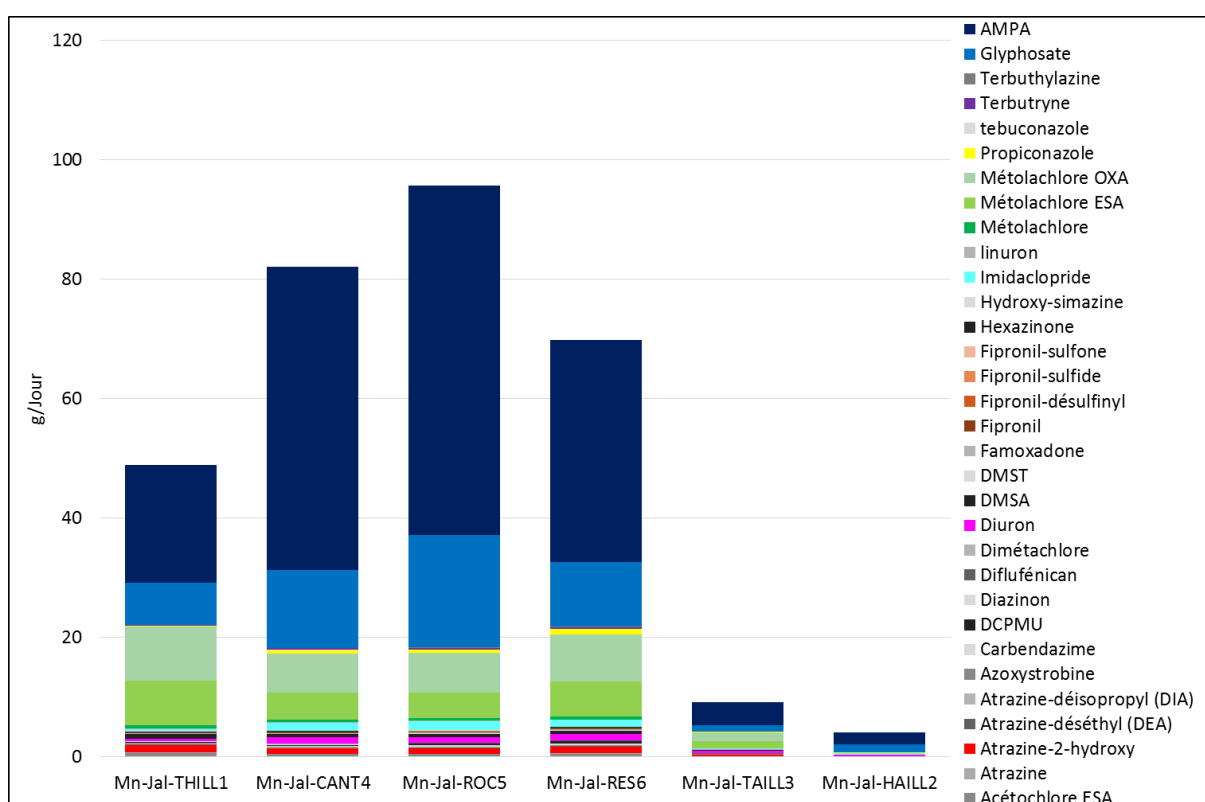


Figure 16. Flux cumulés (g/jour/jour) en pesticides le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute

3. Pharmaceutiques

Les concentrations cumulées en médicaments varient entre 500 et 2 900 ng/L (Figure 17). Elles sont plus importantes d'un facteur 3 pour les points en aval du rejet de la STEU. Parmi les composés retrouvés aux plus fortes concentrations, on retrouve la gabapentine (antiépileptique aussi utilisé en

tant qu'antidouleurs), le sotalol (un bêtabloquant), le diclofénac (un antiinflammatoire) et l'hydroxy-ibuprofène (métabolite de l'ibuprofène, un antiinflammatoire). Pour ces composés les concentrations augmentent après le rejet de la STEU, ce qui est en lien avec leur présence dans le rejet. Cet aspect est détaillé dans la section suivante (résultats des stations de traitement des eaux usées). La caféine est également retrouvée en fortes concentrations. Il ne s'agit pas d'un composé pharmaceutique à proprement parler mais d'un traceur de vie humaine (car très consommée *via* le café et les boissons caféinées). Le comportement de ce composé est d'ailleurs atypique : les concentrations sont stables le long du continuum et sont plus importantes dans l'affluent amont (Haillan) et dans le bras parallèle qui ne reçoit pas le rejet de la STEU (Taillan). En termes de flux, les apports en pharmaceutiques varient entre 3 et 192 g/jour/jour (Figure 18).

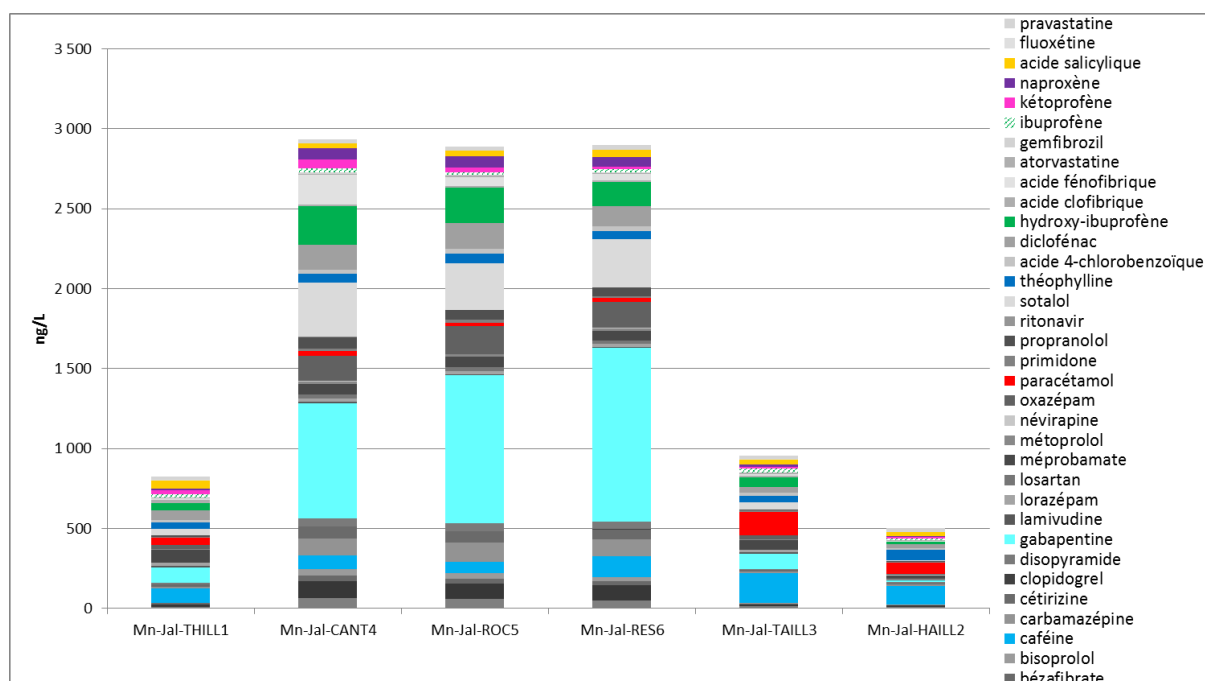


Figure 17. Concentrations cumulées (ng/L) en pharmaceutiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute

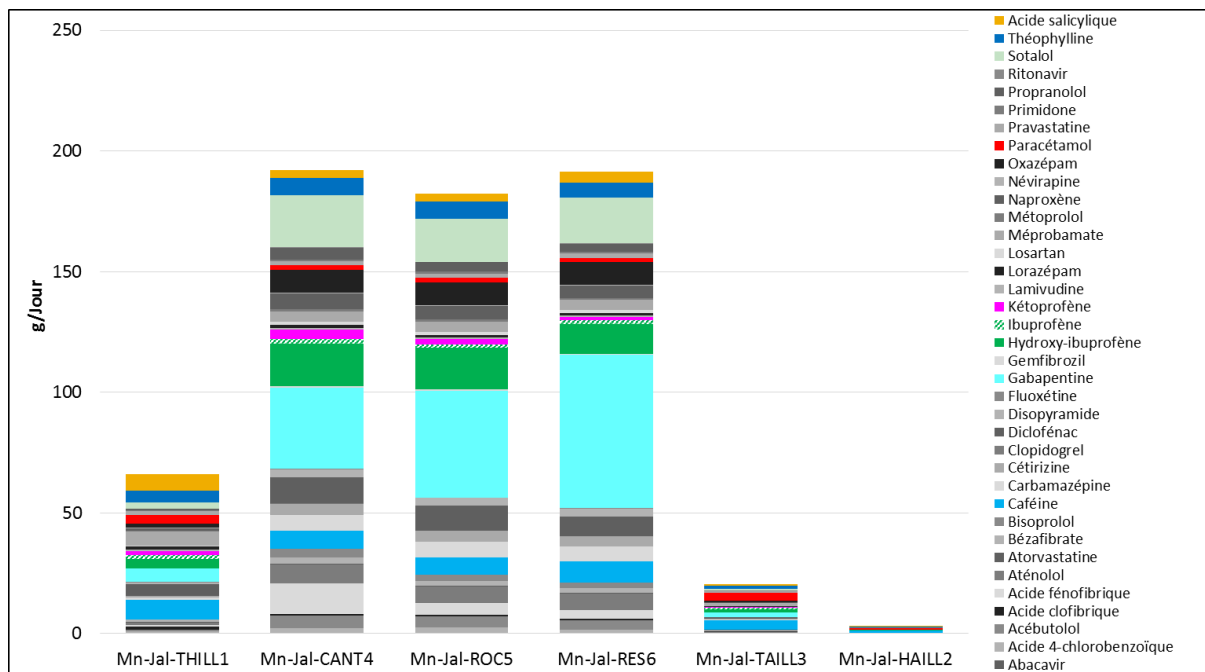


Figure 18. Flux cumulés (g/jour/jour) en pharmaceutiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute

4. Pesticides organochlorés

Les concentrations cumulées en pesticides organochlorés sont présentées Figure 19. Ces composés ont été recherchés dans la phase dissoute et la phase particulaire à l'exception de l'endrine, l'isodrine, l'aldrine et la chlordécone. Les concentrations totales varient peu et sont faibles : entre 4 et 7 ng/L. Les profils de contamination entre les différents sites sont comparables et les 3 OCP quantifiés aux plus fortes concentrations sont le lindane, le mélange DDE 44' + dieldrine et le DDT 4 4'. Le lindane et le DDT 4 4' ne sont presque uniquement quantifiés que sur la phase particulaire (Figure 21). Le mélange DDE 44' + dieldrine est quantifié sur les deux phases, la phase particulaire représentant environ 5 % de la contamination totale étant donné les faibles quantités de particules (Figure 20, Figure 22 et Figure 23). En termes de flux, les apports en pesticides organochlorés varient entre 0,03 et 0,5 g/jour/jour (Figure 24).

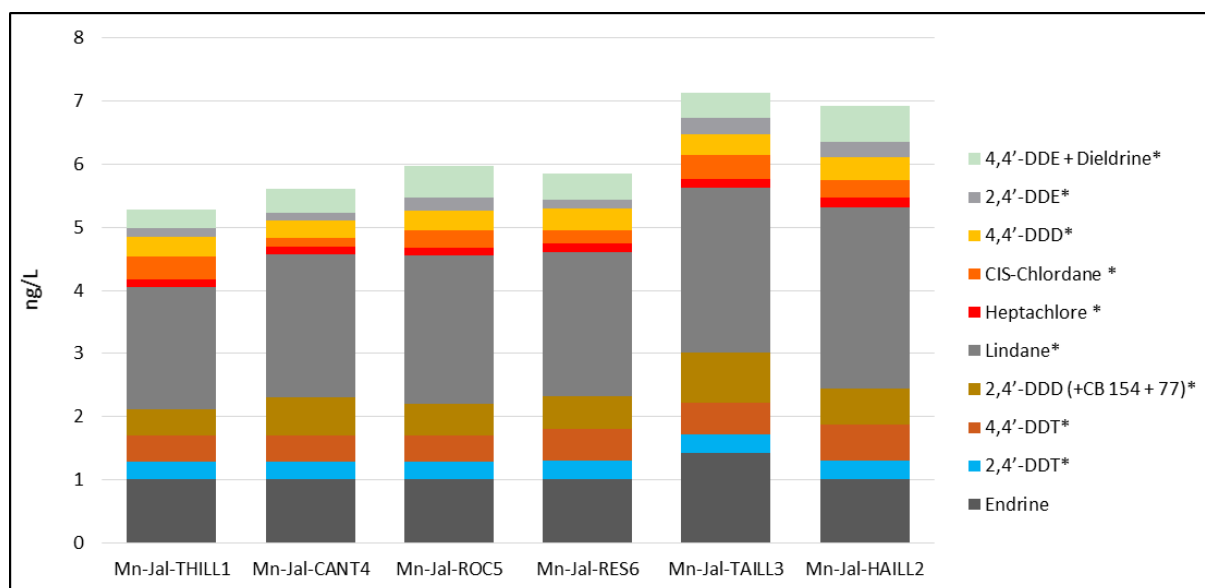


Figure 19. Concentrations totales cumulées (ng/L) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)

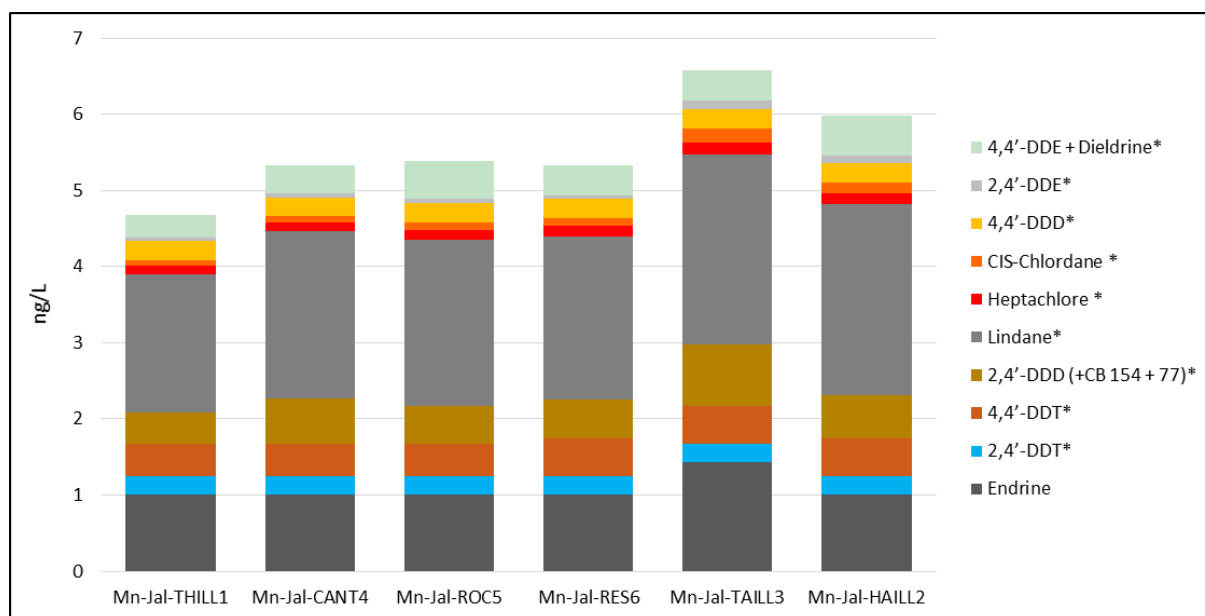


Figure 20. Concentrations totales cumulées (ng/L) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute (* : composés recherchés dans les deux phases)

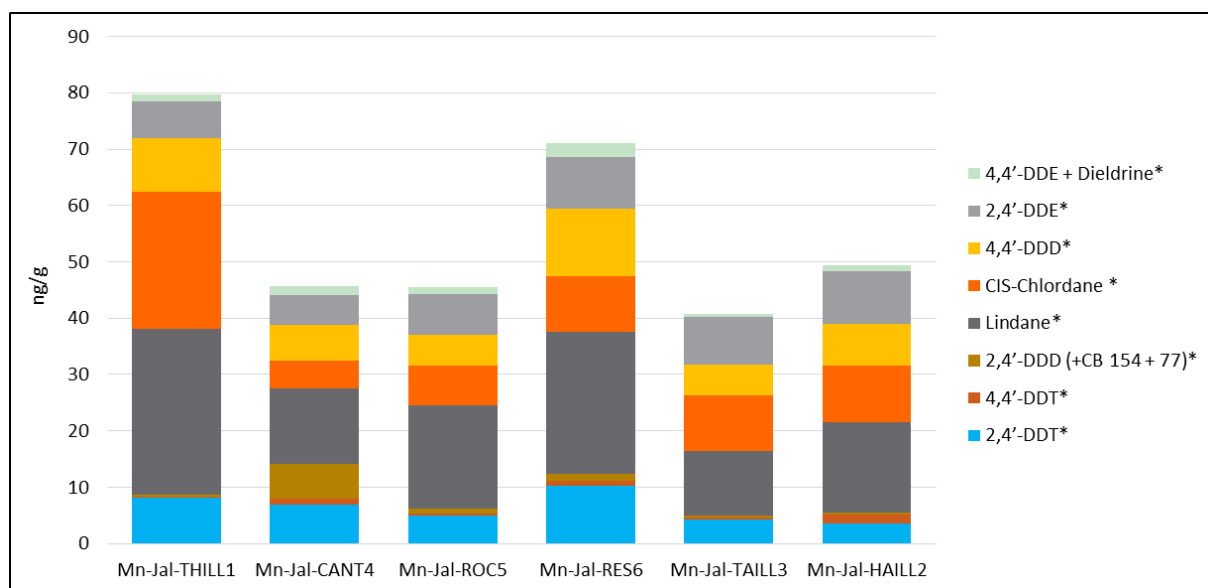


Figure 21. Concentrations totales cumulées (ng/g) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

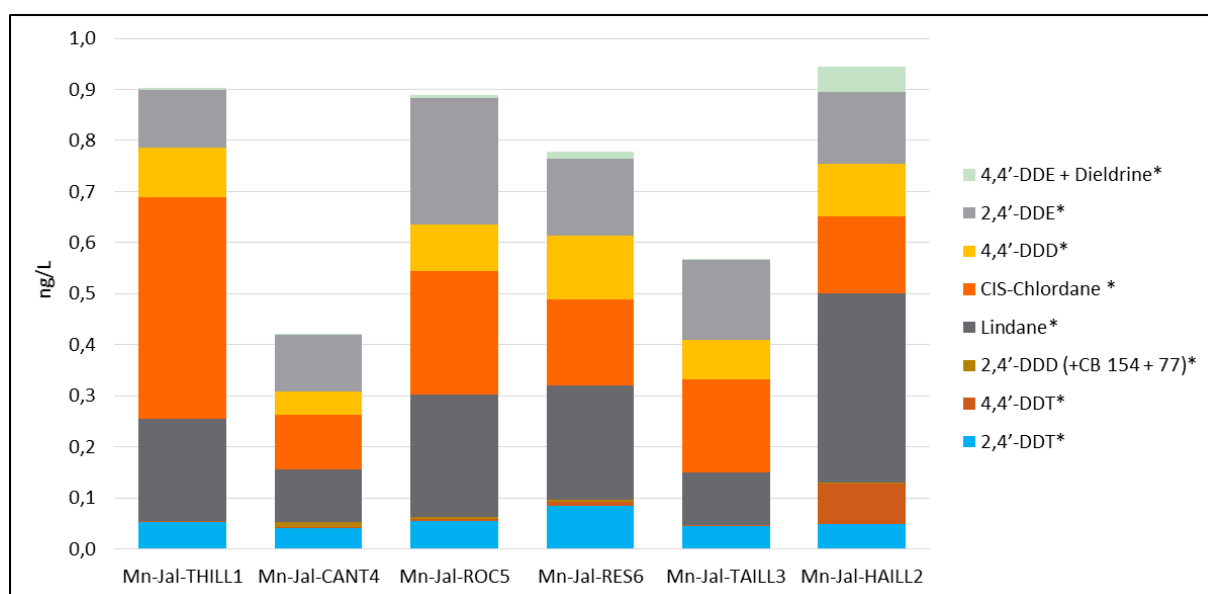


Figure 22. Concentrations totales cumulées (ng/L) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

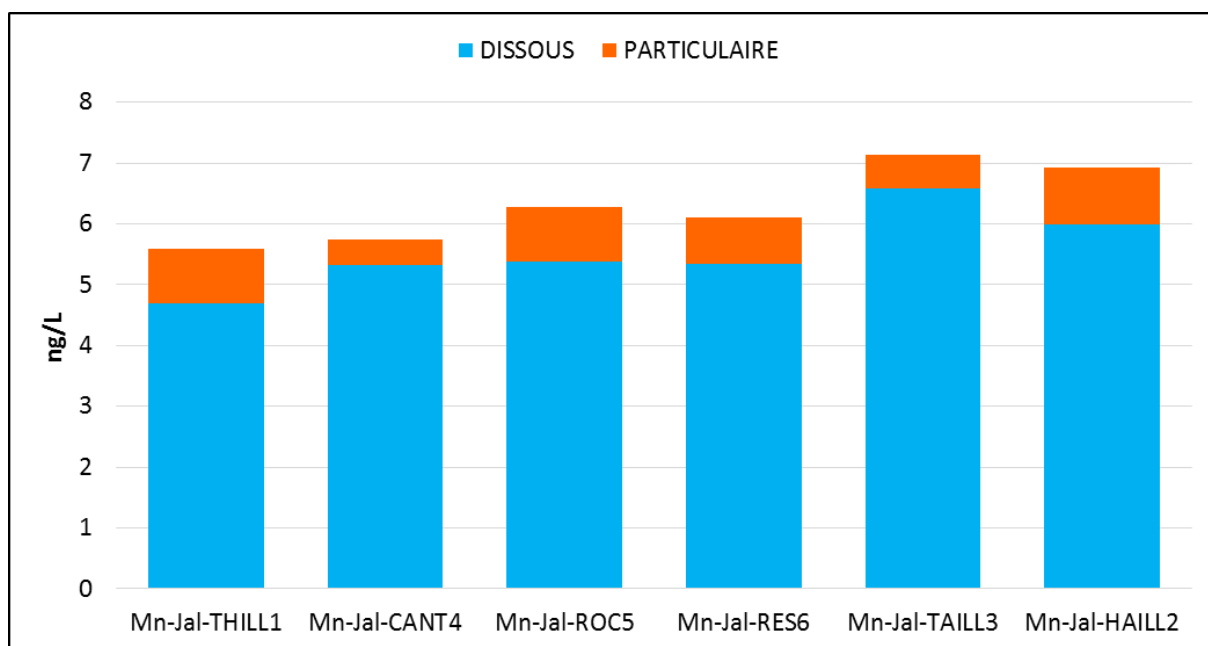


Figure 23. Partition dissous/particulaire (ng/L) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

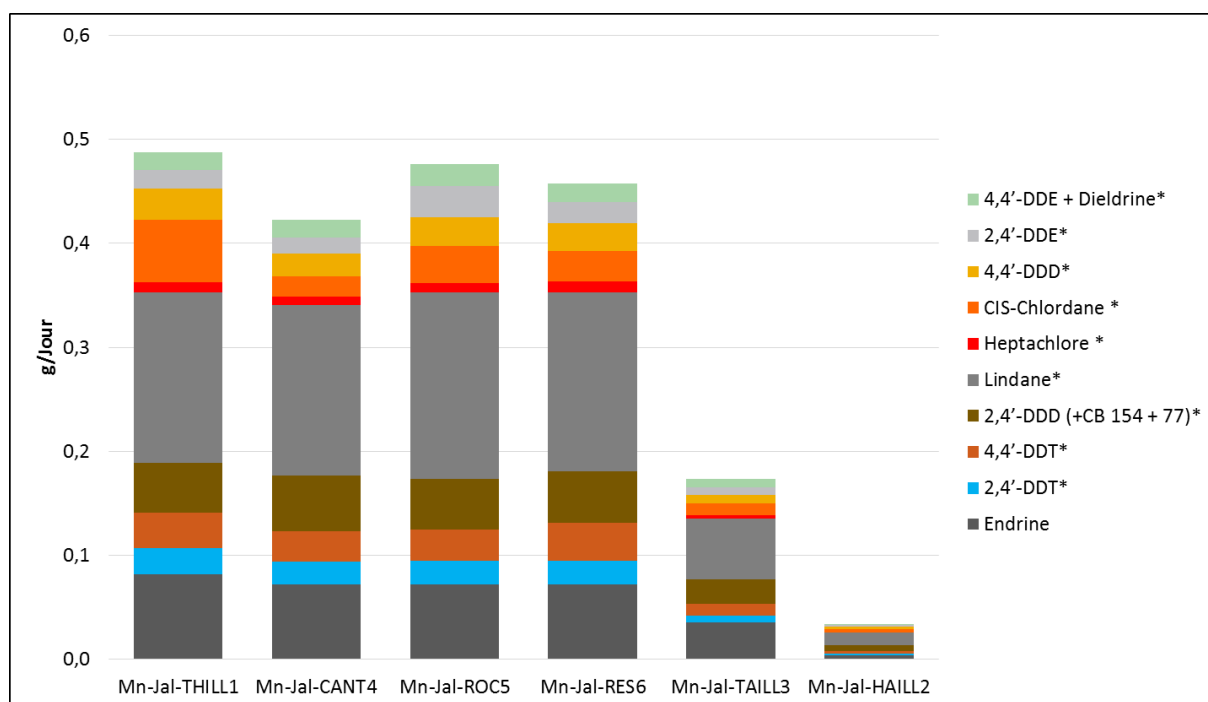


Figure 24. Flux cumulés (g/jour/jour) en pesticides organochlorés le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)

5. PCB

Les concentrations totales cumulées en PCB pour la phase totale sont faibles et comprises entre 6 et 12 ng/L dans la phase totale (Figure 25). C'est l'affluent amont (Haillan) qui présente les plus fortes concentrations. Dans la phase dissoute, la concentration en PCB dans le Haillan s'élève à 3,3 ng/L (Figure 26) alors qu'elle atteint 8,2 ng/L dans la phase particulaire (Figure 28). Les profils de contamination entre les différents sites sont comparables et les PCB sont retrouvés en concentrations équivalentes hormis pour le PCB 180 et le PCB 28+50 qui sont présents en concentrations plus faibles. Ce sont les deux seuls qui ne sont presque jamais quantifiés sur la phase particulaire, celle-ci pouvant représenter 60-90 % de la contamination totale malgré les faibles teneurs en particules (Figure 27, Figure 28 et Figure 29). En termes de flux, les apports en PCB varient entre 0,07 et 0,96 g/jour/jour.

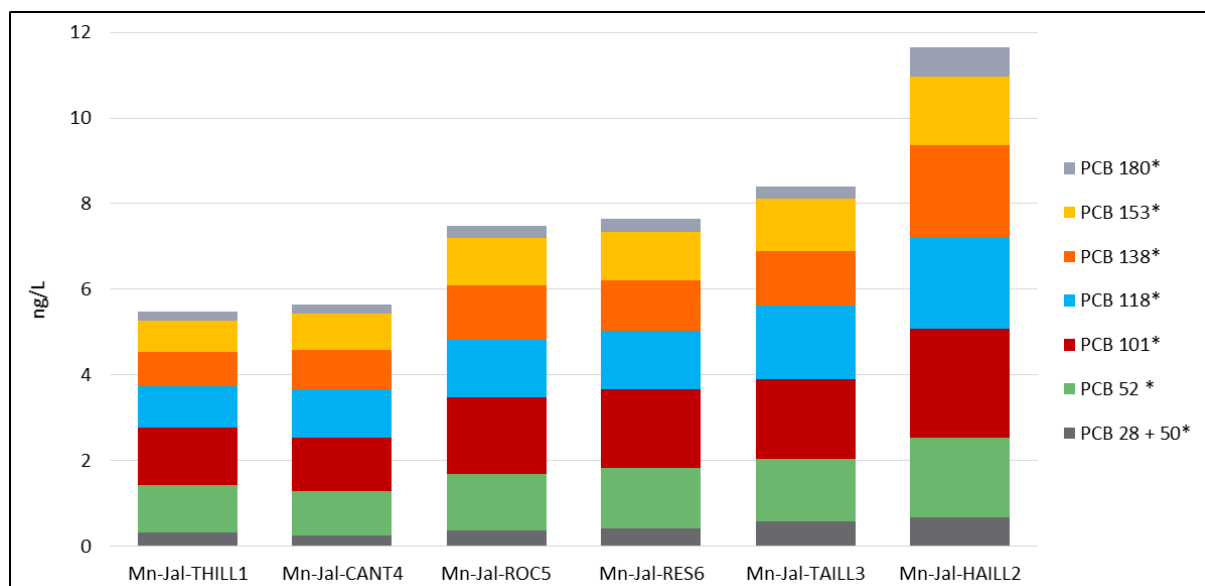


Figure 25. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)

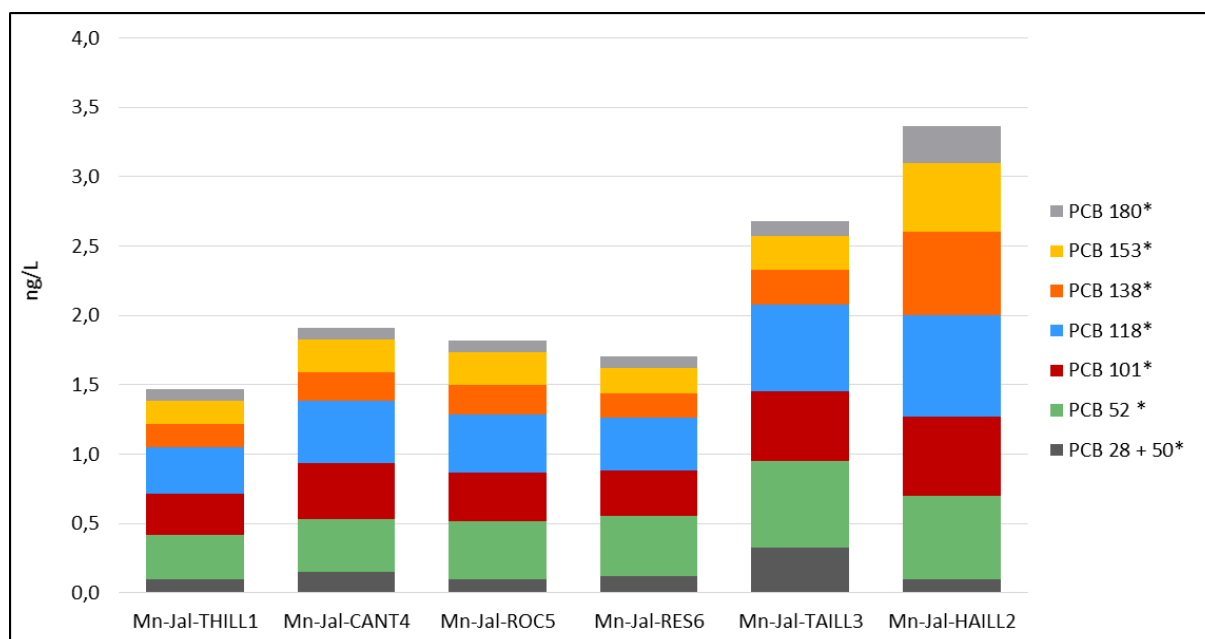


Figure 26. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute

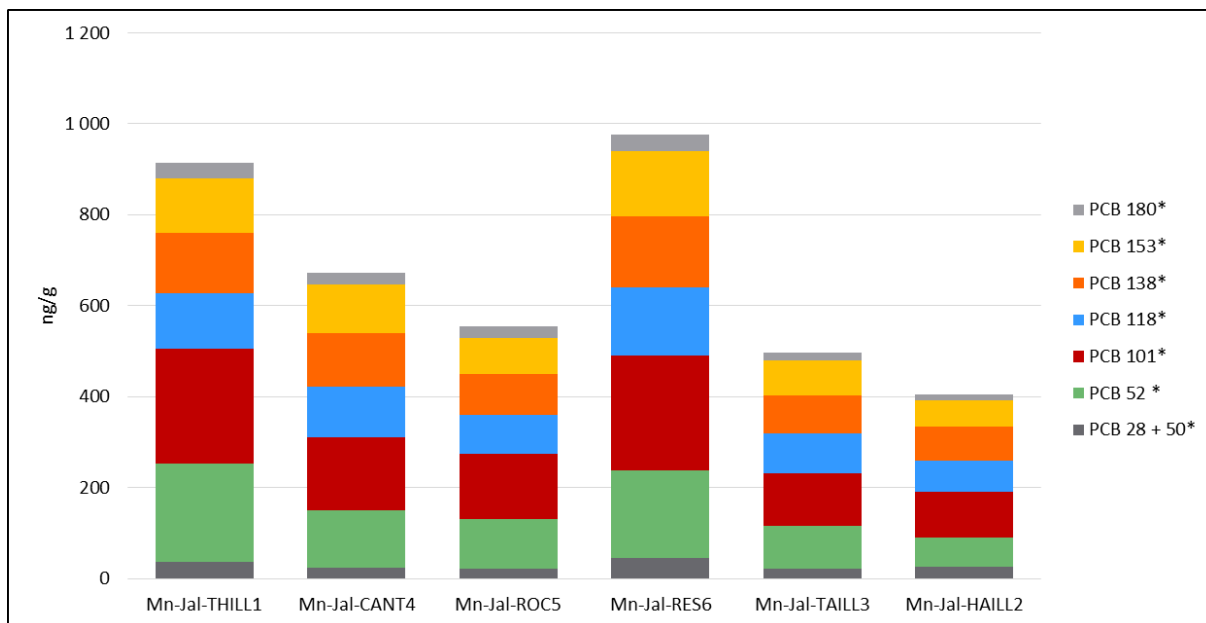


Figure 27. Concentrations totales cumulées (ng/g) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

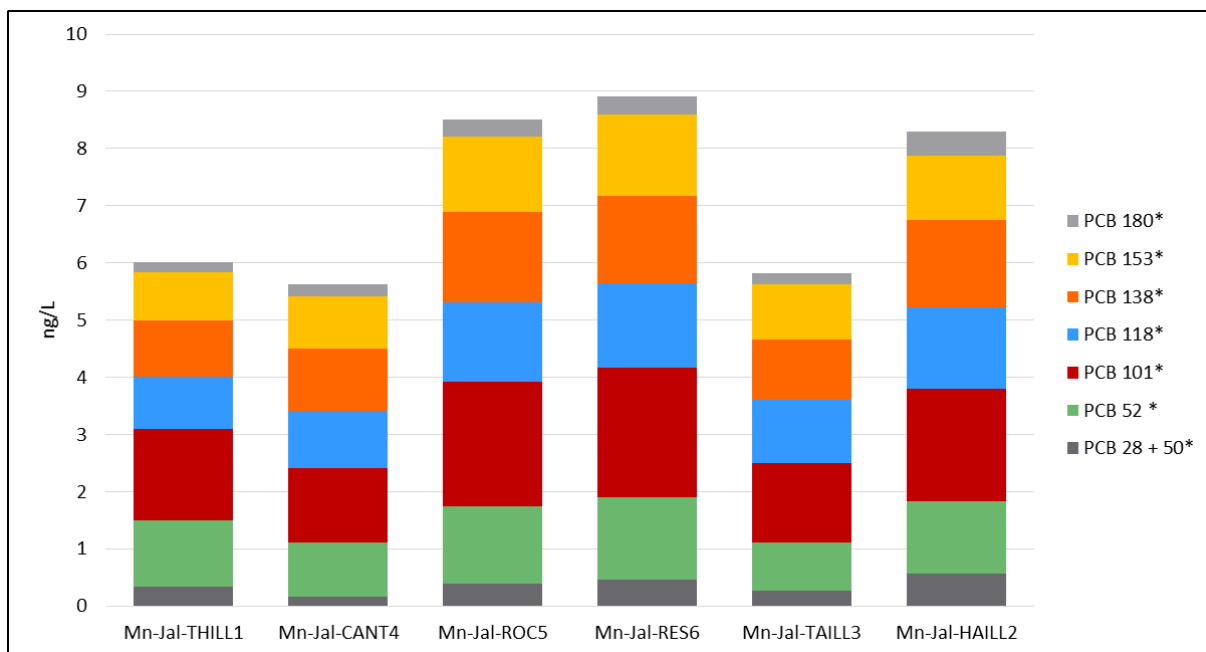


Figure 28. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

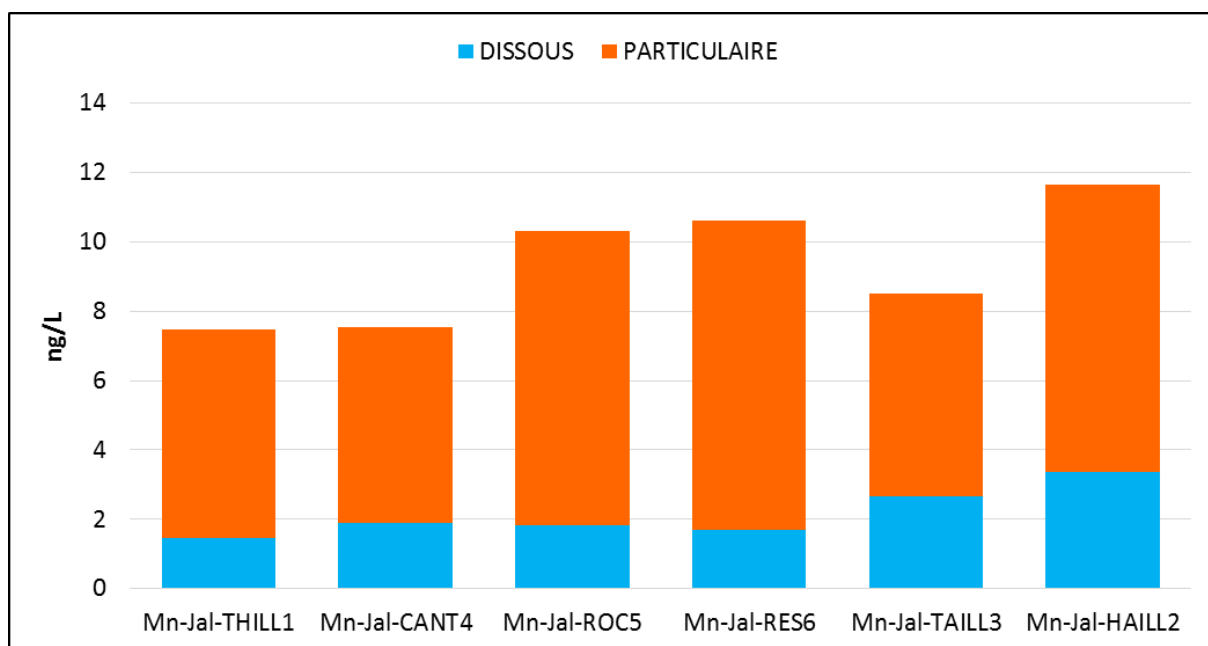


Figure 29. Partition dissous/particulaire (ng/L) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

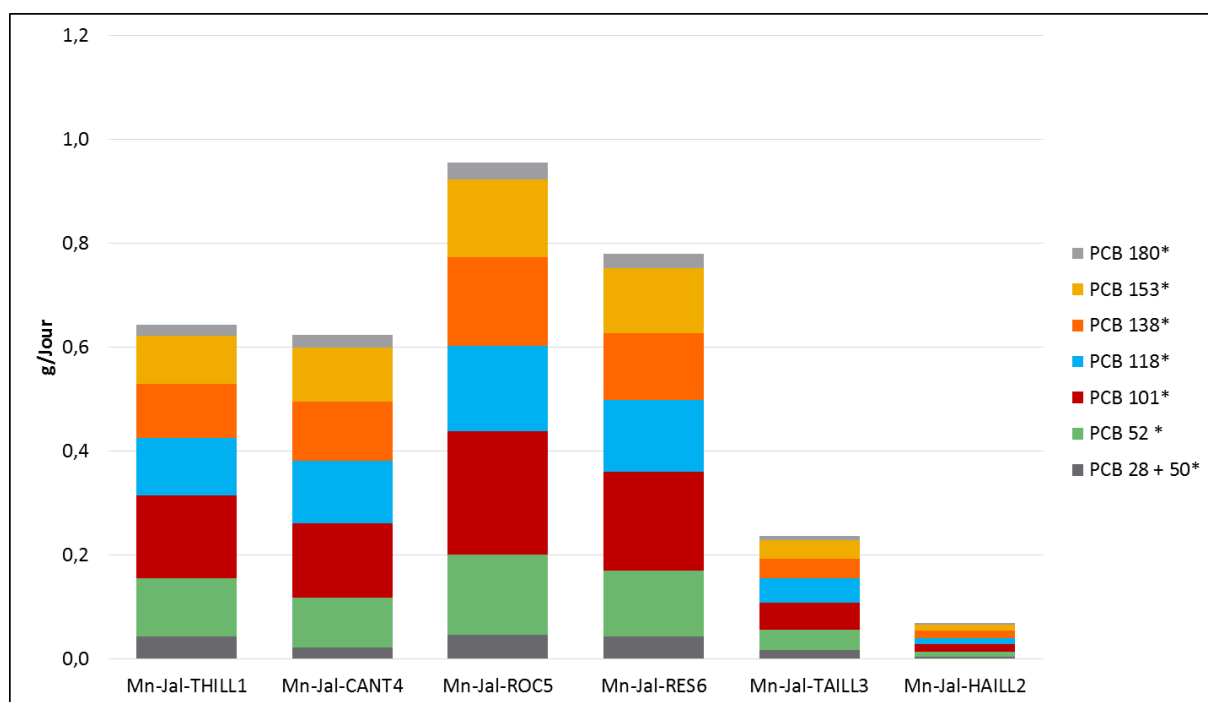


Figure 30. Flux cumulés (g/jour/g/jour) en PCB le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)

6. PBDE

Les concentrations cumulées en PBDE ne sont pas représentées car l'ensemble des données sont inférieures à la LQ (0,2-0,9 ng/L).

7. Alkylphénols

Les concentrations totales cumulées en alkylphénols pour la phase totale sont présentées Figure 31. Pour ces composés l'analyse dans la phase particulaire est complexe et les faibles teneurs en particules du milieu naturel (et donc prises d'essai faibles) ont pour conséquence d'augmenter les LQ. De plus ces composés sont fortement sujets aux effets matriciels et aux contaminations extérieures. Ceci explique pourquoi certains composés (4-nonylphénols, NP1OE) ont des LQ élevées dans la phase particulaire et pourquoi le NP1OE n'a pu être analysé que dans 11 échantillons sur 23.

Les concentrations pour la phase totale sont comprises entre 300 et 600 ng/L avec les concentrations les plus importantes obtenues pour le dernier point du continuum (RES6, qui est aussi celui situé en aval de l'exutoire pluvial de la rocade) et l'affluent amont (Haillan). Les profils de contamination entre les différents sites sont comparables et les deux alkylphénols majoritaires sont le 4-nonylphénols et le NP1EC, ces deux composés étant essentiellement (85-95 %) présents dans la phase dissoute (Figure 32). Néanmoins, les concentrations sur la phase particulaire sont importantes et peuvent atteindre 8 500 ng/g (Figure 33), ce qui, ramené à la quantité de particules dans le milieu, représente seulement 68 ng/L (Figure 34 et Figure 35). En termes de flux, les apports en alkylphénols varient entre 2 et 40 g/jour/jour (Figure 36).

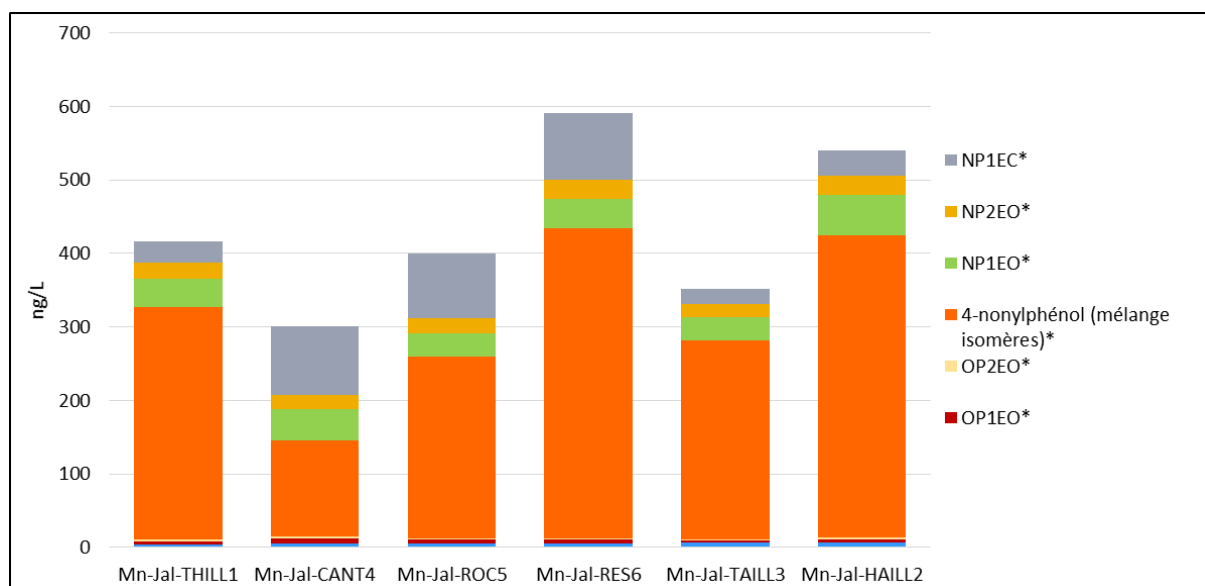


Figure 31. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)

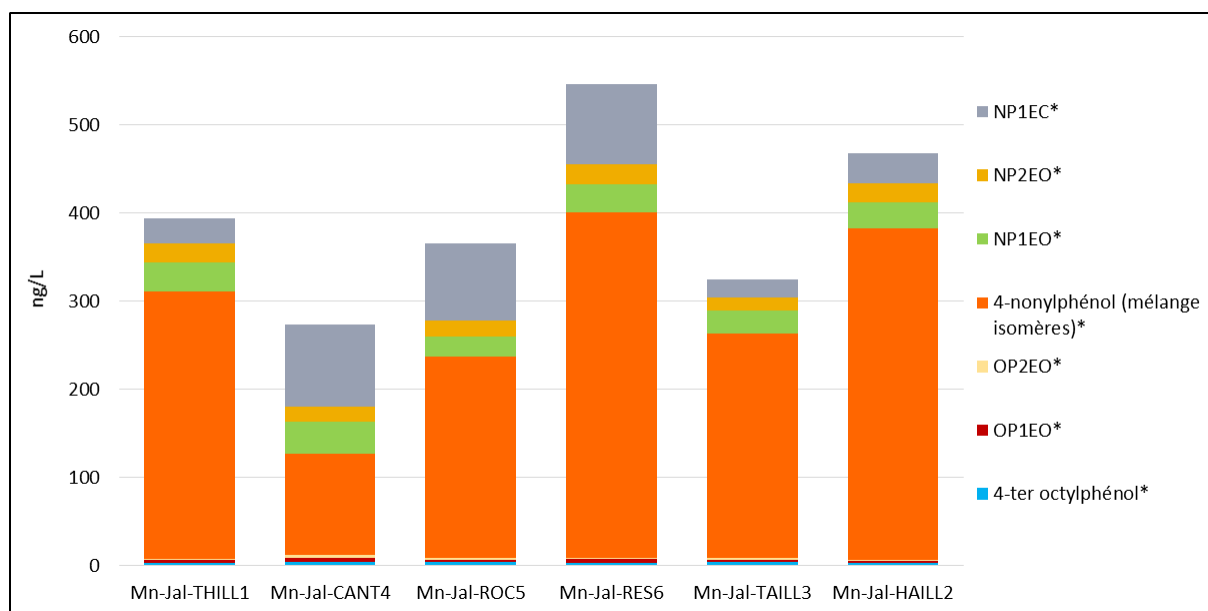


Figure 32. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute

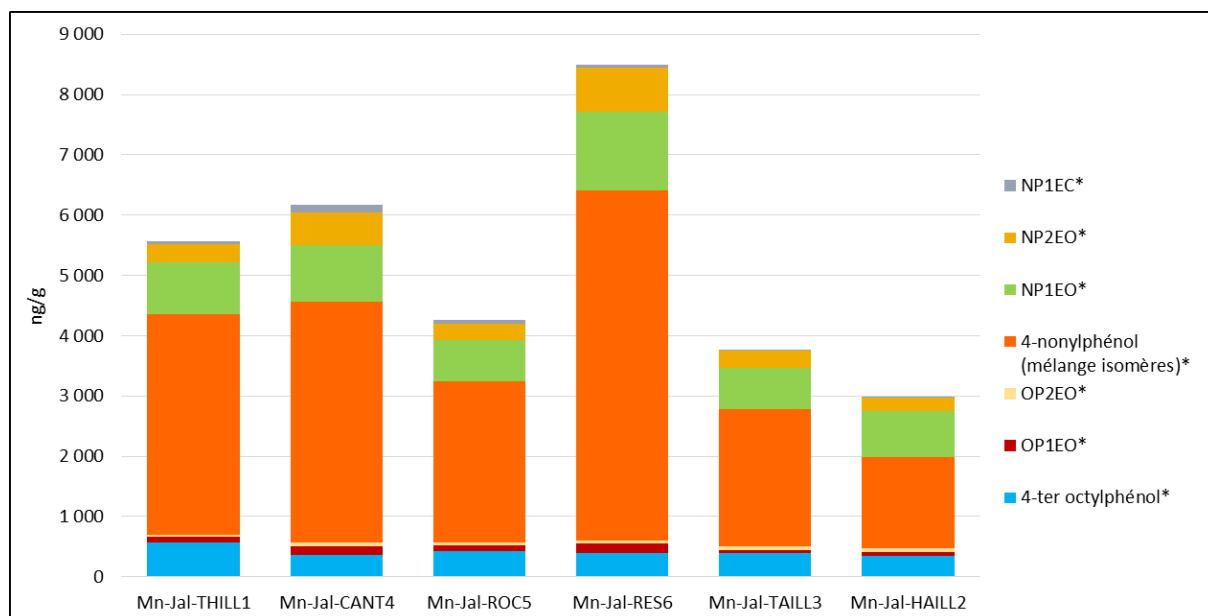


Figure 33. Concentrations totales cumulées (ng/g) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

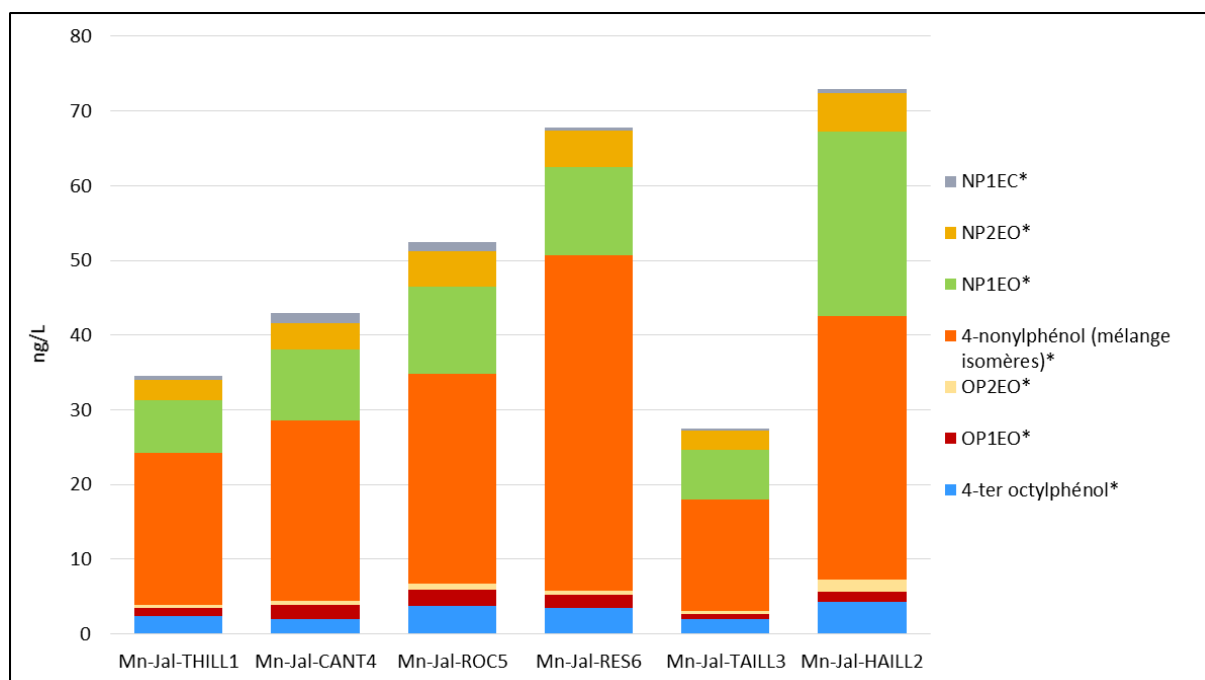


Figure 34. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

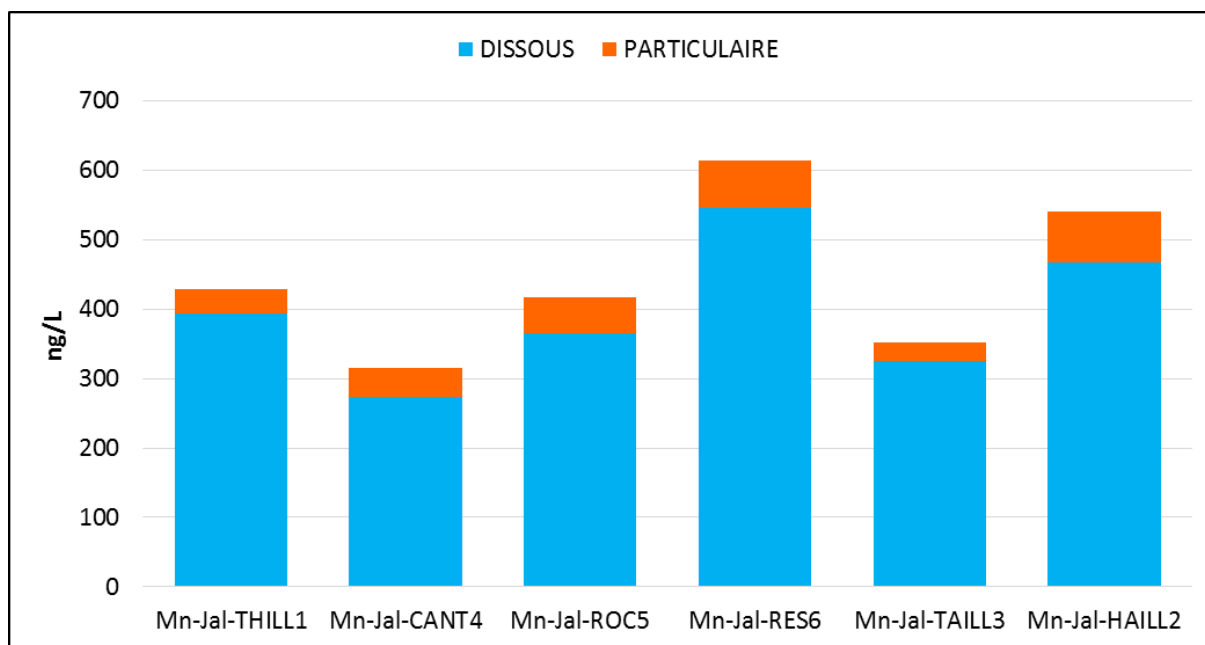


Figure 35. Partition dissous/particulaire (ng/L) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

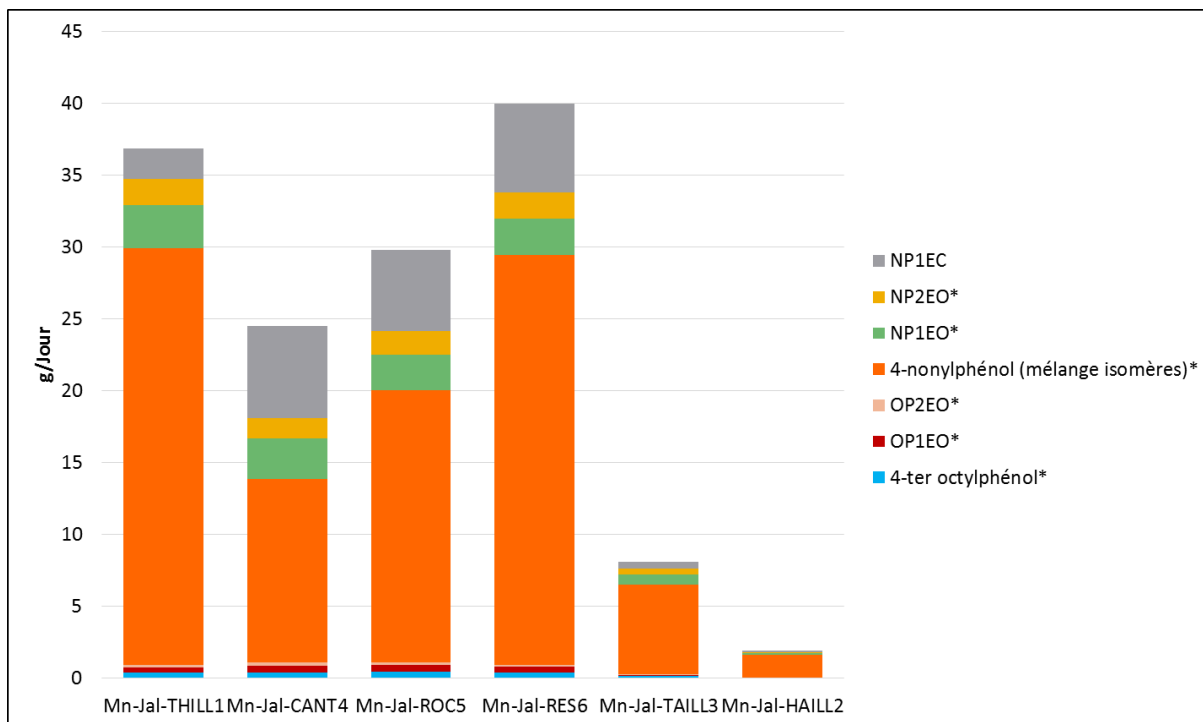


Figure 36. Flux cumulés (g/jour/jour) en alkylphénols le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)

8. COV

Les concentrations cumulées en COV (dont BTEX) pour la phase dissoute varient entre 400 et 1 200 ng/L (Figure 37). Les profils de contamination sont équivalents entre les sites et les COV retrouvés aux plus fortes concentrations sont le toluène, le chlorure de vinyle et le tétrachloroéthylène. Les concentrations obtenues sont en lien avec de fortes concentrations obtenues pour l'une des campagnes (octobre 2014). En termes de flux, les apports en COV varient entre 1 et 91 g/jourj (Figure 38).

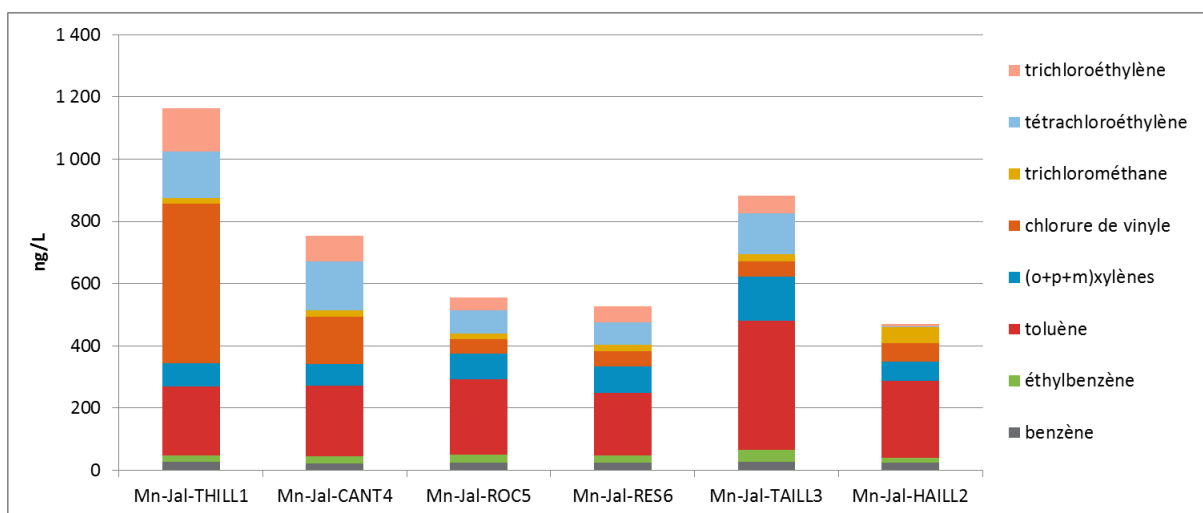


Figure 37. Concentrations cumulées (ng/L) en COV (dont BTEX) le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute

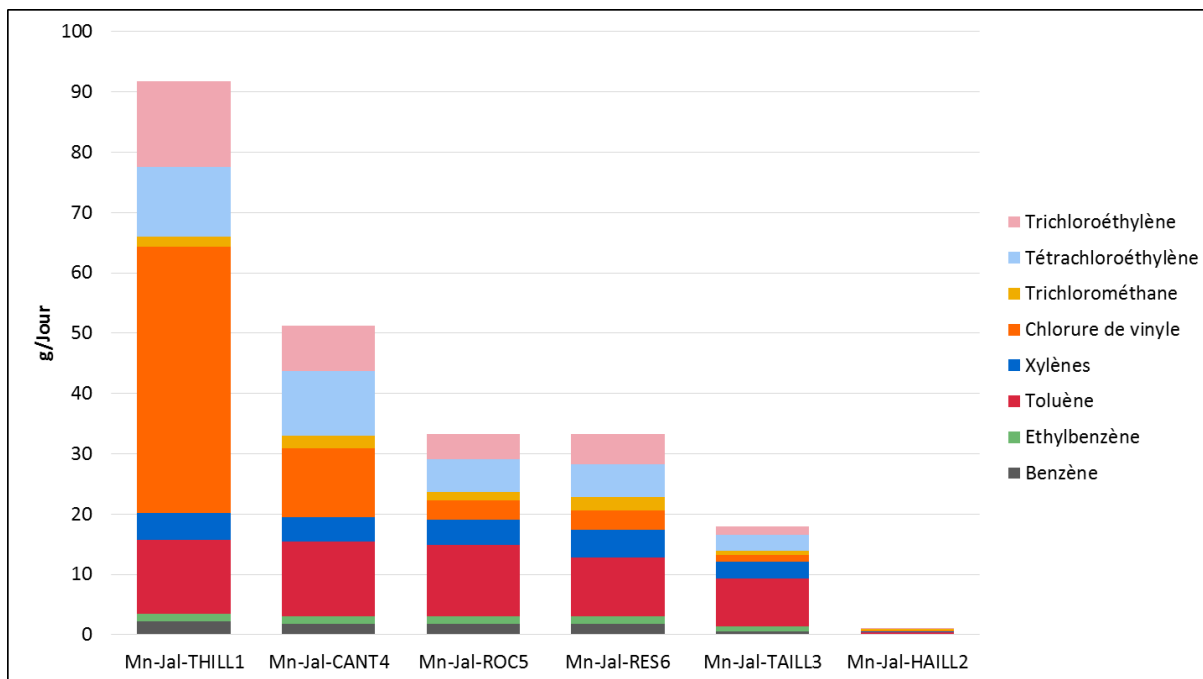


Figure 38. Flux cumulés (g/jour/jour) en COV (dont BTEX) le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute

9. Phtalates

Les concentrations totales obtenues pour le DEHP (unique représentant de la classe des phtalates) pour la phase totale sont présentées Figure 39. Pour ce composé l'analyse dans la phase particulaire est complexe et les faibles teneurs en particules du milieu naturel (et donc prises d'essai faibles) ont pour conséquence d'augmenter les LQ. De plus ce composé est très sujet aux effets matriciels et aux contaminations extérieures ce qui explique la LQ moyenne de 6 000 ng/g pour la phase particulaire. Néanmoins ce composé est quantifié dans 13 des 21 échantillons de la phase particulaire. Les concentrations sur la phase particulaire atteignent 45 000 ng/g (Figure 41) sur le point ROC5 situé en amont de l'exutoire pluvial de la rocade, ce qui, prenant en compte la quantité de MES, correspond à 1 550 ng/L (Figure 42). Les concentrations en phase dissoutes varient entre 23 et 36 ng/L (Figure 40). Les concentrations totales sont comprises entre 90 et 1 100 ng/L, avec la concentration la plus importante obtenue pour le point ROC5. L'essentiel de la contamination en DEHP est donc porté par la phase particulaire (Figure 43). En termes de flux, les apports en DEHP varient entre 1 et 167 g/jour/jour (Figure 44).

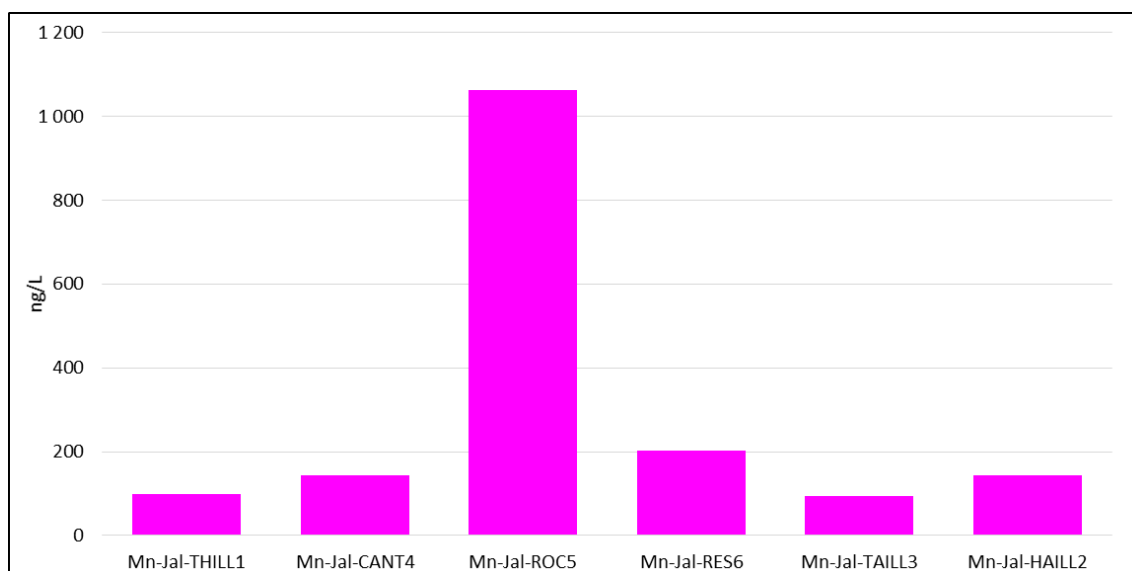


Figure 39. Concentrations totales (ng/L) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

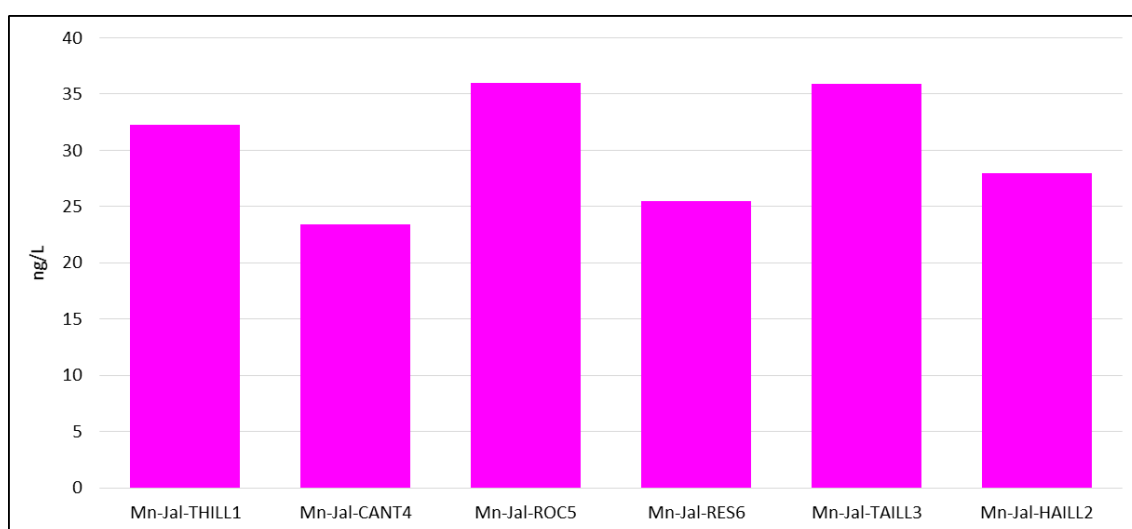


Figure 40. Concentrations totales (ng/L) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute

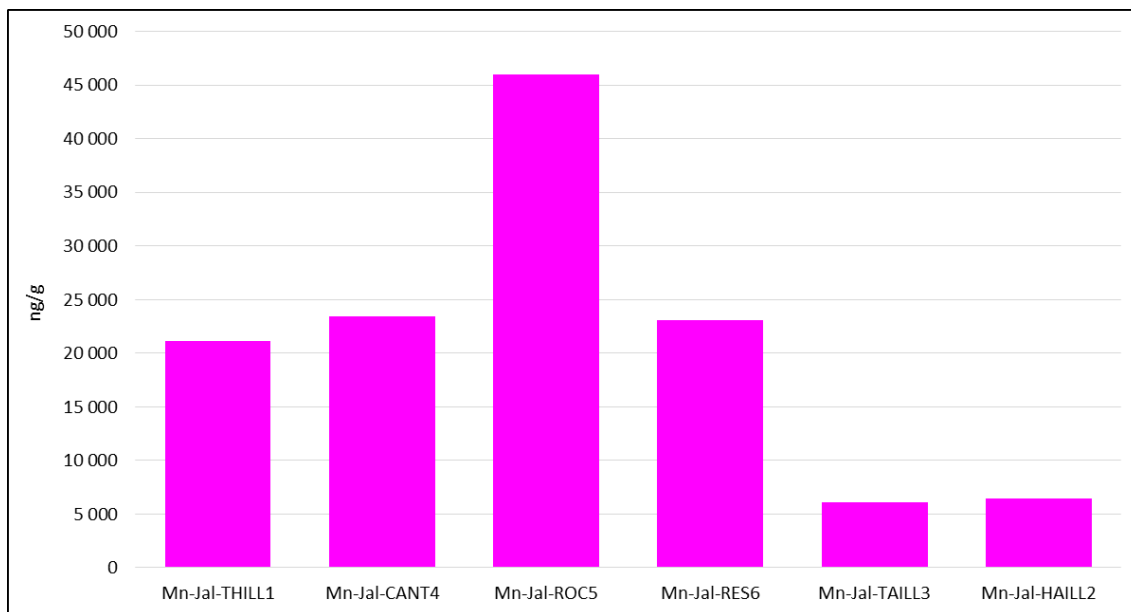


Figure 41. Concentrations totales (ng/g) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

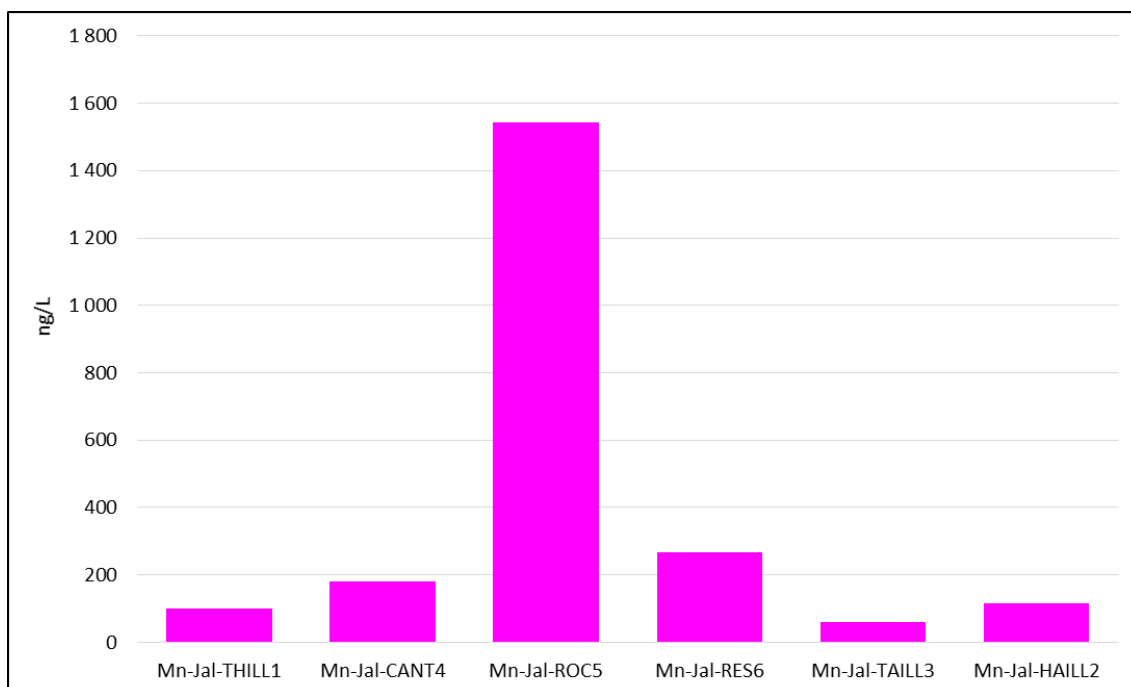


Figure 42. Concentrations totales (ng/L) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

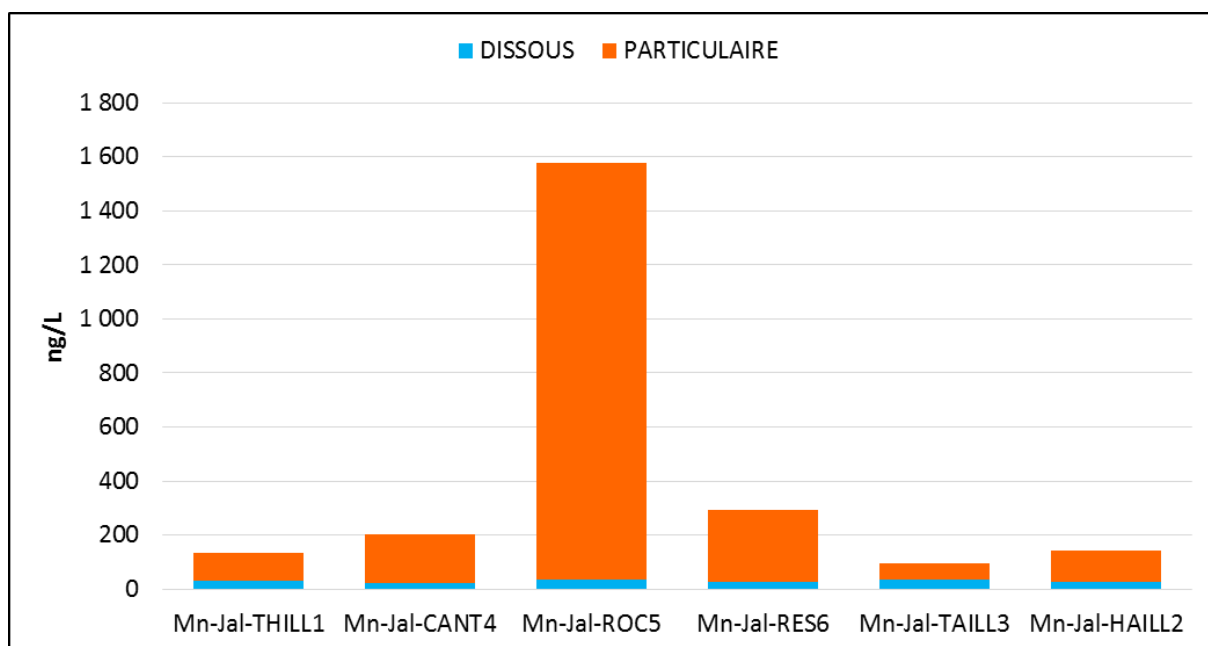


Figure 43. Partition dissous/particulaire (ng/L) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

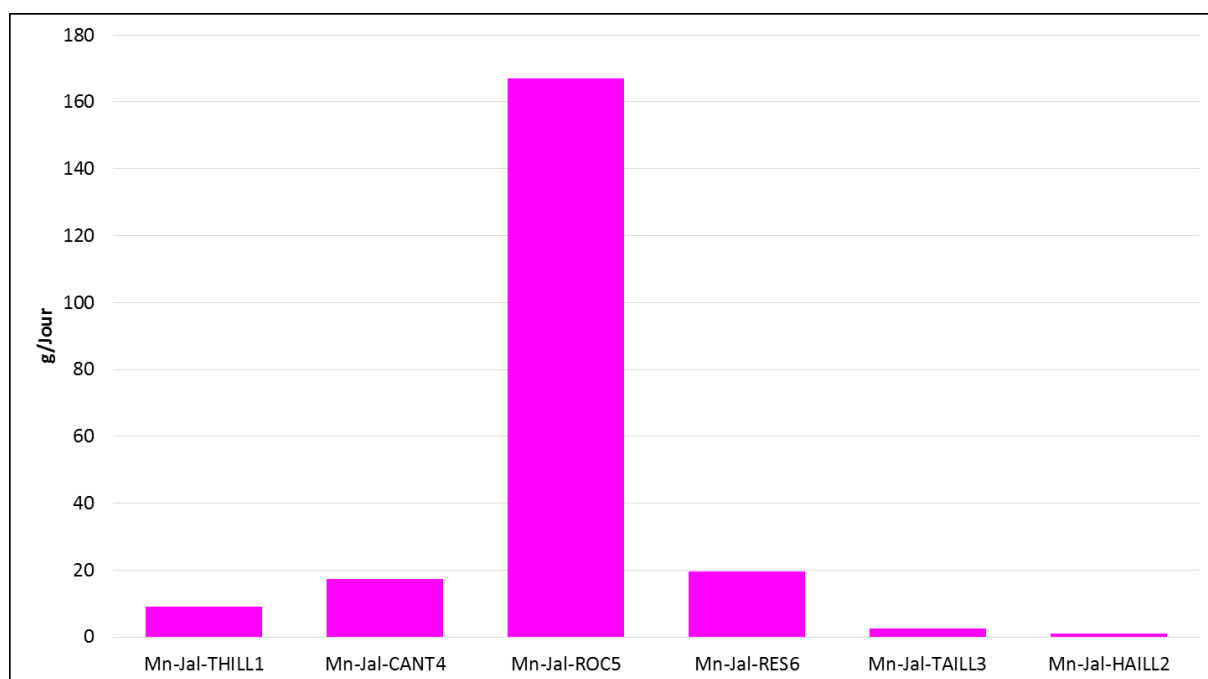


Figure 44. Flux (g/jour/g/jour) en DEHP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

10. HAP

Les concentrations totales cumulées en HAP pour la phase totale sont comprises entre 25 et 88 ng/L, avec des concentrations maximales obtenues pour l'affluent amont (Haillan) (Figure 45). Les profils de contamination entre les différents sites sont comparables et les HAP majoritairement quantifiés sont le naphtalène, le phénanthrène et le pyrène. Le premier est majoritairement (95 %) dans la phase dissoute (Figure 46) tandis que les deux derniers peuvent être majoritairement présents dans la phase particulaire (Figure 47). Les concentrations sur la phase particulaire varient entre 17 et 68 ng/L (Figure 48). La contamination est donc majoritairement apportée par la phase particulaire (Figure 49). En termes de flux, les apports en HAP varient entre 0,38 et 5 g/jour/jour (Figure 50).

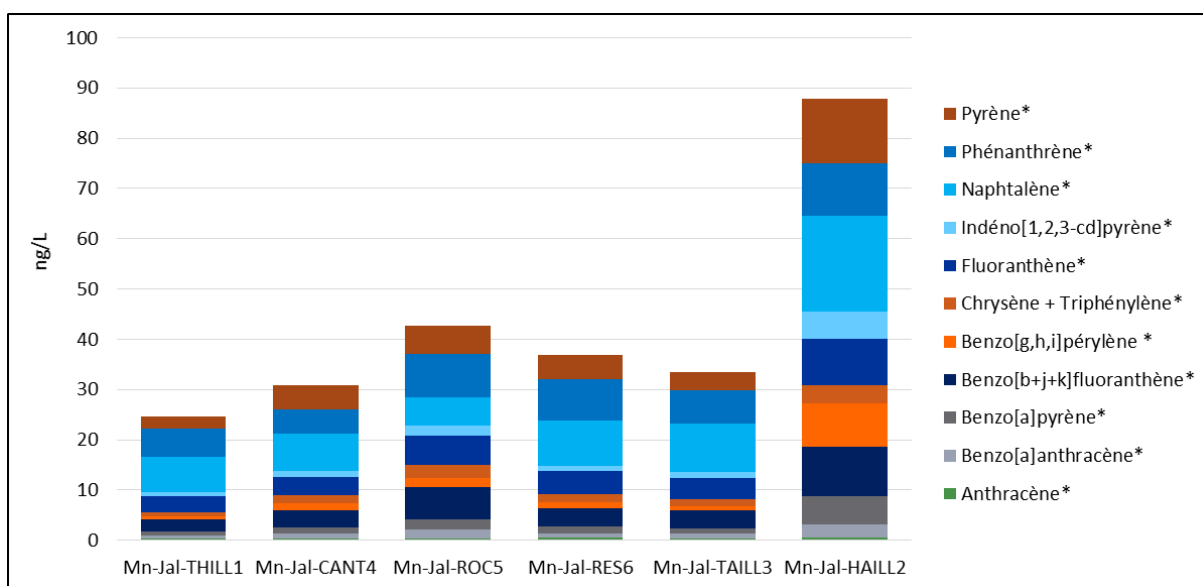


Figure 45. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)

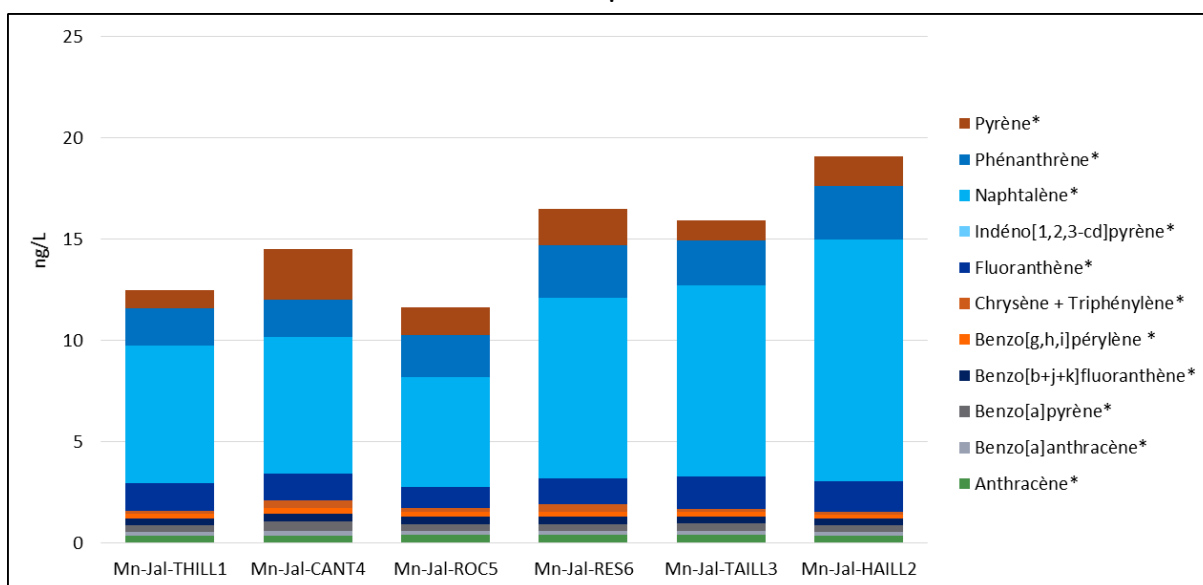


Figure 46. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute

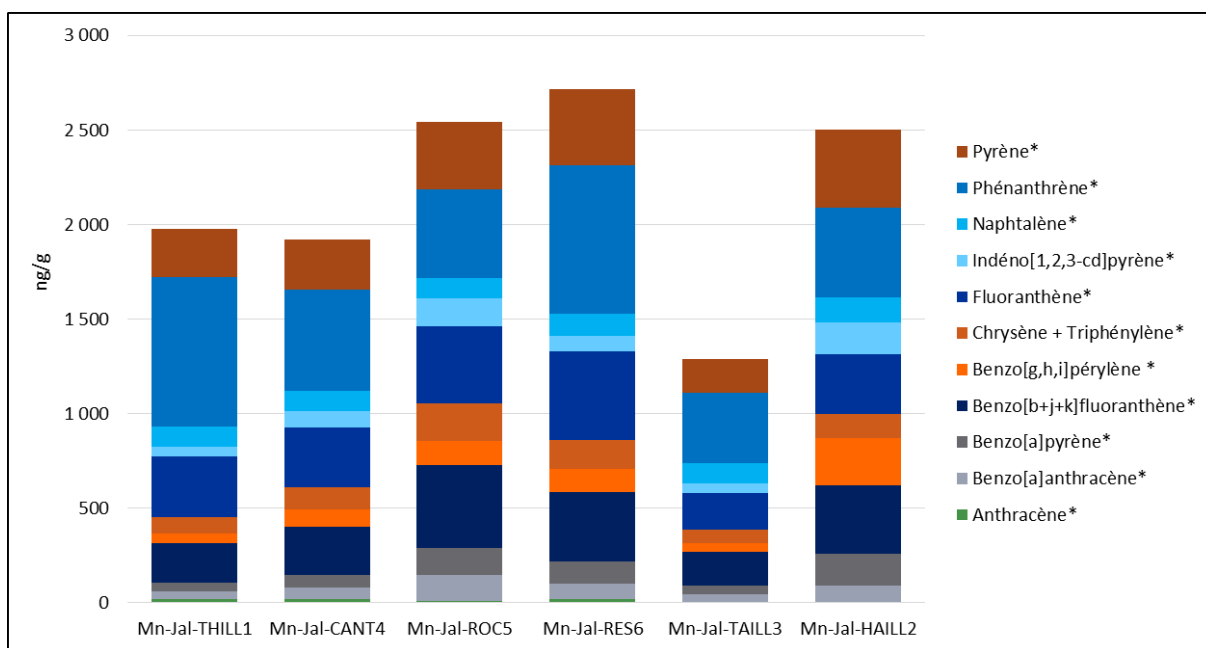


Figure 47. Concentrations totales cumulées (ng/g) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

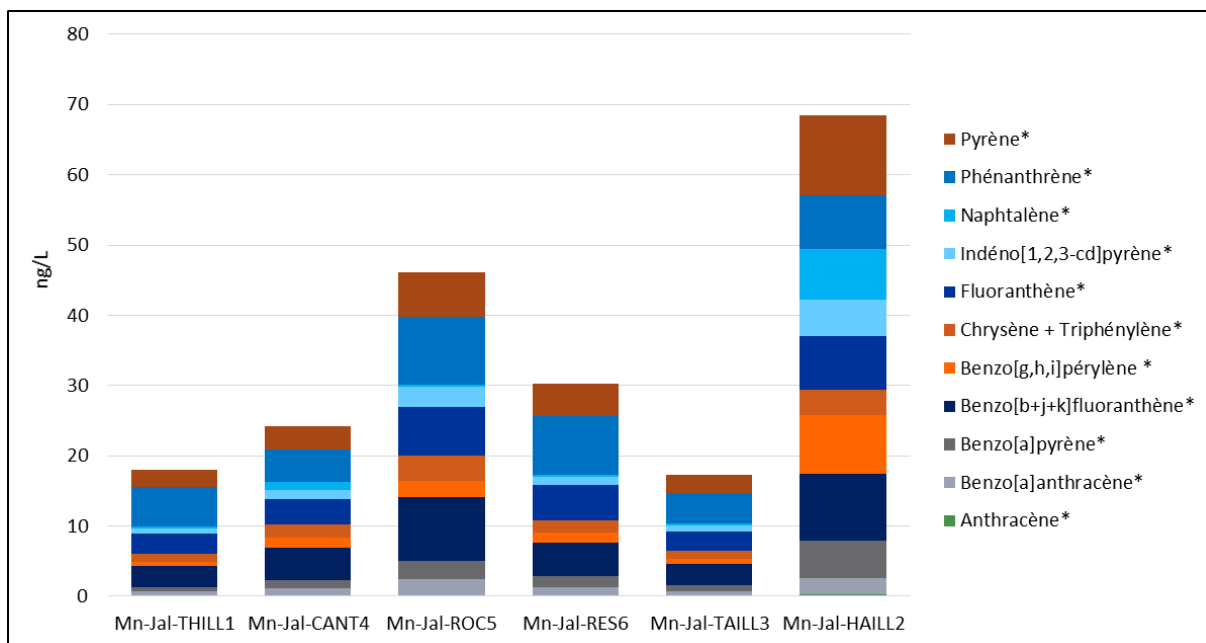


Figure 48. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase particulaire

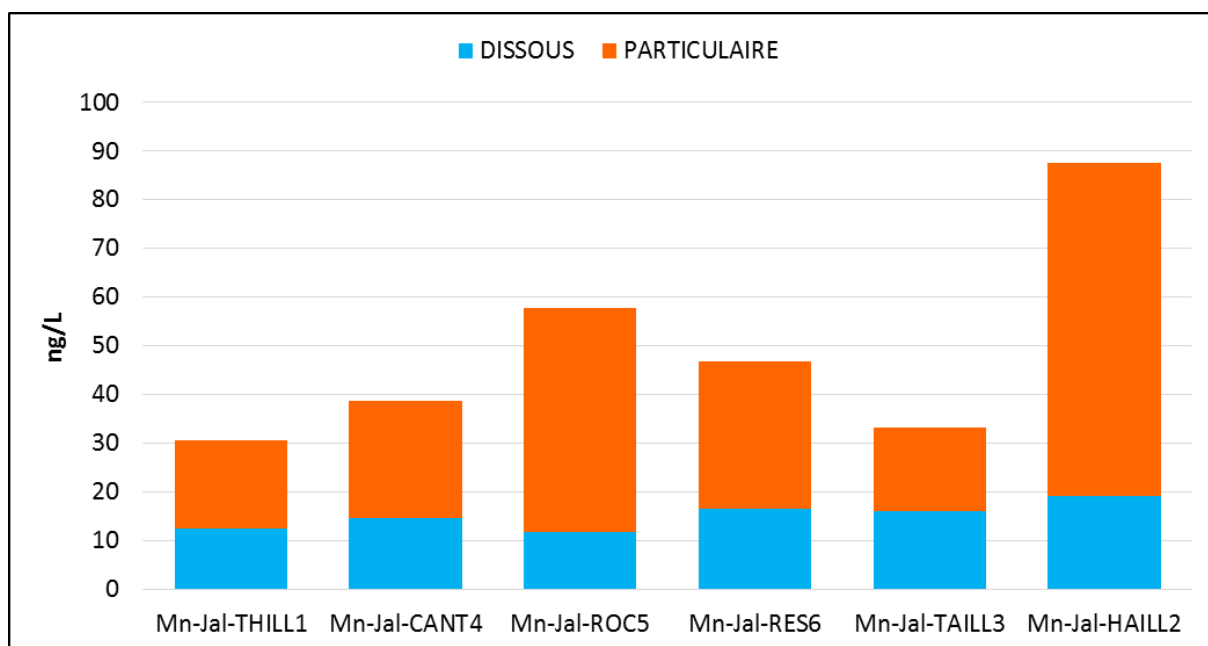


Figure 49. Partition dissous/particulaire (ng/L) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes

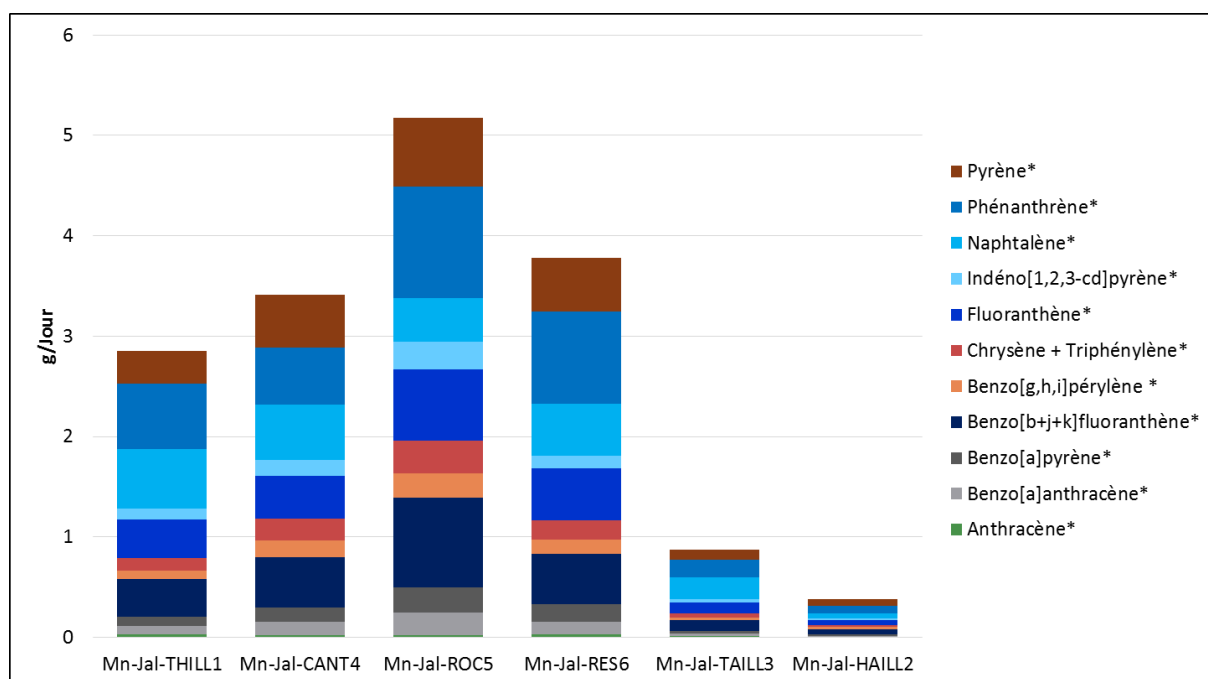


Figure 50. Flux cumulés (g/jour/g/jour) en HAP le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne des 6 campagnes pour la phase dissoute + particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)

11. Conclusion

La Jalle de Blanquefort est marquée par la présence de nombreux composés organiques mais dont seulement 10 sont responsables de 56 % de la contamination totale. Les concentrations moyennes pour ces 10 molécules sont données Figure 51. Il s'agit d'un pesticide et de son métabolite (glyphosate, AMPA), de 2 pharmaceutiques (gabapentine, sotalol) et d'un métabolite (hydroxy-ibuprofène), de la caféine, d'un alkylphénol (4-nonylphénols), de 2 COV (toluène et chlorure de vinyle) et d'un phtalate (DEHP). Pour le glyphosate, l'AMPA, la gabapentine et le sotalol des apports potentiels de la STEU ont été identifiés.

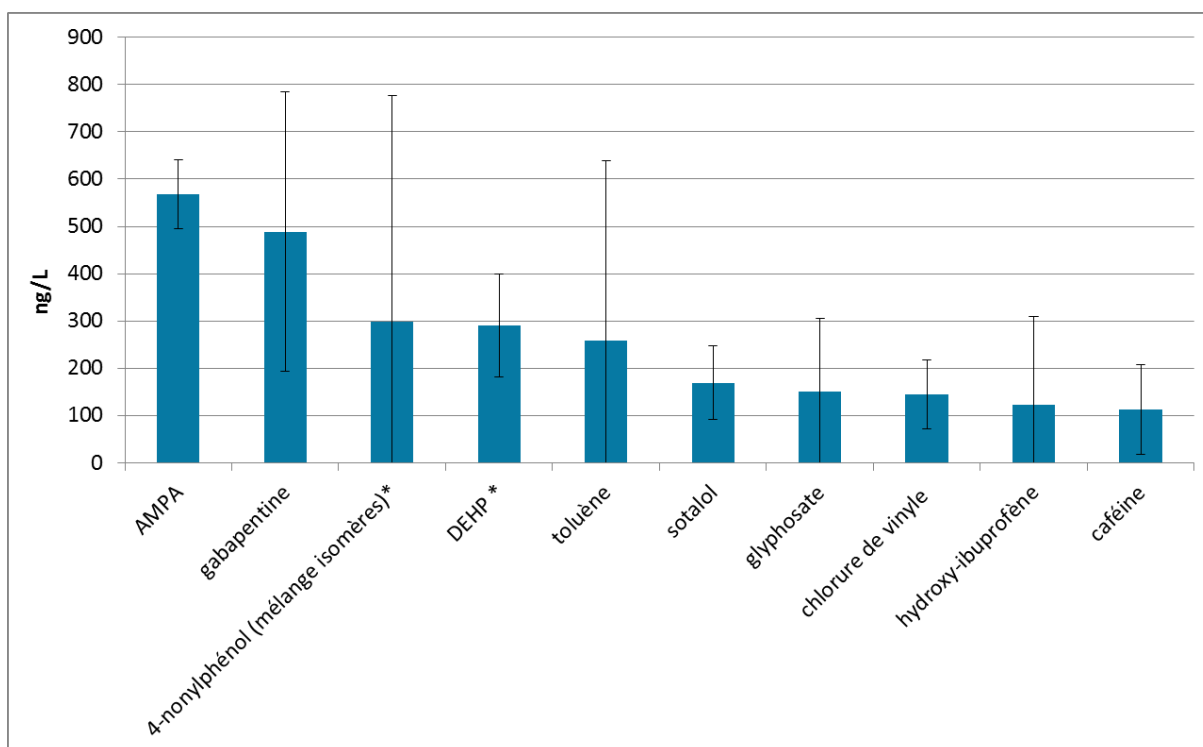


Figure 51. Concentrations (ng/L) moyennes (n=6) obtenues pour l'ensemble des échantillons prélevés dans la Jalle de Blanquefort pour les 10 molécules quantifiées aux plus fortes concentrations (* : composés recherchés dans les deux phases, phase dissoute et phase particulaire)

b. Nouvelles classes de molécules

De nouvelles classes de molécules (PFAS, filtres UV, le bisphénol A, le triclosan et les parabènes) ont été recherchées pour les 2 dernières campagnes (juin et août 2015) effectuées le long de du continuum de la Jalle de Blanquefort.

1. PFAS

Les concentrations cumulées en PFAS pour les deux campagnes sont présentées Figure 52. Parmi les 17 composés étudiés, 11 étaient toujours quantifiés (C_4 - C_9 PFCA, C_4 , C_6 - C_8 PFSA et 6:2 FTSA) et 3 étaient quantifiés dans certains échantillons à des concentrations proches des limites de quantification (PFDA, 8:2 FTSA et FOSA). Les concentrations totales en PFAS sont comprises entre 29 et 54 ng/L et aucune variabilité temporelle n'est observée entre les deux campagnes de prélèvement pour chacun des sites. Les résultats tendent à montrer des apports en PFAS via les effluents de la STEU de Cantinolle

et de l'exutoire du collecteur rocade. En effet, les concentrations croissent entre l'amont et l'aval de la STEU (29 ng/L -> 39 ng/L) et entre l'amont et l'aval de l'exutoire (40 ng/L -> 52 ng/L). Cependant, ceux-ci ne semblent avoir aucun impact sur les profils moléculaires, ces derniers étant constants sur tout le continuum. Les PFCA et PFSA représentent respectivement 38-55 % et 42-50 % de la somme et les proportions en 6:2 FTSA peuvent atteindre 11 %. Le PFOS est prédominant sur tous les sites (21-29 %) avec des concentrations comprises entre 6.3 et 15.2 ng/L, soit toujours supérieures à la NQE moyenne annuelle (0.65 ng/L) définie pour ce composé (DIRECTIVE 2013/39/EU).

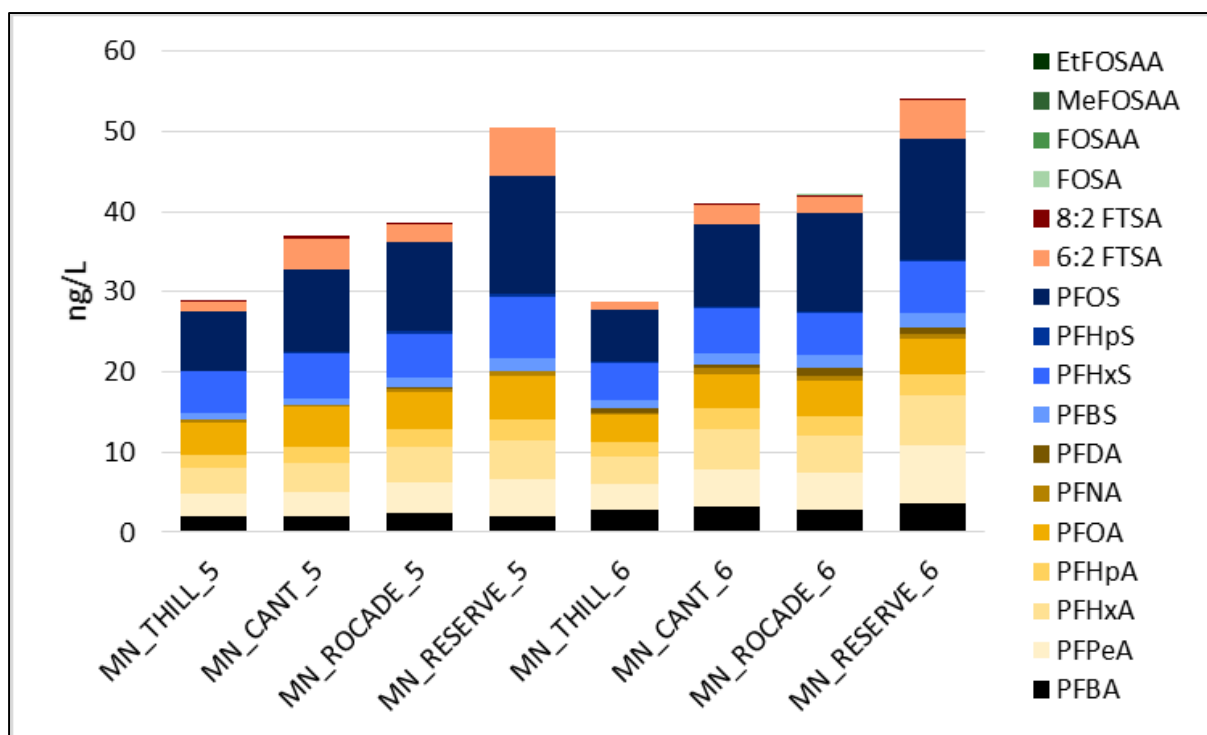


Figure 52. Concentrations (ng/L) cumulées en PFAS le long du continuum de la Jalle de Blanquefort pour la campagne de juin 2015 (_5) et la campagne d'août 2015 (_6) – Phase dissoute

2. Filtres UV

La Figure 53 présente les concentrations cumulées en filtres UV détectées le long du continuum de la Jalle de Blanquefort en juin 2015 et en août 2015 (phase dissoute). Ces deux campagnes de prélèvement mettent en évidence la présence de filtres UV dans le milieu naturel à des concentrations pouvant atteindre 61,1 ng/L. Une augmentation de la concentration est systématiquement détectée après la sortie de la STEU Cantinolle (de 6,5 à 47,2 ng/L).

Sur les 6 filtres UV analysés, seul de 4 MBC n'a jamais été détecté et les concentrations maximales ont été relevées pour l'octocrylène et l'EHMC. Bien que l'oxybenzone soit très présent dans les eaux usées domestiques (Cf. Eaux Usées Domestiques (EU Dom)), il n'est retrouvé qu'à des concentrations très faibles dans la Jalle de Blanquefort. Ces résultats concordent, en termes de concentrations et d'occurrence, avec les résultats d'une étude menée dans l'estuaire de la Gironde (Aminot, 2013). Il avait été fait l'hypothèse que l'oxybenzone était plus sujet à la dégradation que l'octocrylène.

Afin de compléter ces résultats, un important prélèvement d'eau a été réalisé dans la Jalle à la sortie de Cantinolle dans le but d'analyser la phase particulaire. Les concentrations cumulées en filtres UV obtenues sur la phase particulaire sont de 3 370 ng/g (Figure 54), ce qui, une fois ramené à la quantité de MES dans la Jalle (environ 0,01 g/L), correspond à une concentration de 37 ng/L.

Ces résultats laissent supposer que la STEU de Cantinolle pourrait être un vecteur de contamination en filtres UV pour le milieu récepteur.

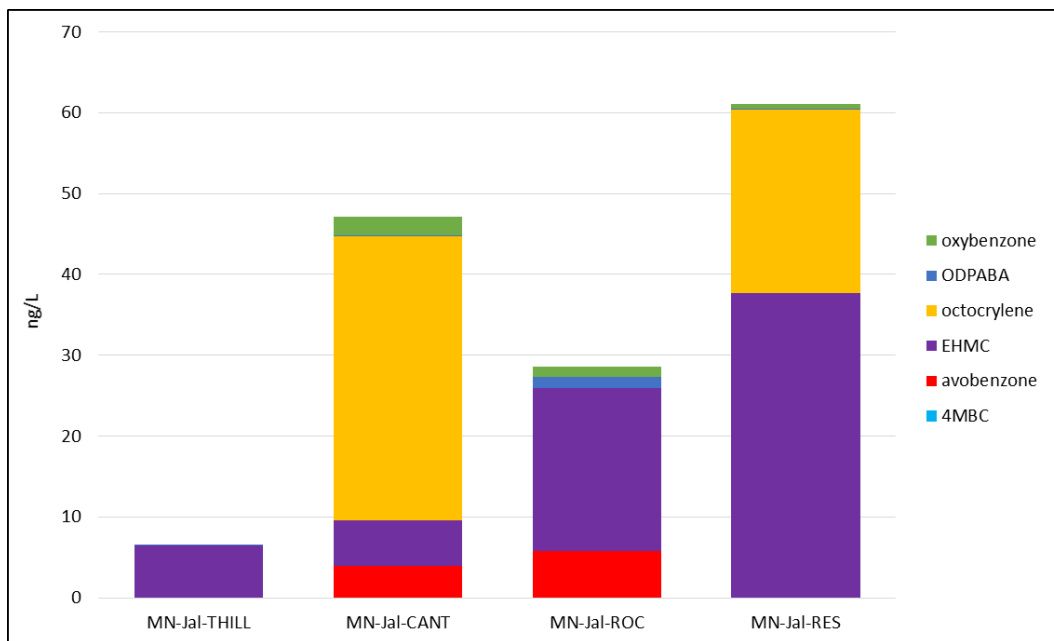


Figure 53. Concentrations (ng/L) cumulées en filtres UV le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne de 2 campagnes (juin 2015 (_5) et aout 2015 (_6)) – Phase dissoute

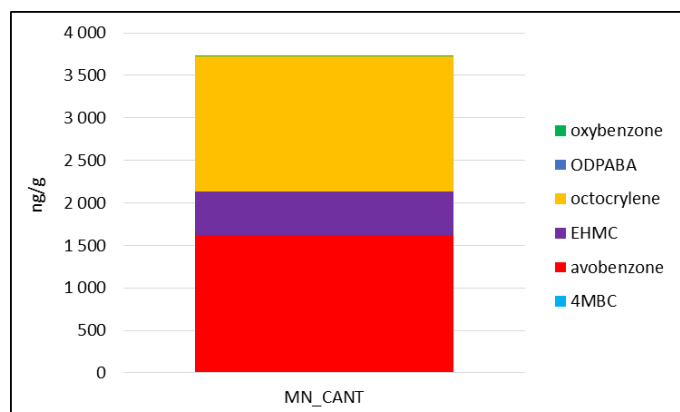


Figure 54. Concentrations cumulées (ng/g) en filtres UV dans la Jalle de Blanquefort en aval de Cantinolle – Phase particulaire

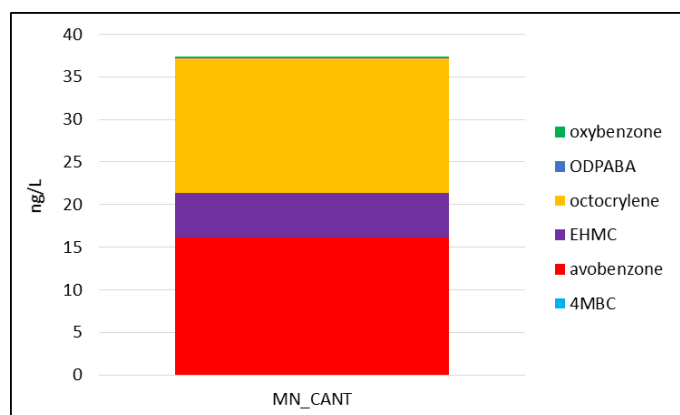


Figure 55. Concentrations cumulées (ng/L) en filtres UV dans la Jalle de Blanquefort en aval de Cantinolle – Phase particulaire

3. Bisphénol A

La Figure 56 présente les concentrations en BPA détectées le long du continuum de la Jalle de Blanquefort en juin 2015 et en août 2015 (phase dissoute). Ces deux campagnes de prélèvement mettent en évidence la présence de BPA dans le milieu naturel à des concentrations pouvant atteindre 25 ng/L. Une augmentation de la concentration est systématiquement détectée après la sortie de la STEU Cantinolle (de 16,5 à 25,2 ng/L). Ces résultats se rapprochent de ceux présentés dans la littérature internationale. Une étude récemment menée dans le sud de l'Angleterre (Wilkinson et al., 2017) rapporte des teneurs de 13,4 ng/L en amont de STEU et de 40,4 ng/L en aval. Une autre étude réalisée sur des eaux de rivières françaises et belges, montre des concentrations comprises entre la non quantification et 153,1 ng/L (Sghaier et al., 2017).

Ce résultat laisse supposer que la STEU de Cantinolle pourrait être un vecteur de contamination en BPA pour le milieu récepteur.

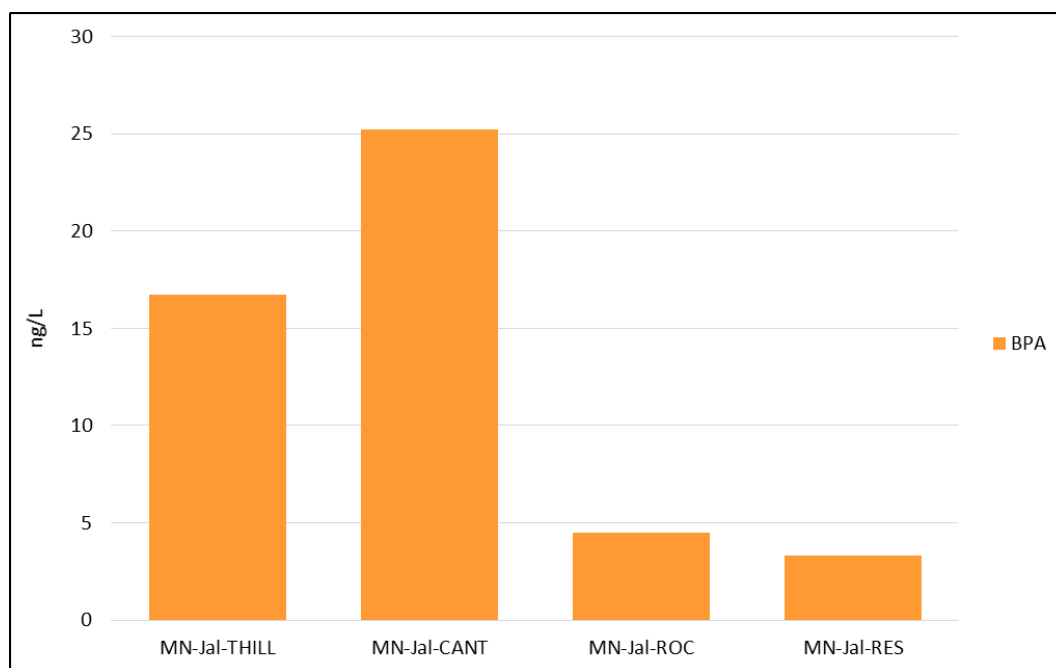


Figure 56. Concentrations (ng/L) cumulées en BPA le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne de 2 campagnes (juin 2015 (_5) et août 2015 (_6)) – Phase dissoute

4. Triclosan

Le triclosan a été analysé dans les échantillons de milieu naturel prélevés en juin et en août 2015 mais n'a jamais été détecté. Les concentrations en triclosan le long du continuum de la Jalle de Blanquefort sont donc inférieures à 4 ng/L. Ces résultats sont cohérents avec ceux publiés dans le cadre de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surfaces continentales (Botta, 2014). En effet, sur 336 échantillons d'eaux de surface analysés, le triclosan n'a été retrouvé que dans environ 10% des cas.

5. Parabènes

La Figure 57 présente les concentrations cumulées en parabènes détectées le long du continuum de la Jalle de Blanquefort en juin 2015 et en août 2015 (phase dissoute). Ces deux campagnes de prélèvement mettent en évidence une concentration de parabènes dans le milieu naturel inférieure à la limite de détection (concentration maximale de 2,5 ng/L). Une étude menée en France répertorie

les niveaux de concentration en parabène en entrée en en sortie de STEU (Geara-matta, 2013). Il en ressort que les concentrations en sortie de STEU n'excèdent pas les quelques ng/L grâce à l'efficacité des traitements comprise entre 95 et 100%. Il n'est donc pas étonnant que les concentrations obtenues dans la Jalle de Blanquefort soient inférieures aux limites de quantification.

Afin de de compléter ces résultats, un important prélèvement d'eau a été réalisé dans la Jalle à la sortie de Cantinolle dans le but d'analyser la phase particulaire. Les concentrations cumulées en parabènes obtenues sur la phase particulaire sont de 102 ng/g (Figure 60), ce qui, une fois ramené à la quantité de MES dans la Jalle (environ 0,01 g/L), correspond à une concentration de 1 ng/L. L'analyse de la phase particulaire confirme la faible concentration de parabènes dans la Jalle de Blanquefort.

La STEU de Cantinolle n'est donc pas un vecteur de contamination en parabènes pour le milieu récepteur.

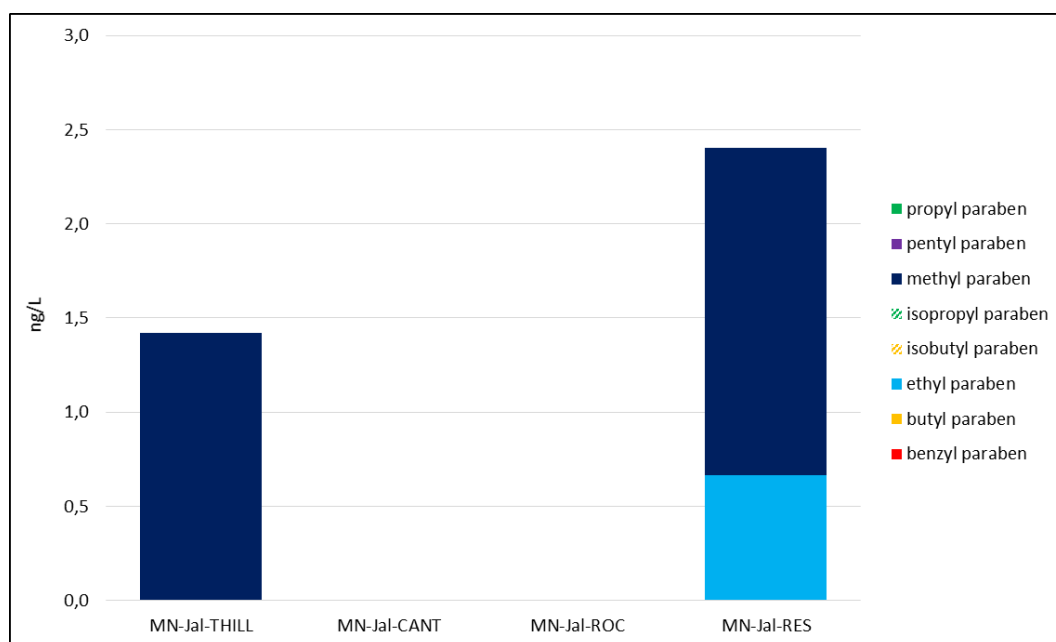


Figure 57. Concentrations (ng/L) cumulées en parabènes le long du continuum de la Jalle de Blanquefort obtenues par la moyenne de 2 campagnes (juin 2015 (_5) et aout 2015 (_6)) – Phase dissoute

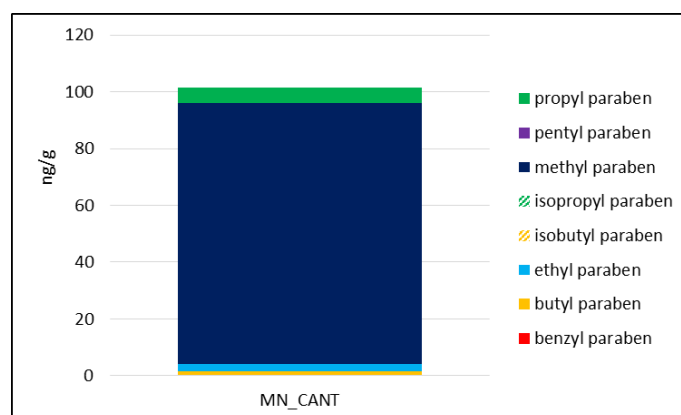


Figure 58. Concentrations cumulées (ng/g) en parabènes dans la Jalle de Blanquefort en aval de Cantinolle – Phase particulaire

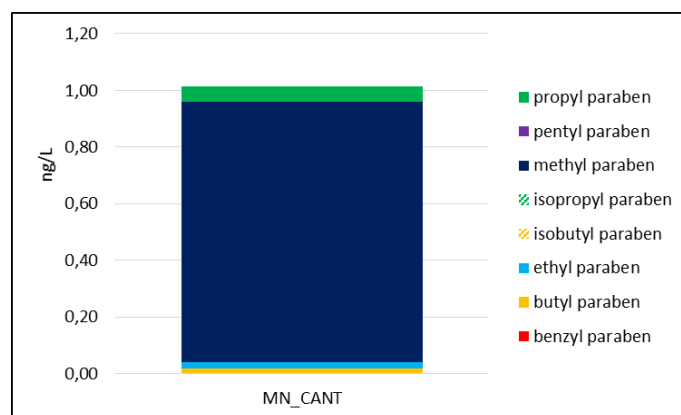


Figure 59. Concentrations cumulées (ng/L) en parabènes dans la Jalle de Blanquefort en aval de Cantinolle – Phase particulaire

c. Nouvelles campagnes de prélèvements

Afin de vérifier la stabilité dans le temps des résultats précédemment acquis, de suivre de nouvelles molécules et de mesurer l'influence de la pluie, de nouvelles campagnes de prélèvements ont été effectuées le long du continuum de la Jalle de Blanquefort, et ce par temps sec en septembre 2016 et par temps de pluie en novembre 2016. Les caractéristiques de ces prélèvements sont détaillées dans le Tableau 23.

Tableau 23. Caractéristiques des nouveaux prélèvements de Milieu Naturel (jaune : donnée manquante, mise à jour dans le livreble 1.1)

Matrice	Code échantillon	date de récupération	Description	Type de prélèvement	Durée	Débits (L/Évènement)
Milieu Naturel	Mn-Jal-BONN-8	06/09/2016	point le plus en amont, situé sur la Jalle de Bonneau	moyen, asservi au temps (100 mL toutes les 15 min.)	24h	
	Mn-Jal-THILL1-8	06/09/2016	point de référence, au niveau des champs captant du Thill, amont rejet STEU Cantinolle	moyen, asservi au temps (100 mL toutes les 15 min.)	24h	39 541 500
	Mn-Jal-HAILL2-8	06/09/2016	ruisseau du Haillan juste avant sa confluence avec la Jalle de Blanquefort	moyen, asservi au temps (100 mL toutes les 15 min.)	pas d'eau	pas d'eau
	Mn-Jal-THILL3-8	06/09/2016	bras nord de la jalle, en parallèle du point aval rejet STEU Cantinolle	moyen, asservi au temps (100 mL toutes les 15 min.)	24h	17 500 500
	Mn-Jal-CASS-8	06/09/2016	amont rejet STEU Cantinolle, du côté de la STEU et en face de la casse automobile	moyen, asservi au temps (100 mL toutes les 15 min.)	24h	22 041 000
	Mn-Jal-CANT4-8	06/09/2016	aval rejet STEU Cantinolle	moyen, asservi au temps (100 mL toutes les 15 min.)	24h	32 898 500
	Mn-Jal-NOIR-8	06/09/2016	en aval du moulin noir après l'arrivée de La Régnette	moyen, asservi au temps (100 mL toutes les 15 min.)	24h	32 898 500
	Mn-Jal-ROC5-8	06/09/2016	amont exutoire pluvial rocade nord	moyen, asservi au temps (100 mL toutes les 15 min.)	24h	32 898 500
	Mn-Jal-RES6-8	06/09/2016	au niveau de la réserve naturelle de Bruges, aval exutoire pluvial rocade nord	moyen, asservi au temps (100 mL toutes les 15 min.)	24h	32 898 500
	Mn-Jal-BONN-9P	05/11/216	point le plus en amont, situé sur la Jalle de Bonneau	moyen, asservi au temps (200 mL toutes les 5 min.)	3h40	
	Mn-Jal-THILL1-9P	05/11/216	point de référence, au niveau des champs captant du Thill, amont rejet STEU Cantinolle	moyen, asservi au temps (200 mL toutes les 5 min.)	3h40	
	Mn-Jal-HAILL2-9P	05/11/216	ruisseau du Haillan juste avant sa confluence avec la Jalle de Blanquefort	moyen, asservi au temps (200 mL toutes les 5 min.)	3h40	
	Mn-Jal-THILL3-9P	05/11/216	bras nord de la jalle, en parallèle du point aval rejet STEU Cantinolle	moyen, asservi au temps (200 mL toutes les 5 min.)	3h40	
	Mn-Jal-CASS-9P	05/11/216	amont rejet STEU Cantinolle, du côté de la STEU et en face de la casse automobile	moyen, asservi au temps (200 mL toutes les 5 min.)	3h40	
	Mn-Jal-CANT4-9P	05/11/216	aval rejet STEU Cantinolle	moyen, asservi au temps (200 mL toutes les 5 min.)	pas d'eau	pas d'eau
	Mn-Jal-NOIR-9P	05/11/216	en aval du moulin noir après l'arrivée de La Régnette	moyen, asservi au temps (200 mL toutes les 5 min.)	3h40	
	Mn-Jal-ROC5-9P	05/11/216	amont exutoire pluvial rocade nord	moyen, asservi au temps (200 mL toutes les 5 min.)	3h40	
	Mn-Jal-RES6-9P	05/11/216	au niveau de la réserve naturelle de Bruges, aval exutoire pluvial rocade nord	moyen, asservi au temps (200 mL toutes les 5 min.)	3h40	

1. Pharmaceutiques

Le suivi en pharmaceutiques pour les nouvelles campagnes de prélèvements réalisées au niveau de la Jalle de Blanquefort n'a porté que sur 7 des 43 molécules précédemment étudiées. En effet, l'étude s'est focalisée sur les molécules qui ont montré un intérêt en termes d'occurrence (carbamazépine, diclofénac, gabapentine, hydroxy-ibuprofène, oxazépam, paracétamol et sotalol). 3 autres molécules ont en revanche été ajoutées : 2 antibiotiques (ciprofloxacine et ofloxacine) et un anticancéreux (cyclophosphamide). En effet, étant donné leur impact potentiel sur les organismes, il est apparu important de renseigner leur présence dans la Jalle de Blanquefort (Azuma et al., 2016; Verlicchi et al., 2014).

De plus, 3 nouveaux sites ont été échantillonnés : un en amont du système (BONN), un juste en amont du rejet de la STEU de Cantinolle (CASS) et un intermédiaire entre l'aval direct du rejet de la STEU et l'amont du rejet de l'exutoire pluvial de Bois Gramond (NOIR).

Pour la campagne menée en septembre 2016 (temps sec), de fortes disparités apparaissent le long du continuum de la Jalle de Blanquefort qui se découpe en 3 grandes parties : le point le plus en amont, l'amont de la STEU de Cantinolle et l'aval de la STEU (Figure 60). Seulement 2 molécules (carbamazépine et ofloxacine) sont quantifiées au niveau du site le plus en amont (BONN), avec des concentrations respectives de 1,5 et 3,5 ng/L. Les niveaux pour les deux autres points en amont (THILL et CASS) sont plus élevés (112 et 133 ng/L) et la gabapentine, l'oxazépam, le sotalol et le diclofénac sont quantifiés en plus de la carbamazépine. Les concentrations en pharmaceutiques augmentent significativement après le rejet de la STEU de Cantinolle (CANT, NOIR, ROC et RES) et les concentrations totales sont comprises entre 1 841 et 2 812 ng/L. Les concentrations les plus élevées sont obtenues pour la gabapentine (867 - 1 436 ng/L), le sotalol (361 - 478 ng/L) et l'hydroxy-ibuprofène (128 – 478 ng/L). Les concentrations en carbamazépine et en oxazépam sont de l'ordre de 200 ng/L. Pour le site situé en parallèle du bras qui reçoit le rejet de la station d'épuration (TAILL), le paracétamol est quantifié (40 ng/L), ce qui peut indiquer la présence d'eaux usées non traitées. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors de l'étude menée entre 2013 et 2015, ce qui montre une certaine stabilité de la contamination de la Jalle de Blanquefort.

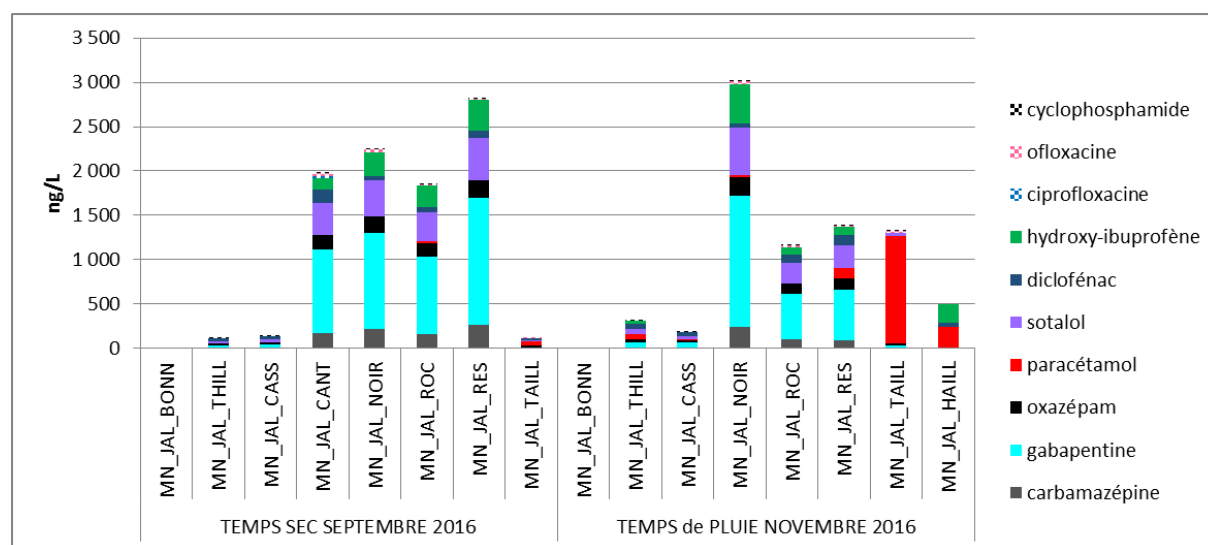


Figure 60. Concentrations (ng/L) cumulées en pharmaceutiques le long du continuum de la Jalle de Blanquefort pour la campagne par temps sec en septembre 2016 et par temps de pluie en novembre 2016

En ce qui concerne les molécules nouvellement suivies, la ciprofloxacine n'est quantifiée que pour le point en aval direct du rejet de la STEU de Cantinolle (23 ng/L). L'ofloxacine est quantifiée jusqu'à 40 ng/L pour ce même point, et les concentrations décroissent rapidement le long du continuum. Ces résultats sont cohérents puisque ces deux antibiotiques peuvent rapidement s'adsorber sur la phase solide, se photodégrader ou se biodégrader (Verlicchi et al., 2014). Ces faibles concentrations peuvent néanmoins être problématique puisque de faibles concentrations prédites sans effets (PNEC) sont données dans la littérature pour ces composés, 5 ng/L pour la ciprofloxacine (Daouk et al., 2015) et 16 ng/L pour l'ofloxacine (Verlicchi et al., 2012). Des niveaux plus élevés ont été observés dans des rivières de région parisienne, 15 - 80 ng/L pour l'ofloxacine et <LQ - 25 ng/L pour la ciprofloxacine pour la rivière Précédelle, 17 - 1 100ng/L pour l'ofloxacine et 6 - 300 ng/L pour la ciprofloxacine pour la rivière Charmoise (Dinh et al., 2017). Ces résultats ont cependant été obtenus pour la phase totale (dissous + particulaire), alors que la présente étude ne s'est intéressée qu'à la phase dissoute.

Le cyclophosphamide est quantifié en concentrations plus faibles (0,5 – 1,5 ng/L), sans gradient de concentration particulier. Dans beaucoup d'études, le cyclophosphamide n'est pas quantifié dans les eaux de surface, sûrement en raison de limites de quantification trop élevées (>6 ng/L) (Česen et al., 2016). Le cyclophosphamide a été mis en évidence dans des cours d'eau en Suisse en concentration également faibles, 0,05 – 0,170 ng/L (Buerge et al., 2006). Les concentrations prédites sans effet données dans la littérature pour ce composé sont très élevées, supérieures à la dizaine et à la centaine de µg/L, ce qui est très loin des concentrations environnementales (Daouk et al., 2015; Verlicchi et al., 2012). Néanmoins étant donné le caractère cytotoxique, génotoxique, mutagène et tératogène du cyclophosphamide, même les faibles concentrations peuvent être préoccupantes, d'autant plus que peu de données sur les effets chroniques de ce composé ou de ses métabolites sont disponibles dans la littérature (Buerge et al., 2006; Česen et al., 2016).

Les résultats obtenus par temps de pluie en novembre 2016 pour le continuum de la Jalle de Blanquefort sont sensiblement similaires. Les composés majoritaires sont les mêmes et les niveaux de concentrations du même ordre de grandeur. Une diminution est cependant observée pour les deux derniers points (ROC et RES). Les résultats obtenus pour le bras parallèle (TAILL) sont en revanche assez différents, avec une augmentation significative de la concentration en paracétamol (1 212 ng/L). Or ce bras reçoit le rejet d'un exutoire pluvial, ce qui suggère que cet exutoire peut être vecteur d'eaux usées non traitées. De même l'un des points amont (HAILL, non suivi lors de la campagne par temps sec) contient de fortes concentrations en paracétamol et hydroxy-ibuprofène, ce qui est le signe de la présence d'eaux usées non traitées

2. Pesticides

Concernant les pesticides, des traceurs ont été sélectionnés afin de re-contextualiser ces échantillons par rapport aux précédentes campagnes, et en fonction de leurs usages et sources. Une synthèse de ces résultats est présentée par la Figure 61.

Le métolachlore et ses métabolites (le métolachlore ESA et le métolachlore OA) sont des traceurs agricoles, le métolachlore étant le second herbicide le plus employé sur la région Aquitaine et notamment pour le maraîchage ou la maïsiculture.

Le diuron, l'imidaclopride, le propiconazole et la terbutryne sont des traceurs de rejets d'eaux usées puisqu'ils marquent les effluents de sortie des stations d'épurations (Morasch et al., 2010 ; Cruz, 2015).

Toutefois il est important de signifier que le diuron, le propiconazole et la terbutryne sont respectivement des biocides TP10 (protection des matériaux de construction), TP8 (protection du bois)

/ TP9 (protection des fibres/cuirs/caoutchoucs/papiers/textiles), et TP7 (protection pour les pellicules) / TP9 / TP10. Ces substances actives sont donc présentes dans des revêtements de surface exposés aux précipitations et sont susceptibles d'être lessivées par les précipitations, ce qui en fait de bons traceurs pluviaux dans un contexte urbain.

Les profils de contamination observés sont cohérents avec les précédentes campagnes menées sur ce même milieu au cours des années 2013 à 2015 : le profil est majoritairement dominé par des fortes proportions en métolachlore ESA et OA du fait des traitements réalisés sur les zones maraichères et les cultures de maïs en amont du cours d'eau. Les concentrations cumulées pour ces substances vont de 19 ng/L à 197 ng/L contre 24 ng/L à 386 ng/L pour le suivi pluriannuel. Leurs concentrations sont relativement stables le long du continuum. La différence d'un facteur 3 observable entre les deux campagnes de prélèvement pour le métolachlore et ses métabolites tient principalement au fait que l'application en S-métolachlore sur les sols s'effectue généralement entre mars à juillet. Plus les campagnes de prélèvement seront éloignées de la période de traitement plus le métolachlore et ses métabolites auront été lessivé par les précipitations antérieures au prélèvement, donc moins les concentrations retrouvées seront importantes.

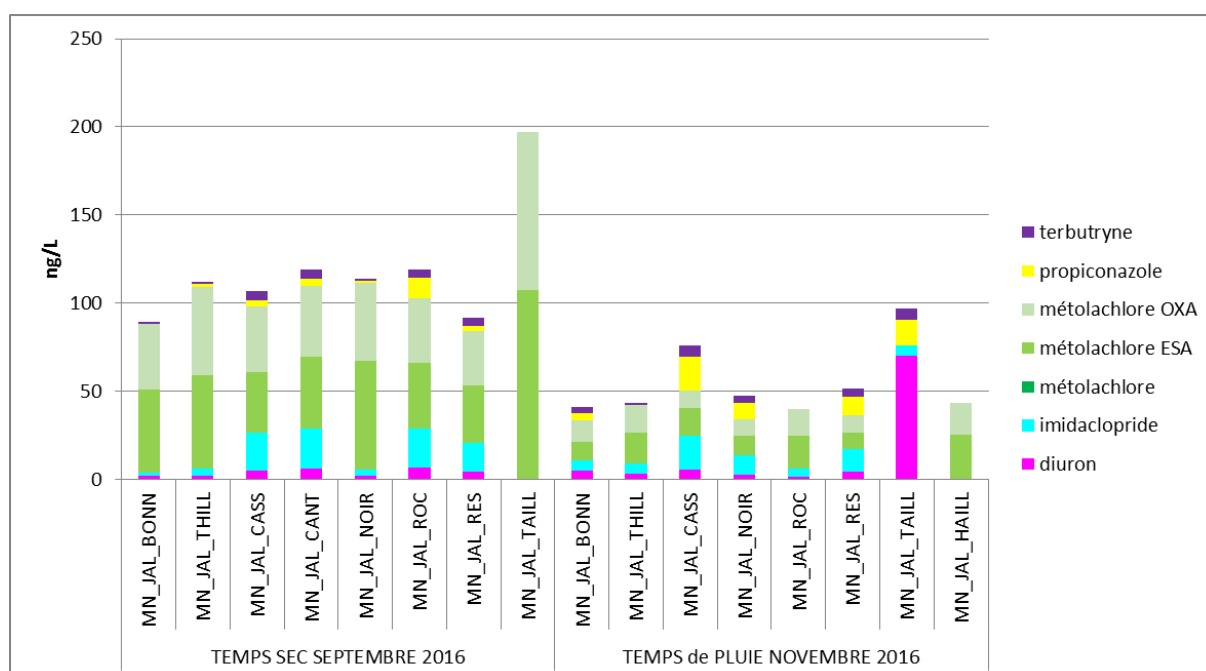


Figure 61. Concentrations (ng/L) cumulées en pesticides le long du continuum de la Jalle de Blanquefort pour la campagne par temps sec en septembre 2016 et par temps de pluie en novembre 2016

Une augmentation de concentration est cependant visible pour le diuron, l'imidaclopride, le propiconazole et la terbutryne en aval de la station d'épuration de Cantinolle comme observé également au cours du suivi pluriannuel, avec des concentrations moyennes respectivement de 8, 10, 6 et 3 ng/L.

La cohérence du jeu de donnée se poursuit jusqu'à la différence de profil très remarquable pour l'échantillon MN-Jal-Hail par temps de pluie par rapport aux autres points. En effet, il est caractérisé par une absence de marqueurs agricoles et la forte présence de diuron (70 ng/L contre 42 ng/L en moyenne). Cet échantillon est prélevé sur un cours d'eau temporaire très anthropisé, principalement alimenté par les précipitations. Il est donc cohérent d'y relever de fortes concentrations en traceurs pluviaux, ainsi qu'une absence de marqueurs agricoles.

Il semble donc que les échantillons prélevés au cours de ces deux campagnes soient tout à fait cohérents avec le reste des échantillons analysés et présentés dans ce rapport.

3. PFAS

En ce qui concerne les PFAS, les 17 molécules ont été à nouveau recherchées en amont et aval des deux types d'effluents par temps sec et temps de pluie (excepté l'aval de la STEU par temps de pluie). Les mêmes composés que pour les campagnes précédentes ont été quantifiés, hormis le PFNA, PFHpS et 8:2 FTSA pour lesquels les concentrations étaient déjà inférieures ou proches des limites de quantification.

Les concentrations cumulées sont présentées Figure 62 et sont comprises entre 18,6 et 38 ng/L, soit légèrement inférieures à celles observées lors des campagnes précédentes. Les résultats confirment l'influence des 2 types de rejets sur la Σ PFAS (augmentation de l'amont vers l'aval). Par temps sec, une augmentation est également observée entre le point aval de la STEU et l'amont de l'exutoire (22.3 -> 31.6 ng/L). De plus, le PFDA est quantifié dans les deux points les plus en aval alors que celui n'est pas retrouvé dans les deux sites les plus en amont, et ceci, pour les deux périodes. Ces observations n'avaient pas été reportées lors des deux premières campagnes de 2015, et tendent à montrer des apports en PFAS entre la STEU et l'exutoire. Ces résultats restent à confirmer.

Aucune influence de la période d'échantillonnage n'est observée quel que soit le site, aussi bien sur les niveaux que sur les profils moléculaires. Ces derniers sont identiques à ceux obtenus en 2015 : Σ PFCA = 39-55 %, Σ PFSA = 42-50 % et 6:2 FTSA = 3-12 % de la somme des PFAS.

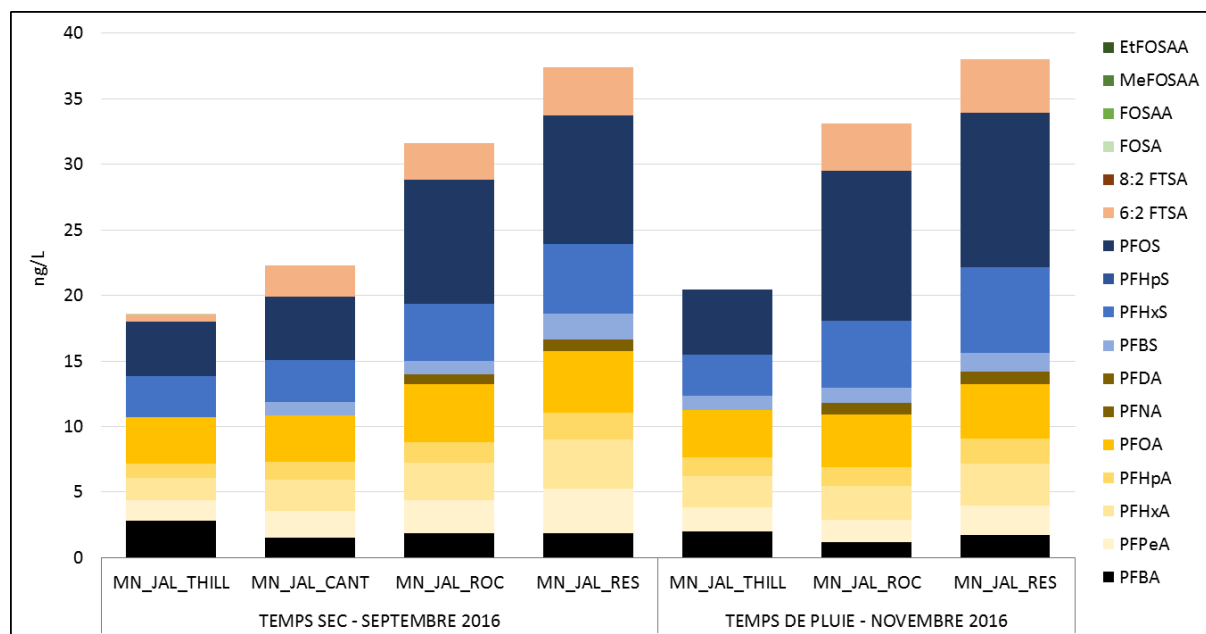


Figure 62. Concentrations (ng/L) cumulées en PFAS le long du continuum de la Jalle de Blanquefort pour la campagne par temps sec en septembre 2016 et par temps de pluie en novembre 2016 – Phase dissoute

d. Conclusions

Les grandes familles de composés majoritairement présentes dans le milieu naturel sont les pharmaceutiques, les pesticides, les phthalates (DEHP) et les alkylphénols. Au sein de chaque famille des composés se démarquent plus particulièrement.

- Pour les pharmaceutiques deux groupes de marqueurs se distinguent, un caractéristique des eaux traitées en sortie de STEU (gabapentine, sotalol, hydroxy-ibuprofène) et un autre caractéristique des eaux usées non traitées (paracétamol, caféine, acide salicylique).
- Pour les pesticides, on observe une prédominance du glyphosate et de son métabolite l'AMPA, puis des pesticides agricoles (métolachlore et ses métabolites) mais également des pesticides caractéristiques des eaux usées domestiques (fipronil, DMSA, imidaclopride).
- Pour les alkylphénols, le composé majoritairement détecté dans le milieu est le 4-nonylphénol.

Concernant les nouvelles classes de molécules étudiées (triclosan, parabènes, filtres UV, BPA), seuls le BPA et les filtres UV ont été détectés dans le milieu à des concentrations variant de 27 à 110 ng/L. Pour les filtres UV les composés majoritairement présents sont l'octocrylène et l'EHMC.

B. Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU)

a. Etude des concentrations et des flux

1. Contamination générale

Le Tableau 24 récapitule le nombre de quantifications en fonction du nombre d'échantillons qui ont pu être analysés. En effet certains composés n'ont pas pu être analysés dans tous les échantillons à cause des effets matriciels qui peuvent interférer.

Parmi les molécules retrouvées dans 100 % des échantillons de la phase dissoute on peut citer 10 pesticides, 12 médicaments, 2 PCB, 4 alkylphénols, 2 COV et 3 HAP. Au contraire, 41 pesticides, 4 médicaments, 12 OCP, les PBDE, 4 COV et 2 HAP ne sont jamais quantifiés. Pour la phase particulaire, 2 OCP, 5 PCB et 5 HAP sont systématiquement quantifiés tandis que 4 OCP et 1 HAP ne le sont jamais.

Les fréquences de quantification sont toujours à mettre au regard de la LQ associée (la LQ moyenne pour chacune des molécules est rappelée Tableau 24). Certains composés peuvent être toujours détectés car leur limite de quantification est particulièrement faible.

La Figure 63 présente les concentrations moyennes obtenues pour toutes les campagnes pour les entrées, points intermédiaires et sorties des 3 STEU étudiées, cumulées par grande classe de composés organiques et ce pour la phase totale (dissoute + particulaire). Les données inférieures à la LQ ont été remplacées par LQ/2 à condition d'avoir été quantifié au moins une fois. Pour le deuxième prélèvement en sortie de la STEU Lille-Blanquefort les concentrations ne sont que celles de la phase dissoute car aucune donnée de MES n'a pu être obtenue.

Les concentrations totales cumulées pour les grandes classes de composés organiques en entrée de STEU sont comprises entre 400 et 450 µg/L. La classe majoritaire est celle des pharmaceutiques, qui représente plus de 89 % des apports mais c'est aussi celle pour laquelle le plus grand nombre de composés ont été recherchés. Les concentrations totales en sortie sont plus faibles et comprises entre 15 et 60 µg/L. La classe des médicaments reste la plus représentée, entre 57 et 89 % des rejets. En termes de flux, les apports cumulés pour les grandes classes de composés organiques varient en entrée de STEU entre 2 301 et 20 477 g/jour, et en sortie entre 89 et 3 709 g/jour (Figure 64).

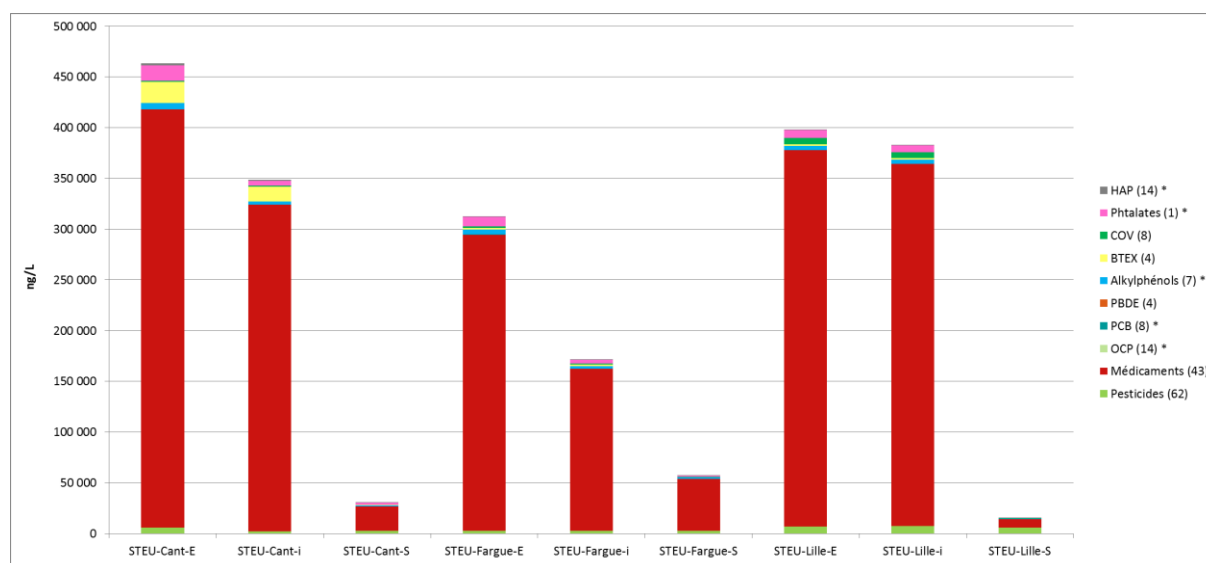


Figure 63. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques en entrées, points intermédiaires et sorties des stations de Cantinolle, Louis Fargue et Lille

Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherchés dans les deux phases)

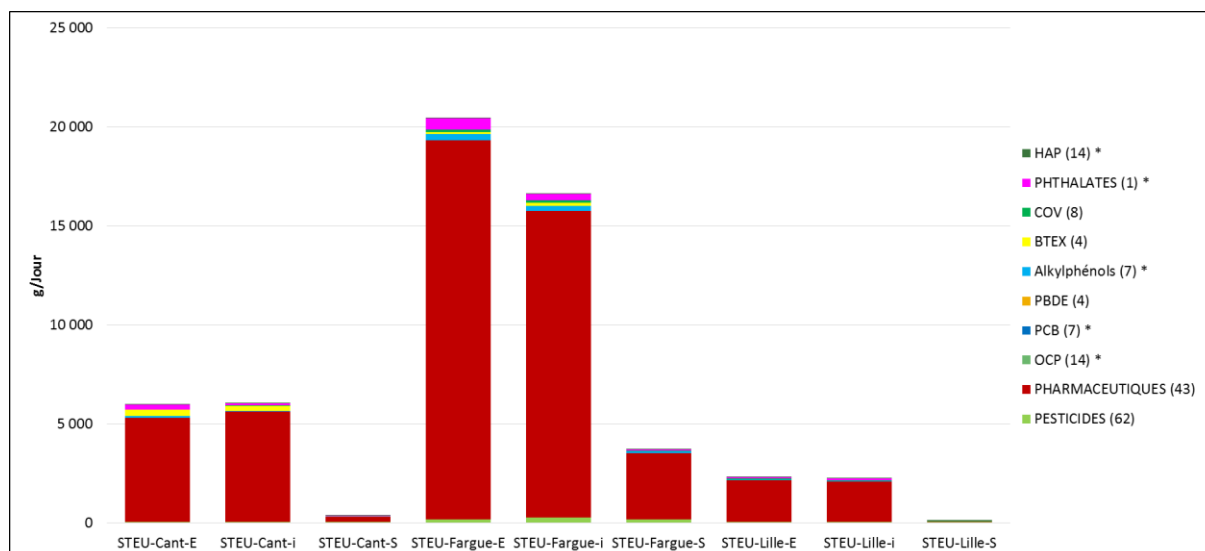


Figure 64. Flux cumulés (g/jour/jour) pour les grandes classes de composés organiques en entrées, points intermédiaires et sorties des stations de Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherchés dans les deux phases)

Tableau 24. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les STEU

		Phase dissoute		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)
PESTICIDES	1-(2,4-dichlorodiphényl)urée	0	23	22,6
PESTICIDES	1-(3,4-dichlorodiphényl)urée	0	23	30,0
PESTICIDES	Acétochlore ESA	0	23	7,9
PESTICIDES	Acrinathrine	0	23	7,4
PESTICIDES	Alachlore	0	23	18,0
PESTICIDES	AMPA	23	23	69,9
PESTICIDES	Atrazine	0	23	3,6
PESTICIDES	Atrazine-2-hydroxy	15	23	3,6
PESTICIDES	Atrazine-déisopropyl (DIA)	0	23	12,0
PESTICIDES	Atrazine-déséthyl (DEA)	0	23	9,5
PESTICIDES	Azoxystrobine	15	23	3,0
PESTICIDES	Bifenthrine	0	23	2,0
PESTICIDES	Carbendazime	21	23	3,0
PESTICIDES	Chlorfenvinphos	0	23	8,0
PESTICIDES	Chlorotoluron	0	23	2,0
PESTICIDES	Chlorpyrifos-éthyl	1	23	1,0
PESTICIDES	Cyfluthrine	0	23	17,7
PESTICIDES	Cyperméthrine	0	23	12,4
PESTICIDES	DCPMU	9	23	10,9
PESTICIDES	Diazinon	23	23	1,6
PESTICIDES	Dichlorvos	0	23	33,9
PESTICIDES	Difénocanazole A B	0	23	9,0
PESTICIDES	Diffufénican	0	23	2,6
PESTICIDES	Diméthachlore	0	23	4,2
PESTICIDES	Diuron	27	27	2,2
PESTICIDES	DMSA	23	23	1,6
PESTICIDES	DMST	21	23	1,0
PESTICIDES	Endosulfan	0	23	50,9
PESTICIDES	Epoxiconazole	0	23	5,6
PESTICIDES	Esfenvalérate + fenvalérate	0	23	7,2
PESTICIDES	Famoxadone	0	23	45,6
PESTICIDES	Fenbuconazole	0	23	13,4
PESTICIDES	Fipronil	23	23	1,6
PESTICIDES	Fipronil-désulfanyl	16	23	0,6
PESTICIDES	Fipronil-sulfide	20	23	0,5
PESTICIDES	Fipronil-sulfone	19	23	2,0
PESTICIDES	Flazasulfuron	0	23	8,5
PESTICIDES	Fluquinconazole	0	23	26,2
PESTICIDES	Flutriafol	0	23	87,7
PESTICIDES	Glyphosate	23	23	28,2
PESTICIDES	Hexazinone	0	23	2,2
PESTICIDES	Hydroxy-simazine	0	23	5,6
PESTICIDES	Imidaclopride	27	27	3,6
PESTICIDES	Isoproturon	6	23	1,0
PESTICIDES	Lambda-cyhalothrine	0	23	9,3
PESTICIDES	Linuron	0	23	3,0
PESTICIDES	Métolachlore	6	27	2,1
PESTICIDES	Métolachlore ESA	0	27	20,6
PESTICIDES	Métolachlore OXA	0	27	12,5
PESTICIDES	Ométhoate	0	23	4,0
PESTICIDES	Permethrine	1	23	7,0
PESTICIDES	Propiconazole	6	27	3,6
PESTICIDES	Simazine	0	23	15,9
PESTICIDES	Spiroxamine	0	23	2,0
PESTICIDES	Tau-fluvalinate	0	23	19,9
PESTICIDES	Tebuconazole	0	23	27,8
PESTICIDES	Terbutylazine	0	23	5,0
PESTICIDES	Terbutylazine-déséthyl	0	23	5,0
PESTICIDES	Terbutryne	27	27	1,9
PESTICIDES	Tétraconazole	0	23	13,7
PESTICIDES	Trifloxystrobine	0	23	1,0
PESTICIDES	Trifluraline	0	23	1,0
PHARMACEUTIQUES	Abacavir	24	27	6,6
PHARMACEUTIQUES	Acébutolol	27	27	5,0
PHARMACEUTIQUES	Acide 4-chlorobenzoïque	6	27	93,0
PHARMACEUTIQUES	Acide clofibrique	0	27	20,3
PHARMACEUTIQUES	Acide fénoïlbrique	25	27	16,9
PHARMACEUTIQUES	Acide salicylique	24	27	21,2
PHARMACEUTIQUES	Amitriptyline	0	27	17,8
PHARMACEUTIQUES	Aspirine	0	23	12,0
PHARMACEUTIQUES	Aténolol	27	27	27,0
PHARMACEUTIQUES	Atorvastatine	11	27	12,5
PHARMACEUTIQUES	Béazafibrate	25	27	22,2
PHARMACEUTIQUES	Bisoprolol	27	27	3,7
PHARMACEUTIQUES	Caféine	25	27	50,4
PHARMACEUTIQUES	Carbamazépine	27	27	17,6
PHARMACEUTIQUES	Cétirizine	27	27	11,3
PHARMACEUTIQUES	Ciprofloxacine	4	4	40,0
PHARMACEUTIQUES	Clopidogrel	24	27	9,0
PHARMACEUTIQUES	Cyclophosphamide	2	4	3,0
PHARMACEUTIQUES	Diclofénac	27	27	17,5
PHARMACEUTIQUES	Disopyramide	27	27	2,6
PHARMACEUTIQUES	Fluoxétine	9	23	9,9
PHARMACEUTIQUES	Gabapentine	27	27	62,1
PHARMACEUTIQUES	Gemfibrozil	24	27	12,8
PHARMACEUTIQUES	Hydroxy-ibuprofène	25	27	38,3
PHARMACEUTIQUES	Ibuprofène	19	27	108
PHARMACEUTIQUES	Kétoprofène	25	27	67,6
PHARMACEUTIQUES	Lamivudine	20	27	25,5
PHARMACEUTIQUES	Lévétracétam	0	23	1500
PHARMACEUTIQUES	Lorazépam	12	27	23,6
PHARMACEUTIQUES	Losartan	16	27	19,7
PHARMACEUTIQUES	Méprobamate	10	27	27,1
PHARMACEUTIQUES	Métoprolol	26	27	18,7
PHARMACEUTIQUES	Naproxène	25	27	19,6
PHARMACEUTIQUES	Névirapine	18	27	18,8
PHARMACEUTIQUES	Nordazépam	23	23	7,3
PHARMACEUTIQUES	Ofloxacine	4	4	10,0
PHARMACEUTIQUES	Oxazépam	27	27	9,4
PHARMACEUTIQUES	Paracétamol	19	27	75,4
PHARMACEUTIQUES	Pravastatine	21	23	130
PHARMACEUTIQUES	Primidone	21	27	29,0
PHARMACEUTIQUES	Propranolol	27	27	17,4
PHARMACEUTIQUES	Ranitidine	1	23	50,0
PHARMACEUTIQUES	Ritonavir	24	27	16,7
PHARMACEUTIQUES	Sotalol	27	27	22,8
PHARMACEUTIQUES	Théophylline	25	27	54,8
PHARMACEUTIQUES	Zidovudine	1	23	354

		Phase dissoute			Phase particulaire		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)	Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/g)
OCF	2,4'-DDD (+CB 154 + 77)	3	23	0,5	12	23	1,1
OCF	2,4'-DDE	0	23	0,3	0	23	1,1
OCF	2,4'-DDT	0	23	0,5	21	23	1,1
OCF	4,4'-DDD	0	23	3,0	12	23	1,1
OCF	4,4'-DDE + Dieldrine	0	23	2,0	21	23	1,1
OCF	4,4'-DDT	0	23	0,5	23	23	1,1
OCF	Aldrine	0	23	1,0			
OCF	Chlordécone	0	23	5,0			
OCF	CIS-Chlordane	0	23	0,3	0	23	1,1
OCF	Endrine	0	23	3,0			
OCF	Heptachlore	0	23	0,5	0	23	1,1
OCF	Isodrine	0	23	1,0			
OCF	Lindane	0	23	7,0	17	23	4,2
OCF	Mirex	0	23	0,5	0	23	1,1
PCB	PCB 101	22	23	0,2	23	23	14,5
PCB	PCB 118	21	23	0,2	23	23	10,7
PCB	PCB 138	23	23	0,2	21	23	7,6
PCB	PCB 153	22	23	0,2	23	23	6,4
PCB	PCB 180	6	23	0,2	23	23	1,0
PCB	PCB 28 + 50	18	23	0,3	22	23	4,5
PCB	PCB 52	23	23	0,2	23	23	16,4
PBDE	BDE 100	0	23	0,2			
PBDE	BDE 153	0	23	0,5			
PBDE	BDE 47	0	23	0,6			
PBDE	BDE 99	0	23	0,3			
AKP	Nonylphénol	23	23	24,1	8	23	3088
AKP	NP1EC	23	23	3,2	23	23	16,7
AKP	NP1EO	23	23	13,1	21	23	79,4
AKP	NP2EO	23	23	1,8	22	23	65,2
AKP	Octylphénol	21	23	8,0	14	23	58,1
AKP	OP1EO	22	23	2,4	22	23	10,3
AKP	OP2EO	21	23	1,0	9	23	61,3
BTEX	Benzène	9	23	19,1			
BTEX	Ethylbenzène	20	23	4,7			
BTEX	Toluène	23	23	30,0			
BTEX	Xylènes	19	23	14,1			
COV	1,2-dichloroéthane	0	23	31,1			
COV	Chlorure de vinyle	5	23	104			
COV	Dichlorométhane	0	23	50,0			
COV	Hexachlorobutadiène	0	23	1,0			
COV	Tétrachloroéthylène	20	23	4,2			
COV	Tétrachlorure de carbone	0	23	12,0			
COV	Trichloroéthylène	17	23	8,3			
COV	Trichlorométhane	23	23	10,0			
PHALATES	DEHP	22	23	25,0	22	23	1500
HAP	Anthracène	20	23	0,5	15	23	6,0
HAP	Benzo[a]anthracène	14	23	0,5	20	23	5,8
HAP	Benzo[a]pyrène	1	23	1,0	18	23	12,0
HAP	Benzo[b+j+k]fluoranthène	1	23	1,0	17	23	20,7
HAP	Benzo[g,h,i]pérylène	0	23	0,8	23	23	8,0
HAP	Chrysène + Triphénylène	18	23	0,4	23	23	7,3
HAP	Fluoranthène	23	23	0,3	23	23	9,9
HAP	Indénol[1,2,3-cd]pyrène	0	23	0,8	22	23	5,5
HAP	Naphtalène	22	23	3,8	0	23	176
HAP	Phénanthrène	23	23	0,4	23	23	52,1
HAP	Pyrène	23	23	0,3	23	23	14,8
PLASTIFIANTS	BPA	4	4	2,5			
PFAS	6:2 FTSA	4	4	0,05			
PFAS	8:2 FTSA	0	4	0,2			
PFAS	EtFOSAA	0	4	0,6			
PFAS	FOSA	0	4	0,03			
PFAS	FOSAA	0	4	0,4			
PFAS	MeFOSAA	0	4	0,003			
PFAS	PFBA	4	4	0,8			
PFAS	PFBS	3	4	0,07			
PFAS	PFDA	4	4	0,3			
PFAS	PFHpA	4	4	0,2			
PFAS	PFHpS	0	4	0,07			
PFAS	PFHxA	4	4	0,09			
PFAS	PFHxS	4	4	0,1			
PFAS	PFNA	0	4	0,6			
PFAS	PFOA	4	4	0,7			
PFAS	PFOS	4	4	0,1			
PFAS	PFPeA	4	4	0,8			

2. Pesticides

Les concentrations cumulées en pesticides en entrée de STEU varient entre 2 500 et 7 000 ng/L avec un maximum obtenu pour la STEU Lille-Blanquefort (Figure 65). Les deux molécules quantifiées aux plus fortes concentrations sont le glyphosate et son métabolite l'AMPA qui représentent entre 79% et 90 % de la contamination totale en pesticide.

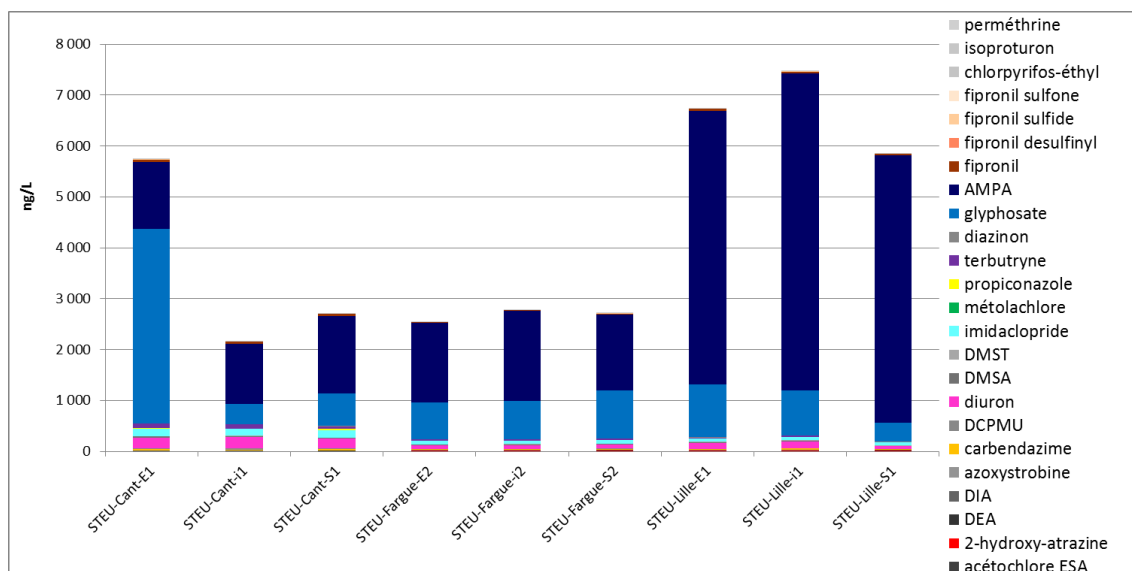


Figure 65. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute

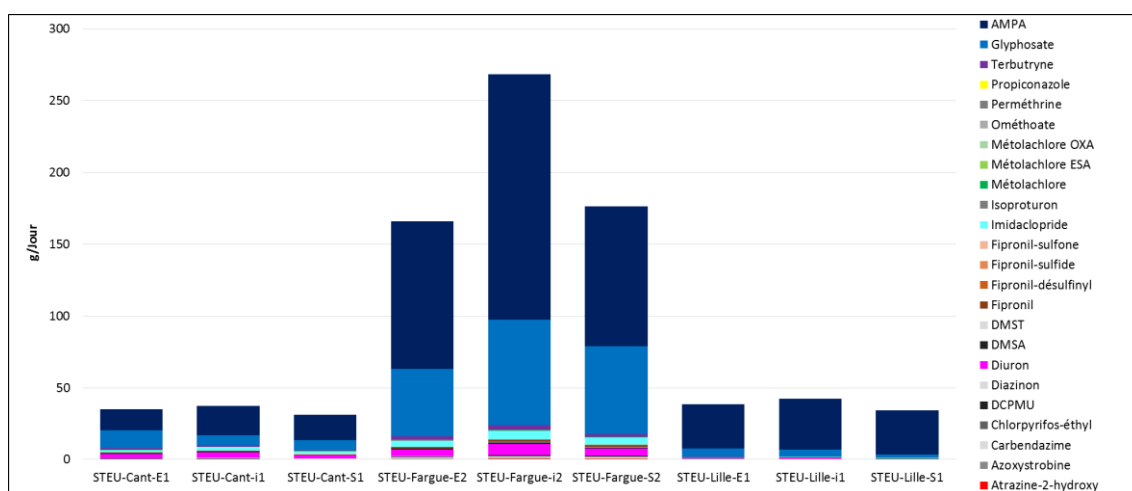


Figure 66. Flux cumulés (g/jour/jour) en pesticides pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute

La présence de ces molécules en entrée de STEU est probablement liée au fait que le glyphosate est le pesticide le plus utilisé en France, que ce soit pour des applications agricoles ou non agricoles. De plus, l'AMPA est également le produit de dégradation de certains détergents. Il est également possible de noter la présence de diuron et de terbutryne qui sont des produits biocides contenus dans certaines peintures et matériaux, en concentrations plus faibles, de l'ordre de la centaine de ng/L.

Les concentrations en sortie sont 2 fois moins importantes pour la STEU de Cantinolle (principalement dû à la diminution du glyphosate) mais restent inchangées pour les STEU Louis Fargue et Lille-Blanquefort, ce qui démontre la mauvaise efficacité des traitements pour traiter les pesticides de la phase dissoute. Ainsi les rejets de STEU peuvent constituer un vecteur de contamination en pesticides pour le milieu réceptacle. La section précédente a mis en évidence des apports en glyphosate et en AMPA en aval de la STEU de Cantinolle dans la Jalle de Blanquefort. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 66.

3. Pharmaceutiques

Les concentrations cumulées en médicaments en entrée de STEU sont comprises entre 350 et 400 µg/L, avec un maximum obtenu pour la STEU Cantinolle. Le composé majoritaire est le paracétamol, ce qui n'est pas étonnant puisqu'il s'agit de la substance active la plus distribuée en France (Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé, 2014). La caféine et la théophylline sont également retrouvées en fortes concentrations. Il ne s'agit pas de molécules pharmaceutiques à proprement parler, mais de molécules que l'on peut utiliser comme traceurs de vie humaine car présentes dans des produits de forte consommation comme le café ou le thé. La présence de deux métabolites de molécules également très consommées en France, l'acide salicylique (métabolite de l'aspirine) et l'hydroxy-ibuprofène (métabolite de l'ibuprofène) peut également être soulignée.

Les concentrations en sortie de STEU sont plus faibles qu'en entrée : 24 contre 411 µg/L pour la STEU Cantinolle, 51 contre 291 µg/L pour la STEU Louis Fargue et 8 contre 371 µg/L pour la STEU Lille-Blanquefort, ce qui montre la capacité des traitements à éliminer la majeure partie de la contamination en phase dissoute pour les pharmaceutiques. Le profil de contamination de la STEU Louis Fargue est différent des 2 autres car marqué par la présence de paracétamol, caféine et théophylline qui sont présents en quantités inférieures aux LQ dans les deux autres sorties (et donc bien éliminés). Les autres composés fortement quantifiés en sortie de STEU sont la gabapentine, l'hydroxy-ibuprofène, le sotalol et l'acide fénofibrique.

Ces composés n'étaient pas présents en fortes concentrations en entrée mais ne sont presque pas éliminés. Cependant, pour la STEU Lille-Blanquefort les concentrations en gabapentine en sortie sont divisées par 10 par rapport à l'entrée. Ainsi les rejets de STEU peuvent constituer un vecteur de contamination de certains médicaments pour le milieu réceptacle. De plus, la section précédente a mis en évidence des apports en gabapentine, sotalol et hydroxy-ibuprofène en aval de la STEU de Cantinolle dans la Jalle de Blanquefort. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 68.

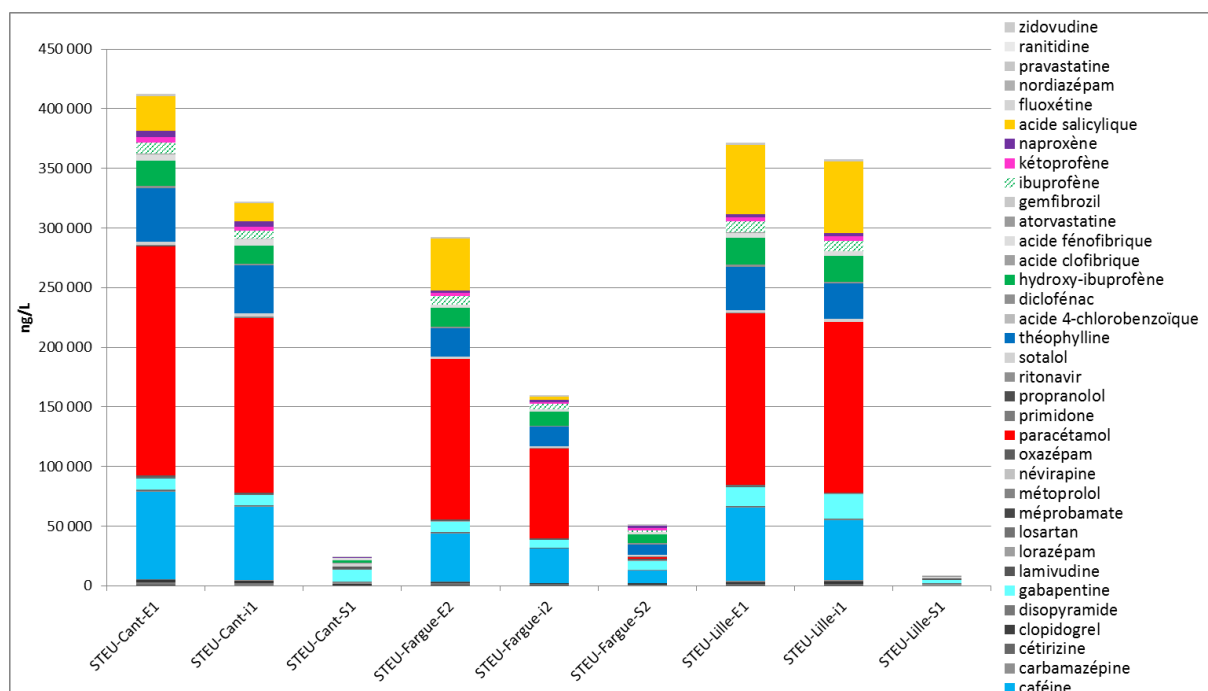


Figure 67. Concentrations cumulées (ng/L) en pharmaceutiques pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute

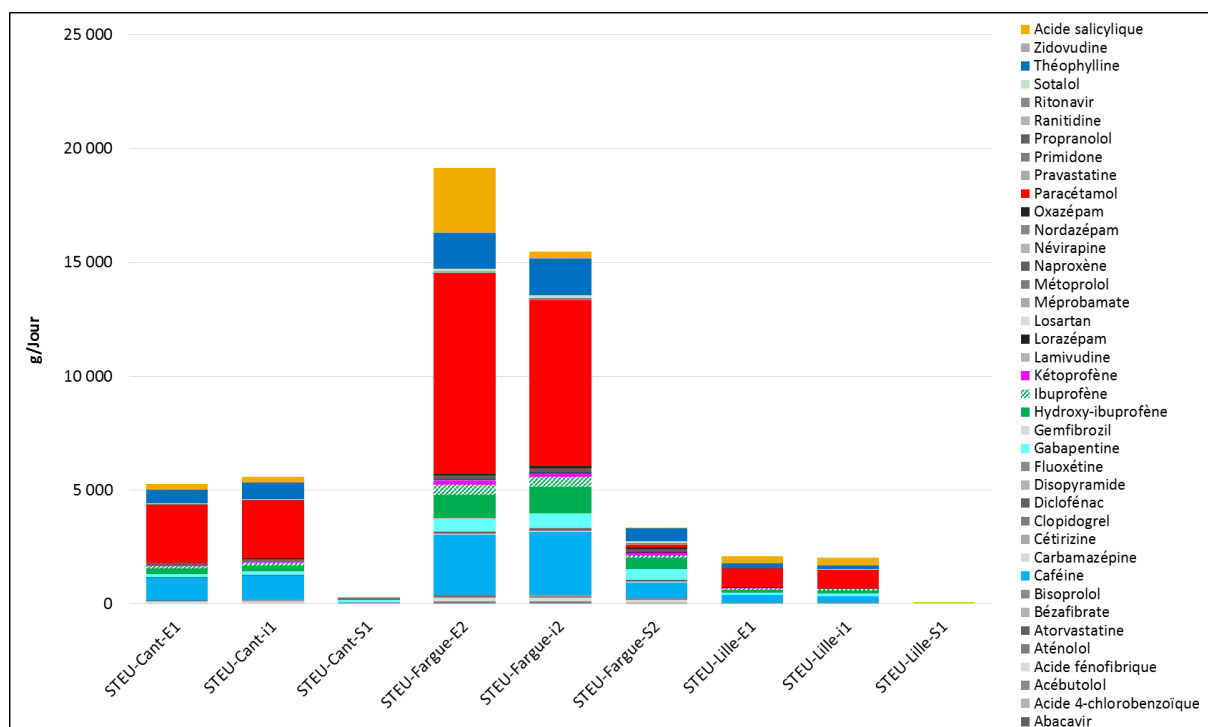


Figure 68. Flux cumulés (g/jour/jour) en pharmaceutiques pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute

4. Pesticides organochlorés

Les concentrations totales cumulées en pesticides organochlorés en entrée de STEU sont faibles et comprises entre 5 et 35 ng/L avec un maximum obtenu pour la STEU Louis Fargues (Figure 69). Ces composés ont été recherchés dans la phase dissoute et la phase particulaire à l'exception de l'aldrine, l'endrine, l'isodrine et la chlordécone.

Les concentrations sont plus faibles en sortie de filière mais restent du même ordre de grandeur. Le composé majoritairement identifié est le lindane qui est exclusivement présent en phase particulaire. De plus, il apparait une forte concentration en DDD 2 4' (+CB 154 + 77) en lien avec une forte concentration obtenue pour la phase particulaire pour le 2^{ème} prélèvement effectué en entrée de la STEU Louis Fargue. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 70.

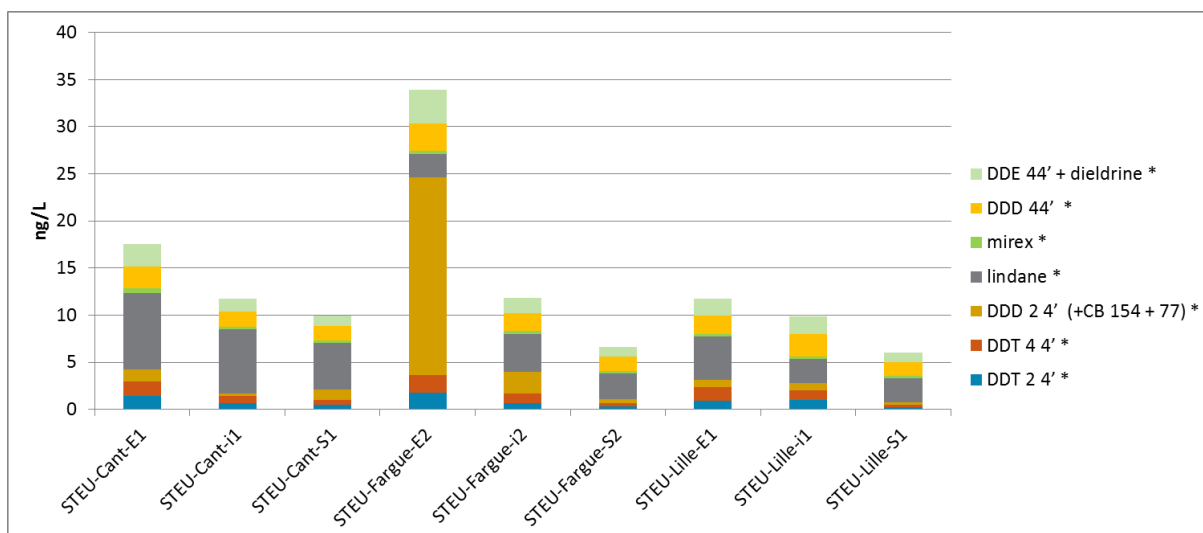


Figure 69. Concentrations totales cumulées (ng/L) en pesticides organochlorés pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire

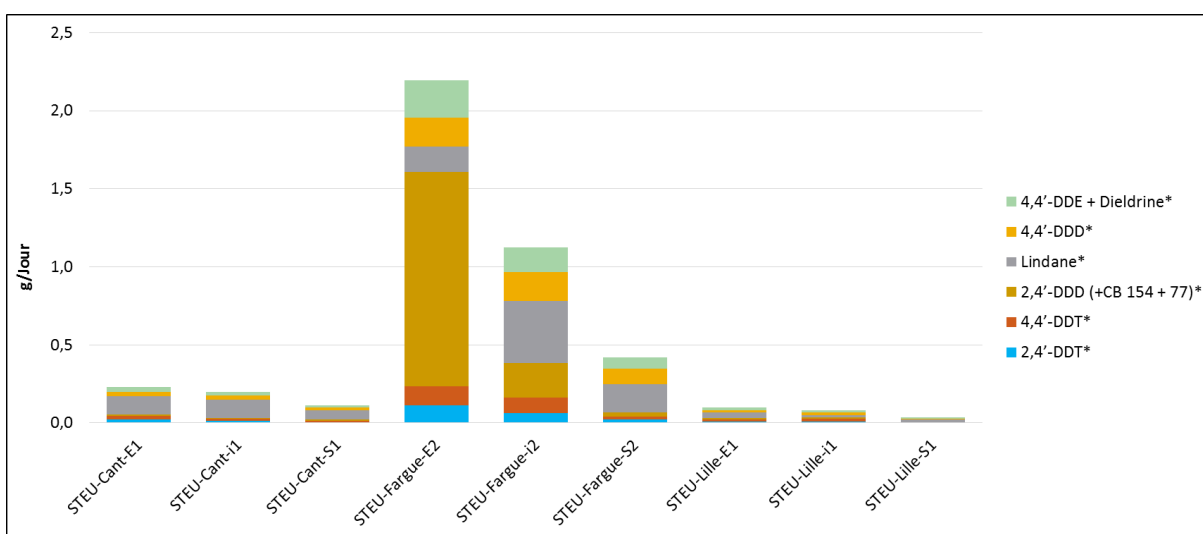


Figure 70. Flux cumulés (g/jour/jour) en pesticides organochlorés pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute

5. PCB

Les concentrations totales cumulées en PCB pour la phase totale en entrée de STEU sont faibles et comprises entre 40 et 90 ng/L, avec un maximum pour la STEU Louis Fargue. Les profils de contamination entre les 3 entrées sont comparables et tous les PCB sont quantifiés en concentrations comparables. Les concentrations sont plus faibles en sortie qu'en entrée et sont inférieures à 15 ng/L. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 72

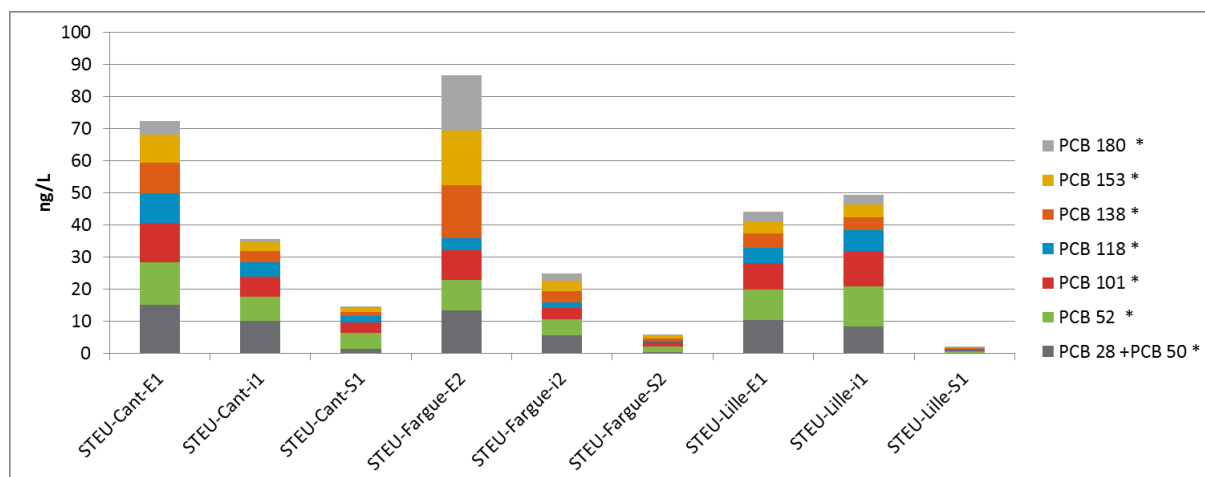


Figure 71. Concentrations cumulées (ng/L) pour les PCB pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire

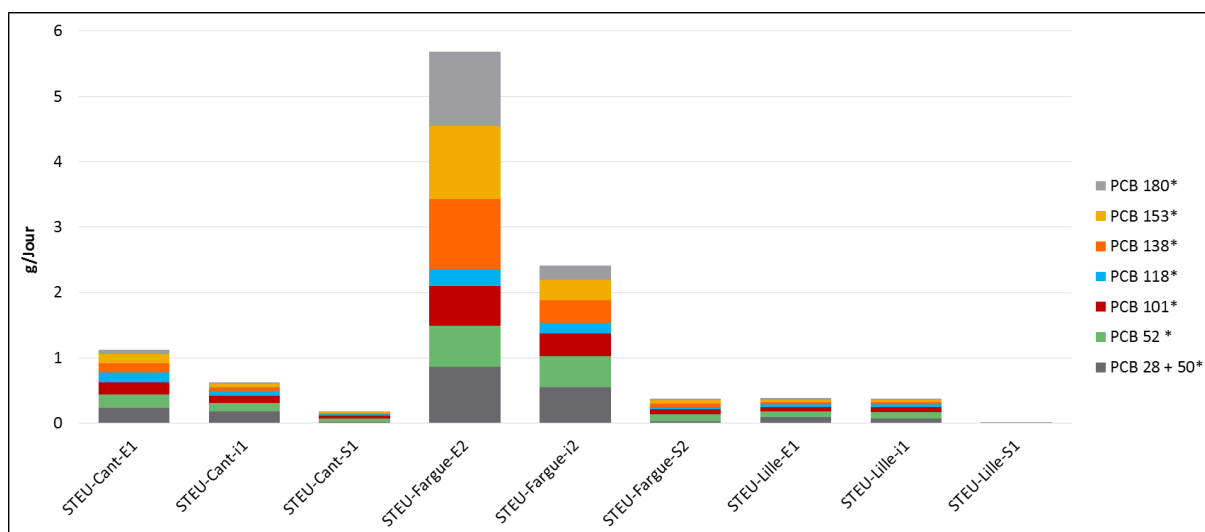


Figure 72. Flux cumulés (g/jour/jour) pour les PCB pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire

6. PBDE

Les concentrations cumulées en PBDE ne sont pas exprimées car l'ensemble des données sont inférieures à la LQ (0,2-0,6 ng/L).

7. Alkylphénols

Les concentrations totales cumulées en alkylphénols en entrée de STEU sont comprises entre 4 000 et 6 000 ng/L, avec un maximum obtenu pour la STEU Cantinolle (Figure 73). La présence de ces composés en station de traitement des eaux usées n'est pas surprenante puisqu'ils entrent dans la composition de nombreux détergents. Les profils de contamination entre les différentes entrées sont comparables et les alkylphénols quantifiés aux plus fortes concentrations sont le NP1OE, le NP2OE, l'OP1OE et le NP1EC. Les concentrations en sortie sont plus faibles qu'en entrée et sont comprises entre 300 et 1 500 ng/L.

Ainsi les rejets de STEU peuvent constituer un vecteur de contamination en alkylphénols pour le milieu réceptacle. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 74. Aucun apport significatif n'a cependant été mis en évidence dans la Jalle de Blanquefort (voir section précédente).

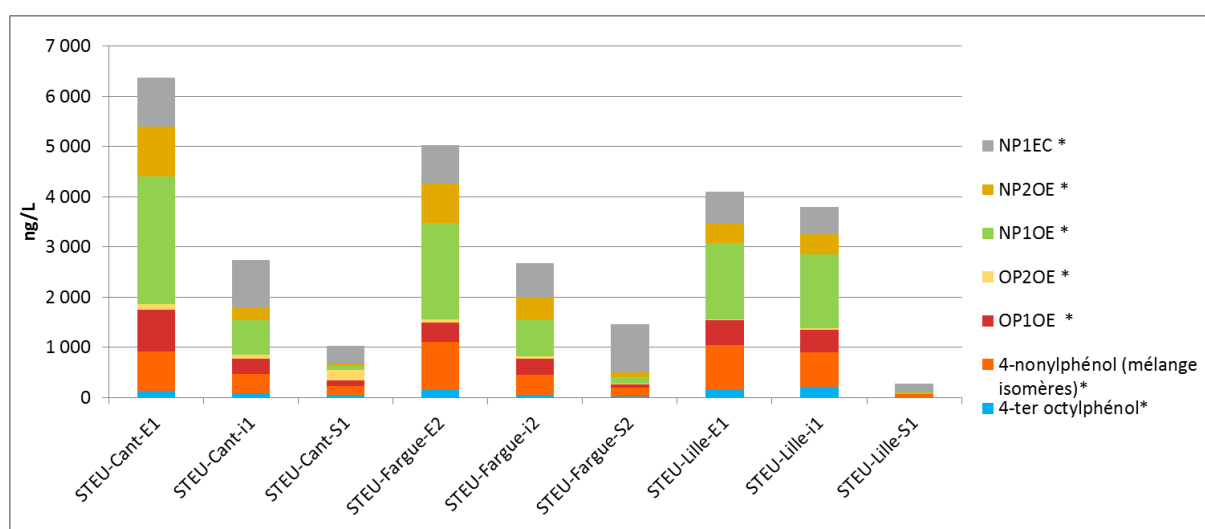


Figure 73. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire

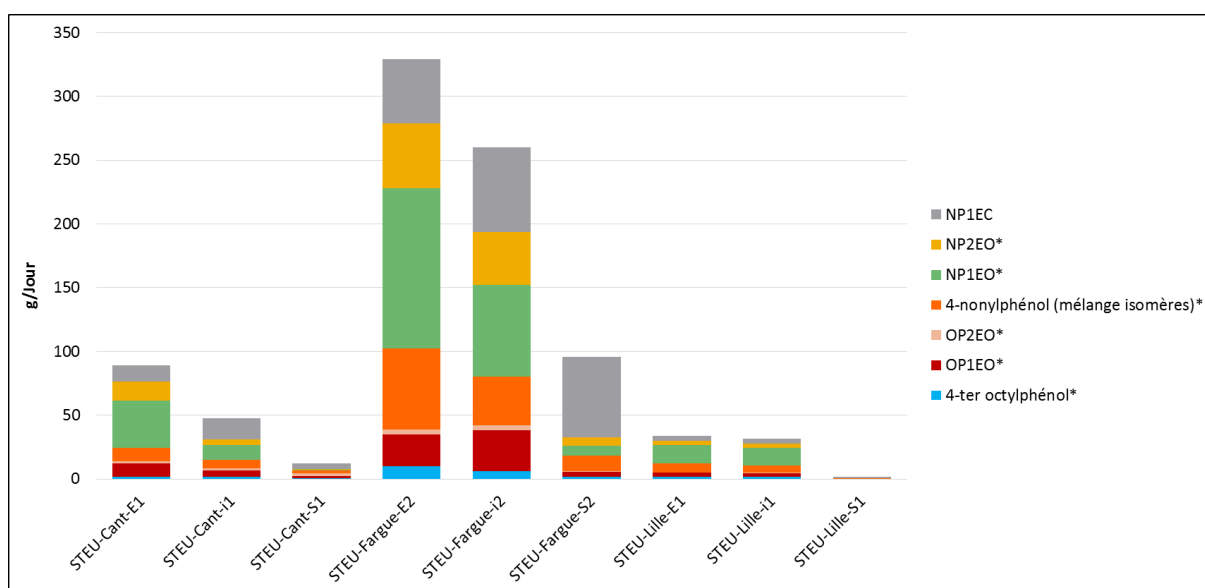


Figure 74. Flux cumulés (g/jour/g/jour) en alkylphénols pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire

8. COV

Les concentrations cumulées en COV (dont BTEX) pour la phase dissoute en entrée de STEU varient entre 3 000 et 20 000 ng/L avec un maximum obtenu pour la STEU Cantinolle (Figure 75). Les composés quantifiés aux plus fortes concentrations sont le trichlorométhane (chloroforme) et le toluène. De fortes concentrations en xylènes pour l'entrée de Cantinolle sont également à noter. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 76.

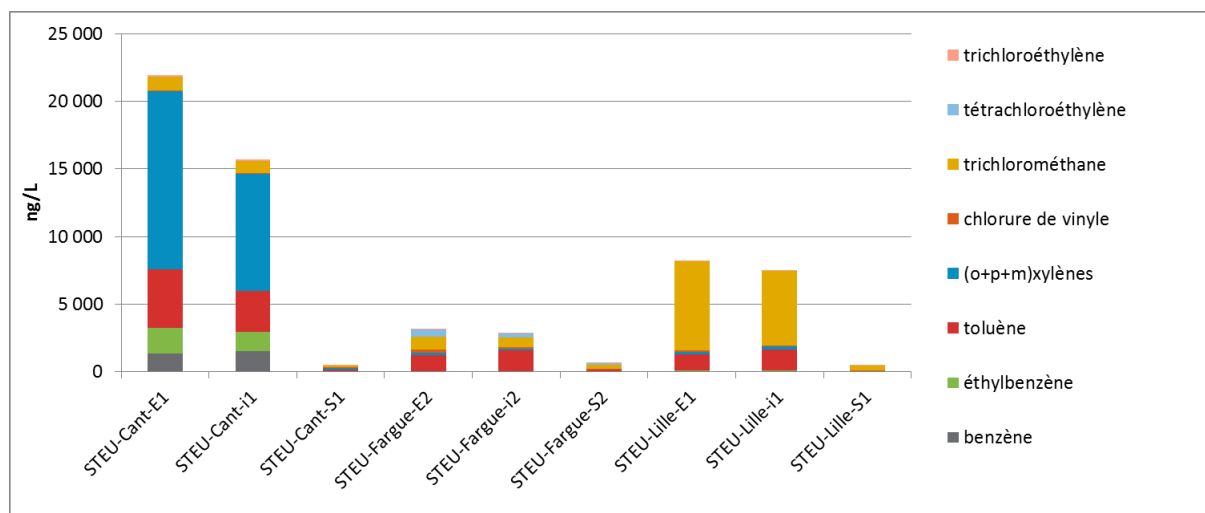


Figure 75. Concentrations cumulées (ng/L) en COV (dont BTEX) pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute

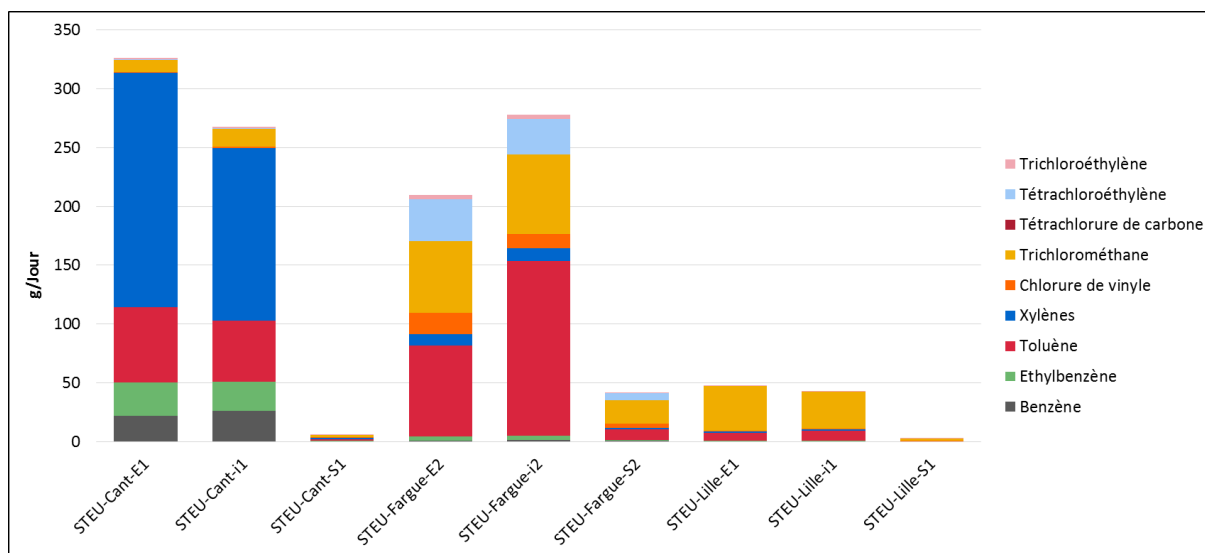


Figure 76. Flux cumulés (g/jour/jour) en COV (dont BTEX) pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute

Les concentrations en sortie sont faibles pour toutes les STEU : inférieures à 500 ng/L.

9. Phtalates

Les concentrations totales en DEHP en entrée de STEU sont comprises entre 8 000 et 15 000 ng/L, avec un maximum obtenu pour la STEU Cantinolle (Figure 77). Retrouver ce phtalate en station de traitement des eaux usées est cohérent puisqu'il est présent dans un grand nombre de produits du quotidien en tant que plastifiant.

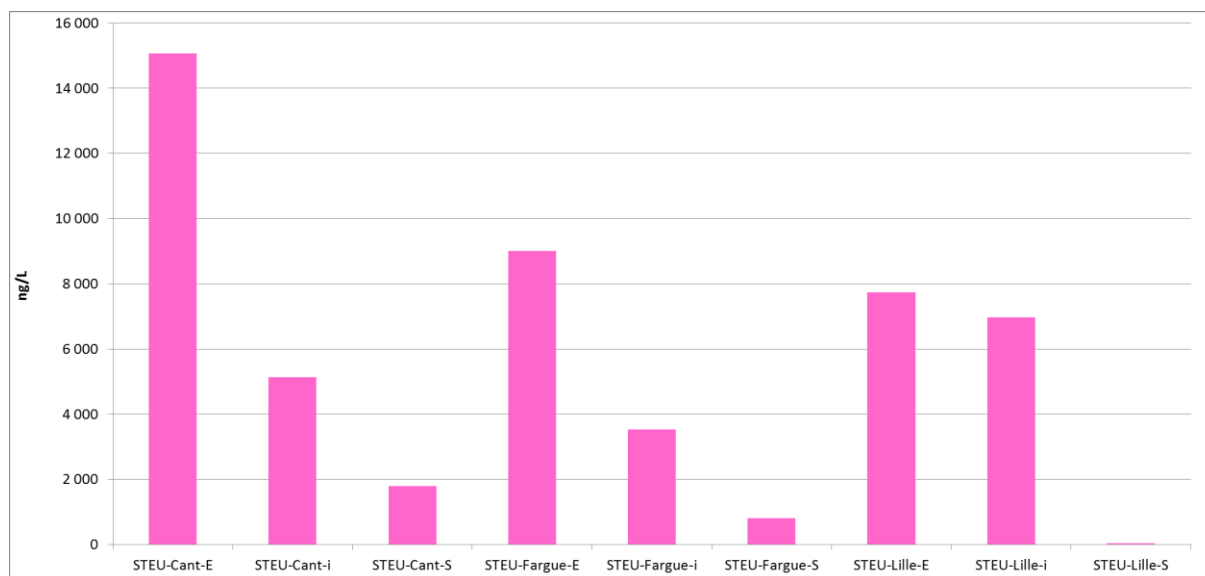


Figure 77. Concentrations totales (ng/L) en DEHP pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire

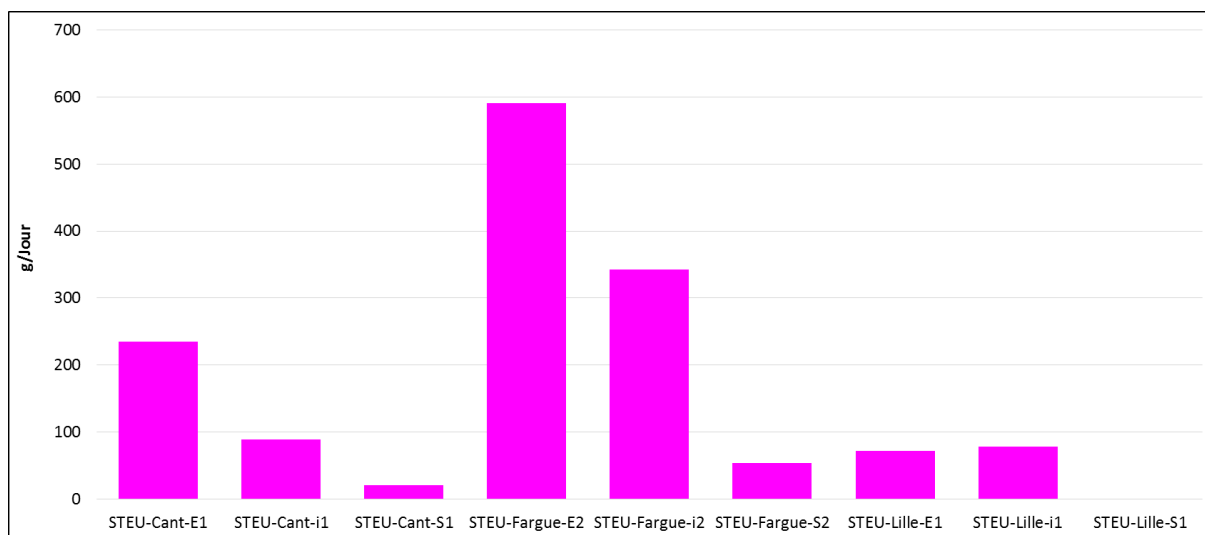


Figure 78. Flux cumulés (g/jour/jour) en DEHP pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire

Les concentrations en sortie sont plus faibles qu'en entrée en lien avec l'élimination de la charge particulaire, mais restent relativement importantes pour la STEU Cantinolle (1 700 ng/L) dont les concentrations en entrée étaient les plus fortes. Les apports en termes de flux sont présentés Figure 78. Néanmoins, aucun impact significatif sur les concentrations de la Jalle de Blanquefort n'a été mis en évidence dans la section précédente.

10. HAP

Les concentrations totales cumulées en HAP en entrée de STEU sont comprises entre 400 et 1 800 ng/L (Figure 79). Toutefois les concentrations sont 4 x plus importantes à la STEU Cantinolle, en lien avec de fortes concentrations en naphtalène (composé uniquement présent en phase dissoute, pouvant être utilisé comme antimitoses). Pour les deux autres entrées, les autres HAP sont répartis de manière plus homogène. Les concentrations en sortie sont faibles pour toutes les STEU : inférieures à 60 ng/L. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 80.

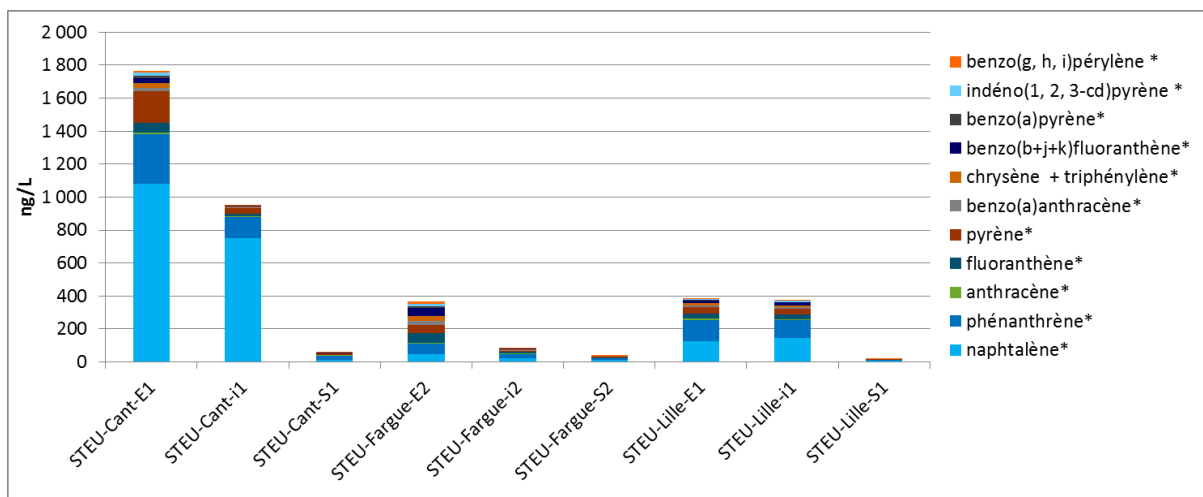


Figure 79. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire

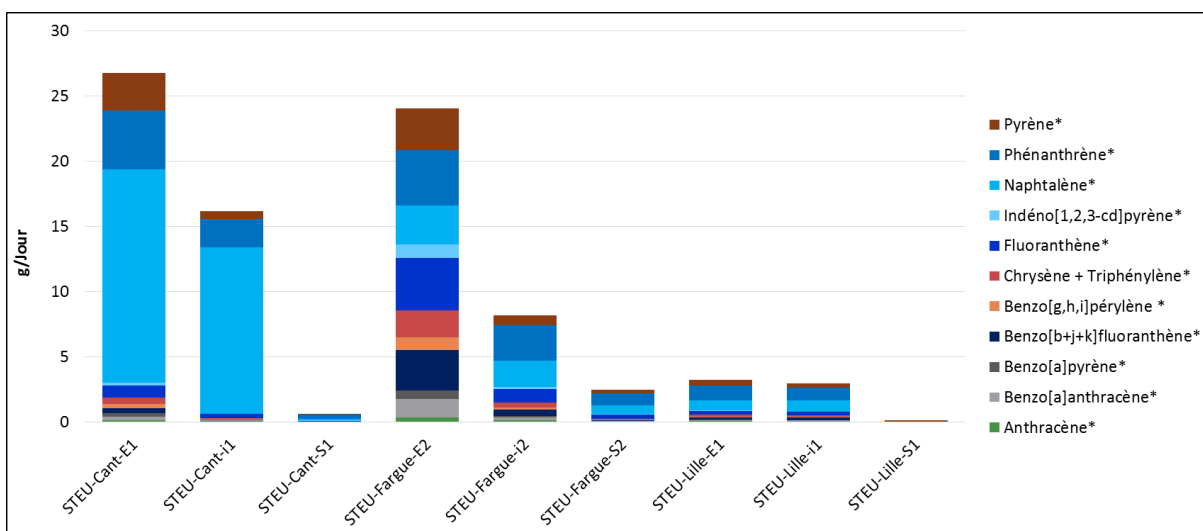


Figure 80. Flux cumulés (g/jour) en HAP pour les entrées, les intermédiaires et les sorties des stations Cantinolle, Louis Fargue et Lille Blanquefort obtenues par la moyenne des campagnes (n = 4, 2 et 2) pour la phase dissoute + particulaire

11. Conclusion

En conclusion les STEU reçoivent essentiellement des pharmaceutiques, mais également d'autres composés organiques. Les débits entrant à la STEU Lille sont d'environ 5 700 m³/j, ceux de Cantinolle de 11 700 m³/j et ceux de Louis Fargue de 65 600 m³/j. Ceci se traduit par des flux entrant pour les 162 molécules organiques respectivement de 2, 5 et 20 kg/jour. Les flux sortant sont quant à eux respectivement de 0,09, 0,4 et 4 kg/jour. Pour les 3 STEU, la gabapentine fait partie des 5 molécules les plus rejetées. Pour la STEU Lille-Blanquefort, les autres molécules les plus rejetées sont le métabolite du glyphosate, l'AMPA et 3 pharmaceutiques (carbamazépine, oxazépam et sotalol). Pour la STEU Cantinolle il s'agit également de 3 pharmaceutiques (les métabolites acide fénofibrique et hydroxy-ibuprofène et sotalol) ainsi que du phtalate DEHP. Pour la STEU Louis Fargue il s'agit des deux traceurs caféine et théophylline ainsi que de 2 pharmaceutiques (paracétamol et le métabolite hydroxy-ibuprofène).

b. Evaluation de l'efficacité des traitements (eaux et boues)

L'efficacité de traitement des micropolluants des STEU de Louis Fargue, Cantinolle et Lille-Blanquefort a été évaluée. Les caractéristiques de ces STEU sont indiquées dans le Tableau 25 ci-dessous.

Tableau 25. Caractéristiques des STEU étudiées

	Louis Fargue	Cantinolle	Lille Blanquefort
Capacité nominale (EH)	366 700	85 000	66 700
Traitement filière eau	prétraitement décantation primaire (± réactifs) biofiltre	prétraitement décantation primaire (± réactifs) biofiltre	prétraitement boues activées
Traitement filière boue	digestion anaérobie déshydratation + polymère séchage thermique	digestion anaérobie déshydratation + polymère	déshydratation + polymère
Réseau de collecte	unitaire	séparatif	séparatif
Longueur de réseau (km)	1 340	397	156
Surface collectée (km²)	65,42	53,25	22,10
Nature effluent collecté	industriel et domestique	industriel et domestique	industriel et domestique
Nom du milieu récepteur	Garonne	jalle de Blanquefort	Garonne
Zone déclarée sensible	non	oui	non

Pour faire cette évaluation, des prélèvements d'eau et de boue ont été réalisés sur chaque STEU sur 2 jours consécutifs par temps sec. Les prélèvements d'eau ont été faits en 3 points de la filière de traitement des eaux : 1 point en entrée de la STEU, 1 point intermédiaire (en amont du traitement biologique) et 1 point en sortie de la STEU (en aval du traitement biologique). Les prélèvements de boues ont été faits en 2 points de la filière de traitement des boues : 1 point sur les boues liquides en amont du traitement et 1 point sur les boues déshydratées ou séchées en aval du traitement.

Avant d'évaluer l'efficacité des STEU vis-à-vis des micropolluants, il faut au préalable s'assurer que ces dernières fonctionnent correctement pour les paramètres généraux (MES, DBO, DCO, carbone, azote, phosphore, etc.), à la fois en temps normal mais aussi les jours de nos prélèvements, de façon à ce que les résultats de notre étude soient extrapolables au reste de l'année.

Le Tableau 26 récapitule les valeurs mesurées ainsi que les rendements d'élimination des paramètres généraux pour chacune des STEU étudiées, à la fois en moyenne annuelle et pour les jours de nos prélèvements. Il ressort que les mesures faites les jours de notre étude sont du même ordre de grandeur que les moyennes annuelles ce qui signifie que nos résultats, basés sur ces 2 jours d'étude, seront extrapolables au reste de l'année. Il ressort aussi que, pour les paramètres pour lesquels elles sont réglementées, chacune des STEU fonctionne correctement et respecte les normes qui lui sont fixées. En revanche, on peut noter que dans le cas de Louis Fargue, le traitement de l'azote (NTK et N-NH₄) et du phosphore (Pt) est moins poussé. C'est une station conçue pour traiter uniquement le carbone. De plus, le jour de notre étude, la STEU de Lille-Blanquefort affichait des rendements d'élimination du Phosphore total plus faibles que la moyenne annuelle.

Tableau 26. Fonctionnement général et pendant les jours d'étude des STEU

	Louis Fargue		Cantinolle		Lille Blanquefort	
	moyenne annuelle	moyenne des 2 jours de prélèvement	moyenne annuelle	moyenne des 2 jours de prélèvement	moyenne annuelle	moyenne des 2 jours de prélèvement
date	2015	2 et 3 sept. 2015	2014	8 et 9 juillet 2014	2015	9 et 10 sept. 2015
Débit						
entrée (m³/j)	96 247	65 584	14 237	12 472	6 656	5 696
intermédiaire (m³/j)	127 578	97 018	16 479	17 536	pas mesuré	pas mesuré
sortie (m³/j)	95 711	65 275	15 128	12 348	6 998	5 886
Concentrations eau entrée						
MES (mg/L)	216	370	354	350	273	370
DBO (mg/L)	179	180	260	270	283	320
DCO (mg/L)	426	411	681	726	675	1050
NTK (mg/L)	49	58	81	85	64	84
Pt (mg/L)	6	7	10	10	8	9
N-NH4 (mg/L)	34	40	57	49	46	52
Concentrations eau intermédiaire						
MES (mg/L)	98	100	65	71	pas mesuré	320
DBO (mg/L)	103	70	83	73	pas mesuré	370
DCO (mg/L)	253	215	226	246	pas mesuré	764
NTK (mg/L)	50	56	63	71	pas mesuré	78
Pt (mg/L)	5	4	2	3	pas mesuré	8
N-NH4 (mg/L)	36	34	51	45	pas mesuré	50
Concentrations eau sortie						
MES (mg/L)	13	15	9	8	2	5
DBO (mg/L)	14	11	8	6	3	3
DCO (mg/L)	61	60	47	47	20	24
NTK (mg/L)	31	36	14	4	3	1
Pt (mg/L)	3	3	1	1	1	5
N-NH4 (mg/L)	27	28	11	2	3	1
Rendements global						
MES (%) (norme)	94 (90)	96	97 (90)	98	99 (90)	99
DBO (%) (norme)	92 (80)	94	97 (80)	98	99 (80)	99
DCO (%) (norme)	86 (75)	85	93 (75)	94	97 (75)	98
NTK (%) (norme)	35	39	83 (70)	95	96 (70)	99
Pt (%) (norme)	40	56	88	93	82	49
N-NH4 (%) (norme)	20	30	81 (70)	95	94	99

Tableau 26

1. Evaluation des filières eaux

Sur les 162 micropolluants organiques recherchés, 72 n'ont jamais été quantifiés dans les eaux de Louis Fargue, 73 n'ont jamais été quantifiés dans les eaux de Cantinolle et 73 n'ont jamais été quantifiés dans les eaux de Lille-Blanquefort. Parmi ces micropolluants jamais quantifiés, 64 sont communs aux 3 STEU. Ainsi sur les 162 micropolluants organiques recherchés, 64 n'ont jamais été quantifiés dans les eaux des 3 STEU (43 pesticides, 4 médicaments, 9 OCP, 4 PBDE et 4 COV).

En plus de ces micropolluants jamais quantifiés et pour lesquels il ne sera donc pas possible de calculer un rendement d'élimination, il n'a pas non plus été possible de calculer un rendement d'élimination fiable sur les 3 STEU pour 16 micropolluants (8 pesticides, 7 médicaments et 1 COV). En effet, si mathématiquement les calculs sont réalisables, d'un point de vue analytique, ils n'auraient pas de sens en raison de la proximité des concentrations trouvées avec les limites de quantification et de la variabilité analytique qui peut atteindre 100 % à ce niveau-là.

Ainsi sur les 162 micropolluants organiques recherchés, il a été possible de calculer un rendement d'élimination fiable pour au moins 82 micropolluants. Les résultats sont présentés dans le Tableau 27 ci-après.

A l'exception des COV, du 2,4'-DDD (+ CB 154), de l'OP2EO et de l'anthracène, les concentrations en entrée des 3 STEU sont du même ordre de grandeur. On peut donc comparer l'efficacité de traitement des 3 STEU.

Le rendement global (calculé entre l'entrée et la sortie) des STEU est meilleur que celui du traitement biologique (calculé entre le point intermédiaire et la sortie). Ce constat est visible pour chacune des STEU sur la Figure 81. Cette meilleure efficacité du traitement global par rapport au traitement biologique est d'autant plus marquée pour Louis Fargue où 41 micropolluants organiques sont bien éliminés ($R > 70\%$) par le traitement global contre 26 par le traitement biologique.

D'une façon générale, la STEU de Lille-Blanquefort est plus efficace que celle de Cantinolle, elle-même plus efficace que celle de Louis Fargue, pour abattre les micropolluants organiques dans la filière de traitement des eaux. Ce constat est visible sur la Figure 82. En effet, le nombre de micropolluants avec un bon rendement d'élimination ($R > 70\%$) est de 60 pour Lille-Blanquefort, 52 pour Cantinolle et 41 pour Louis Fargue et à l'inverse le nombre de micropolluants avec un faible ou mauvais rendement d'élimination ($R < 30\%$) est de 8 pour Lille-Blanquefort, 17 pour Cantinolle et 23 pour Louis Fargue. Ce constat est cohérent avec ceux des paramètres généraux (MES, DBO, DCO).

En conclusion, l'étape de décantation primaire permet l'abattement de certains micropolluants adsorbables, en complément d'une étape de traitement biologique (ex. Louis Fargue et Cantinolle).

Une STEU avec traitement de l'azote (nitrification) (ex. Cantinolle) est plus efficace qu'une STEU avec traitement du carbone seul (ex. Louis Fargue) à procédés de traitement équivalent (biofiltration) ; et une STEU avec nitrification et un temps de séjour plus long (ex. Lille Blanquefort avec boues activées) est encore plus efficace. Ces résultats sont cohérents avec les références de la littérature, notamment avec les projets AMPERES et ARMISTIQ.

Tableau 27. Limites de quantification, concentrations moyennes sur les 2 jours de prélèvement et rendement d'élimination (R) global de la file eau et du traitement biologique pour chacune des 3 STEU étudiées.

Inter. : Intermédiaire, i : problème analytique (interférence), (+ métabolite XX) : cette molécule est une molécule mère et un métabolite de la molécule XX

■ R > 70%, ■ 30% < R < 70%, ■ R < 30%, □ R non calculable ou pas fiable

classe	Famille	micropolluants	LOUIS FARGUE						CANTINOLLE						LILLE BLANQUEFORT					
			LQ (ng/L)	Concentrations moyennes (ng/L, n=2)			Rendement (%)		LQ (ng/L)	Concentrations moyennes (ng/L, n=2)			Rendement (%)		LQ (ng/L)	Concentrations moyennes (ng/L, n=2)			Rendement (%)	
				Entrée	Inter.	Sortie	global	traitement biologique		Entrée	Inter.	Sortie	global	traitement biologique		Entrée	Inter.	Sortie	global	traitement biologique
Médicaments	analgésique	Paracétamol	75	134 560	75 147	1 942	■	■	83	187 387	137 668	< LQ	■	■	75	143 754	142 595	< LQ	■	■
	anti-inflammatoire	Acide salicylique	8	43 235	2 803	100	■	■	40	21 430	12 321	< LQ	■	■	8	57 930	60 409	64	■	■
		Diclofénac	15	1 094	962	1 002	■	■	7	1 658	1 493	854	■	■	15	1 555	1 464	253	■	■
		Kétoprofène	91	2 850	1 583	1 793	■	■	30	4 381	3 414	282	■	■	91	3 823	3 464	< LQ	■	■
		Ibuprofène	160	6 655	4 602	1 784	■	■	30	9 027	6 558	< LQ	■	■	160	9 207	8 623	< LQ	■	■
		(métabolite ibuprofène)	50	16 179	11 917	7 370	■	■	15	18 446	14 637	1 428	■	■	50	22 795	21 728	< LQ	■	■
		Naproxène	17	2 321	1 708	1 867	■	■	30	5 664	4 247	336	■	■	17	2 670	2 536	< LQ	■	■
	antiviral	Abacavir	10	972	539	333	■	■	2	508	395	15	■	■	10	487	608	< LQ	■	■
		Lamivudine	38	457	< LQ	< LQ	■	■	13	301	217	40	■	■	38	370	397	< LQ	■	■
		Ritonavir	22	155	121	92	■	■	7	255	239	52	■	■	22	90	84	< LQ	■	■
	b-bloquant	Acébutolol	6	911	757	738	■	■	1	2 281	1 701	397	■	■	6	1 001	1 072	100	■	■
		Aténolol	40	1 071	656	797	■	■	12	2 032	1 729	736	■	■	40	1 484	2 026	231	■	■
		Bisoprolol	5	251	219	230	■	■	1	494	407	182	■	■	5	311	357	23	■	■
		Métoprolol	26	81	72	71	■	■	9	149	133	119	■	■	26	122	165	27	■	■
		Propranolol	25	260	250	239	■	■	9	659	586	667	■	■	25	377	340	123	■	■
		Sotalol	30	1 485	1 341	1 418	■	■	15	2 834	2 191	2 604	■	■	30	2 355	2 175	1 612	■	■
	(métabolite fenofibrate) Hypolipémiant	Acide fénofibrique	28	2 400	1 498	1 658	■	■	3	5 971	4 963	1 434	■	■	28	4 046	3 681	< LQ	■	■
		Bézafibrate	25	384	292	327	■	■	10	601	498	166	■	■	25	767	734	< LQ	■	■
		Gemfibrozil	18	122	99	86	■	■	6	373	266	47	■	■	18	115	174	< LQ	■	■
		Pravastatine	182	688	451	448	■	■	50	1 366	999	83	■	■	182	919	852	< LQ	■	■
	antiépileptique	Carbamazépine	30	602	513	527	■	■	4	845	828	848	■	■	30	994	950	1 053	■	■
		Gabapentine	56	8 540	6 519	7 277	■	■	37	9 308	8 067	8 229	■	■	56	15 845	20 316	2 639	■	■
		Primidone	30	48	46	58	■	■	27	184	194	156	■	■	30	< LQ	< LQ	< LQ	■	■
	anxiolytique	Lorazépam	16	225	197	206	■	■	i	i	i	i	■	■	16	142	157	40	■	■
		Nordazépam	10	14	13	16	■	■	3	19	18	21	■	■	10	19	20	21	■	■
		Oxazépam	12	1 110	999	1 160	■	■	5	1 295	1 180	1 154	■	■	12	919	878	938	■	■
	psychostimulant	Caféine	54	40 244	28 461	10 085	■	■	45	79 651	58 224	124	■	■	54	61 305	49 838	< LQ	■	■
		Théophylline	45	24 135	16 568	8 615	■	■	50	48 414	38 642	281	■	■	45	36 181	29 914	< LQ	■	■
	antiagrégant plaquettaire	Clopidogrel	13	19	14	14	■	■	4	46	34	13	■	■	13	26	22	< LQ	■	■
	anti arythmique	Disopyramide	3	76	75	72	■	■	1	465	325	301	■	■	3	122	120	103	■	■
	antihistaminique	Cétirizine	10	355	316	330	■	■	5	536	488	524	■	■	10	419	442	388	■	■
	antihypertenseur	Losartan	8	< LQ	< LQ	< LQ	■	■	29	347	291	166	■	■	8	164	157	12	■	■
Pesticides	Fongicide	Carbendazime	3	11	12	17	■	■	3	27	23	30	■	■	3	12	22	7	■	■
	(métabolite dichlofluanide)	DMSA	2	14	11	13	■	■	1	19	14	10	■	■	2	18	19	11	■	■
	(métabolite tolylfluanide)	DMST	1,0	i	5	6	■	■	1,0	12	8	5	■	■	1,0	7	7	2	■	■
	Herbicide	Diuron	3	72	77	77	■	■	1	263	213	218	■	■	3	113	132	54	■	■
		Glyphosate	20	719	756	938	■	■	41	1 027	338	292	■	■	20	1 025	886	369	■	■

classe	Famille	micropolluants	LOUIS FARGUE						CANTINOLLE						LILLE BLANQUEFORT					
			LQ (ng/L)	Concentrations moyennes (ng/L, n=2)			Rendement (%)		LQ (ng/L)	Concentrations moyennes (ng/L, n=2)			Rendement (%)		LQ (ng/L)	Concentrations moyennes (ng/L, n=2)			Rendement (%)	
				Entrée	Inter.	Sortie	global	traitement biologique		Entrée	Inter.	Sortie	global	traitement biologique		Entrée	Inter.	Sortie	global	traitement biologique
	(métabolite glyphosate)	AMPA	100	1 568	1 762	1 495			23	1 370	1 284	1 282			100	5 383	6 227	5 265		
	(+ métabolite terbuthylazine)	Terbutryne	2	33	33	26			2	96	70	61			2	23	22	4		
	Insecticide	Diazinon	2	3	3	3			1	7	9	7			2	10	7	4		
		Fipronil	2	12	18	19			1	45	46	41			2	37	34	20		
	(métabolite fipronil)	Fipronil-sulfide	0,5	< LQ	< LQ	0,9			0,4	1	1	2			0,5	1,5	1,3	4,1		
		Imidaclopride	4	67	59	75			4	152	143	144			4	62	64	66		
OCP		2,4'-DDD (+CB 154)	0,007	21	2,0	0,2			0,5	< LQ	< LQ	< LQ			0,003	1,0	1,0	< LQ		
		4,4'-DDD	0,007	1,3	0,4	0,1			0,02	1,8	< LQ	< LQ			0,003	1,1	1,1	< LQ		
		2,4'-DDT	0,007	1,5	0,4	0,1			0,02	1,6	0,5	0,1			0,003	1,2	1,3	< LQ		
		4,4'-DDT	0,007	1,6	0,7	0,1			0,02	1,4	0,5	0,1			0,003	2,4	3,3	0,044		
		4,4'-DDE	0,007	2,6	0,6	0,1			0,02	1,9	0,4	0,1			0,003	1,8	1,6	< LQ		
		Lindane	0,029	i	1,6	0,2			0,06	4,9	1,8	0,4			0,010	3,6	< LQ	0,022		
PCB		PCB 28	0,022	7	4	0,1			0,07	3	5	0,2			0,008	9	8	0,1		
		PCB 50	0,022	6	2	0,2			0,2	16	6	1,0			0,008	7	4	0,1		
		PCB 52	0,2	10	5	1,7			0,2	15	8	2,6			0,2	16	17	0,5		
		PCB 101	0,2	9	4	1,1			0,2	14	7	1,9			0,2	12	13	0,5		
		PCB 118	0,2	4	2	0,5			0,2	12	5	1,3			0,2	7	8	0,3		
		PCB 138	0,2	17	4	0,8			0,2	11	4	0,8			0,2	6	5	0,3		
		PCB 153	0,2	17	3	0,8			0,2	13	3	0,7			0,015	5	5	0,2		
		PCB 180	0,2	17	2	0,4			0,01	6	1	0,1			0,005	6	5	0,0		
Alkylphénols		OP	10	153	61	22			5	109	95	70			0,16	275	283	3		
		OP1EO	2	382	330	60			3	953	269	123			2	561	521	4		
		OP2EO	1,0	46	36	12			1,0	145	85	257			1,0	19	19	< LQ		
		NP	30	286	236	157			15	802	348	102			30	404	327	53		
		NP1EO	10	1 923	741	122			18	3 390	666	78			10	2 491	2 417	38		
		NP2EO	1,0	769	426	102			3,0	1 399	240	44			1,0	598	588	18		
		NP1EC	5	771	682	964			0	964	879	312			5	711	631	148		
BTEX		Benzène	25	< LQ	< LQ	< LQ			10	1 993	1 747	12			25	< LQ	< LQ	< LQ		
		Ethylbenzène	7	57	37	< LQ			1	175	60	46			7	107	115	< LQ		
		Toluène	30	1 176	1 533	140			30	918	1 266	141			30	1 146	1 503	48		
		Xylène	20	154	111	< LQ			5	273	172	60			20	214	248	< LQ		
COV		Tétrachloroéthylène	5	540	310	94			3	36	28	4			5	11	9	< LQ		
		Trichloroéthylène	4	61	37	11			15	106	114	< LQ			4	5	5	< LQ		
		Trichlorométhane	10	930	701	309			10	652	781	126			10	6 590	5 488	340		
PHTALATES		DEHP	25	9 003	3 526	818			25	20 285	5 334	841			25	12 655	13 749	37		
HAP		Naphtalène	3	30	17	10			5,0	31	24	< LQ			3	116	138	5		
		Phénanthrène	0,5	65	28	14			0,3	94	49	13			0,5	200	168	6		
		Anthracène	0,5	5	1,5	< LQ			0,07	3	1,6	0,3			0,5	13	11	0,6		
		Fluoranthène	0,3	61	10	5			0,3	68	15	3			0,3	52	45	1,2		
		Pyrène	0,3	49	8	4			0,3	80	17	6			0,3	73	59	5		
		Chrysène + Triphénylène	0,3	32	4,2	1,0			0,5	27	3,4	0,5			0,010	24	22	0,04		
		Benzo[a]anthracène	0,3	21	1,9	0,4			0,09	21	3,2	< LQ			0,010	15	14	0,3		

classe	Famille	micropolluants	LOUIS FARGUE						CANTINOLLE						LILLE BLANQUEFORT					
			LQ (ng/L)	Concentrations moyennes (ng/L, n=2)			Rendement (%)		LQ (ng/L)	Concentrations moyennes (ng/L, n=2)			Rendement (%)		LQ (ng/L)	Concentrations moyennes (ng/L, n=2)			Rendement (%)	
				Entrée	Inter.	Sortie	global	traitement biologique		Entrée	Inter.	Sortie	global	traitement biologique		Entrée	Inter.	Sortie	global	traitement biologique
		Benzo[b+j+k]fluoranthène	0,073	47	4,8	0,4			1,0	39	< LQ	< LQ			0,025	29	30	0,07		
		Benzo[a]pyrène	0,073	10	0,6	0,1			1,0	24	< LQ	< LQ			0,025	9	3,8	0,03		
		Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0,029	16	1,1	0,1			0,09	20	0,9	0,2			0,010	8	7	0,04		
		Benzo[g,h,i]pérylène	0,044	15	1,0	0,2			0,13	29	1,8	0,4			0,015	9	7,8	0,06		

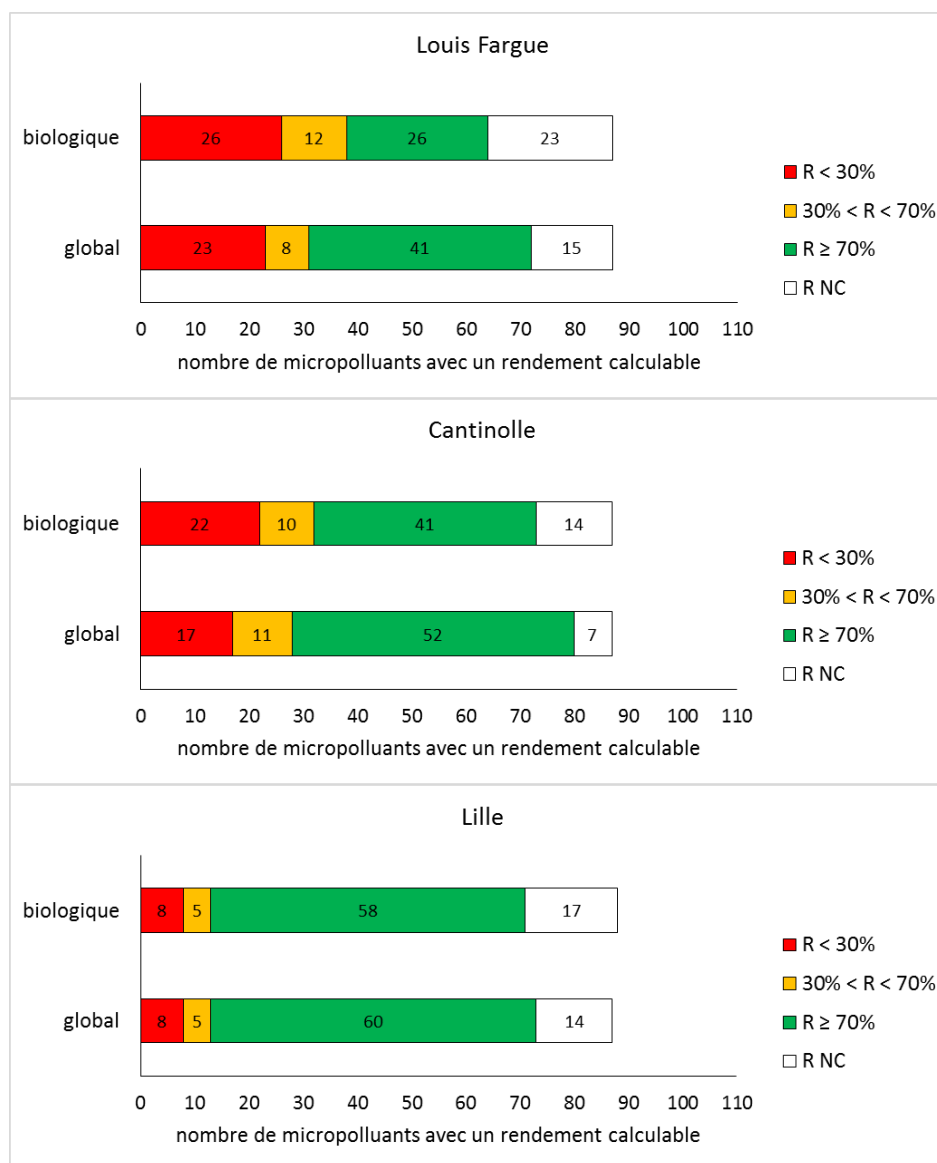


Figure 81. Comparaison de l'efficacité du traitement global de la STEU avec celle du traitement biologique (file eau)

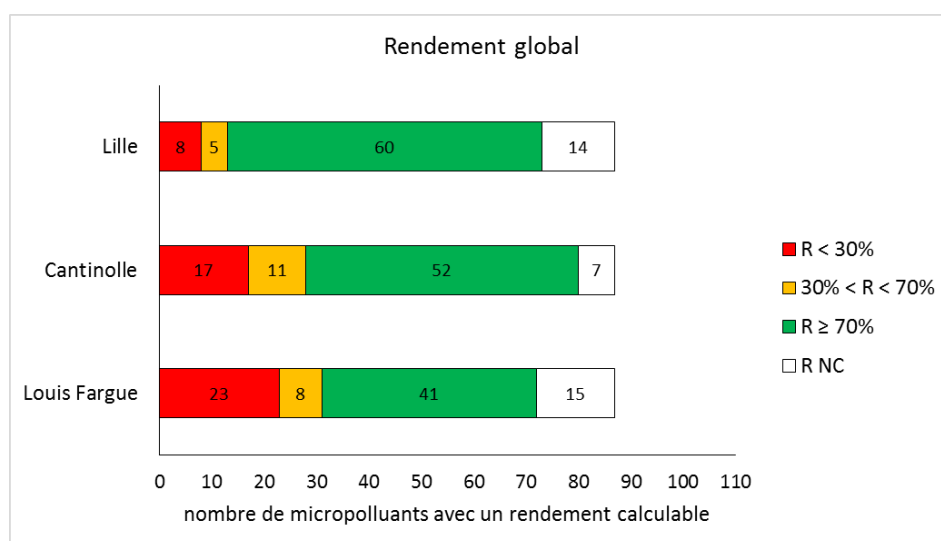


Figure 82. Comparaison de l'efficacité de la filière eau des 3 STEU

Si on rentre un peu plus dans le détail pour les différentes classes de micropolluants organiques étudiés, on observe les résultats suivants.

Les médicaments

Avec le traitement global, 5 molécules sont bien éliminées ($R > 70 \%$) par les 3 STEU : le paracétamol (un analgésique), l'acide salicylique et l'ibuprofène (2 anti-inflammatoires), la lamivudine (un antiviral) et la caféine (un psychostimulant). En plus de ces 5 molécules, les STEU de Cantinolle et de Lille-Blanquefort éliminent bien aussi les anti-inflammatoires à l'exception du diclofénac (moins bien éliminé par Cantinolle), les antiviraux, les hypolipémiants et les psychostimulants. La plupart de ces micropolluants se retrouvent même à des concentrations moyennes inférieures aux limites de quantification en sortie de Lille-Blanquefort.

A l'inverse, la carbamazépine (un antiépileptique), l'oxazépam (un anxiolytique) et la cétirizine (un antihistaminique) sont mal éliminés ($R < 30\%$) par les 3 STEU. De plus, le propranolol et le sotalol (2 β -bloquants) et la gabapentine (un antiépileptique), sont mal éliminés par les STEU de Louis Fargue et Lille-Blanquefort.

Les bons taux d'élimination pour le paracétamol, l'acide salicylique et l'ibuprofène ainsi que les anti-inflammatoires sont en accord avec les résultats obtenus dans le cadre du projet AMPERES (Soulier et al., 2011). De même, une mauvaise élimination avait été obtenue pour le diclofénac. Les rendements d'élimination n'ont cependant pas été calculés pour la carbamazépine, l'oxazépam et la cétirizine car ils n'avaient pas été recherchés. Cependant les résultats obtenus dans le cadre du programme ETIAGE montrent également une mauvaise élimination de ces composés (Aminot, 2013).

Les pesticides

Quand ils sont quantifiés, ils sont globalement mal éliminés par les 3 STEU en particulier l'AMPA (métabolite de l'herbicide glyphosate mais aussi des phosphonates des détergents) et l'imidaclopride (un insecticide). Le diuron et le fipronil, mal éliminés par Louis Fargue et Cantinolle, sont néanmoins un peu éliminés par Lille-Blanquefort. Seul exception, la terbutryne (un herbicide qui est aussi un métabolite de la terbutylazine) qui est bien éliminée de la filière eau par la STEU de Lille-Blanquefort.

Les concentrations en fipronil-sulfide plus fortes en sortie de STEU qu'en entrée s'expliquent par le fait que ce micropolluant soit le métabolite du fipronil, il est donc produit au cours du traitement lors de la dégradation du fipronil.

Les mauvais taux d'élimination de l'AMPA et du diuron ont également été observés dans le cadre du projet AMPERES (Choubert et al., 2011). Les autres pesticides, l'imidaclopride, le fipronil et la terbutryne n'avaient pas été recherchés. Cependant les résultats obtenus dans le cadre du programme ETIAGE montrent également une mauvaise élimination de ces composés (Cruz, 2015).

Les OCP et PCB

Les OCP ont été quantifiés en entrée des 3 STEU à des concentrations comprises entre 1 et 5 ng/L (sauf 2,4'-DDD (+ CB 154) en entrée de Louis-Fargue) et les PCB à des concentrations comprises entre 1 et 20 ng/L. Ces micropolluants ont principalement été quantifiés sur la phase particulaire (MES) des échantillons d'eau. Comme les MES sont bien éliminés par les 3 STEU alors, de façon logique, ces micropolluants ont été bien éliminés de la file eau. Néanmoins leur élimination de la file eau ne signifie pas pour autant qu'ils ont été dégradés. Ils ont été transférés dans les boues des STEU.

Dans le cadre du projet AMPERES les rendements d'élimination pour les OCP n'ont pas été calculés et les PCB n'avaient pas été recherchés (Choubert et al., 2011).

Les alkylphénols (AkP)

À l'exception de l'OP2EO sur Cantinolle, les alkylphénols polyethoxylés (OP1EO, OP2EO, NP1EO et NP2EO) sont bien éliminés par les 3 STEU (R global $> 70 \%$). L'octylphénol (OP), bien éliminé par Louis Farge et Lille-Blanquefort, est faiblement éliminé par Cantinolle et sa concentration moyenne en sortie de cette STEU (70 ng/L) et proche de la NQE de ce micropolluant (100 ng/L). Le 4-nonylphénol quant à lui est bien éliminé par Cantinolle et Lille-Blanquefort mais moyennement éliminé par Louis Fargue.

Enfin le NP1EC est mal éliminé par Louis Fargue, moyennement éliminé par Cantinolle et bien éliminé par Lille-Blanquefort. Sa concentration en sortie de Louis Fargue, plus forte que celle en entrée, peut s'expliquer par le fait que ce micropolluant est un produit résultant de la dégradation des nonylphénols polyéthoxylés (NP1EO et NP2EO).

Les bons taux d'élimination pour l'octylphénol et le NP1EO ont également été observés dans le cadre du projet AMPERES (Choubert et al., 2011). Les taux pour le NP1EC et le NP2EO n'ont en revanche pas été calculés.

Les BTEX, COV et phtalates

Les composés de ces 3 familles sont bien éliminés par les 3 STEU avec des rendements supérieurs à 70 %. En dépit de ces bon taux d'élimination, il est à noter que les concentrations en DEHP (phtalate) restent relativement élevées en sortie de Louis Fargue et Cantinolle (> 800 ng/L), avec des valeurs proches de la NQE (1 300 ng/L).

Les bons taux d'élimination les BTEX et les COV (quand ils ont été calculés) ont également été observés dans le cadre du projet AMPERES (Choubert et al., 2011). De même, un bon taux d'élimination est observé pour le DEHP.

Les HAP

A l'exception du naphtalène et du phénanthrène sur la STEU de Lille-Blanquefort, les concentrations de ces composés en entrée des STEU sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de ng/L. Ces micropolluants sont bien éliminés par les 3 STEU avec des rendements supérieurs ou proches (ex. naphtalène Louis Fargue) des 70 %. Les concentrations en sortie des STEU sont faibles et généralement inférieures à la dizaine de ng/L. Comme pour les OCP et les PCB, certains HAP (les plus lourds c'est-à-dire les benzo[...] et l'indéno[1,2,3-c,d]pyrène) ont principalement été quantifiés sur la phase particulaire (MES) des échantillons d'eau, c'est pourquoi ils ont été bien éliminés de la file eau.

De bons taux d'élimination des HAP (quand ils ont été calculés) ont également été observés dans le cadre du projet AMPERES (Choubert et al., 2011).

2. Evaluation des filières boues

Sur les 70 micropolluants organiques recherchés dans les boues, 18 n'ont jamais été quantifiés dans les boues de Louis Fargue, 23 n'ont jamais été quantifiés dans les boues de Cantinolle et 34 n'ont jamais été quantifiés dans les boues de Lille-Blanquefort. Parmi ces micropolluants jamais quantifiés, 15 sont communs aux 3 STEU. Ainsi sur les 70 micropolluants recherchés, 15, que des médicaments, n'ont jamais été quantifiés dans les boues des 3 STEU.

En plus de ces micropolluants jamais quantifiés et pour lesquels il ne sera donc pas possible de calculer un rendement d'élimination, il n'a pas non plus été possible de calculer un rendement d'élimination fiable sur les 3 STEU pour 13 micropolluants organiques (10 médicaments, 2 PCB et 1 AkP). En effet, si mathématiquement les calculs sont réalisables, d'un point de vu analytique, ils n'auraient pas de sens en raison de la proximité des concentrations trouvées avec les limites de quantification et de la variabilité analytique qui peut atteindre 100 % à ce niveau-là.

Ainsi sur les 70 micropolluants organiques recherchés dans les boues, il a été possible de calculer un rendement d'élimination fiable pour au moins 42 micropolluants. Les résultats sont présentés dans le Tableau 28 ci-après.

Remarque : les rendements sont calculés à partir des flux entrant et sortant de boues. Les flux entrant tiennent compte de la quantité de boue liquide extraite par jour (m3/j) et de leur niveau de concentration en particules (g/L) et les flux sortant, du flux de boues déshydratées ou séchées (kg/jour)

et de leur siccité (%). En raison de ces paramètres, les rendements affichés dans le Tableau 20 peuvent ne pas correspondre avec ceux qu'on pourrait vouloir calculer uniquement à partir des concentrations (ex. à Cantinolle, les PCB avec les flux ont des rendements moyens ($30 \% < R < 70 \%$) alors que les concentrations laissent penser que les rendements sont faibles ou mauvais ($R < 30 \%$)). Dans ce cas, il est possible qu'une partie des micropolluants « éliminés » de la file boues se retrouve dans les jus (centrats, condensats...) retournés en tête de station.

Il est aussi nécessaire de préciser ici les limites de l'approche par bilans dans le cas de la filière boues, notamment en cas de temps de séjour importants car même si des précautions ont été prises, en toute rigueur il faudrait prendre des prélèvements réguliers tout au long du temps séjour des boues dans le système de traitement. Avec des prélèvements moyens 2h espacés de 27 jours, il y a forcément un biais potentiel.

Si les concentrations dans les boues liquides (entrée) de Louis Fargue et Cantinolle sont du même ordre de grandeur, en revanche celles de Lille-Blanquefort sont souvent plus faibles.

Le rendement global est calculé entre les boues liquides, en entrée, et les boues déshydratées ou séchées, en sortie des filières de traitement des boues. Le nombre de micropolluants avec un bon rendement d'élimination ($R > 70 \%$) ou un rendement moyen ($30 \% < R < 70 \%$) est de 16 (6 + 10) pour Cantinolle et de 11 (7 + 4) pour Louis Fargue (Figure 83). Aucune molécule avec un rendement calculable n'est bien ou moyennement bien éliminée pour Lille-Blanquefort.

A l'exception des HAP, qui sont mal éliminés par les files boues des 3 STEU, il ne semble pas y avoir de tendance commune dans l'élimination des autres micropolluants pour les 3 STEU.

Les médicaments semblent avoir chacun leur propre comportement en fonction des STEU. Seuls l'acide salicylique (un anti-inflammatoire) et le clopidogrel (un antiagrégant plaquettaire) sont bien éliminés par Louis Fargue et Cantinolle ($R > 70 \%$) alors que le propranolol (un β -bloquant) et la cétirizine (un antihistaminique) sont faiblement ou mal éliminés par les 3 STEU ($R < 30 \%$).

Les PCB sont mal éliminés par Louis Fargue. D'un autre côté, ils sont moyennement éliminés par Cantinolle avec des rendements compris entre 20 et 60 %.





Alors que l'octylphénol (OP) est mal éliminé ($R < 30 \%$), l'OP1EO et le NP2EO sont relativement bien éliminés par Louis Fargue et Cantinolle avec des rendements aux environs des 70 %. La reformation d'alkylphénols (OP et NP) en digestion anaérobie à partir d'éthoxylates a d'ailleurs déjà été documentée.




















































































Le DEHP est faiblement éliminé par Louis Fargue ($30 \% < R < 70 \%$) et est peu ou mal éliminé par Cantinolle et Lille-Blanquefort ($R < 30 \%$).

Les HAP ont tous des rendements négatifs ($R < 0 \%$) sur les 3 STEU ce qui indique une accumulation de ces composés dans les boues.

En conclusion, d'une façon globale, les traitements des boues appliqués dans les 3 STEU étudiées ne permettent pas d'éliminer efficacement les micropolluants organiques présents dans les boues, à l'exception peut-être de quelques médicaments ou alkylphénols éthoxylates (transformés en alkylphénols), potentiellement sensibles à la digestion anaérobie sur les STEU de Louis Fargue et Cantinolle.

Tableau 28. Limites de quantification, concentrations moyennes sur les 2 jours de prélèvement et rendement d'élimination (R) de la filière boue pour chacune des 3 STEU étudiées.

i : problème analytique (interférence),  R > 70%,  30% < R < 70%,  R < 30%,  R non calculable ou pas fiable

classe	Famille	micropolluants	LOUIS FARGUE					CANTINOLLE					LILLE BLANQUEFORT				
			LQ (ng/g MS)		Concentrations moyennes (ng/g MS, n=2)		Rendement (%) calculé sur les flux	LQ (ng/g MS)		Concentrations moyennes (ng/g MS, n=2)		Rendement (%) calculé sur les flux	LQ (ng/g MS)		Concentrations moyennes (ng/g MS, n=2)		Rendement (%) calculé sur les flux
			Entrée	Sortie	Entrée	Sortie		Entrée	Sortie	Entrée	Sortie		Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	
Médicaments	anti-inflammatoire AINS (métabolite ibuprofène)	Acide salicylique	70	5	977	381		70	60	2 984	471		70	50	< LQ	< LQ	
		Diclofénac	5	3	i	30		5	10	103	65		5	10	i	i	
		Hydroxy-ibuprofène	10	10	117	23		10	70	72	< LQ		10	15	< LQ	< LQ	
	antiviral	Ritonavir	3	4	27	23		3	1	19	52		3	3	13	9	
	b-bloquant	Acébutolol	2	2	147	69		2	1	204	33		2	2	17	15	
		Bisoprolol	1	3	16	17		1	1	25	12		1	5	2	< LQ	
		Propranolol	2	3	198	251		2	1	372	495		2	2	150	186	
		Sotalol	3	2	39	22		3	5	40	23		3	2	59	38	
	Hypolipémiant (métabolite fenofibrate)	Acide fénofibrique	5	20	96	256		5	1	386	424		5	20	< LQ	< LQ	
	antidépresseur	Fluoxétine	2	3	i	63		2	10	122	167		2	3	104	90	
	antiepileptique	Carbamazépine	1	2	28	69		1	1	57	53		1	2	60	55	
	anxiolytique	Oxazépam	1	3	123	30		1	2	107	153		1	3	143	127	
	psychostimulant	Caféine	20	50	1 650	i		20	100	636	< LQ		20	50	39	< LQ	
		Théophylline	30	30	694	< LQ		30	350	i	< LQ		30	25	< LQ	< LQ	
	antiagrégant plaquettaire	Clopidogrel	1	1	22	2		1	1	58	12		1	1	7	8	
	antiarythmique	Disopyramide	1	1	6	10		1	1	10	18		1	2	9	7	
	antihistaminique	Cétirizine	1	1	52	49		1	1	66	87		1	1	62	65	
	antihypertenseur	Losartan	2	3	6	11		2	1	8	28		2	2	< LQ	< LQ	
PCB		PCB 52	5	3	12	22		5	1	9	10		5	3	8	5	
		PCB 101	5	3	34	107		5	1	14	11		5	3	10	6	
		PCB 118	5	2	11	30		5	0	9	8		5	2	< LQ	4	
		PCB 138	5	3	69	312		5	0	16	15		5	3	7	6	
		PCB 153	5	3	78	325		5	0	20	26		5	3	8	7	
		PCB 180	1	1	71	286		1	0	17	22		1	1	13	13	
Alkylphénols		OP	123	16	155	665		123	80	479	1 734		123	123	< LQ	< LQ	
		OP1EO	50	14	405	158		50	10	635	410		13	38	< LQ	< LQ	
		NP	4 248	395	< LQ	9 924		3 750	i	< LQ	i		1 756	1 565	< LQ	< LQ	
		NP1EO	45	76	6 860	6 464		45	290	10 120	9 008		45	45	664	735	
		NP2EO	130	35	1 764	683		130	130	4 615	1 874		137	130	< LQ	< LQ	
		NP1EC	15	8	643	292		15	20	1 081	1 399		15	15	516	498	
PTHALATES		DEHP	700	700	27 652	18 473		700	600	31 015	51 948		700	700	6 882	7 196	
HAP		Naphtalène	60	80	< LQ	< LQ		60	2	< LQ	164		60	80	< LQ	< LQ	
		Phénanthrène	30	40	202	384		30	2	145	663		30	40	34	45	
		Anthracène	2	4	21	48		2	2	20	44		2	4	7	9	
		Fluoranthène	6	20	292	571		6	1	166	372		6	20	77	124	
		Pyrène	6	20	248	520		6	1	215	540		6	20	192	236	

classe	Famille	micropolluants	LOUIS FARGUE					CANTINOLLE					LILLE BLANQUEFORT				
			LQ (ng/g MS)		Concentrations moyennes (ng/g MS, n=2)		Rendement (%)	LQ (ng/g MS)		Concentrations moyennes (ng/g MS, n=2)		Rendement (%)	LQ (ng/gMS)		Concentrations moyennes (ng/g MS, n=2)		Rendement (%)
			Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	calculé sur les flux	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	calculé sur les flux	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	calculé sur les flux
		Chrysène + Triphénylène	4	5	161	380		4	2	96	273		4	5	59	86	
		Benzo[a]anthracène	2	4	108	267		2	3	83	315		2	4	45	73	
		Benzo[b+j+k]fluoranthène	5	5	275	607		5	3	160	417		5	5	119	177	
		Benzo[a]pyrène	4	5	107	307		4	3	112	322		4	5	49	67	
		Indéno[1,2,3-cd]pyrène	4	5	93	255		4	2	82	169		4	5	45	69	
		Benzo[g,h,i]pérylène	4	5	92	209		4	2	88	224		4	5	42	58	

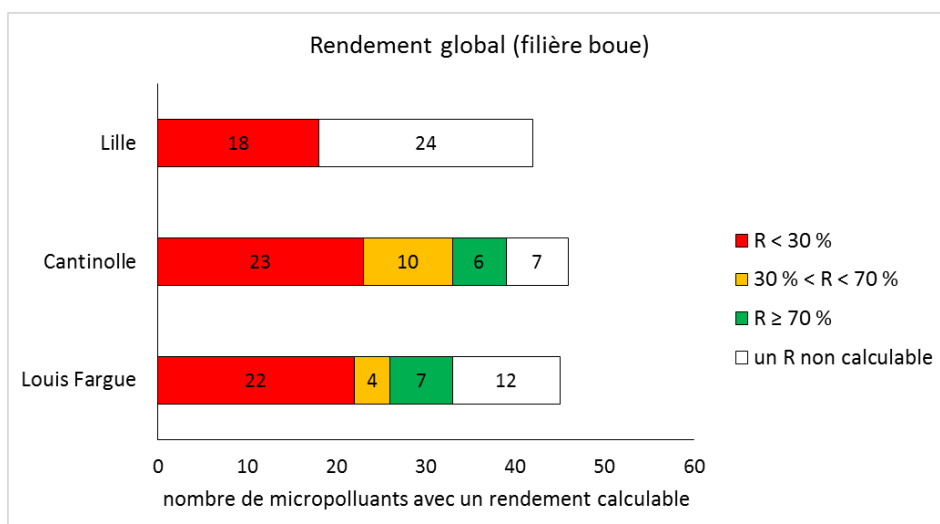


Figure 83. Comparaison de l'efficacité de la filière boue des 3 STEU

c. Nouvelles campagnes de prélèvement

Afin de vérifier la stabilité dans le temps des résultats précédemment acquis et de suivre de nouvelles molécules, de nouvelles campagnes de prélèvements ont été effectuées en entrée et en sortie de la station de traitement des eaux usées de Cantinolle, en juillet et en novembre 2016. Les caractéristiques des prélèvements sont répertoriées dans le Tableau 29.

Matrice	Code échantillon	date de récupération	Description	Type de prélèvement	Durée	Débits (L/Évènement)
STEU Cantinolle	STEU-Cant-E5	19/07/2016	Entrée 5	moyen, asservi au débit (70 mL tous les 60 m3)	24h	10 641 000
	STEU-Cant-S5	19/07/2016	Sortie 5	moyen, asservi au débit (70 mL tous les 60 m3)	24h	11 018 000
	STEU-Cant-E6	16/11/2016	Entrée 6	moyen, asservi au débit (70 mL tous les 60 m3)	24h	10 970 000
	STEU-Cant-S6	16/11/2016	Sortie 6	moyen, asservi au débit (70 mL tous les 60 m3)	24h	11 644 000

Tableau 29. Caractéristiques des nouveaux prélèvements STEU (année 2016)

1. Pharmaceutiques

Les concentrations cumulées en pharmaceutiques obtenues pour l'entrée de Cantinolle en juillet et en novembre 2016 sont respectivement de 554 et 624 µg/L, ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats précédemment obtenus (Figure 102). Les molécules retrouvées aux plus fortes concentrations sont à nouveau le paracétamol, la caféine, la théophylline et l'acide salicylique. Ces molécules ne sont en revanche presque plus quantifiées dans l'effluent de sortie.

Les concentrations cumulées en sortie sont plus faibles, de 23 et 27 µg/L respectivement pour juillet et novembre 2016 (facteur 25 de diminution des concentrations). L'empreinte est clairement différente, avec la gabapentine qui représente 40 % de la contamination en sortie (concentration de l'ordre de 10 µg/L). Les autres composés présents en forte proportion sont le sotalol (≈ 3 µg/L), l'acide fénofibrique (≈ 3 µg/L), la carbamazépine (≈ 2 µg/L), l'oxazépam (≈ 1 µg/L) et l'hydroxy-ibuprofène (≈ 1 µg/L). Ces résultats sont de nouveau en accord avec ce qui avait été obtenu pour les années précédentes, ce qui montre une certaine « constance » de la contamination des effluents urbains. Ainsi, ces nouveaux prélèvements confirment que les effluents de la station de Cantinolle sont un vecteur de contamination en pharmaceutiques pour la Jalle de Blanquefort, avec des apports journaliers de l'ordre de 300 g.

Pour ces prélèvements menés en 2016, la présence de 3 nouvelles molécules a été investiguée, 2 antibiotiques (ciprofloxacine et ofloxacine) et un anticancéreux (cyclophosphamide). Les

concentrations pour les antibiotiques en entrée sont relativement faibles, environ 1 µg/L pour la ciprofloxacine et environ 1,6 µg/L pour l'ofloxacine. Les concentrations en sortie sont plus faibles, respectivement de l'ordre de 0,1 et 0,2 µg/L, soit une diminution d'un facteur 6 par rapport à l'entrée. Des concentrations plus élevées ont été obtenues pour des STEU de région parisienne, environ 3 000 ng/L pour la ciprofloxacine et 8 000 ng/L pour l'ofloxacine (pour la phase dissoute + particulaire), avec des abattements d'environ 50 % (Quoc Tuc et al., 2017).

Les concentrations pour le cyclophosphamide sont largement plus faibles : il n'est pas quantifié pour la campagne de juillet, et a une concentration de 8,9 ng/L dans l'effluent d'entrée de novembre (avec une concentration de 5,4 ng/L sortie). Ce résultat n'est pas étonnant puisque le cyclophosphamide a des applications restreintes et n'est distribué qu'en faibles quantités (61 kg distribués entre les hôpitaux et les officines de ville en France en 2015, contre 10 378 kg pour la ciprofloxacine et 5 268 kg pour l'ofloxacine). De faibles niveaux ont également été observés dans une STEU en Espagne, 19 ng/L en entrée et 17 ng/L en sortie, et dans une STEU en Slovénie, <LQ en entrée et en sortie (Isidori et al., 2016). En Suisse, des niveaux compris entre <0,3 et 11 ng/L ont été observés, sans dégradation entre l'entrée et la sortie (Buerge et al., 2006).

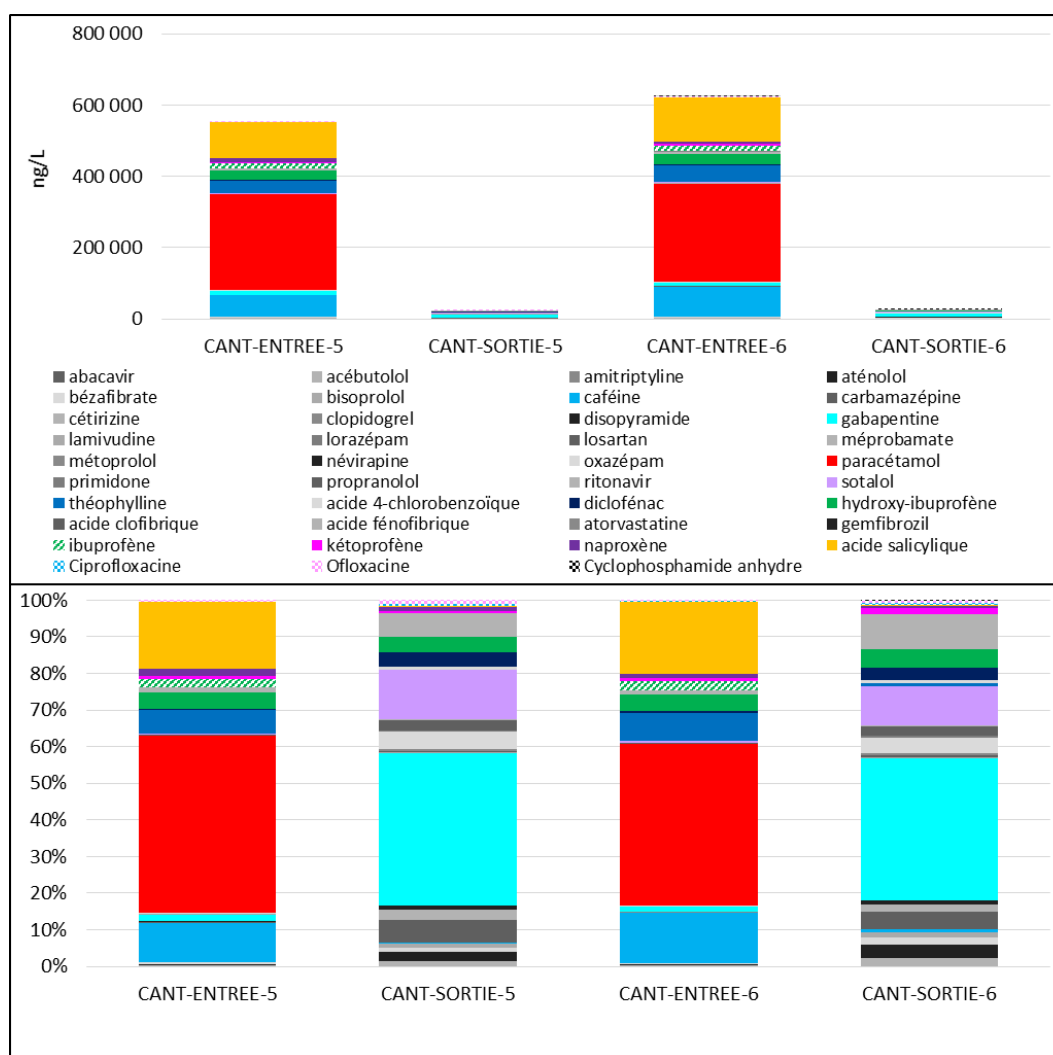


Figure 84. Concentration (ng/L) cumulées en pharmaceutiques en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle, en juillet (-5) et en novembre (-6) 2016

2. Pesticides

Des traceurs ont été sélectionnés et recherchés en STEU afin repositionner les nouveaux échantillons dans le contexte de suivi réalisé sur les années 2014 et 2015. Comme expliqué précédemment dans la partie « Milieu naturel », les molécules recherchées sont des biocides utilisés pour la protection de matériaux et de surfaces (diuron, propiconazole, terbutryne), un insecticide à usage vétérinaire et utilisé pour le traitement de nuisibles, notamment des termites (imidaclopride), et des traceurs agricoles (métolachlore, métolachlore ESA, métolachlore OA). Les profils de contamination présentés par la Figure 85 sont homogènes entre entrée et sortie de la filière de traitement et entre les 2 campagnes de prélèvement, avec une concentration cumulée d'environ 140 ng/L.

L'imidaclopride est retrouvé à une concentration moyenne de 98 ng/L, proche des 133 ng/L observables sur les campagnes précédemment conduites. C'est également le cas pour le propiconazole avec respectivement 21 et 13 ng/L.

En revanche, le diuron et la terbutryne sont retrouvés avec des concentrations de 2 à 4 fois moins importantes que les campagnes précédentes (respectivement 14 et 20 ng/L). Toutefois, il a été montré que les concentrations de certaines molécules sont soumises à de fortes variations de concentration. C'est notamment le cas du diuron sur les stations de traitements des eaux Louis Fargue et Clos de Hilde de Bordeaux Métropole pour lequel les concentrations minimales et maximales en entrée de ces deux unités de traitement sont respectivement 30–171 ng/L et 34–142 ng/L entre mai 2012 et mars 2013 (Cruz, 2015), certainement en lien avec des événements pluvieux rapprochés par rapport aux périodes de prélèvement. Le même phénomène semble être identifié pour le propiconazole.

Aucune trace de substances marqueur d'usage agricole n'a été relevée. Ces observations correspondent à celles mises en évidence au cours du suivi réalisé en 2014 et 2015 pour lequel les concentrations moyennes des substances retrouvées sur la STEU de Cantinolle étaient respectivement de 202 ng/L pour le diuron, 13 ng/L pour l'imidaclopride et 69 ng/L pour la terbutryne.

Un calcul de flux peut être effectué à partir des concentrations en substances actives et connaissant les débits. Les flux sont relativement stables entre les entrées et les sorties étudiées avec en moyenne un apport de 1,5 g de substances actives rejetés par jour vers le milieu pour les molécules considérées.

Il est important de noter qu'aucun abattement de concentration ne peut être observé entre l'entrée et la sortie de la filière de traitement pour les pesticides considérés. En effet il a été démontré que les pesticides sont très souvent des substances réfractaires aux traitements des eaux usées pour la majorité des STEU (Choubert et al., 2012; Köck-Schulmeyer et al., 2013).

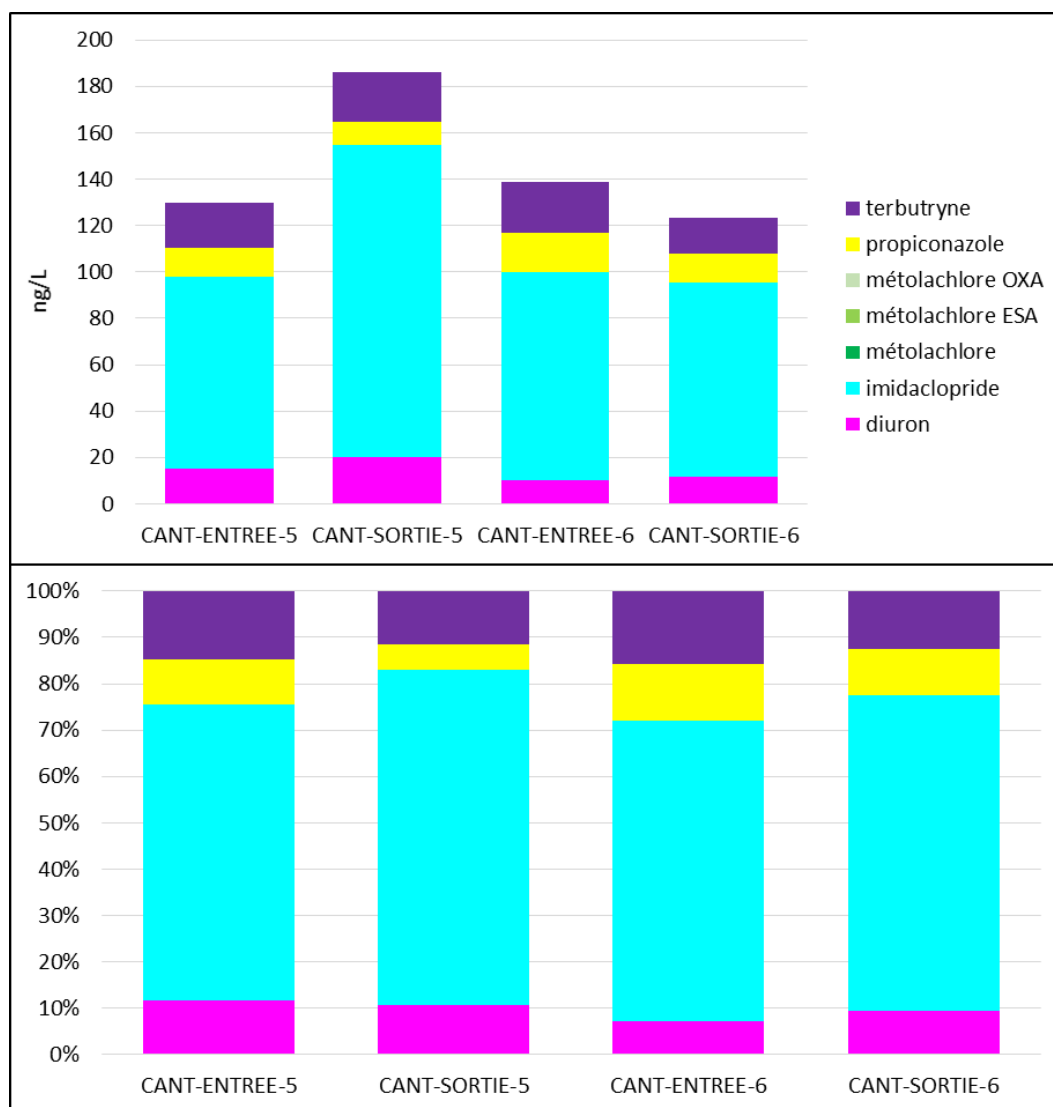


Figure 85. Concentration (ng/L) cumulée en pesticides en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle, en juillet (-5) et en novembre (-6) 2016

3. PFAS

Les concentrations cumulées en PFAS (n = 17) en entrée et sortie de Louis Fargue pour les 2 périodes d'échantillonnage, sont reportées sur la Figure 86. 10 composés ont été quantifiés dans les 4 échantillons : les C₄-C₈, C₁₀ PFCA, le PFBS, PFHxS, PFOS et le 6:2 FTSA. Les autres n'ont jamais été quantifiés.

Les concentrations totales en entrée sont de 28,8 et 46,2 ng/L respectivement pour juillet et novembre. Bien que pour la deuxième campagne de prélèvement la Σ PFAS en sortie diminue de 40 % (= 27,9 ng/L) par rapport à l'entrée, ceci n'est pas observé sur la première campagne (= 28,3 ng/L). De faibles taux d'abattements des PFAS en STEU, et notamment des PFCA et PFSA, ont déjà été reportés (Becker et al., 2008 ; Guo et al., 2010), et peuvent s'expliquer en partie par une forte stabilité des liaisons covalentes C-F (Buck et al., 2011). Ainsi, l'hypothèse de la STEU de Cantinolle comme vecteur de contamination en PFAS vers le milieu naturel de la Jalle de Blanquefort est confirmée.

Les profils moléculaires varient peu selon la période et le type d'effluent et sont comparables à ceux observés en milieu naturel. Le 6:2 FTSA est majoritaire dans 3/4 échantillons (abondance relative

comprise entre 8 et 36 %). Les PFCA représentent entre 41 et 58 % du profil global, et parmi ceux-ci, les composés majoritaires sont le PFOA (12 %), PFHxA (10 %) et PFBA (10 %). Les PFSA représentent 20 à 38 % de la somme totale, le PFOS est le composé majoritaire (15 à 23 %).

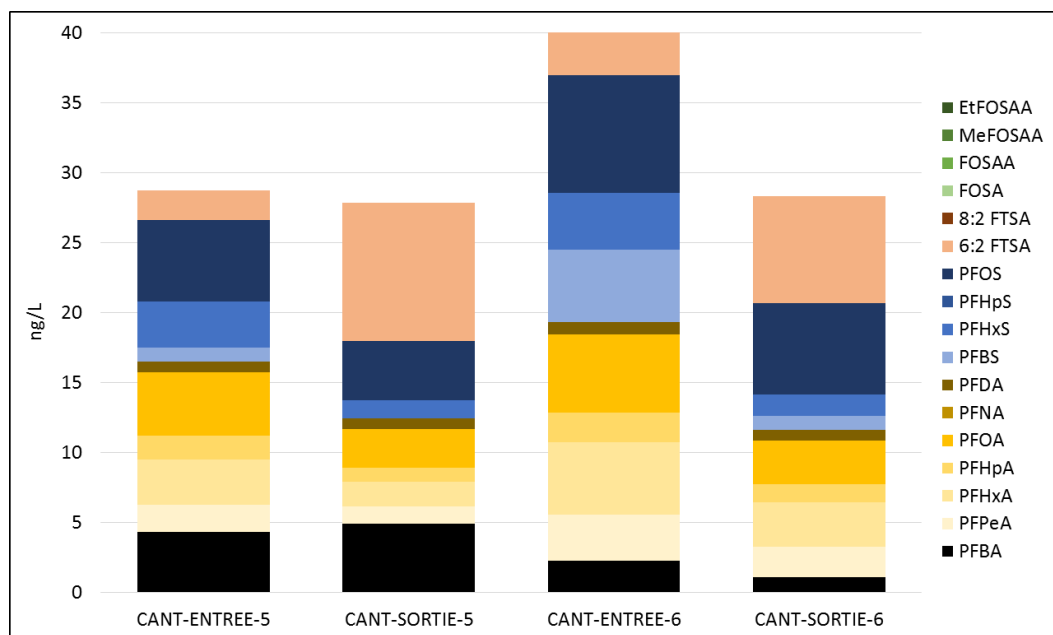


Figure 86. Concentration (ng/L) en PFAS en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle, en juillet (-5) et en novembre (-6) 2016

4. Bisphénol A

Le BPA a été analysé en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle en juillet et en novembre 2016. Les concentrations mesurées en juin 2016 et en novembre 2016 sont respectivement de 199 et 213 ng/L en entrée, 125 et 29 ng/L en sortie (Figure 87). En termes de flux, les apports en BPA dans le milieu récepteur varient entre 0,33 et 1,37 g/jour/gjour.

Une variabilité est observée concernant l'élimination du BPA par la STEU de Cantinolle. Cependant les analyses menées sur le continuum de la Jalle de Blanquefort (Cf. Nouvelles classes de molécules/Milieu naturel) ont prouvé la présence de BPA dans le milieu naturel avec une augmentation après la STEU de Cantinolle. Il semblerait donc que la STEU puisse être un vecteur de contamination en BPA dans le milieu récepteur.

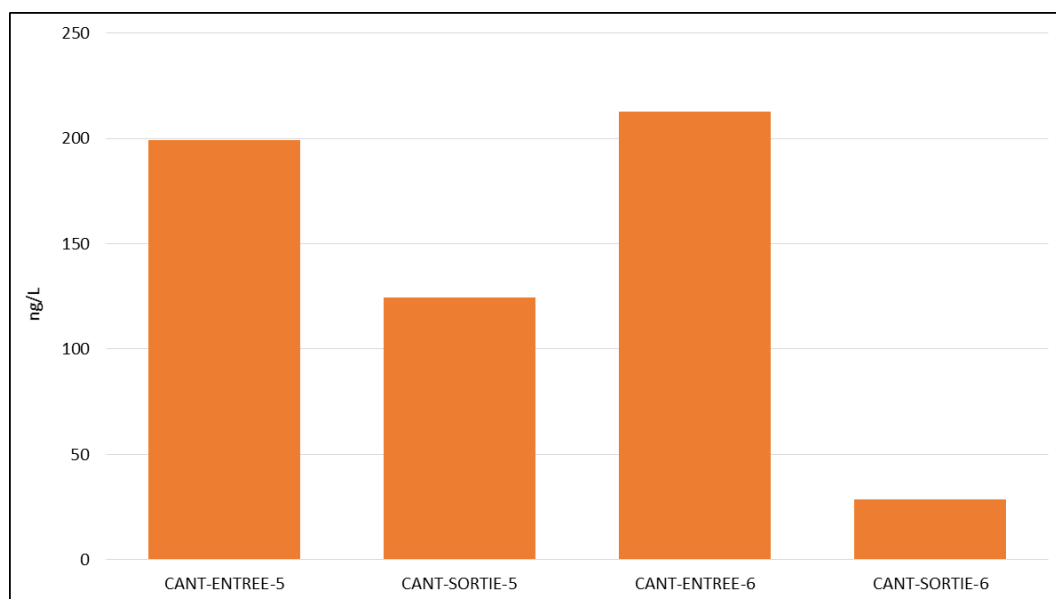


Figure 87. Concentration (ng/L) en bisphénol A en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle, en juillet (-5) et en novembre (-6) 2016

5. Triclosan

Le triclosan a été analysé en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle en septembre 2015. La concentration en entrée est de 119 ng/l et celle en sortie de 55 ng/L (Figure 88) ce qui, en termes de flux, correspond à un apport en triclosan dans le milieu de 0,58 g/jourg/jour. Le triclosan a été dosé dans des STEU françaises dans le cadre du projet AMPERES (Coquery et al., 2011). Il apparaissait que le triclosan était retrouvé dans 30 à 70% des eaux brutes à des concentrations comprises entre 100 ng/L et 1 µg/L. Les résultats obtenus dans les eaux usées domestiques sont donc cohérents à ceux obtenus en entrée de STEU. Cependant, dans le milieu naturel, le triclosan n’a jamais été quantifié (Cf. Nouvelles classes de molécules/Milieu naturel).

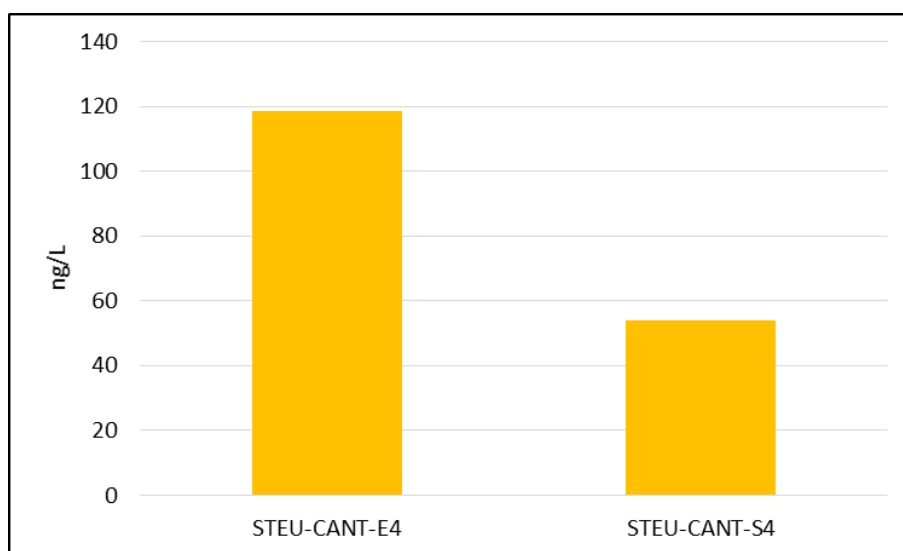


Figure 88. Concentration (ng/L) en Triclosan en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle, en septembre 2015

6. Parabènes

A ce jour, l'analyse des parabènes au niveau de la STEU de Cantinolle n'a pas encore été réalisée. Néanmoins, des études ont été menées sur d'autres STEU et les résultats sont présentés dans la Figure 89. En entrée de STEU les concentrations cumulées en parabènes varient entre 1318 et 2714 ng/L, avec une prédominance de l'éthyl-, du propyl- et du méthyl-parabène. Ces résultats sont en adéquation avec ceux présentés dans la littérature internationale. En effet les parabènes à chaînes courtes (méthyl-, éthyl-, propyl-) sont les plus utilisés dans les crèmes de soin car plus hydrosolubles et donc ceux produits en plus grandes quantités (données enregistrées dans Portail de l'ECHA-REACH, <http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/registered-substancesREACH>).

Parmi les nombreuses études réalisées sur l'analyse des parabènes en entrée de station de traitement des eaux usées, toutes tendent à dire que le parabène le plus fréquemment rencontré est le méthyl parabène. En Suisse, les concentrations moyennes de méthyl parabène mesurées en entrée de STEU sont de l'ordre de 724 ng/L (Jonkers et al., 2009) alors qu'en Espagne elles peuvent atteindre 2920 ng/L (Canosa et al., 2006).

En sortie de STEU les concentrations en parabènes n'excèdent pas 17 ng/L. Ces résultats indiquent le bon taux d'élimination des parabènes en STEU conformément à ce qui a pu être rapporté dans la littérature (Geara-matta, 2013). En effet, l'étude menée par Gear-matta indique que le taux d'élimination des parabènes en France est compris entre 95 et 100%. Cela explique également la non détection des parabènes dans la Jalle de Blanquefort (Cf. Nouvelles classes de molécules/Milieu naturel).

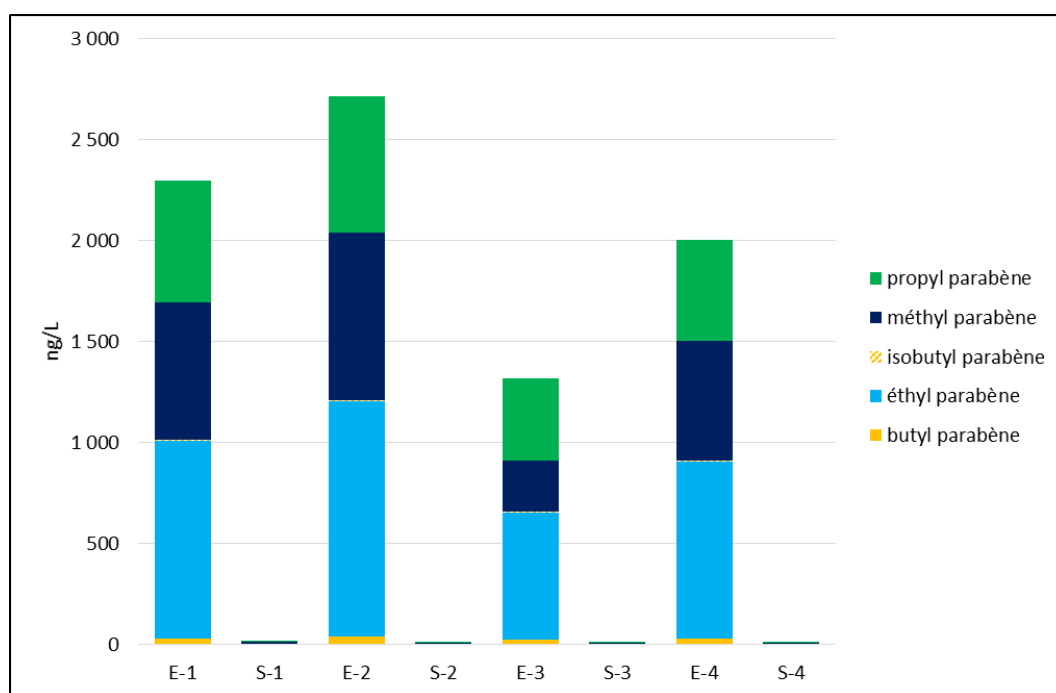


Figure 89. Concentration (ng/L) en Parabènes en entrée et en sortie de STEU

C. Eaux Pluviales (EP)

a. Exutoires pluviaux

1. Contamination générale

Le Tableau 30 récapitule le nombre de quantifications en fonction du nombre d'échantillons qui ont pu être analysés. En effet certains composés n'ont pas pu être déterminés dans tous les échantillons à cause des effets matriciels qui peuvent interférer.

Parmi les molécules retrouvées dans 100 % des échantillons de la phase dissoute on peut citer 5 pesticides, la caféine, 3 alkylphénols et 3 HAP. Au contraire, 11 pesticides, 3 médicaments, 12 OCP et les PBDE ne sont jamais quantifiés. Pour la phase particulaire, les PCB et 10 HAP sont systématiquement quantifiés tandis que 1 OCP ne l'est jamais.

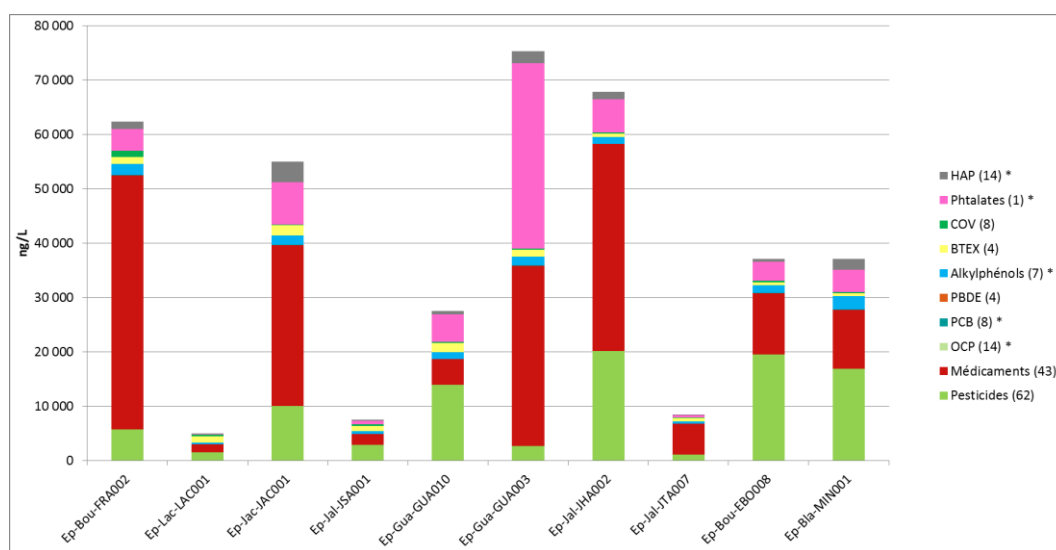


Figure 90. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherchés dans les deux phases)

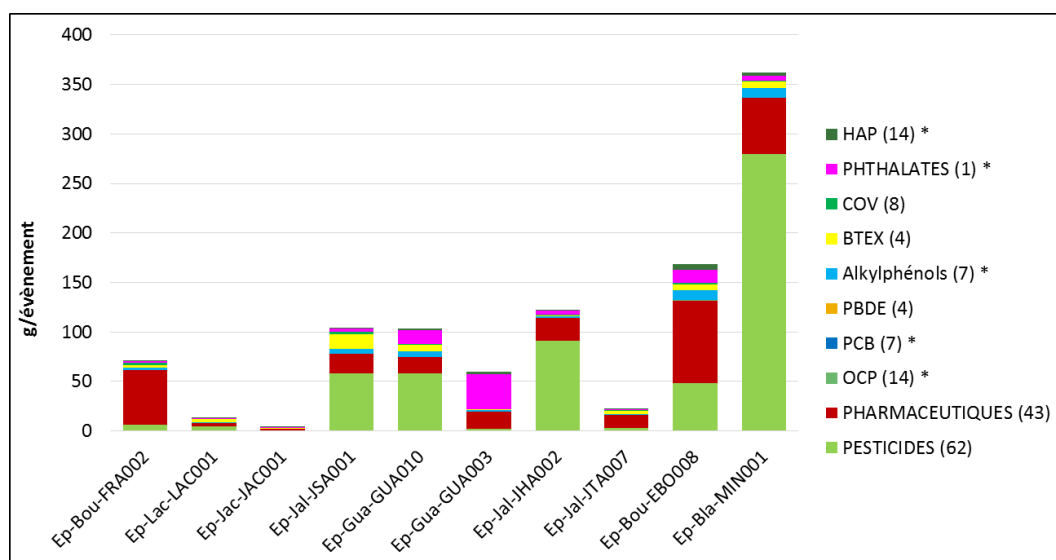


Figure 91. Flux cumulés (g/événement) pour les grandes classes de composés organiques pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherchés dans les deux phases)

Tableau 30. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les exutoires pluviaux

		Phase dissoute		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)
PESTICIDES	1-[2,4-dichlorodiphényl]urée	2	50	4,5
PESTICIDES	1-[3,4-dichlorodiphényl]urée	8	50	5,4
PESTICIDES	Acétochlore ESA	0	50	2,2
PESTICIDES	Acrinathrine	2	50	2,6
PESTICIDES	Alachlore	0	50	4,1
PESTICIDES	AMPA	50	50	34,0
PESTICIDES	Atrazine	23	50	1,1
PESTICIDES	Atrazine-2-hydroxy	40	50	1,1
PESTICIDES	Atrazine-désopropyl (DIA)	14	50	4,3
PESTICIDES	Atrazine-déséthyl (DEA)	14	50	4,2
PESTICIDES	Azoxystrobine	26	50	1,1
PESTICIDES	Bifenthrine	1	50	1,4
PESTICIDES	Carbendazime	45	50	2,0
PESTICIDES	Chlorfenvinphos	2	50	1,0
PESTICIDES	Chlorotoluron	3	50	2,0
PESTICIDES	Chlorpyrifos-éthyl	0	50	1,0
PESTICIDES	Cyfluthrine	1	50	7,3
PESTICIDES	Cyperméthrine	0	50	4,9
PESTICIDES	DCPMU	38	50	2,5
PESTICIDES	Diazinon	7	50	1,0
PESTICIDES	Dichlorvos	0	50	7,5
PESTICIDES	Difénoconazole A B	2	50	6,5
PESTICIDES	Diffuténican	44	50	1,0
PESTICIDES	Diméthachlore	0	50	1,2
PESTICIDES	Diuron	50	50	1,1
PESTICIDES	DMSA	43	50	1,0
PESTICIDES	DMST	16	50	1,0
PESTICIDES	Endosulfan	0	50	3,3
PESTICIDES	Epoxiconazole	13	50	1,7
PESTICIDES	Esfénvalérate + fenvalérate	3	50	3,2
PESTICIDES	Famoxadone	4	50	7,9
PESTICIDES	Fenbuconazole	4	50	3,8
PESTICIDES	Fipronil	18	50	1,6
PESTICIDES	Fipronil-désulfinyl	5	50	0,7
PESTICIDES	Fipronil-sulfide	15	50	0,6
PESTICIDES	Fipronil-sulfone	9	50	1,0
PESTICIDES	Flazasulfuron	14	50	2,6
PESTICIDES	Fluquinconazole	1	50	4,6
PESTICIDES	Flutriafol	0	50	21,8
PESTICIDES	Glyphosate	50	50	18,2
PESTICIDES	Hexazinone	10	50	1,0
PESTICIDES	Hydroxy-simazine	20	50	2,0
PESTICIDES	Imidaclopride	17	50	2,0
PESTICIDES	Isoproturon	12	50	1,0
PESTICIDES	Lambda-cyhalothrine	1	50	3,2
PESTICIDES	Linuron	2	50	2,5
PESTICIDES	Métolachlore	33	50	1,2
PESTICIDES	Métolachlore ESA	0	50	5,4
PESTICIDES	Métolachlore OXA	0	50	3,3
PESTICIDES	Ométhoate	0	50	1,0
PESTICIDES	Permethrine	8	50	4,8
PESTICIDES	Propiconazole	23	50	2,0
PESTICIDES	Simazine	17	50	2,6
PESTICIDES	Spiroxamine	12	50	1,0
PESTICIDES	Tau-fluvalinate	0	50	6,4
PESTICIDES	Tebuconazole	16	50	6,0
PESTICIDES	Terbutylazine	18	50	1,0
PESTICIDES	Terbutylazine-déséthyl	18	50	2,0
PESTICIDES	Terbutryne	50	50	1,0
PESTICIDES	Tétraconazole	8	50	2,6
PESTICIDES	Trifloxystrobine	10	50	1,0
PESTICIDES	Trifluraline	0	50	0,9
PHARMACEUTIQUES	Abacavir	3	50	7,2
PHARMACEUTIQUES	Acébutolol	21	50	10,4
PHARMACEUTIQUES	Acide 4-chlorobenzolique	18	50	21,4
PHARMACEUTIQUES	Acide cefotibrique	4	50	6,8
PHARMACEUTIQUES	Acide fénofibrique	35	50	5,1
PHARMACEUTIQUES	Acide salicylique	46	50	11,9
PHARMACEUTIQUES	Amitriptyline	2	50	8,1
PHARMACEUTIQUES	Aspirine	0	50	35,7
PHARMACEUTIQUES	Aténolol	7	50	24,0
PHARMACEUTIQUES	Atorvastatine	6	50	46,7
PHARMACEUTIQUES	Bézafibrate	7	50	10,4
PHARMACEUTIQUES	Bisoprolol	27	50	4,0
PHARMACEUTIQUES	Caféine	50	50	41,2
PHARMACEUTIQUES	Carbamazépine	18	50	6,7
PHARMACEUTIQUES	Cétizine	27	50	6,1
PHARMACEUTIQUES	Clopidogrel	7	50	5,4
PHARMACEUTIQUES	Diclofénaç	45	50	6,5
PHARMACEUTIQUES	Disopyramide	8	50	3,2
PHARMACEUTIQUES	Fluoxétine	0	50	6,5
PHARMACEUTIQUES	Gabapentine	7	50	35,0
PHARMACEUTIQUES	Gemfibrozil	7	50	5,0
PHARMACEUTIQUES	Hydroxy-ibuprofène	37	50	20,9
PHARMACEUTIQUES	Ibuprofène	29	50	28,4
PHARMACEUTIQUES	Kétoprofène	26	50	16,0
PHARMACEUTIQUES	Lamivudine	2	50	21,0
PHARMACEUTIQUES	Lévétiacétam	3	50	239,3
PHARMACEUTIQUES	Lorazépam	2	50	7,0
PHARMACEUTIQUES	Losartan	11	50	15,1
PHARMACEUTIQUES	Méprobamate	9	50	11,0
PHARMACEUTIQUES	Métoprolol	8	50	9,2
PHARMACEUTIQUES	Naproxène	17	50	10,2
PHARMACEUTIQUES	Névirapine	2	50	9,9
PHARMACEUTIQUES	Nordazépam	3	50	6,2
PHARMACEUTIQUES	Oxazépam	27	50	5,3
PHARMACEUTIQUES	Paracétamol	46	50	56,4
PHARMACEUTIQUES	Pravastatine	7	50	44,2
PHARMACEUTIQUES	Primidone	4	50	15,1
PHARMACEUTIQUES	Propranolol	15	50	6,2
PHARMACEUTIQUES	Ranitidine	1	50	23,9
PHARMACEUTIQUES	Ritonavir	9	50	8,8
PHARMACEUTIQUES	Sotalol	28	50	9,6
PHARMACEUTIQUES	Théophylline	49	50	28,2
PHARMACEUTIQUES	Zidovudine	0	50	37,0

		Phase dissoute			Phase particulaire		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)	Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/g)
OCP	2,4'-DDD (+CB 154 + 77)	0	50	5,0	20	40	0,3
OCP	2,4'-DDE	0	50	0,5	10	40	0,5
OCP	2,4'-DDT	0	50	0,5	30	40	0,3
OCP	4,4'-DDD	0	50	3,0	30	40	0,5
OCP	4,4'-DDE + Dieldrine	9	50	1,1	29	40	0,3
OCP	4,4'-DDT	0	50	0,5	29	40	0,5
OCP	Aldrine	0	50	1,0			
OCP	Chlordécone	0	50	5,0			
OCP	Cis-Chlordane	0	50	0,5	11	40	0,4
OCP	Endrine	0	50	3,5			
OCP	Heptachlore	0	50	0,5	1	40	0,4
OCP	Isodrine	0	50	1,0			
OCP	Lindane	6	50	6,2	32	40	2,7
OCP	Mirex	0	50	0,5	0	40	0,4
PCB	PCB 28 + 50	1	50	0,9	40	40	0,4
PCB	PCB 101	9	50	0,9	40	40	1,6
PCB	PCB 118	14	50	0,8	40	40	1,2
PCB	PCB 138	8	50	0,8	40	40	1,2
PCB	PCB 153	5	50	0,8	40	40	0,8
PCB	PCB 180	1	50	0,8	40	40	0,6
PCB	PCB 52	5	50	0,9	33	40	1,9
PBDE	BDE 47	0	50	0,8			
PBDE	BDE 100	0	50	0,8			
PBDE	BDE 153	0	50	0,9			
PBDE	BDE 99	0	50	0,9			
AKP	Octylphénol	35	50	5,6	20	40	186
AKP	Nonylphénol	49	50	19,0	26	40	871
AKP	NP1EC	50	50	3,0	32	40	17,3
AKP	NP1EO	46	50	7,8	18	40	501
AKP	NP2EO	47	50	3,0	27	40	125
AKP	OP1EO	29	50	5,0	20	40	25,0
AKP	OP2EO	33	50	4,0	3	40	29,9
BTEX	Benzène	14	50	35,6			
BTEX	Ethylbenzène	40	50	4,0			
BTEX	Toluène	48	50	22,0			
BTEX	Xylènes	42	50	10,2			
COV	1,2-dichloroéthane	0	50	70,6			
COV	Chlorure de vinyle	4	50	84,8			
COV	Dichlorométhane	0	50	50,0			
COV	Hexachlorobutadiène	0	50	0,7			
COV	Tétrachloroéthylène	30	50	3,2			
COV	Tétrachlorure de carbone	0	50	22,5			
COV	Trichloroéthylène	11	50	15,1			
COV	Trichlorométhane	25	50	38,6			
PHTALATES	DEHP	46	50	15,0	35	40	2913
HAP	Anthracène	36	50	0,4	37	40	4,9
HAP	Benzo[a]anthracène	21	50	0,4	40	40	4,6
HAP	Benzo[a]pyrène	7	50	0,5	39	40	12,3
HAP	Benzo[b+j+k]fluoranthène	17	50	0,4	40	40	14,5
HAP	Benzo[g,h,i]pérylène	10	50	0,4	40	40	8,1
HAP	Chrysène + Triphénylène	46	50	0,3	40	40	4,5
HAP	Fluoranthène	50	50	0,3	40	40	9,3
HAP	Indénol[1,2,3-cd]pyrène	6	50	0,4	39	40	11,0
HAP	Naphtalène	45	50	3,5	28	40	23,4
HAP	Phénanthrène	50	50	0,3	39	40	23,9
HAP	Pyrène	50	50	0,3	40	40	9,7

La Figure 90 présente les concentrations moyennes obtenues pour les 5 campagnes pour les 10 exutoires pluviaux, cumulées par grande classe de composés organiques et ce pour la phase totale (dissoute + particulaire). Les données inférieures à la LQ ont été remplacées par LQ/2 à condition que la molécule ait été quantifiée au moins une fois. Les particules de la campagne 1 n'ont pas pu être traitées ce qui minimise les concentrations obtenues pour cette campagne, en particulier pour les composés essentiellement présents en phase particulaire comme par exemple les HAP ou les PCB. Néanmoins la charge particulaire des exutoires pluviaux est le plus souvent faible (moins de 50 mg/L) et n'a donc que peu d'impact sur les concentrations globales.

Les concentrations totales cumulées pour les micropolluants organiques dans les exutoires pluviaux sont très variables d'un exutoire à un autre et sont comprises entre 7 et 75 µg/L. Les profils de contamination des différents exutoires sont différents et les classes majoritairement retrouvées sont les pesticides, les médicaments et le phtalate DEHP. Les concentrations les plus importantes sont obtenues pour les exutoires FRO02, JAC001, GUA003 et JHA002. Les concentrations les plus faibles sont obtenues pour LAC001, JSA001 et JTA007. L'une des particularités des exutoires pluviaux est la grande variabilité intra exutoire. Par exemple, pour l'exutoire FRA002 les concentrations cumulées en médicaments varient de 15 à 90 µg/L entre les 5 campagnes, et celles en pesticides de 0,5 à 82 µg/L pour l'exutoire JHA002. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 91.

2. Pesticides

Les concentrations cumulées en pesticides sont très variables d'un exutoire à un autre et sont comprises entre 1 et 20 µg/L avec les concentrations maximales obtenues pour les exutoires JHA002, EBO008 et MIN001 (Figure 92). Les composés majoritairement quantifiés sont le glyphosate et son métabolite l'AMPA. Retrouver ces deux composés dans les exutoires pluviaux semble cohérent puisque le glyphosate est largement utilisé par les professionnels et les particuliers pour le désherbage, et peut être lessivé par la pluie suite à son application. L'exutoires EBO008 présente de fortes concentrations en diuron et son métabolite le 1(3,4 dichlorodiphenyl)urée, et en carbendazime. Il s'agit respectivement d'un herbicide et d'un fongicide dont l'application est interdite mais qui sont contenus dans des produits biocides de protection des matériaux. Ainsi par temps de pluie certains de ces exutoires pluviaux peuvent être vecteurs de contamination en pesticides pour les milieux récepteurs. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 93.

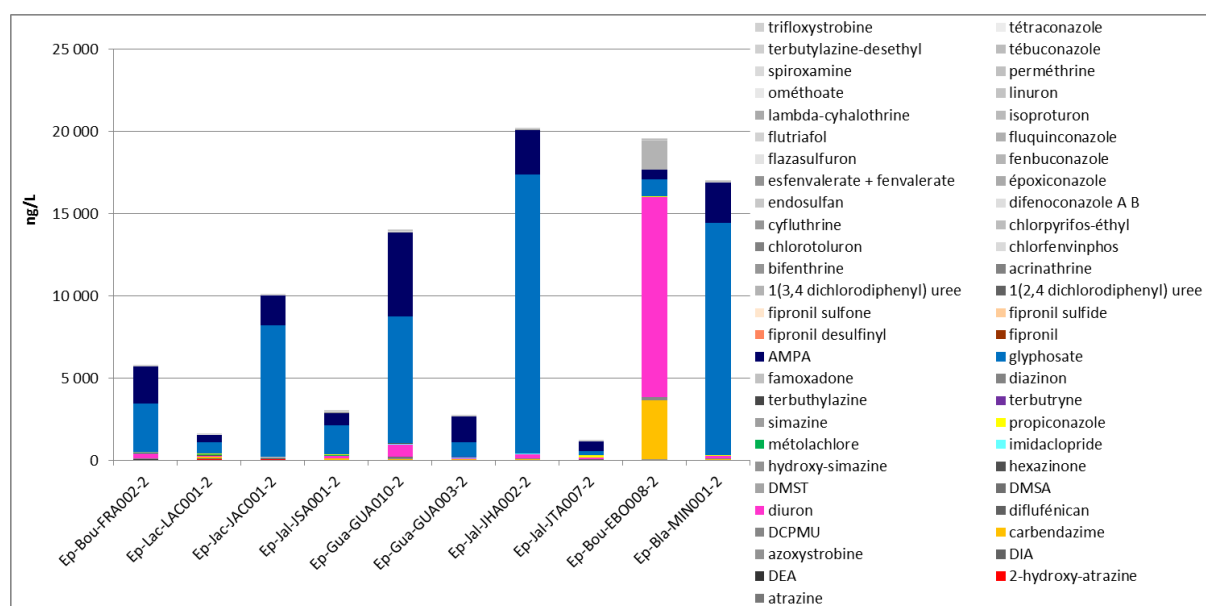


Figure 92. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute

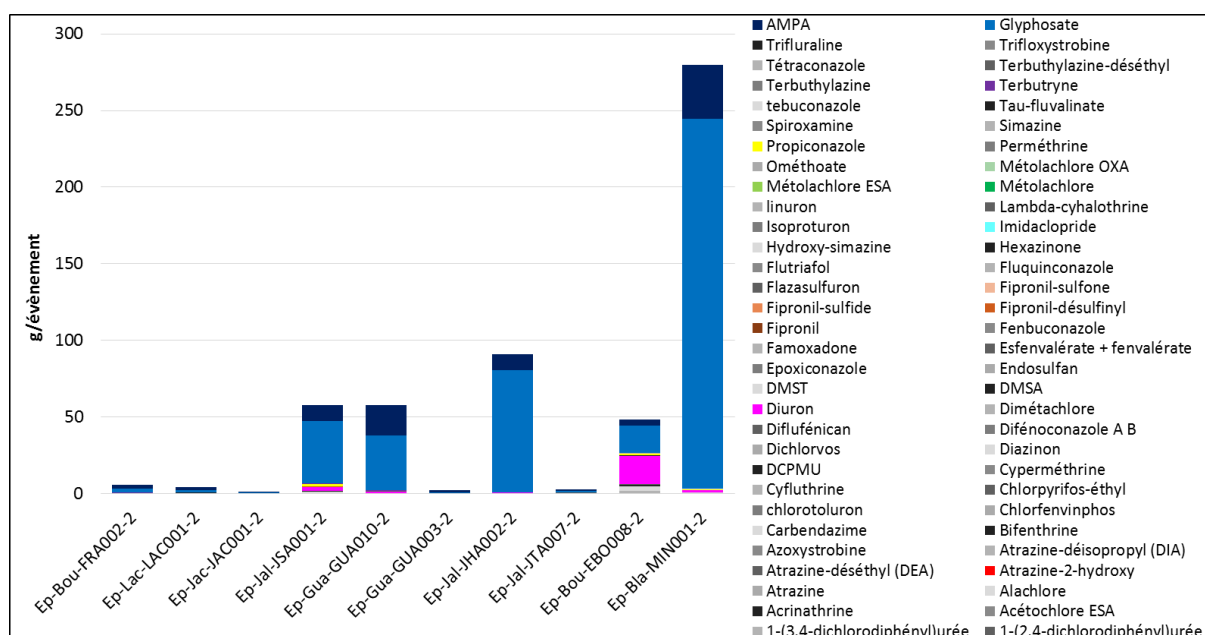


Figure 93. Flux cumulés (g/événement) en pesticides pour les exutoires pluviaux obtenus par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute

3. Pharmaceutiques

Les concentrations cumulées en pharmaceutiques sont très variables d'un exutoire à un autre et sont comprises entre 2 et 47 µg/L avec une concentration maximale obtenue pour l'exutoire FRA002 (Figure 94). En revanche, les exutoires LAC001 et JSA001 présentent des concentrations particulièrement faibles. La présence de ces composés dans les exutoires est étonnante, puisqu'il s'agit d'exutoires pluviaux qui ne sont sensés transporter que de l'eau de pluie ayant ruisselé. Les profils de contamination diffèrent d'un exutoire à un autre. Parmi les molécules quantifiées aux plus fortes concentrations, on peut citer le paracétamol, la caféine, la théophylline, l'ibuprofène et son métabolite l'hydroxy-ibuprofène. Une des sections précédentes portant sur les STEU a montré que ces pharmaceutiques étaient ceux typiquement présents en fortes concentration dans les eaux en entrée de STEU. Ceci indiquerait donc la présence d'eaux usées non traitées dans les exutoires pluviaux, ce qui peut être le cas de mauvais raccordements ou de déversements illicites. Ainsi par temps de pluie certains de ces exutoires pluviaux peuvent être vecteurs de contamination en médicaments pour les milieux récepteurs. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 95.

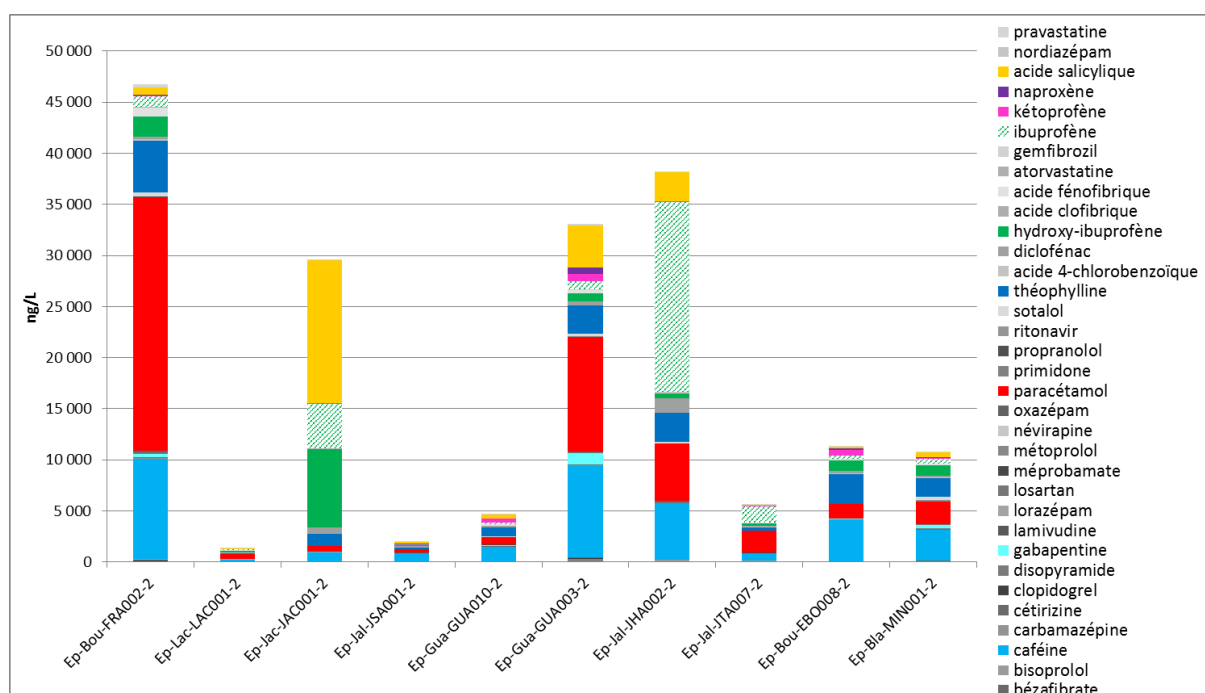


Figure 94. Concentrations cumulées (ng/L) en pharmaceutiques pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute

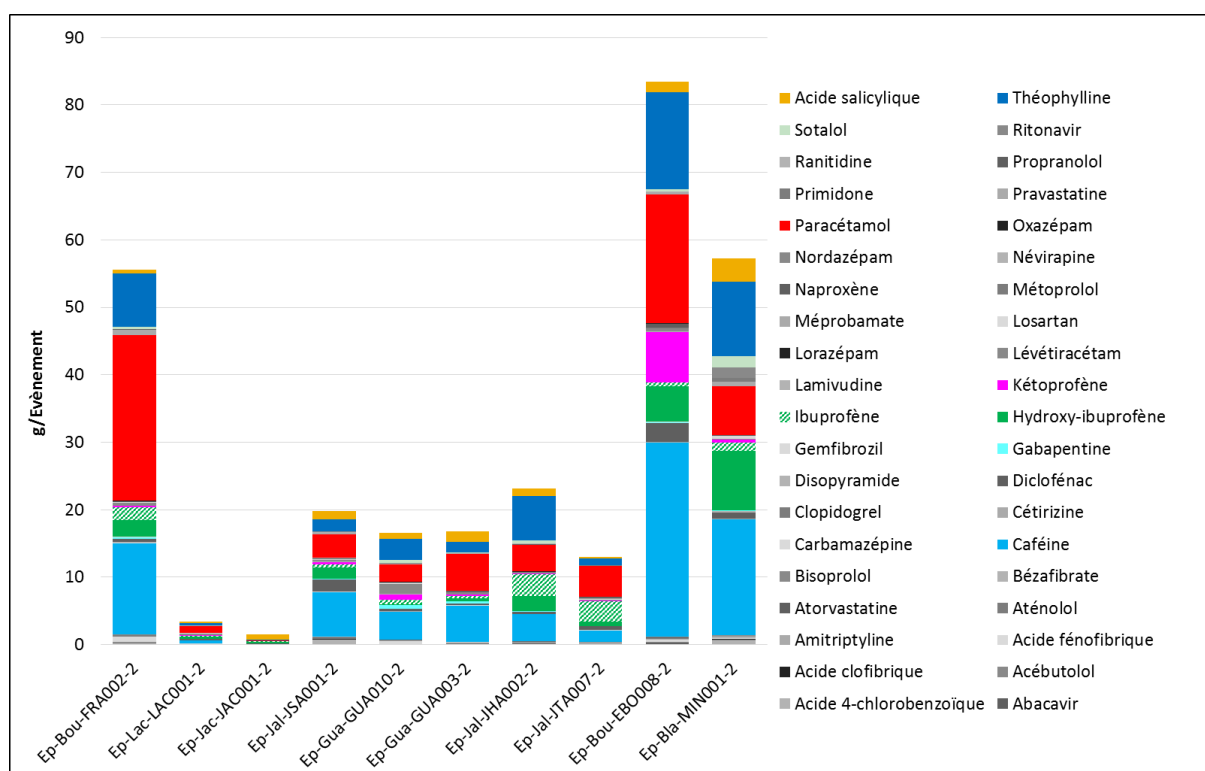


Figure 95. Flux cumulés (g/événement) en pharmaceutiques pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute

4. Pesticides organochlorés

Les concentrations totales cumulées en pesticides organochlorés sont faibles et globalement peu variables, comprises entre 10 et 35 ng/L (Figure 96). Ces composés ont été recherchés dans la phase dissoute et particulière à l'exception de l'endrine, l'isodrine, l'aldrine et la chlordécone. Le

composé majoritairement identifié est le lindane, qui est plus fréquemment retrouvé sur la phase particulaire mais dont la proportion est plus importante pour la phase dissoute. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 97.

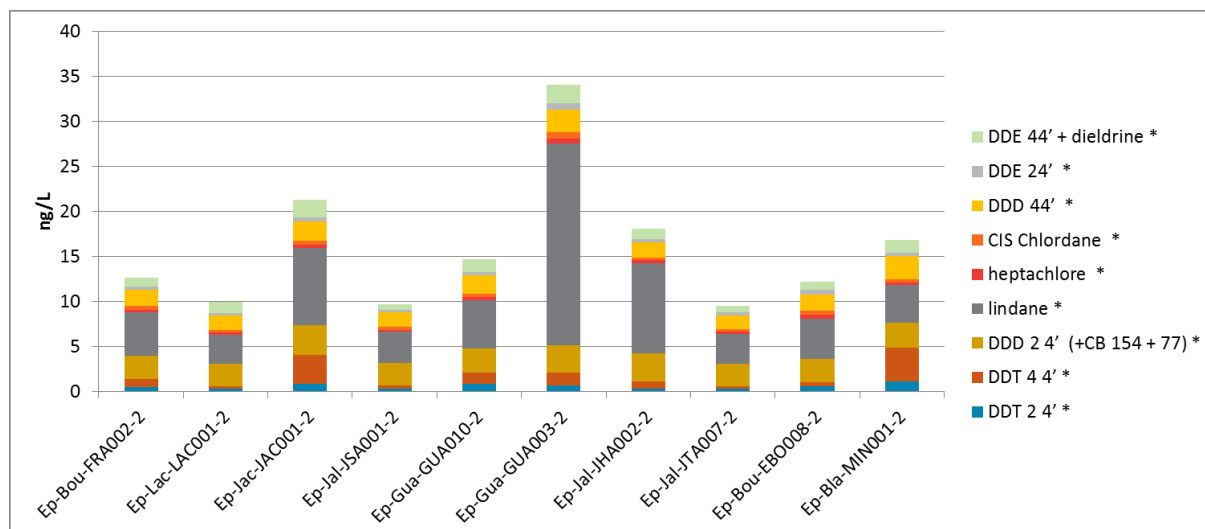


Figure 96. Concentrations totales cumulées (ng/L) en OCP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire

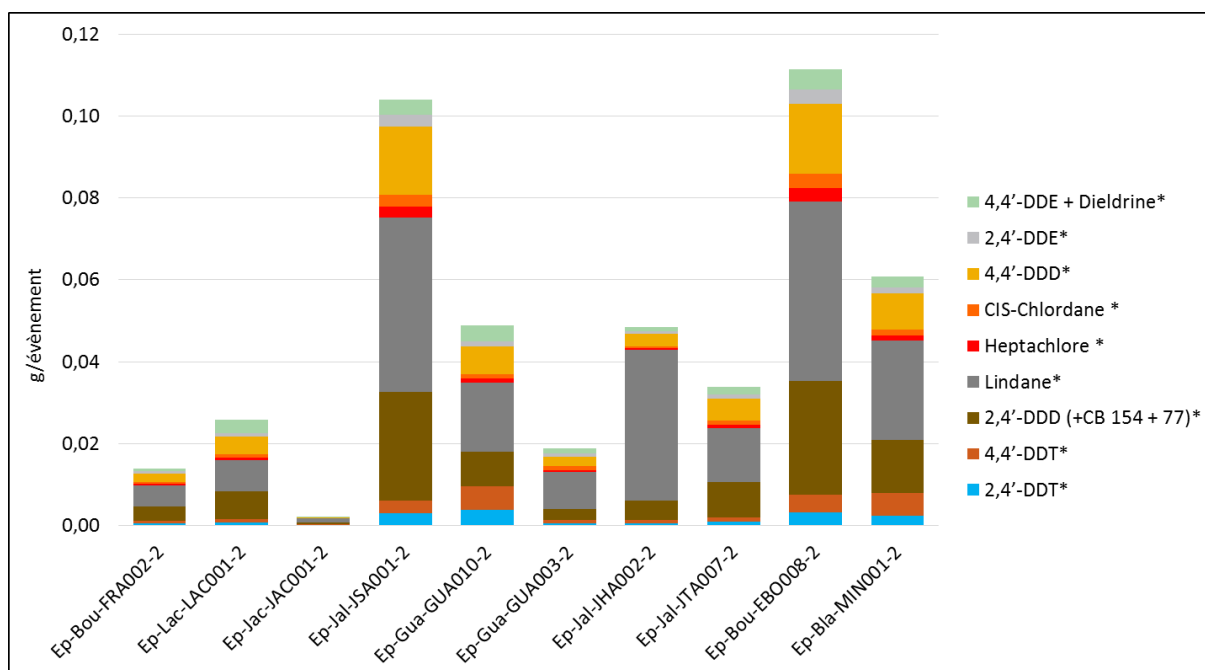


Figure 97. Flux cumulés (g/événement) en OCP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire

5. PCB

Les concentrations totales cumulées en PCB sont globalement faibles et comprises entre 5 et 45 ng/L, avec un maximum obtenu pour les exutoires JAC001 et GUA003 (Figure 98). Les profils de contamination sont comparables entre les différents exutoires et les différents PCB sont présents en proportions équivalentes. Ils sont plus fréquemment et en plus grande proportion retrouvés sur la phase particulaire. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 99.

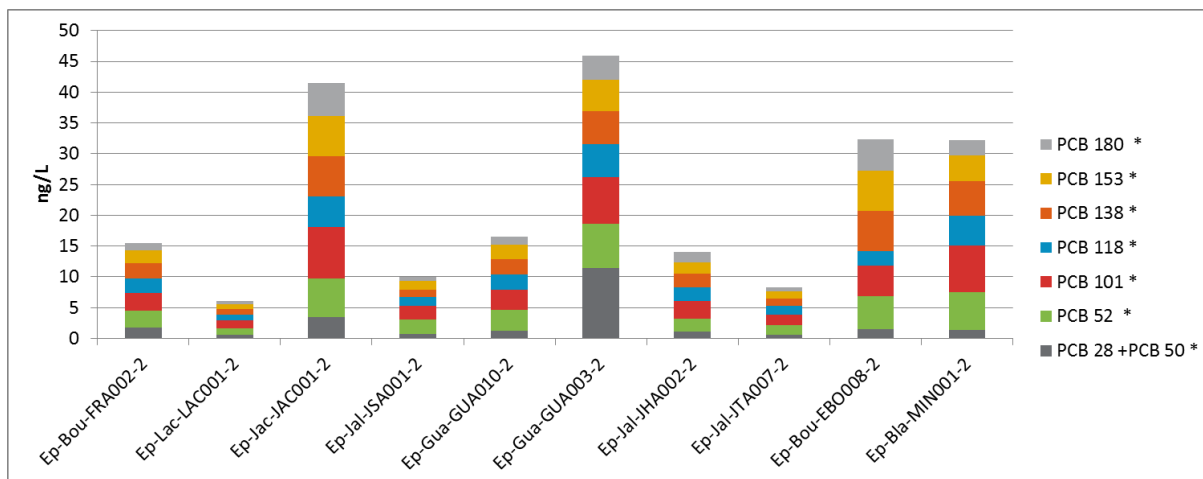


Figure 98. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire

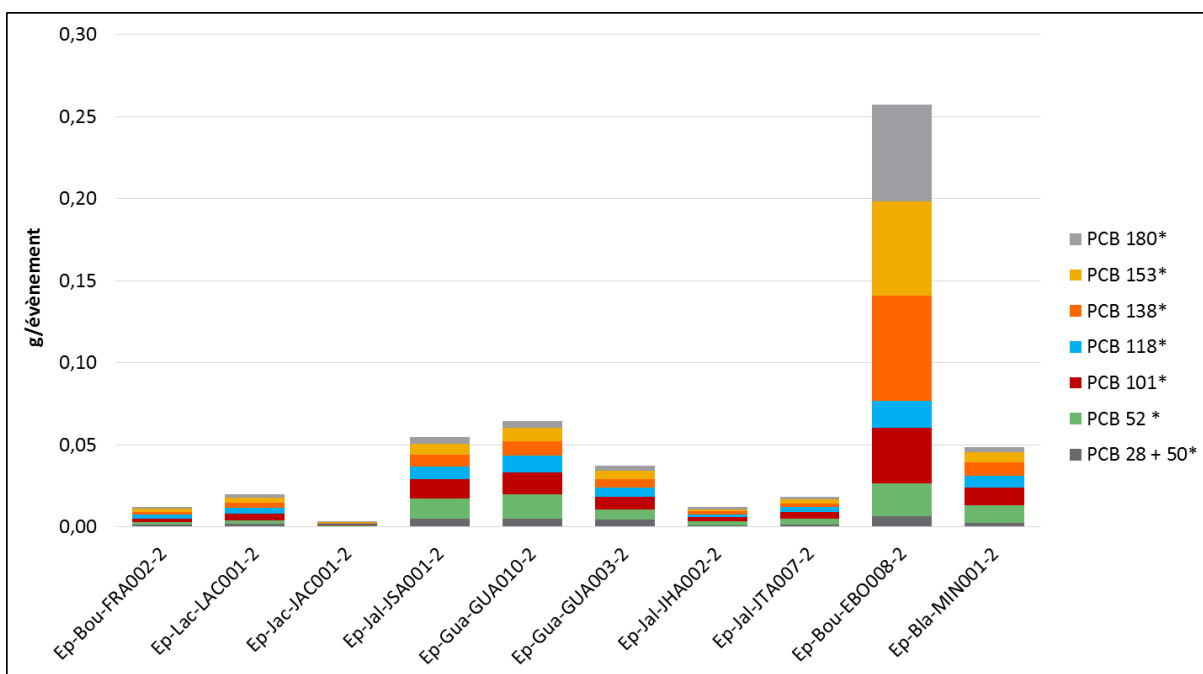


Figure 99. Flux cumulés (g/événement) en PCB pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire

6. PBDE

Les concentrations cumulées en PBDE ne sont pas représentées car ces composés n'ont jamais été quantifiés.

7. Alkylphénols

Les concentrations totales cumulées en alkylphénols sont variables d'un exutoire à un autre et comprises entre 500 et 2 500 ng/L, avec un maximum obtenu pour l'exutoire MIN001 (Figure 100). Les profils de contamination sont comparables d'un exutoire à un autre avec la prédominance du 4-nonylphénols. Cet alkylphénol est plus fréquemment et en plus grande proportion retrouvé dans la phase dissoute. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 101.

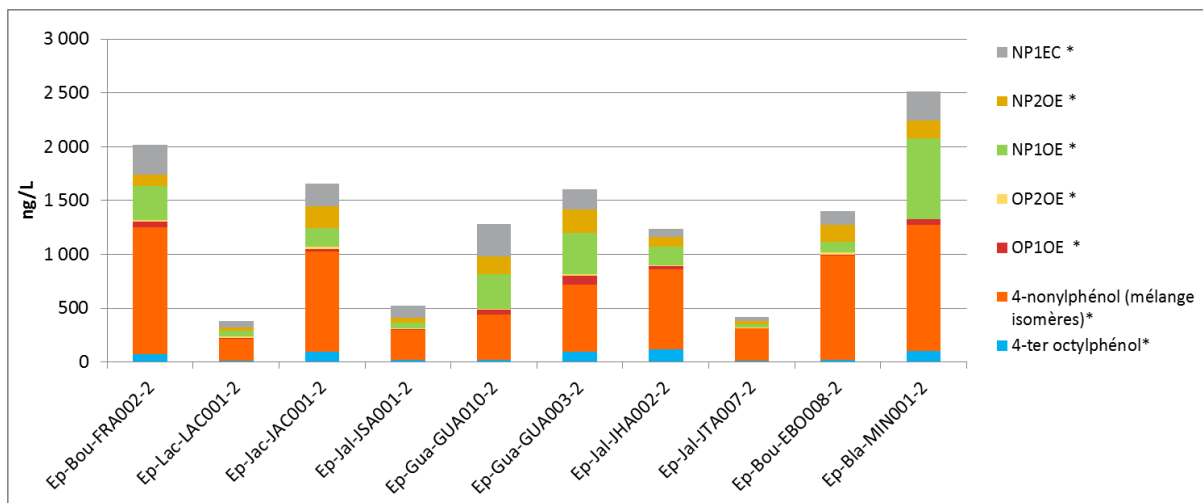


Figure 100. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire

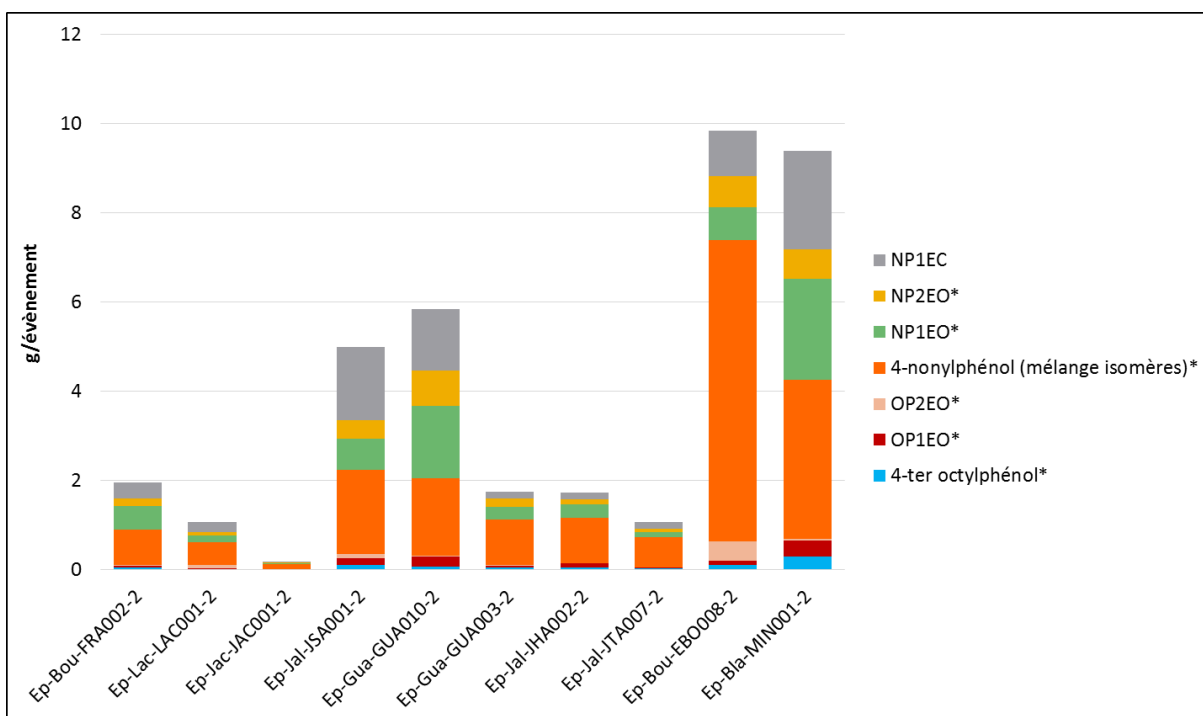


Figure 101. Flux cumulés (g/événement) en alkylphénols pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire

8. COV

Les concentrations cumulées en COV (dont BTEX) sont comprises entre 600 et 2 500 ng/L, avec un maximum obtenu pour l'exutoire FRA002 (Figure 102). Les profils de contamination sont comparables entre la plupart des exutoires, avec la prédominance du toluène. Pour l'exutoire FRA002 c'est cependant le tétrachloroéthylène (en lien avec de fortes concentrations lors de la 3^{ème} campagne) qui est fortement quantifié, et pour l'exutoire JAC001 le xylène et l'éthylbenzène (en lien avec de fortes concentrations obtenues lors de la 1^{ère} campagne). Ainsi par temps de pluie certains de ces exutoires pluviaux peuvent être vecteurs de contamination en COV pour les milieux récepteurs. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 103.

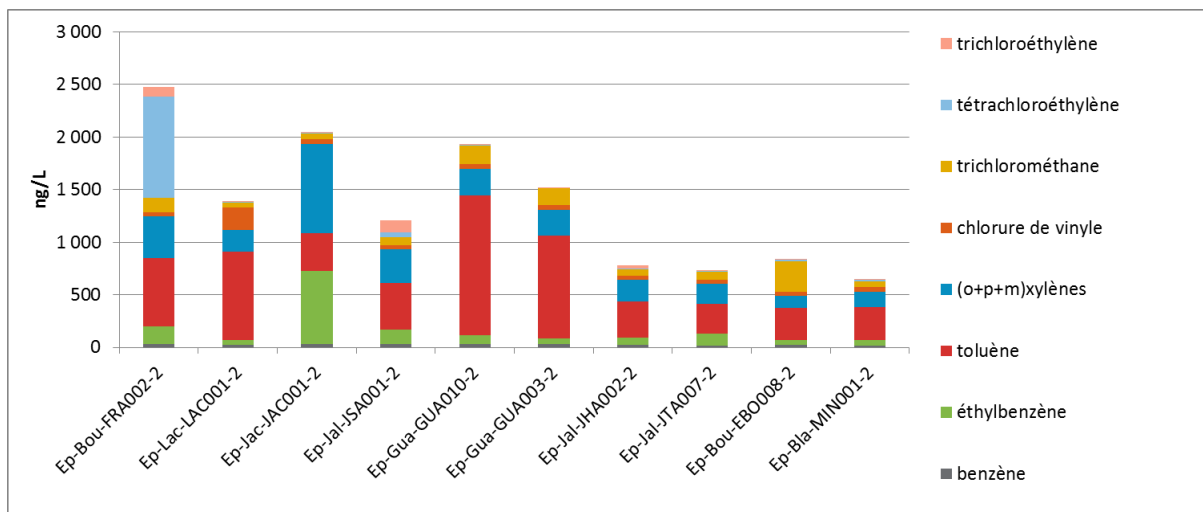


Figure 102. Concentrations cumulées (ng/L) en VOC (dont BTEX) pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute

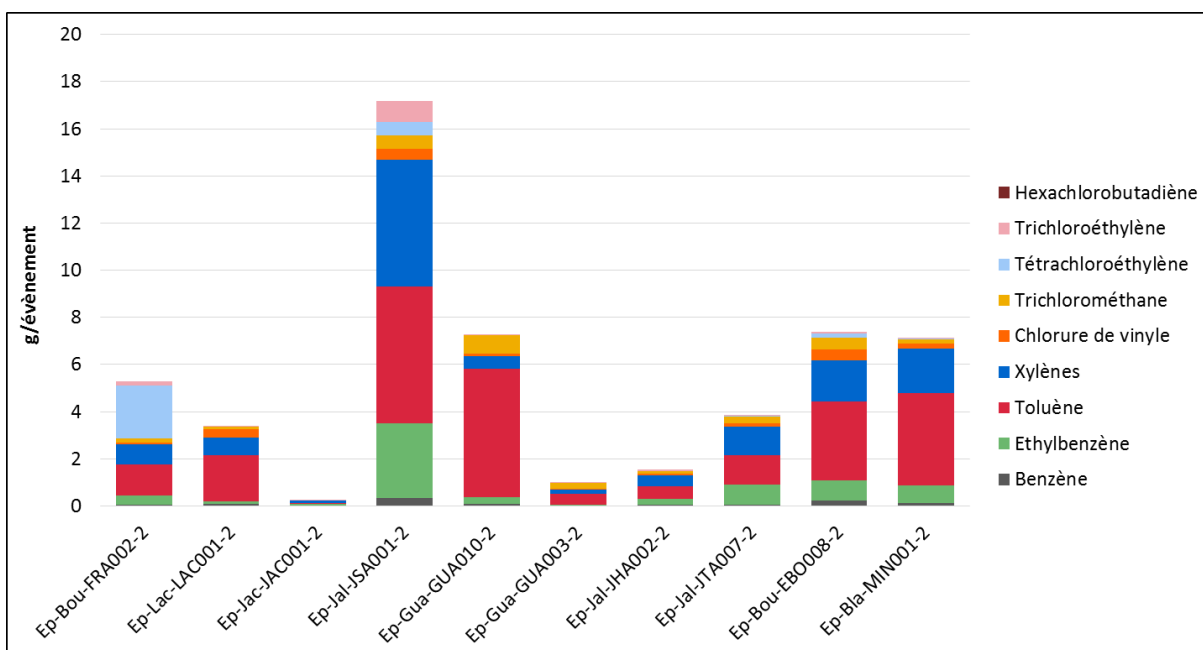


Figure 103. Flux cumulés (g/événement) en VOC (dont BTEX) pour les exutoires pluviaux obtenus par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute

9. Phtalates

Les concentrations totales en DEHP sont très variable d'un exutoire à un autre et comprises entre 200 et 35 000 ng/L, avec un maximum obtenu pour l'exutoire GUA003 (Figure 104). Ce maximum est en lien avec un pic obtenu lors de la 2^{ème} campagne pour la phase particulaire, ce phtalate étant d'ailleurs majoritairement présent en phase particulaire. Ainsi par temps de pluie certains de ces exutoires pluviaux peuvent être vecteurs de contamination en DEHP pour les milieux récepteurs. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 105.

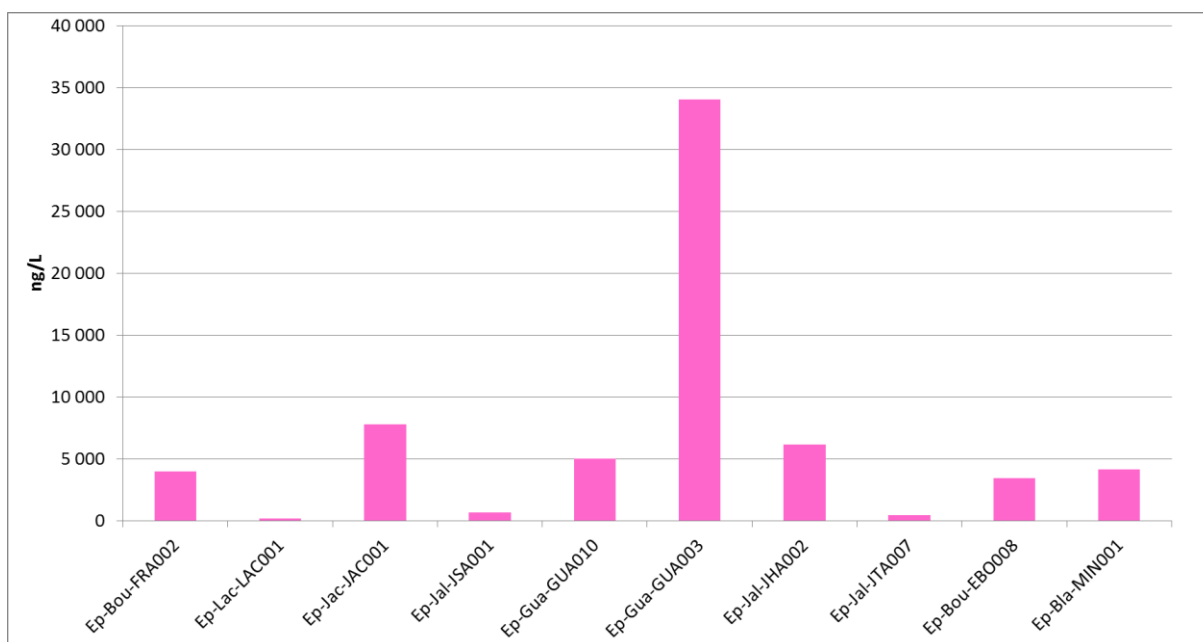


Figure 104. Concentrations totales cumulées (ng/L) en DEHP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire

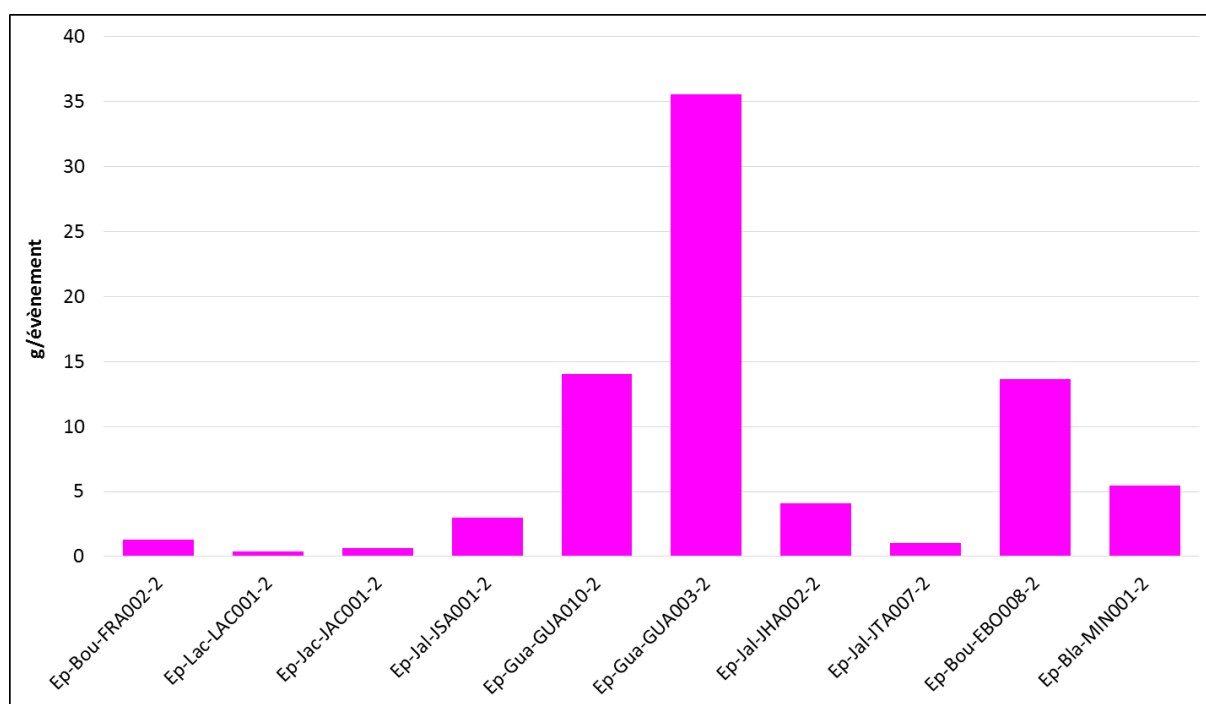


Figure 105. Flux cumulés (g/événement) en DEHP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire

10. HAP

Les concentrations totales cumulées en HAP sont variables d'un exutoire à un autre et comprises entre 60 et 3 800 ng/L, avec un maximum obtenu pour l'exutoire JAC001 (Figure 106). Les exutoires LAC001, JSA001 et JTA007 présentent des concentrations particulièrement faibles. Les profils de contamination entre les différents exutoires sont comparables, et l'ensemble des HAP sont retrouvés en proportions équivalentes. Ainsi par temps de pluie certains de ces exutoires pluviaux peuvent être vecteurs de contamination en HAP pour les milieux récepteurs. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 107.

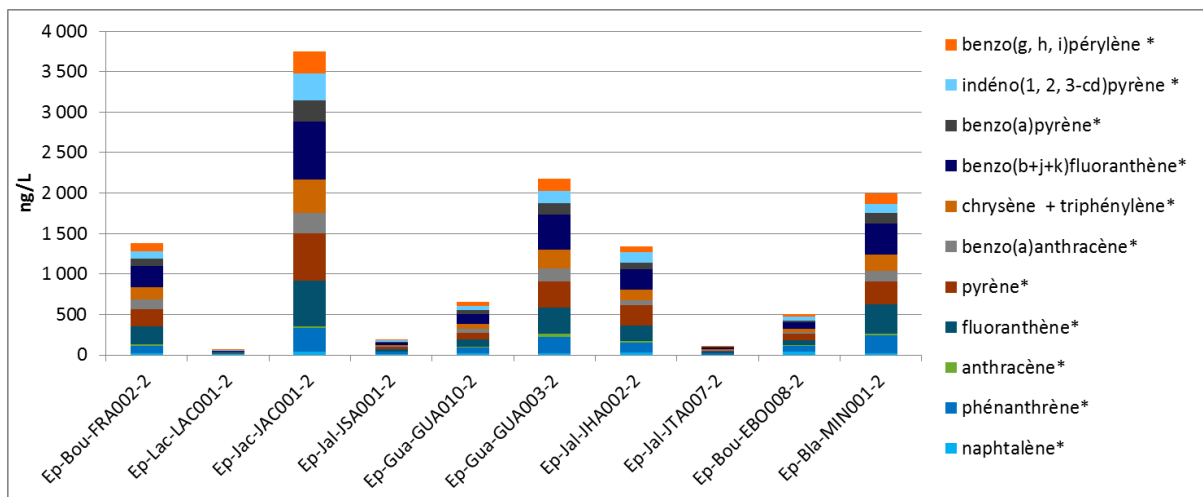


Figure 106. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire

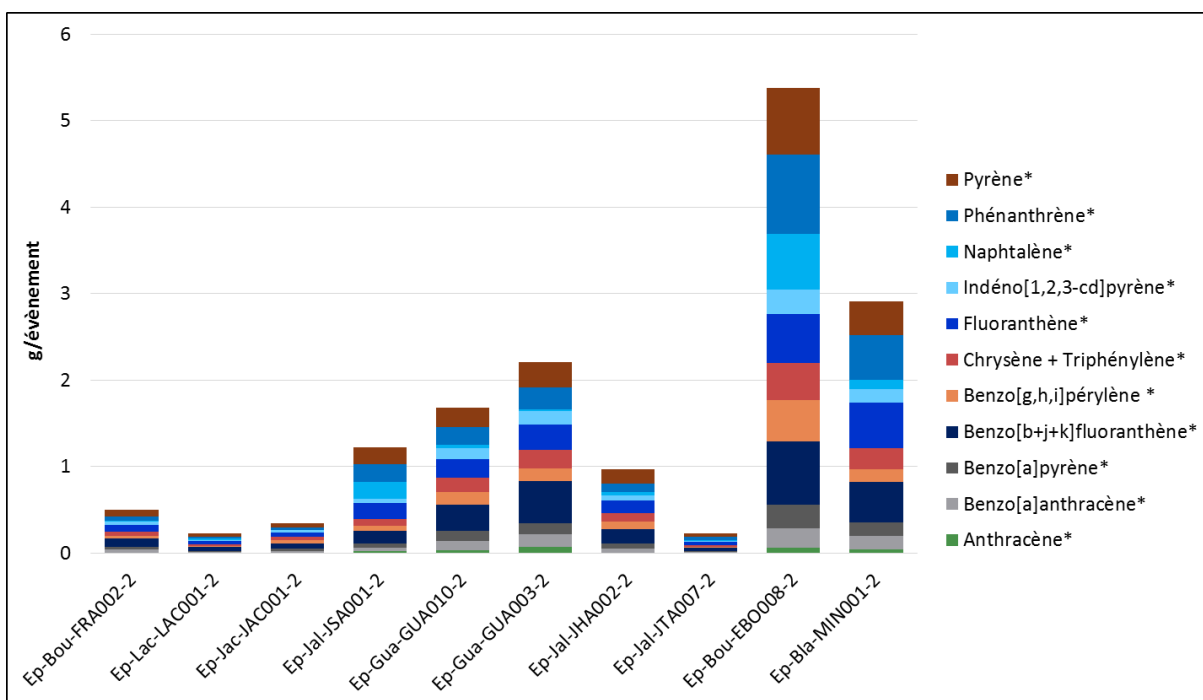


Figure 107. Flux cumulés (g/événement) en HAP pour les exutoires pluviaux obtenues par la moyenne des campagnes (n=5) pour la phase dissoute + particulaire

11. Conclusion

En conclusion, les exutoires pluviaux sont très différents tant par leurs niveaux de concentration total que par leurs empreintes moléculaires. De plus, les concentrations d'un événement à l'autre au sein d'un même exutoire peuvent être très différentes. De même, les débits sont très différents, pour un même exutoire d'un événement à un autre mais aussi d'un exutoire à l'autre car intrinsèquement liés à l'étendue des bassins versants collectés ainsi qu'aux précipitations. En moyenne, les débits par événement vont de 104 m³ pour JAC001 à 11 022 m³ pour EBO008. Ceci se traduit par des flux moyens par événement pour la somme des 162 composés organiques également très variables, de 4 g pour JAC001 à 170 g pour EBO008. Pour tous les exutoires (hormis GUA003), les pesticides et les médicaments sont les classes les plus rejetées (Figure 91). Il faut cependant nuancer

car il s'agit aussi des classes pour lesquelles le plus de composés ont été recherchés. Les flux les plus importants sont donc dans le même ordre de grandeur que ceux observés pour des STEU à faible débit. Dans le cadre de cette étude, les mesures sur le milieu naturel n'ont été effectuées que par temps sec et sont à compléter avec des échantillons prélevés par temps de pluie.

b. Eaux Pluviales du collecteur rocade nord (EP Rocade)

Les différentes classes de molécules recherchées dans les eaux pluviales du collecteur de la rocade nord sont les pharmaceutiques (12 molécules), les pesticides (24 molécules), les alkylphénols (2 molécules), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (14 molécules) et les composés perfluorés (17 molécules). Ces molécules sont répertoriées dans le Tableau 31. Les caractéristiques des échantillons prélevés sont répertoriées dans le Tableau 32.

Tableau 31. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les eaux pluviales du collecteur rocade nord

		Phase dissoute		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)
PESTICIDES	Acétochlore ESA	0	25	2,9
PESTICIDES	AMPA	26	26	16,8
PESTICIDES	Atrazine	0	25	2,4
PESTICIDES	Atrazine-2-hydroxy	25	25	0,5
PESTICIDES	Azoxystrobine	10	25	0,9
PESTICIDES	Carbendazime	24	25	0,6
PESTICIDES	DCPMU	21	25	5,2
PESTICIDES	Diflufenican	18	25	0,9
PESTICIDES	Diuron	25	25	2,2
PESTICIDES	DMSA	24	25	0,9
PESTICIDES	Fipronil	14	25	0,4
PESTICIDES	Fipronil-désulfinyl	7	25	0,3
PESTICIDES	Fipronil-sulfide	1	25	0,2
PESTICIDES	Fipronil-sulfone	0	25	0,7
PESTICIDES	Glyphosate	25	26	9,0
PESTICIDES	Hydroxy-simazine	19	25	2,3
PESTICIDES	Imidaclopride	1	25	2,6
PESTICIDES	Métolachlore	5	25	1,5
PESTICIDES	Métolachlore ESA	0	25	14,5
PESTICIDES	Métolachlore OXA	1	25	3,1
PESTICIDES	Propiconazole	25	25	5,6
PESTICIDES	Simazine	15	25	4,3
PESTICIDES	Terbutylazine	17	25	0,8
PESTICIDES	Terbutryne	24	25	0,6
PHARMACEUTIQUES	Acide salicylique	24	25	22,6
PHARMACEUTIQUES	Bisoprolol	4	25	3,0
PHARMACEUTIQUES	Caféine	25	25	35,6
PHARMACEUTIQUES	Carbamazépine	2	25	5,3
PHARMACEUTIQUES	Cétirizine	1	25	14,4
PHARMACEUTIQUES	Diclofénac	1	25	15,4
PHARMACEUTIQUES	Gabapentine	1	25	20,6
PHARMACEUTIQUES	Hydroxy-ibuprofène	10	25	21,5
PHARMACEUTIQUES	Ibuprofène	14	25	34,8
PHARMACEUTIQUES	Kétoprofène	6	25	15,8
PHARMACEUTIQUES	Oxazépam	4	25	5,0
PHARMACEUTIQUES	Paracétamol	24	25	26,4
PHARMACEUTIQUES	Sotalol	2	25	9,5

		Phase dissoute			Phase particulaire		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)	Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/g)
AKP	Nonylphénol	7	7	23,6	5	9	VARIABLE
AKP	Octylphénol	7	7	4,7	4	9	187,0
HAP	Anthracène	24	26	0,2	25	25	3,3
HAP	Acénaphthène	24	26	0,8	25	25	7,6
HAP	Acénaphthylène	24	26	0,5	25	25	3,6
HAP	Benzo[a]anthracène	22	26	0,2	25	25	2,1
HAP	Benzo[a]pyrène	2	26	0,5	25	25	2,6
HAP	Benzo[b+j+k]fluoranthène	22	26	0,5	25	25	3,8
HAP	Benzo[g,h,i]pérylène	0	26	0,5	25	25	2,6
HAP	Chrysène + Triphénylène	23	26	0,2	25	25	2,0
HAP	Fluoranthène	26	26	0,2	25	25	8,1
HAP	Fluorène	26	26	0,4	25	25	5,4
HAP	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0	26	0,5	25	25	2,6
HAP	Naphtalène	23	26	3,4	20	25	80,0
HAP	Phénanthrène	26	26	0,4	25	25	34,5
HAP	Pyrène	26	26	0,1	25	25	12,4
PFAS	6:2 FTSA	25	25	0,1	22	22	0,02
PFAS	8:2 FTSA	25	25	0,01	22	22	0,004
PFAS	EtFOSAA	15	25	0,01	14	22	0,04
PFAS	FOSA	19	25	0,06	22	22	0,03
PFAS	FOSAA	1	25	0,08	1	22	0,01
PFAS	MeFOSAA	5	25	0,04	5	22	0,02
PFAS	PFBA	25	25	1,2	0	22	12,1
PFAS	PFBS	25	25	0,1	3	22	0,04
PFAS	PFDA	21	25	0,4	22	22	0,2
PFAS	PFHpA	25	25	0,4	22	22	0,04
PFAS	PFHpS	22	25	0,05	6	22	0,08
PFAS	PFHxA	25	25	0,5	4	22	5,5
PFAS	PFHxS	25	25	0,1	14	22	0,005
PFAS	PFNA	25	25	0,5	17	22	0,2
PFAS	PFQO	25	25	0,7	22	22	0,1
PFAS	PFOS	25	25	0,1	22	22	0,07
PFAS	PFPeA	25	25	0,8	3	22	2,8

1. Bois Gramond

A. PROFIL GENERAL DE CONTAMINATION

Les concentrations totales (phase dissoute + phase particulaire) cumulées pour les grandes classes de composés organiques sur le site de Bois Gramond sont présentées dans la Figure 108. Les prélèvements ont été réalisés par temps sec (EP-Jal-roc-BG-S-1-sec, EP-Jal-roc-BG-Ea-2sec, EP-Jal-roc-BG-S-7sec) et par temps de pluie (EP-Jal-roc-BG-S-3, EP-Jal-roc-BG-S-4 EP-Jal-roc-BG-S-5, EP-Jal-roc-BG-S-6). Les analyses alkylphénols n'ont été réalisées que sur un temps sec (EP-Jal-roc-BG-S-1) et un temps de pluie (EP-Jal-roc-BG-S-3) conformément au Tableau 31.

De plus, les prélèvements par temps sec et par temps de pluie n'ont pas été réalisés dans les mêmes conditions. En effet, les prélèvements par temps sec sont des échantillons moyennés sur 24h alors que par temps de pluie, il s'agit d'échantillons moyennés sur la durée de l'évènement (entre 1h30 et 5h). Dans les deux cas les calculs des flux ont été réalisés en tenant compte du débit durant toute la durée du prélèvement. Dans le cas des prélèvements par temps sec il s'agit de flux journaliers témoignant d'un apport continu en contaminants organiques, contrairement aux flux calculés par temps de pluie qui témoignent d'un apport ponctuel. Les débits, les durées de prélèvement mais également les teneurs en MES (mesurées lors des prélèvements) sont détaillés dans le Tableau 32. Lorsque cela a été possible, le LyRe a fourni les valeurs de MES mesurées durant le prélèvement afin que tous les partenaires travaillent avec des données homogènes. En l'absence d'information, les valeurs de MES utilisées sont celles obtenues par le LPTC au moment de la filtration.

Matrice	Code échantillon	date de récupération	Description	Type de prélèvement	Durée	Débits (L/Évènement)	Teneur en MES (g/L)	Provenance données MES
Collecteur rocade nord	EP-Jal-roc-BG-S-1sec	04/12/2015	sortie bois gramond temps sec	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 6 min.)	24h	395 000	0,01	LyRe
	EP-Jal-roc-BG-Ea-2sec	18/12/2015	entrée bois gramond temps sec, arrivée rocade + aéroport	asservi au débit entre 14h et 19h (100 mL tous les 18 m ³ puis 100 mL tous les 12 m ³ puis 500 mL tous les 6 m ³) puis ponctuel à 7h30	24h (en 2 temps)	480 000	0,01	LyRe
	EP-Jal-roc-BG-S-3	03/02/2016	sortie bois gramond temps de pluie	moyen, asservi au débit (200 mL tous les 143 m ³)	1h30	6 572 671	0,08	LyRe
	EP-Jal-roc-BG-Ea-4	07/02/2016	entrée bois gramond temps sec, arrivée rocade + aéroport - continuum	moyen, asservi au débit (200 mL tous les 108 m ³)	5h	20 447 104	0,03	LyRe
	EP-Jal-roc-BG-EI-4	07/02/2016	entrée bois gramond temps sec, arrivée Limancet - continuum	moyen, asservi au débit (200 mL tous les 40 m ³)	5h	173 408	0,05	LyRe
	EP-Jal-roc-BG-S-4	07/02/2016	sortie bois gramond temps de pluie - continuum	moyen, asservi au débit (200 mL tous les 198 m ³)	5h	20 695 698	0,03	LyRe
	EP-Jal-roc-BG-S-5	22/05/2016	sortie bois gramond temps de pluie	moyen, asservi au débit (200 mL tous les 418 m ³)	10h	24 960 350	0,08	LPTC
	EP-Jal-roc-BG-S-6	05/11/2016	sortie bois gramond temps de pluie	moyen, asservi au débit	11h30	5 679 027	0,16	LPTC
	EP-Jal-roc-BG-S-7sec	13/12/2016	sortie bois gramond temps sec	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 6 min.)	24h	2 980 765	0,03	LPTC
	EP-Jal-roc-aéroport-1	14/09/2016	sortie bassin pluvial	ponctuel, asservi à la hauteur d'eau (augmentation de 5 cm)	-	3 267 236	0,25	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-1	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel à 19h16 (début) et fin à 19h20	5 minutes	549 154	0,75	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-2	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 19h25	5 minutes	587 144	0,54	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-3	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 19h29	4 minutes	608 350	0,91	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-4	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 19h35	6 minutes	1 149 686	0,81	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-5	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 19h42	7 minutes	1 845 622	0,37	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-6	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 19h50	8 minutes	1 997 700	0,29	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-7	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 19h55	5 minutes	1 197 458	0,33	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-8	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 20h08	13 minutes	2 466 942	0,64	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-9	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 20h21	13 minutes	1 550 326	0,21	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-10	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 20h30	9 minutes	763 652	0,17	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-11	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 20h49	19 minutes	1 381 861	0,12	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-12	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 21h11	22 minutes	1 718 291	0,08	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-13	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 21h40	29 minutes	2 268 004	0,05	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-14	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 22h18	38 minutes	2 138 521	0,10	LPTC
	EP-JAL-ROC-BG-S-polluto-15	13/09/2016	pollutogramme, sortie bois gramond temps de pluie	ponctuel, fin à 23h16	58 minutes	2 955 641	0,04	LPTC
Milieu naturel	Mn-Jal-ROC5-7P	07/02/2016	amont exutoire pluvial rocade nord	moyen, asservi au temps (200 mL toutes les 5 min.)	5h	-	0,03	LyRe
	Mn-Jal-RE56-7P	07/02/2016	au niveau de la réserve naturelle de Bruges, aval exutoire pluvial rocade nord	moyen, asservi au temps (200 mL toutes les 5 min.)	5h	-	0,03	LyRe

Tableau 32. Caractéristiques des prélèvements d'eaux pluviales rocade nord

Selon les conditions, temps sec ou temps de pluie, les profils de contamination diffèrent. Les temps secs sont en effet caractérisés par une forte proportion de pharmaceutiques (80% en moyenne), alors que les temps de pluie sont caractérisés par une augmentation de la concentration en HAP (57% de la contamination pour EP-Jal-roc-BG-S-3) et une dilution des pharmaceutiques.

L'approche par flux contraste les données (Figure 109). En effet, si l'on compare un temps sec (EP-Jal-roc-BG-S-1sec) et un temps de pluie (EP-Jal-roc-BG-S-5) les concentrations en contaminants organiques passent respectivement de 4 à 44 g/événement.

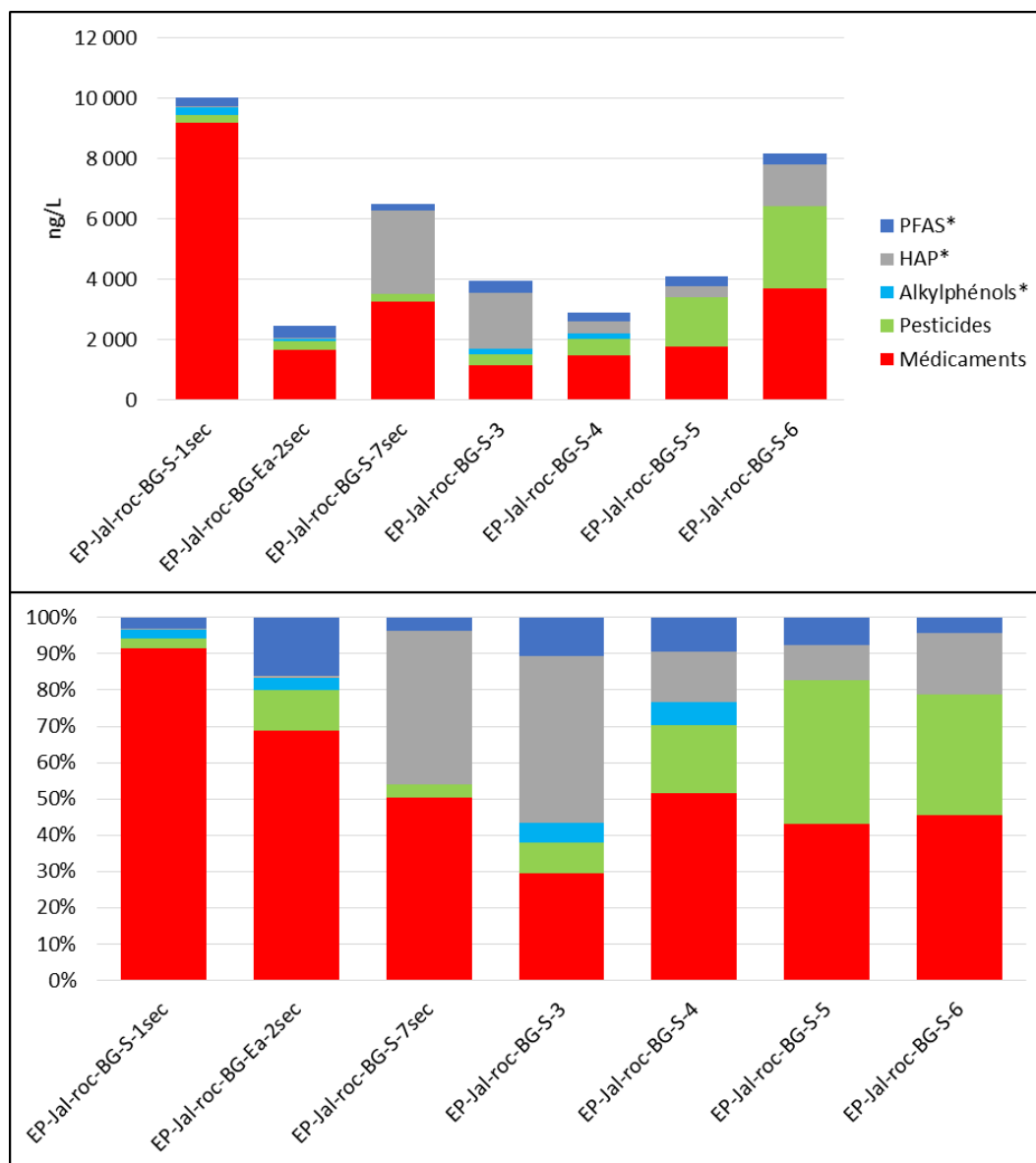


Figure 108. Profil général de contamination (ng/L) de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)

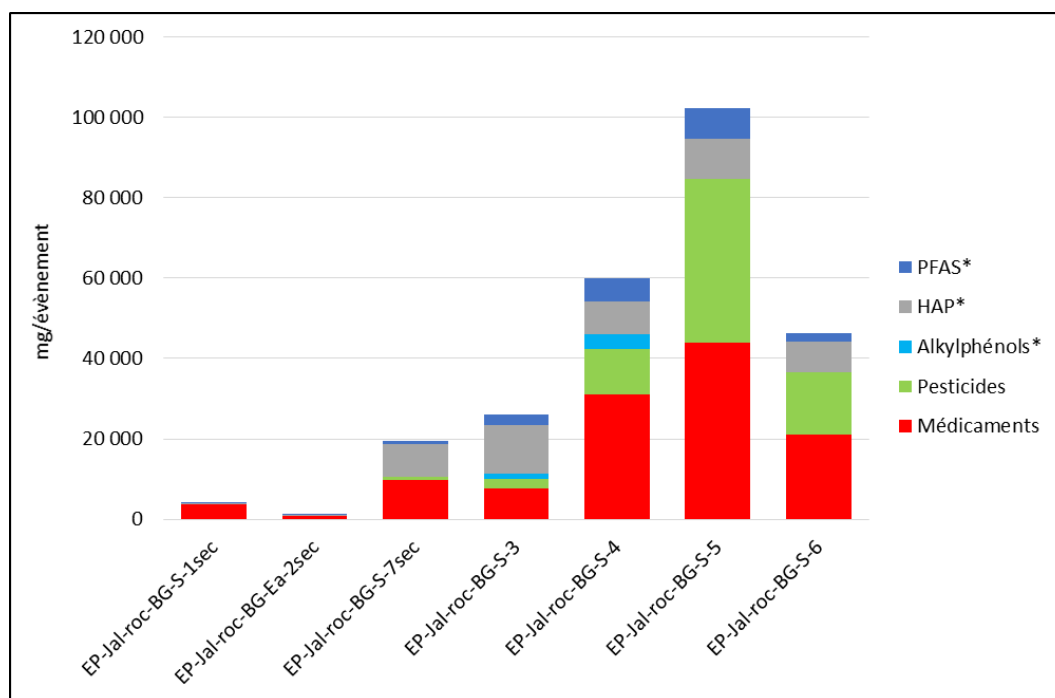


Figure 109. Flux totaux (mg/événement) sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie - Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)

B. PHARMACEUTIQUES

Contrairement à ce qui pourrait être attendu, des composés pharmaceutiques ont été mis en évidence dans l'exutoire pluvial de la rocade (au niveau du site de Bois Gramond), par temps sec et par temps de pluie, en concentrations totales comprises entre 1 200 et 9 100 ng/L (Figure 110). Les 13 molécules recherchées ont toutes été quantifiées au moins une fois sur l'ensemble des échantillons et 3 ont été quantifiées dans l'ensemble des échantillons (caféine, ibuprofène et hydroxy-ibuprofène). La carbamazépine, la cétérizine et le sotalol n'ont en revanche été quantifiés qu'une seule fois, dans le dernier échantillon de temps sec, et en faible concentration (<6 ng/L).

La molécule majoritairement quantifiée est la caféine, suivie par le paracétamol (mais qui n'est pas quantifié dans l'échantillon prélevé pour le 2^{ème} temps sec) et l'hydroxy-ibuprofène. Ces molécules font partie des molécules majoritairement identifiées dans les eaux usées domestiques, ce qui démontre la présence d'eaux usées non traitées dans l'exutoire pluvial. Les concentrations obtenues pour les temps secs sont très différentes : elles sont 5 fois supérieures pour le premier temps sec. L'échantillon prélevé pour le 2^{ème} temps sec présente quelques spécificités par rapport au profil des autres échantillons, avec la non quantification du paracétamol mais la quantification de la gabapentine.

En ce qui concerne les temps de pluie, les niveaux de concentration sont comparables pour les 3 premiers échantillons (1 169 - 1 762 ng/L) mais sont supérieurs pour le dernier (3 709 ng/L), en raison de niveaux plus importants de caféine.

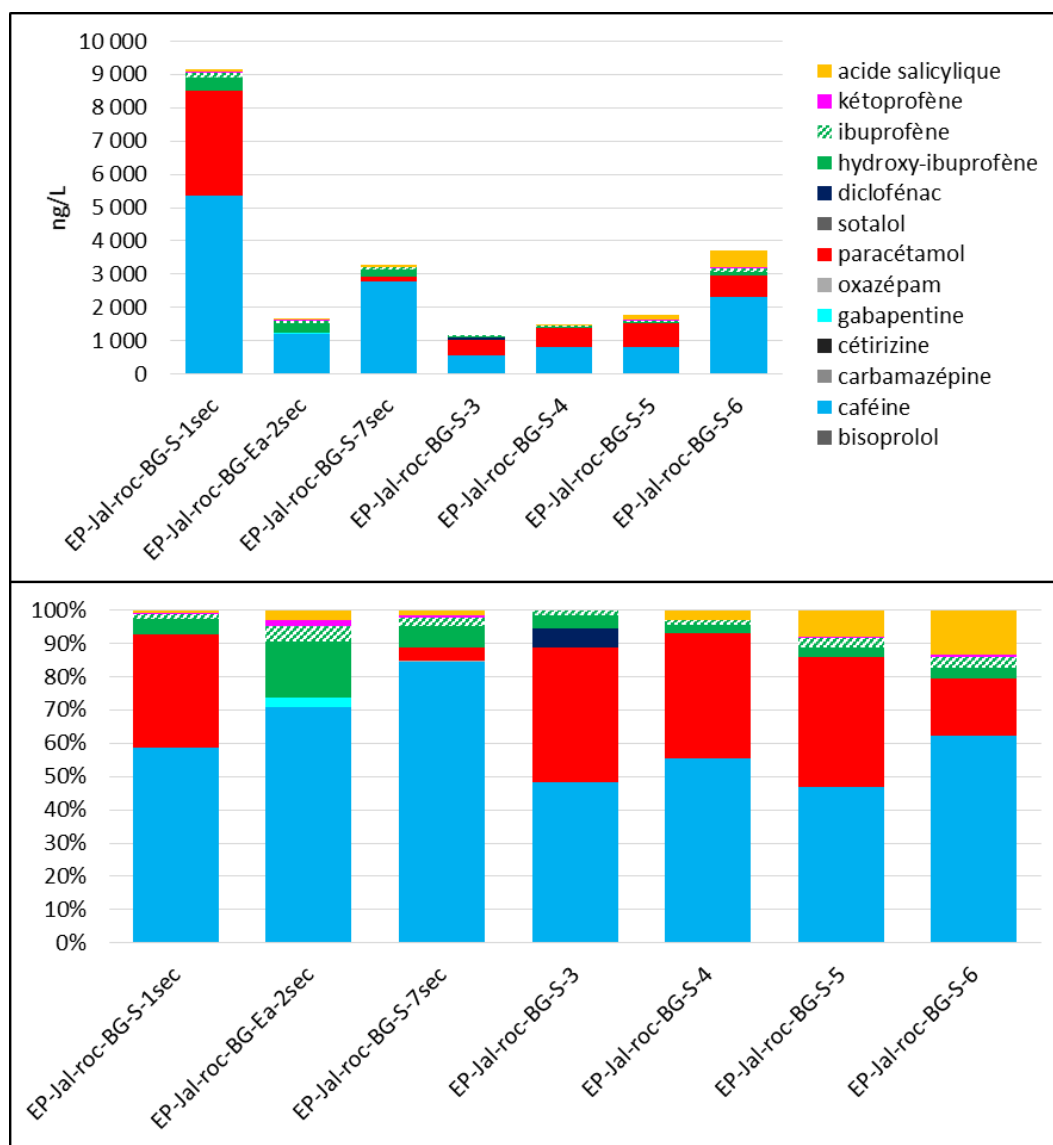


Figure 110. Concentrations (ng/L) de pharmaceutiques sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie

Cet exutoire pluvial a déjà été suivi, à raison de 5 prélèvements réalisés entre 2013 et 2015, uniquement par temps de pluie (dans la section précédente, résultats de Ep-Jal-JSA001). Pendant cette période, la carbamazépine, la cétirizine, le sotalol et le bisoprolol n'ont jamais été identifiés. La caféine avait également été quantifiée dans tous les échantillons, en revanche l'ibuprofène et l'hydroxy-ibuprofène n'avaient pas été systématiquement quantifiés. Les concentrations totales varient entre 1 000 et 2 500 ng/L, ce qui est bien en accord avec les concentrations obtenues dans cette étude par temps de pluie.

L'approche par flux (Figure 111) modifie le profil des données. Pour le temps sec, les deux premiers débits sont comparables (395 000 et 480 000 L/événement) alors que le troisième débit est largement supérieur (2 980 765 L/événement). Ceci se traduit par des apports très différents entre les différents temps secs, 3,6 g/événement pour le premier, 0,8 g/événement pour le second et 10 g/événement pour le troisième.

Pour les 4 temps de pluie, les débits sont soit de l'ordre de 6 000 000 L/événement (1^{er} et dernier temps de pluie), soit de l'ordre de 20 000 000 L/événement (2^{ème} et 3^{ème} temps de pluie) ce qui démontre bien de la variabilité des événements pluvieux (Krein et al., 2007). Ainsi les apports par

temps de pluie sont compris entre 7 et 45 g/événement, avec des apports plus importants lors des débits plus importants. Néanmoins l'augmentation des apports par temps de pluie par rapport à ceux relevés par temps sec est étonnante (une dilution des rejets pourrait être attendue) et il pourrait s'agir de remobilisation de certains composés dans les conduits (Launay et al., 2016).

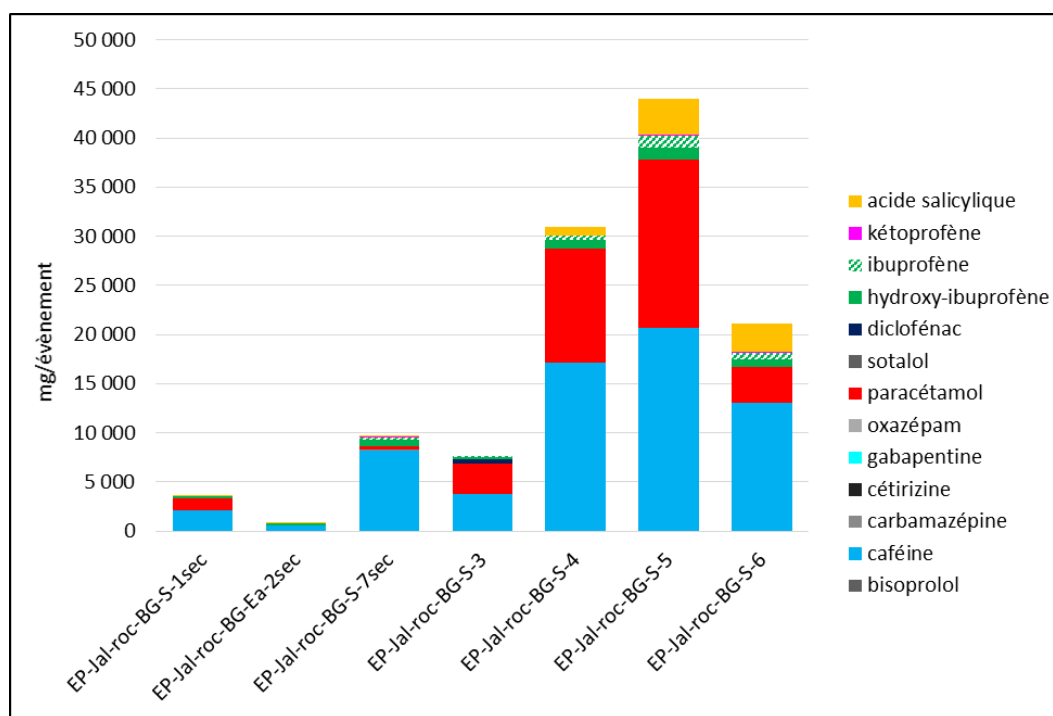


Figure 111. Flux (mg/jour) de composés pharmaceutiques sur le site de bois Gramond par temps sec et par temps de pluie

Ainsi, par fort temps de pluie, l'exutoire pluvial peut fortement contribuer à la contamination du milieu avec des apports proches de la cinquantaine de g par événement. S'il a déjà été démontré que les exutoires pluviaux pouvaient détériorer la qualité du milieu récepteur par rapport à la pollution d'origine carbonée et azotée, aux métaux ou aux HAP, moins d'études s'intéressent aux polluants organiques d'intérêt plus émergent (Gaspero et al., 2014). Ceci est d'autant plus vrai pour les médicaments, puisque par essence ils ne sont pas attendus dans les exutoires pluviaux (qui ne sont sensés transporter que de l'eau de pluie ayant ruisselé sur les surfaces urbaines).

Ainsi si certaines études s'intéressent à la présence de pesticides et particulièrement les biocides utilisés dans les traitements de surface (Burkhardt et al., 2007), peu s'intéressent à la présence de composés pharmaceutiques. Barbosa et al. (2012) passent par exemple en revue les problématiques liées aux exutoires pluviaux sans y faire référence. Plus récemment en revanche, (Panasiuk et al., 2015) indiquent que la caféine peut être un bon traceur de présence d'eaux usées dans les exutoires pluviaux (ainsi que d'autres indicateurs comme par exemple la présence de bactéries fécales). Sauvé et al. (2012) ont par exemple quantifié la caféine dans les exutoires pluviaux de Montréal en concentrations allant de 8 à 53 000 ng/L. Ils indiquent d'ailleurs qu'au-delà de 400 ng/L des bactéries fécales confirmant la présence d'eaux usées humaines non traitées étaient systématiquement quantifiées. Dans la présente étude cette valeur est systématiquement dépassée pour la caféine. Ils indiquent également que la carbamazépine ne leur semble pas être un bon indicateur, car elle est retrouvée en concentrations trop faibles (0,1-161 ng/L). Dans la présente étude, la carbamazépine n'est d'ailleurs quantifiée qu'une seule fois dans l'exutoire pluvial de Bois Gramond. De la caféine (0,01-5,20 µg/L), du paracétamol (0,02-0,2 µg/L) et de l'acide salicylique (0,1-0,6 µg/L)

ont également été mis en évidence dans des exutoires pluviaux d'Australie (Sidhu et al., 2013). Ces niveaux de concentration sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans cette étude. (Sidhu et al., 2013) font également un lien entre la présence de ces composés chimiques et celle de virus humains. De plus, dans une étude plus ancienne, la présence d'ibuprofène a également été montrée dans des canaux pluviaux à la Nouvelle Orléans à des concentrations variant entre 0 et 674 ng/L (Boyd et al., 2004).

Finalement, la présence de ces eaux usées non traitées dans l'exutoire pluvial de la rocade (au niveau du site de Bois Gramond) peut être liée à des débordements du réseau en cas de forte pluie mais aussi à de mauvaises connections du réseau ou encore à des rejets illicites (Panasiuk et al., 2015; Sidhu et al., 2013).

La partie portant sur l'étude des eaux usées domestiques montre que la caféine était un bon traceur de vie humaine et que l'utilisation des données (consommation, excrétion) pouvait permettre de calculer des apports « attendus ». Dans le cas des eaux pluviales il peut être intéressant de faire le raisonnement inverse et de calculer un nombre de personnes pouvant être en lien avec les apports en caféine observés. Pour rappel, en considérant en moyenne 2 tasses de café par jour et par personne, que la teneur moyenne en caféine est de 80 mg par tasse et des taux d'excrétion sous forme inchangé de 0,5 et 10 %, les apports en caféine par une personne sont de l'ordre de 0,8-16 mg par jour. Les apports mesurés à Bois Gramond par temps sec (pour limiter le facteur potentiel de « remobilisation » lors des évènements pluviaux) étant de 572 et 10 000 mg/événement, cela correspondrait à 715 – 12 500 personnes en utilisant le taux d'excrétion le plus faible et 35 - 625 personnes en utilisant le taux d'excrétion le plus fort. Cependant, comme pour l'étude des eaux usées domestiques, la première hypothèse semble moins probable que la seconde.

C. PESTICIDES

Parmi les 24 molécules recherchées sur l'exutoire pluvial, 10 ont été quantifiées (2-hydroxy-atrazine, AMPA, carbendazime, DCPMU, diuron, DMSA, glyphosate, hydroxy-simazine, propiconazole, et terbutryne). Les concentrations totales en pesticides sont assez stables par temps sec et par temps de pluie : elles varient entre 270 et 340 ng/L (Figure 112). Les molécules quantifiées sont soit (1) des usages mixtes (phytopharmaceutique et biocide comme le propiconazole), soit (2) des usages biocides stricts comme le diuron par exemple, (3) soit sont des produits de dégradation de molécules aujourd'hui interdites d'utilisation, comme c'est le cas pour la 2-hydroxy-atrazine. Le glyphosate (4) est le seul représentant des phytopharmaceutiques à être quantifié systématiquement avec l'AMPA. Les profils de contamination entre temps sec et temps de pluie sont très proches en termes de molécules retrouvées et de leurs proportions relatives.

Les composés majoritairement détectés sont le glyphosate et l'AMPA qui expliquent plus de 50% de la contamination en pesticides observée avec des concentrations moyennes respectives de 23 et 155 ng/L. Le glyphosate est l'herbicide le plus utilisé au niveau de l'Aquitaine et peut se dégrader dans les sols pour générer de l'AMPA. Ces deux composés ont déjà été retrouvés dans des exutoires pluviaux par temps de pluie (Botta et al., 2009), avec une mise en évidence d'une forte variabilité.

Les concentrations en AMPA sont relativement stables entre le temps sec et le temps de pluie (150 ng/L) ce qui semble indiquer une source constante, donc potentiellement un lessivage. La concentration en glyphosate passe d'environ 15 ng/L en temps sec à 40 ng/L en temps de pluie sur la première campagne et à plus de 1 000 ng/L sur la seconde campagne. Cette augmentation de concentration dans les eaux de ruissellement laisse penser que ce composé est lessivé par les précipitations à partir d'un site traité sur le bassin versant de l'exutoire, entraînant une augmentation des rejets. De plus, le glyphosate est 3 fois plus concentré que l'AMPA au cours de la seconde campagne en temps de pluie, ce qui tranche avec les profils observés jusqu'alors. Cela semble indiquer une plus grande proximité avec la source en glyphosate : soit temporellement (date du traitement proche donc peu de dégradation), soit physique (le traitement aurait été effectué plus proche de

l'exutoire que pour dans le cadre de la première campagne donc la dégradation en AMPA serait plus faible faute de temps de transit suffisant).

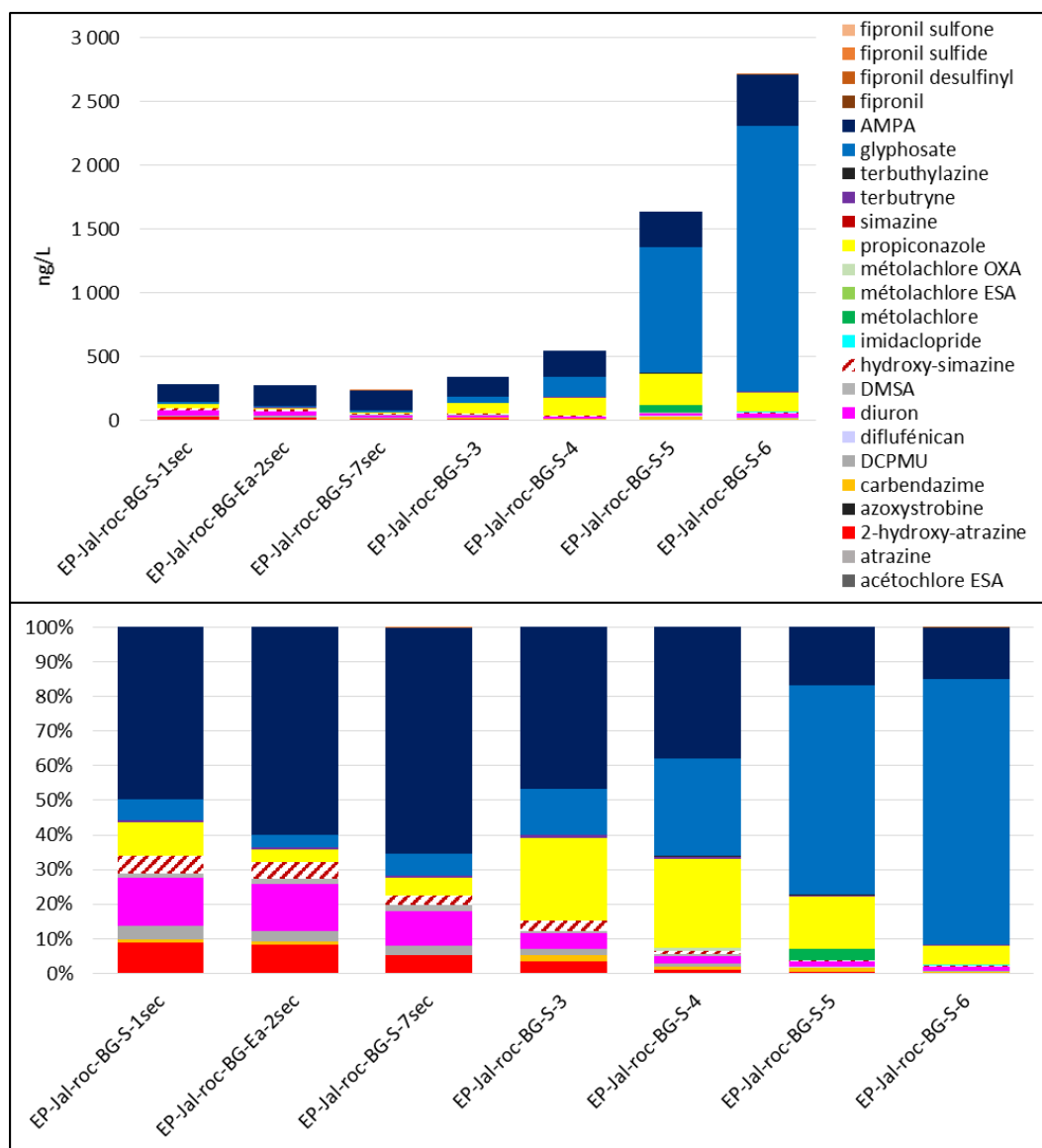


Figure 112. Concentrations (ng/L) de pesticides sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie

Trois autres molécules marquent également ces échantillons: la carbendazime, le diuron, et le propiconazole. Ces différentes molécules ont également été identifiées par plusieurs études prenant en compte les apports vers le milieu induits par les précipitations (Bollmann et al., 2014; Wittmer et al., 2010; Zgheib et al., 2012).

Le propiconazole est un fongicide utilisé à la fois en tant que phytopharmaceutique pour la protection des parties aériennes des cultures céréalières, mais aussi en tant que biocide (TP8/TP9) pour la protection du bois et des matériaux fibreux ou polymérisés (cuir, caoutchouc, papier, textiles, etc.). En temps sec, les concentrations retrouvées sont respectivement de 28 et 10 ng/L pour la première et deuxième campagne de prélèvements, et en temps de pluie les concentrations atteignent plus de 80 ng/L. Cette molécule se retrouve donc plus concentrée dans les eaux de ruissellement ce

qui laisse à penser qu'à l'instar du glyphosate, elle serait lessivée au contact des précipitations sur les surfaces traitées.

Le même comportement peut être observé pour la carbendazime, avec des concentrations de l'ordre de 3 ng/L en temps sec contre plus de 6 ng/L. Il s'agit d'un fongicide utilisé en tant que biocide BT7/9/10, utilisé en tant qu'agent protecteur dans des peintures, cuirs, caoutchoucs, papiers, textiles, ou matériaux de construction autres que le bois. Il est donc également susceptible d'être lessivé par les précipitations suite à son application sur des surfaces exposées aux éléments, et de rejoindre le réseau de collecte des eaux pluviales.

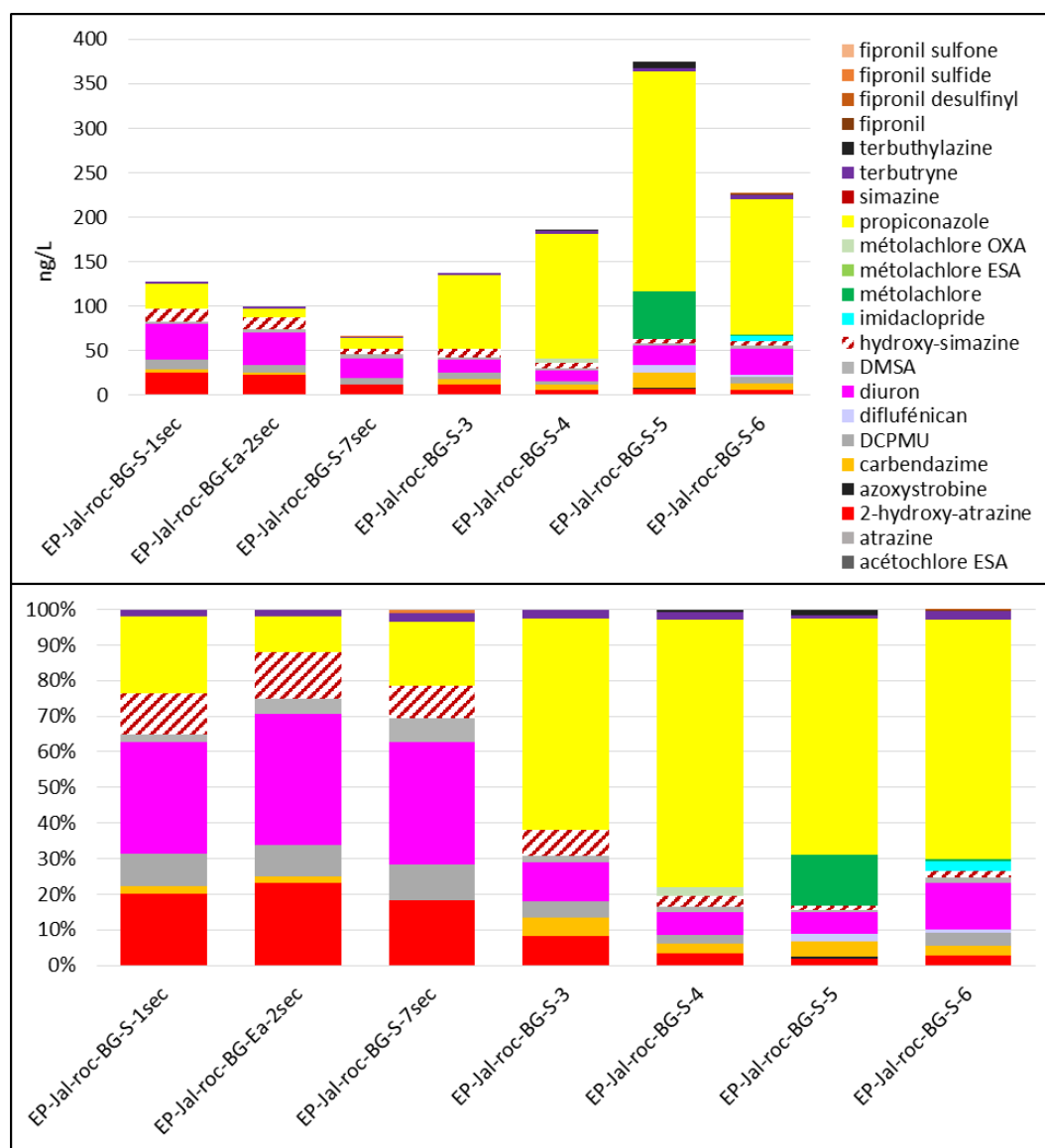


Figure 113. Concentrations (ng/L) de pesticides sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie sans l'influence glyphosate/AMPA

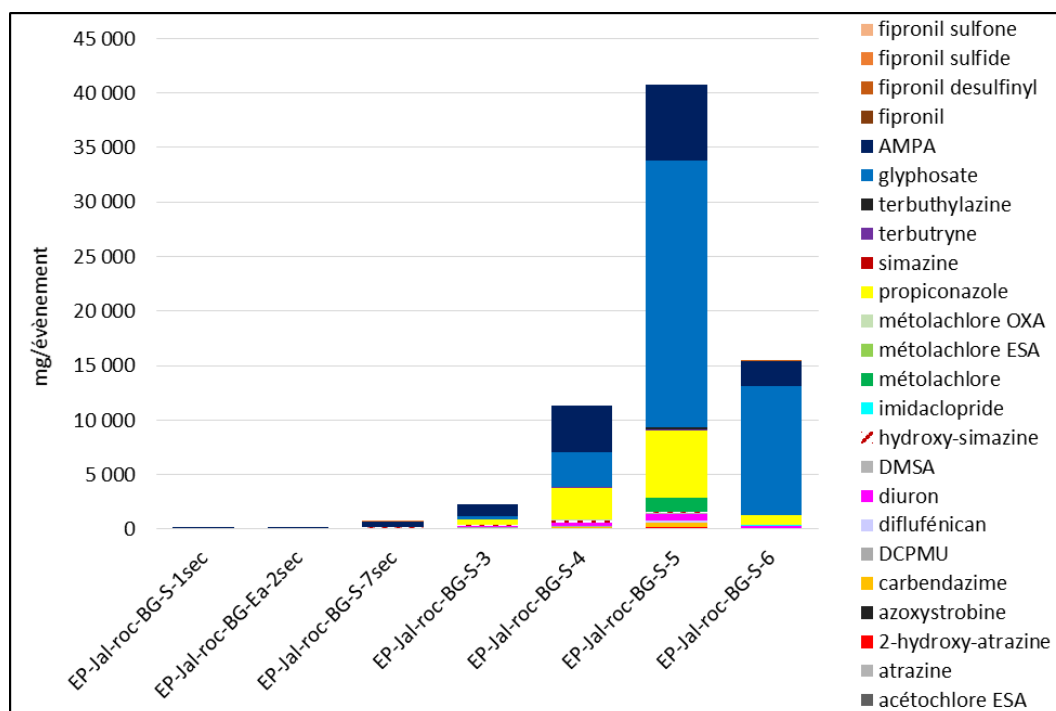


Figure 114. Flux (mg/événement) de pesticides sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie

Le diuron est retrouvé à des concentrations de l'ordre de 30 ng/L en temps sec et la moitié moins en temps de pluie. Ce principe actif est un herbicide à usage biocide (TP10) utilisé pour la protection des matériaux de construction / maçonnerie autres que le bois contre les microorganismes et les algues. Il est principalement retrouvé dans les peintures protectrices de façades. Cela se traduit encore une fois par un apport vers le milieu naturel en temps de pluie qui doit être confirmé par le calcul de flux de molécules actives rejetées dans le milieu (Birch et al., 2011; Bollmann et al., 2014).

La 2-hydroxy-atrazine est un métabolite de l'atrazine, une molécule interdite d'usage au niveau européen depuis 2003. Les concentrations pour cette molécule sont de l'ordre de 25 ng/L en temps sec et de 11 – 6 ng/L en temps de pluie. Sa présence dans l'exutoire peut trouver sa source dans la dégradation progressive de la molécule mère qui aurait été introduire dans le bassin de collecte suite à des usages antérieurs à 2003. L'absence d'atrazine écarte la piste d'un usage frauduleux actuel.

Enfin, du métolachlore est quantifié dans l'échantillon EP-Jal-roc-BG-S-5 à 53 ng/L, et plus faiblement (1 ng/L) dans l'échantillon EP-Jal-roc-BG-S-6. Le S-métolachlore est une substance phytopharmaceutique largement utilisée à l'échelle locale puisqu'il est le second herbicide le plus employé sur la région aquitaine, notamment en maïsiculture et quelquefois sur des cultures de tournesol. Il est normalement apporté vers le milieu naturel en période d'épandage (généralement de mars à juillet) via des retombées atmosphérique ou le lessivage par les précipitations de sols traités avec cette substance active. La présence de ce composé dans un exutoire pluvial peut faire suite à une pulvérisation de S-métolachlore sur des cultures maraichères ou de maïs, puisque les 2 échantillons marqués en métolachlore ont été respectivement réalisés en mai 2016, soit en pleine période classique d'utilisation, et en juillet 2016, 1 mois après la période classique d'utilisation. L'absence de quantification des métabolites du métolachlore dans ces mêmes échantillons, le métolachlore ESA et le métolachlore OXA, semblent indiquer que la période de contact entre la substance active et le sol a été trop courte pour que le métolachlore soit dégradé.

Il est possible de constater que comme pour le glyphosate et l'AMPA, il existe 2 types de profils de contamination (Figure 112), selon que le prélèvement ait été réalisé en temps sec ou en temps de pluie, et qui semble surtout provenir de l'augmentation de concentration en propiconazole en période de pluie.

Les charges globales en pesticides correspondent en temps sec à des flux de matières actives de l'ordre de 0,3 g/événement apportés au milieu sans traitement (Figure 114). Les flux en temps de pluie sont près de 10 fois plus importants pour la première campagne, avec des flux en temps de pluie respectivement estimés à 0,1 – 0,2 – 0,3 – 0,5 – 1,1 g/événement pour la carbendazime, le diuron, le glyphosate, le propiconazole et l'AMPA. Ils sont encore plus importants pour les trois autres campagnes de temps de pluie avec des flux atteignant 24 g/événement pour le glyphosate et près de 7 g/événement pour le propiconazole au cours de la troisième campagne. Au final, il y a un facteur 18 entre les flux totaux des différents prélèvements réalisés en temps de pluie, ce qui met en évidence une forte variabilité intra-exutoire concernant les charges en pesticides. Ces résultats sont cohérents avec ceux des campagnes de prélèvement réalisées en 2013 et 2015 puisque les flux totaux estimés pour cet exutoire étaient compris entre 2 et 200 g/événement, avec des flux en glyphosate entre 0,6 et 190 mg/événement, et entre 0,2 et 2,3 g/événement pour le propiconazole. Plusieurs études évoquent la variabilité de la charge contaminante des eaux pluviales (Birch et al., 2011; Bollmann et al., 2014; Botta et al., 2009; Wittmer et al., 2010; Zgheib et al., 2012), qui est liée aux périodes d'application des substances recherchées, à la période de dépôt, à l'intensité de la précipitation, à la durée de la précipitation et à la stabilité des molécules. Les flux en diuron sont plus importants d'un facteur 5 en temps de pluie que par temps sec, probablement en lien avec le lessivage de surfaces traitées à l'instar des autres molécules majoritairement retrouvées dans ces eaux de ruissellement.

Finalement, et au vu de leurs usages, l'apport en AMPA, carbendazime, diuron, glyphosate et propiconazole semble effectivement provenir du ruissellement des précipitations sur des surfaces / toitures / façades traitées avec ces matières actives qui peuvent être présentes dans des peintures de protection ou dans les matériaux de constructions eux même, ce qui a déjà été mis en évidence par le passé (Bollmann et al., 2014; Wittmer et al., 2010). Il y a donc globalement des apports vers le milieu naturel plus importants en temps de pluie pour l'ensemble des composés considérés. Ces flux non négligeables de matières actives peuvent entraîner une augmentation locale des concentrations dans le milieu naturel et potentiellement impacter l'écosystème autour du point de rejet.

D. ALKYLPHENOLS

Les alkylphénols ont été dosés dans les prélèvements par temps sec et par temps de pluie sur le site de Bois Gramond, et ce, dans la phase dissoute et la phase particulaire. Les deux composés analysés, le 4-nonylphénol (NP) et le 4-ter octylphénol (OP), sont systématiquement retrouvés dans les échantillons. Cependant le composé majoritaire est NP, et ce, aussi bien dans la phase dissoute que dans la phase particulaire.

Dans la phase dissoute, les concentrations cumulées en alkylphénols sont de 200 ng/L par temps sec et de 70 ng/L par temps de pluie (Figure 115), ce qui, en termes de flux correspond à des apports respectifs de 41 mg/jour/jour et de 429 mg/événement (Figure 116). Dans la phase particulaire, les concentrations sont de 2 410 ng/g par temps sec et varient de 1 791 ng/g à 2 587 ng/g par temps de pluie (Figure 117). Lorsque l'on considère la phase totale (phase dissoute + phase particulaire) les concentrations totales obtenues par temps sec et par temps de pluie varient entre 224 et 207 ng/L, ce qui en termes de flux correspond à des apports compris entre 88 mg/jour et 3 740 mg/événement (Figure 118). Par temps sec la contamination provient essentiellement de la phase dissoute alors que par temps de pluie elle est majoritairement apportée par la phase particulaire (Figure 119).

Cet exutoire pluvial avait été suivi entre 2013 et 2015 (cf section précédente, Ep-Jal-JSA001) et les flux observés étaient du même ordre de grandeur (500 mg/événement en moyenne). Ainsi par temps de pluie, le site de Bois Gramond peut être un vecteur de contamination en alkylphénols pour le milieu récepteur. Cette contamination provient essentiellement de la phase particulaire (Figure 119).

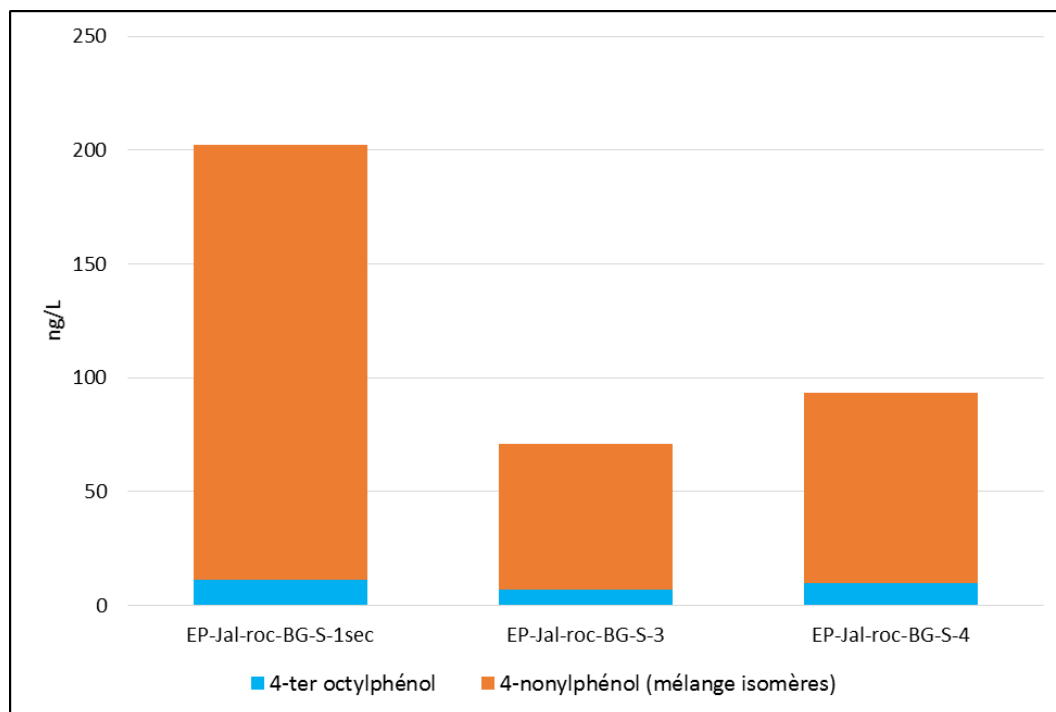


Figure 115. Concentrations (ng/L) en alkylphénols sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase dissoute)

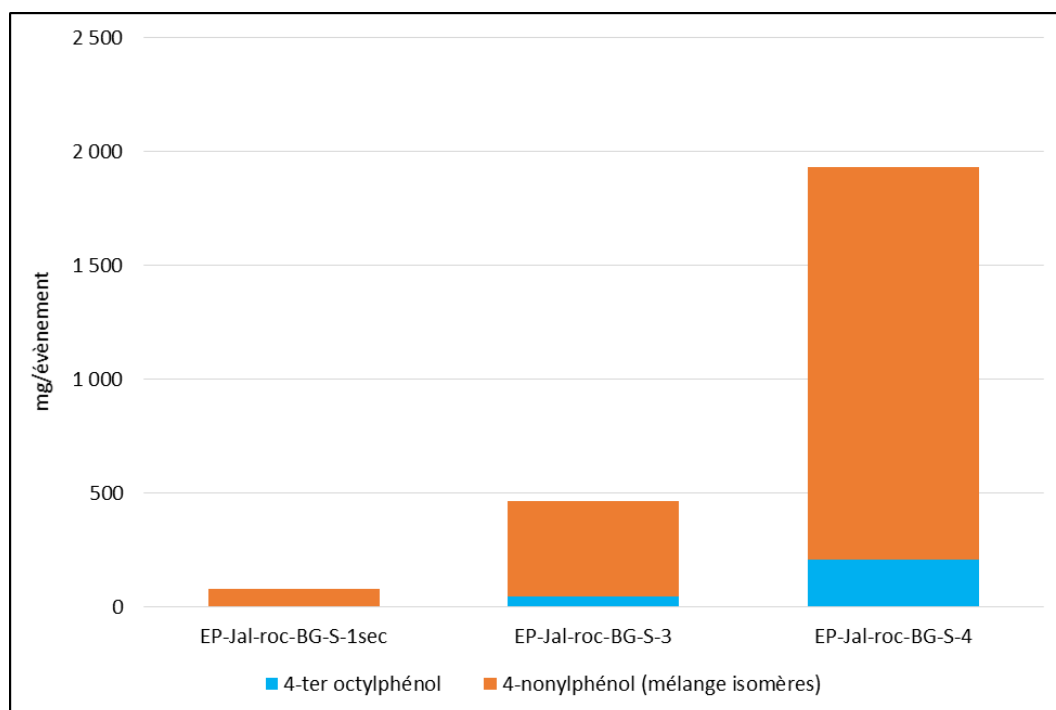


Figure 116. Flux (mg/événement) d'alkylphénols sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase dissoute)

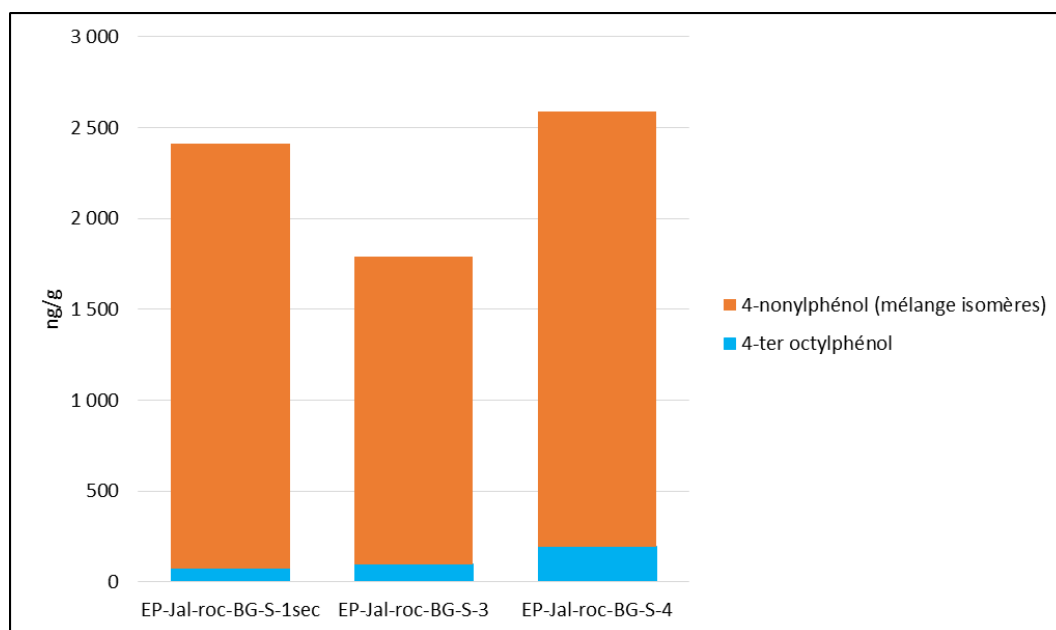


Figure 117. Concentrations (ng/g) en alkylphénols sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire)

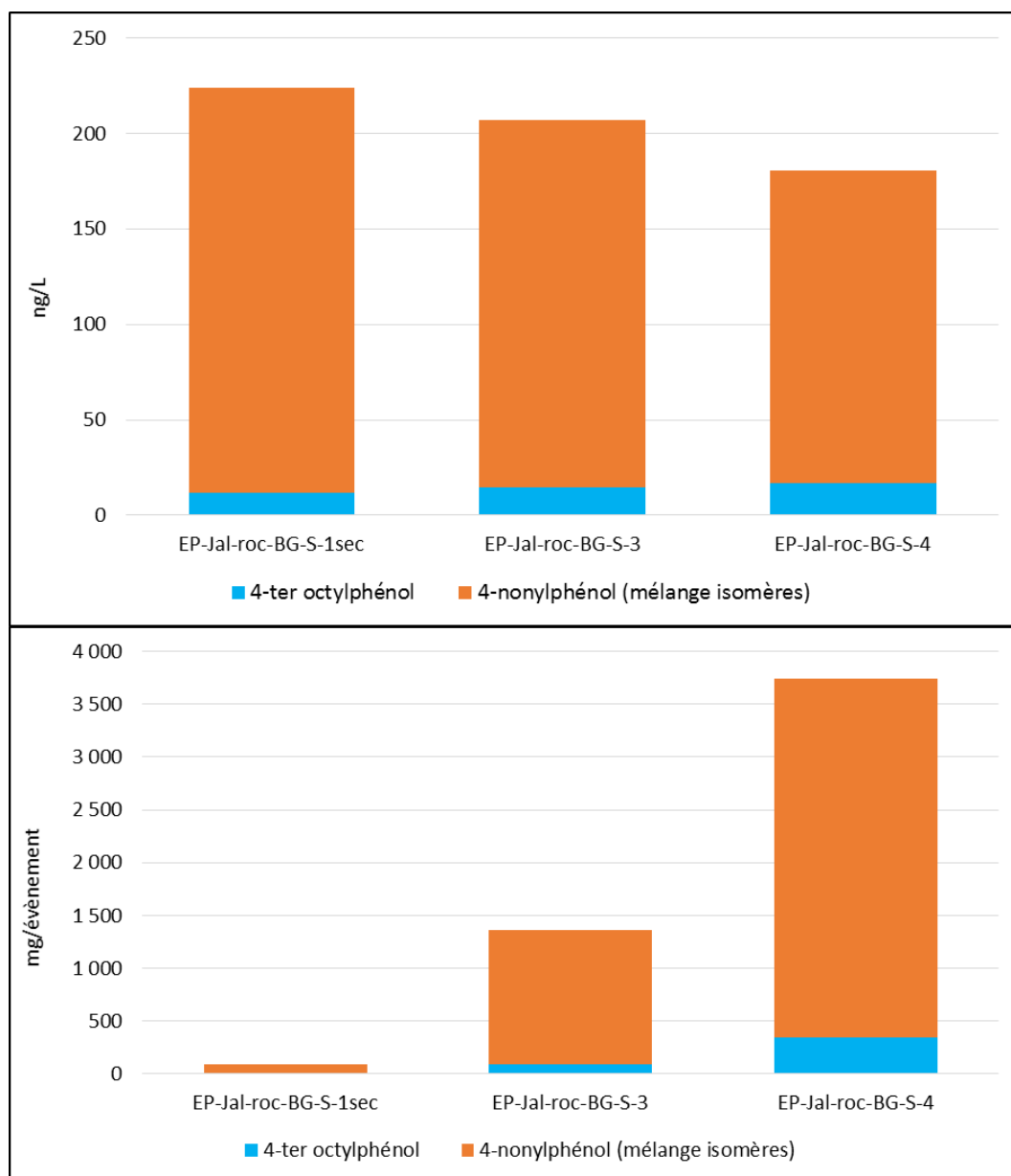


Figure 118. Concentration totale (ng/L) et flux totaux en mg/évènement (phase dissoute + phase particulaire) des alkylphénols sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie

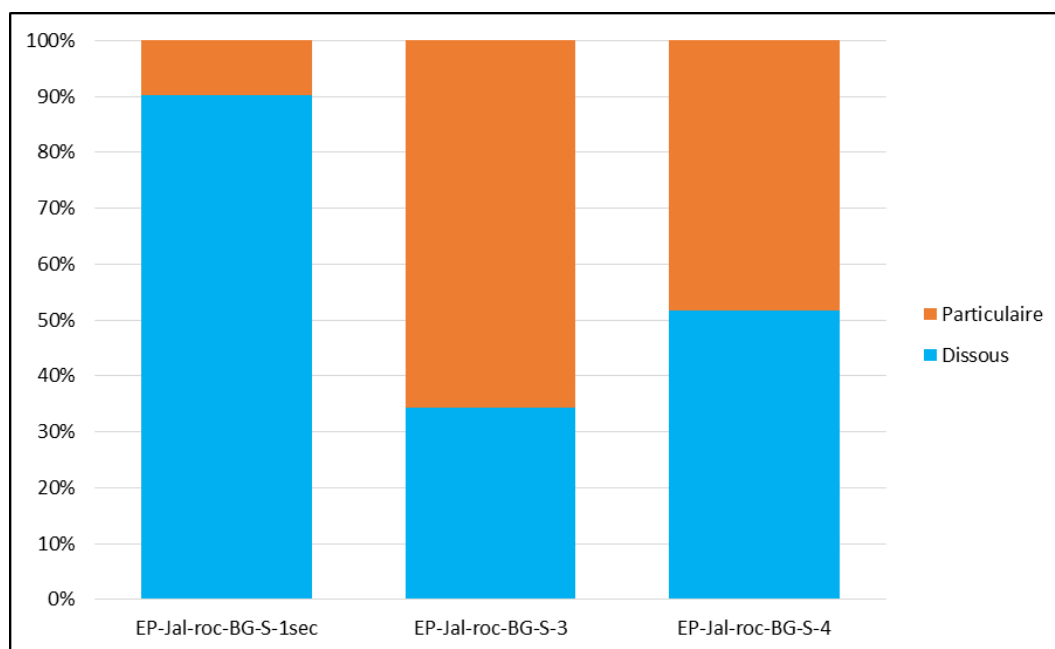


Figure 119. Partition phase dissoute/phase particulaire pour les alkylphénols sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire + phase dissoute)

E. HAP

Sur les 14 molécules analysées dans la phase dissoute, 2 n'ont jamais été détectées (indéno(1,2,3-cd)pyrène, benzo(g,h,i)pyrène), 3 n'ont été détectées que par temps de pluie et lors du dernier prélèvement temps sec (EP-Jal-roc-BG-S-7sec) (benzo(a)anthracène, chrysène + triphénylène, benzo(b+j+k)fluoranthène), le benzo(a)pyrène n'a été détectée que dans EP-Jal-roc-BG-S-7sec et 7 ont été systématiquement détectées (naphtalène, acénaphthalène, acénaphthylène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène).

Parmi les prélèvements réalisés par temps sec, deux profils se dégagent. En effet les deux premiers prélèvements (EP-Jal-roc-BG-S-1sec et EP-Jal-roc-BG-S-2sec) ont des empreintes similaires alors que le dernier prélèvement (EP-Jal-roc-BG-S-7sec) présente un profil différent. Pour le premier groupe, les molécules majoritairement détectées dans la phase dissoute sont le naphtalène (8,1 ng/L), le phénanthrène (6,8 ng/L) et le pyrène (4,3 ng/L). Pour le dernier prélèvement par temps sec (EP-Jal-roc-BG-S-7sec) les composés majoritairement détectés sont le fluoranthène (151 ng/L), le pyrène (126 ng/L) mais également les HAP lourds non détectés dans le premier groupe (benzo(a)anthracène à 20 ng/L, chrysène + triphénylène à 21 ng/L, benzo(b+j+k)fluoranthène à 5,5 ng/L et benzo(a)pyrène à 2,6 ng/L). Par temps de pluie les deux composés les plus détectés sont l'acénaphthène (255,5 ng/L) et le fluorène (97,1 ng/L) (Figure 120).

Dans la phase particulaire, toutes les molécules analysées ont été détectées, et ce par temps sec et par temps de pluie. Les concentrations pour les deux premiers temps secs varient entre 587 ng/g et 1 440 ng/g alors que par temps de pluie elles atteignent quasiment 18 000 ng/g. Là encore, le dernier prélèvement par temps sec (EP-Jal-roc-BG-S-7sec) présente un profil atypique avec des concentrations en HAP cumulées sur la phase particulaire atteignant 76 595 ng/g.

Pour le groupe des 2 premiers temps secs, les molécules majoritairement détectées dans la phase particulaire sont le phénanthrène (164,1 ng/g), le fluoranthène (133,1 ng/g) et le pyrène (246,3 ng/g). Pour le dernier prélèvement par temps sec (EP-Jal-roc-BG-S-7sec) les molécules majoritairement détectées sont le pyrène (7 720 ng/g), le chrysène + triphénylène (8 454 ng/g), le benzo(b+j+k)fluoranthène (18 102 ng/g) et le benzo(a)pyrène (8 643 ng/g). Par temps de pluie, les molécules majoritairement détectées sont le fluoranthène (de 641 à 3 140 ng/g), le pyrène (de 766 à 3 063 ng/g) et le benzo(b+j+k)fluoranthène (de 655 à 2 639 ng/g). L'empreinte de contamination est la même que ce soit par temps sec ou par temps de pluie excepté pour le point EP-Jal-roc-BG-S-7sec

(Figure 121). L'exutoire pluvial de la rocade a déjà été suivi entre 2013 et 2015 par temps de pluie et les trois principaux composés détectés sur la phase particulaire étaient le fluoranthène, le pyrène et le benzo(b+j+k)fluoranthène. Les concentrations s'échelonnaient entre 512,8 et 1 402,3 ng/g pour le fluoranthène, 561,9 et 1597,3 ng/g pour le pyrène, 631 et 2928,8 ng/g pour le benzo(b+j+k)fluoranthène. Les résultats obtenus dans REGARD concordent donc avec les précédentes études réalisées.

Les concentrations en HAP varient en fonction des conditions météorologiques, et ce, aussi bien dans la phase dissoute (Figure 120) que la phase particulaire (Figure 121). Les concentrations totales cumulées (phase dissoute + phase particulaire) passent de 16 ng/L par temps sec à 1 825 ng/L par temps de pluie (Figure 122). En termes de flux cela correspond à des apports en HAP allant jusqu'à 12 g/événement (Figure 122). Seul le point EP-Jal-roc-BG-S-7sec présente une concentration totale en HAP de 2 750 ng/L ce qui représente un apport de 8 g dans le milieu. Ce résultat semble cohérent avec le fait que l'exutoire pluvial rocade nord collecte les eaux de voirie du nord de la rocade et également une partie des eaux pluviales en provenance de l'aéroport de Bordeaux-Mérignac.

Par temps sec, la contamination provient essentiellement de la phase dissoute alors que par temps pluie (et pour le point EP-Jal-roc-BG-S-7sec) elle provient majoritairement de la phase particulaire (Figure 123).

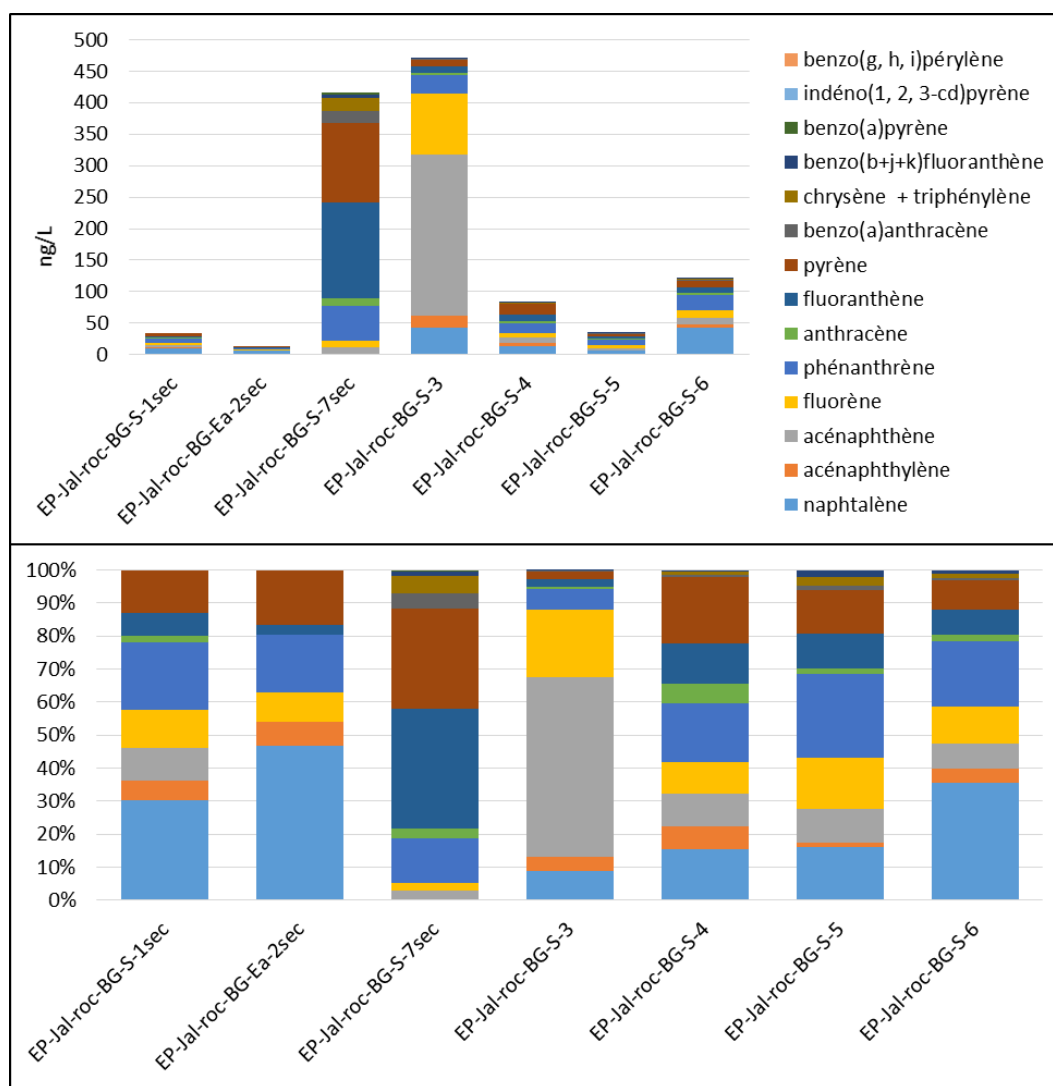


Figure 120. Concentrations (ng/L) en HAP sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase dissoute)

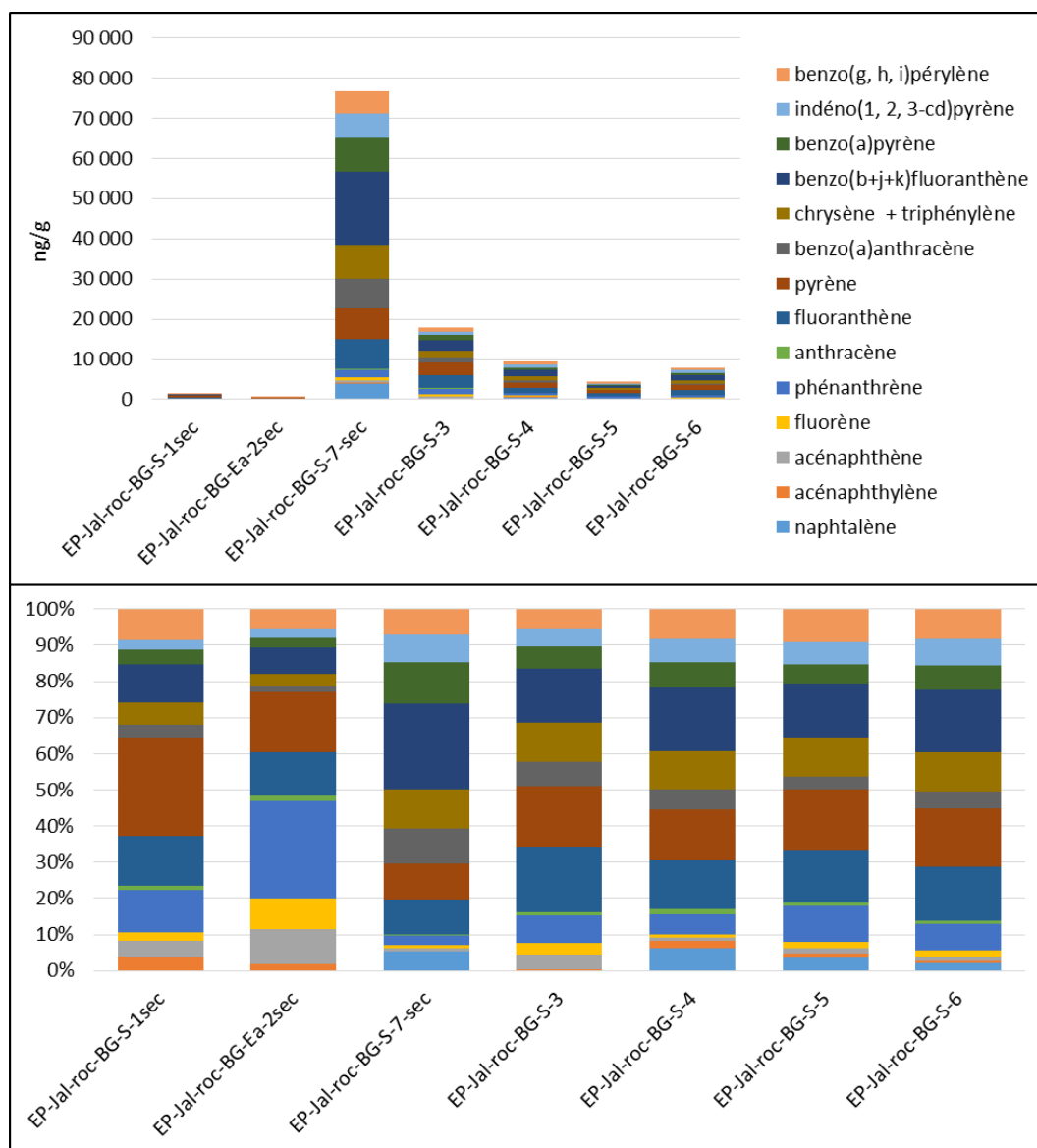


Figure 121. Concentrations (ng/g) en HAP sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire)

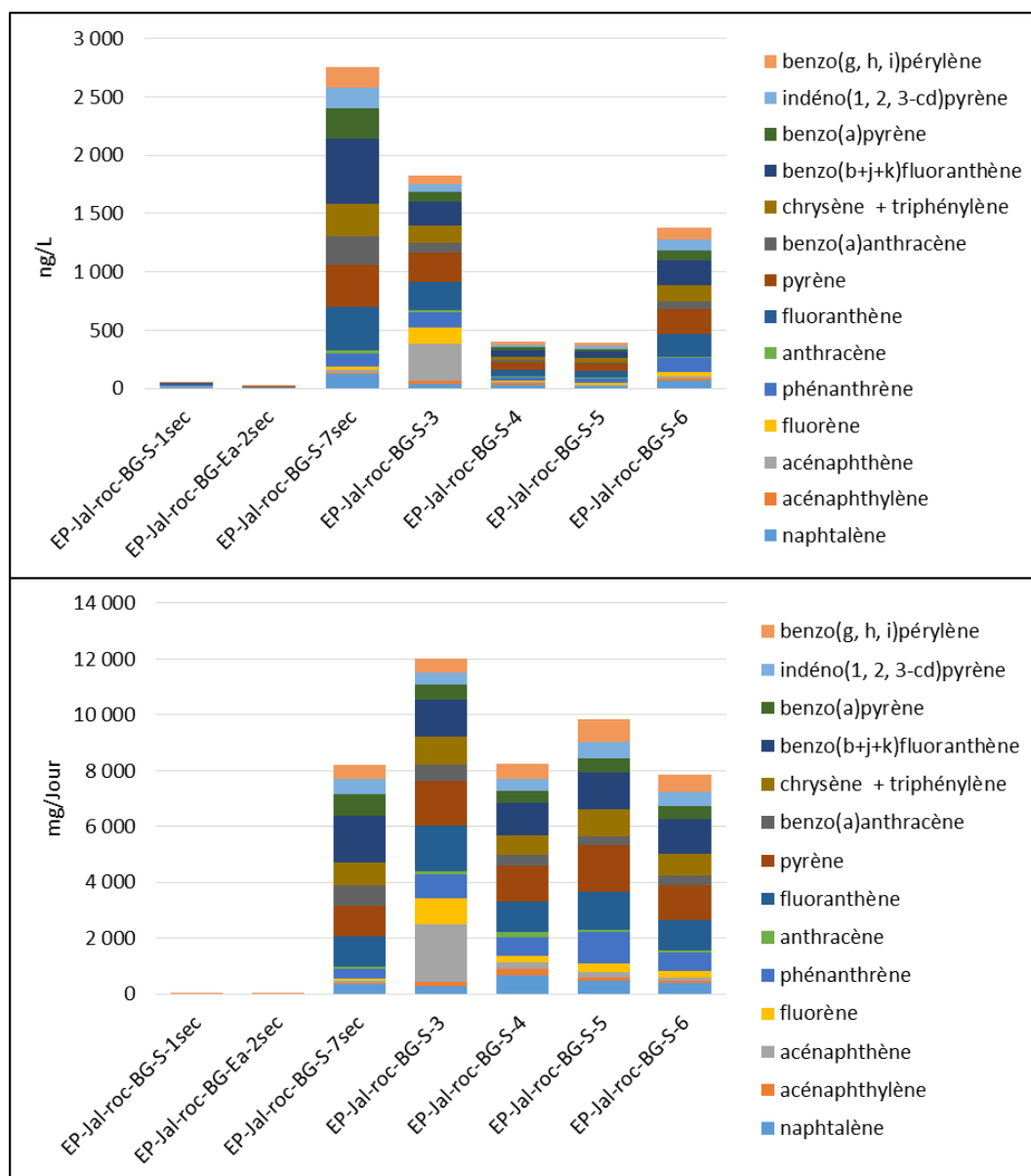


Figure 122. Concentration totale (ng/L) et flux totaux (mg/évènement) (Phase dissoute + Phase particulaire) des HAP sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie

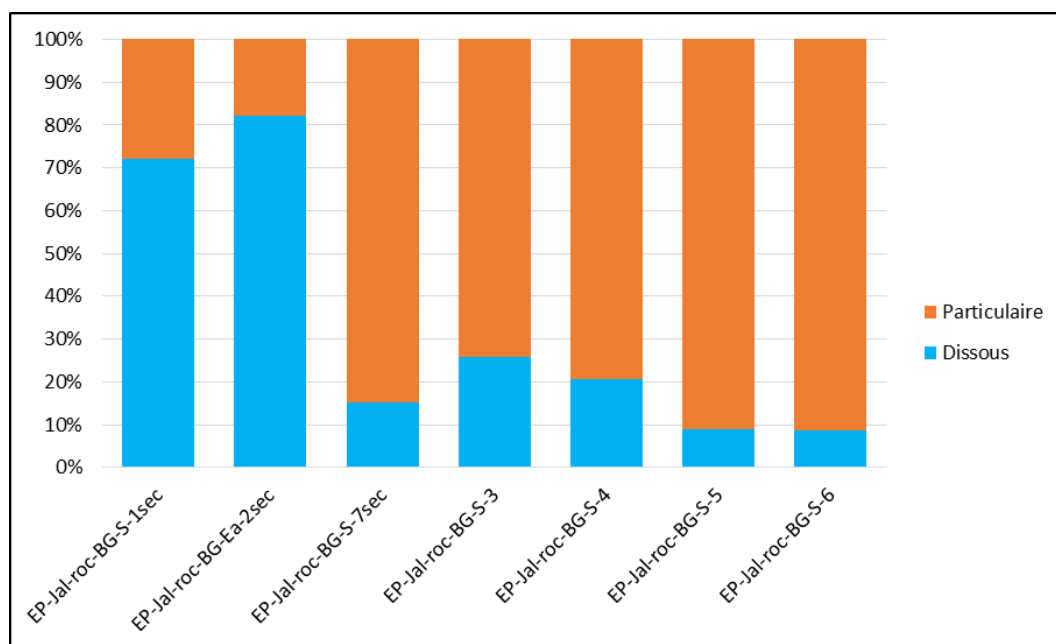


Figure 123. Partition dissous/particulaire des HAP sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire + phase dissoute)

F. PFAS

Dans la phase dissoute, sur les 17 PFAS recherchés, seulement 2 n'ont jamais été détectés (FOSAA et MeFOSAA). Les concentrations cumulées varient entre 247 ng/L et 421 ng/L (Figure 124) et aucune influence claire de la pluviométrie n'est observée. La phase dissoute est marquée par la prédominance du 6:2 FTSA et du PFOS représentant à eux deux entre 50 et 65 % du niveau global, mais ils sont retrouvés chacun dans des proportions variables en fonction de la période d'échantillonnage (abondance relative allant de 8 à 52 % pour le PFOS et de 14 à 56 % pour le 6:2 FTSA). Les perfluorooalkyl carboxylates (PFCA) représentent entre 22 et 41 % de la Σ PFAS, et parmi ceux-ci, on retrouve majoritairement les chaînes courtes : PFPeA (4,5 à 16 % du profil global) et PFHxA (8,5 à 13 % de la Σ PFAS).

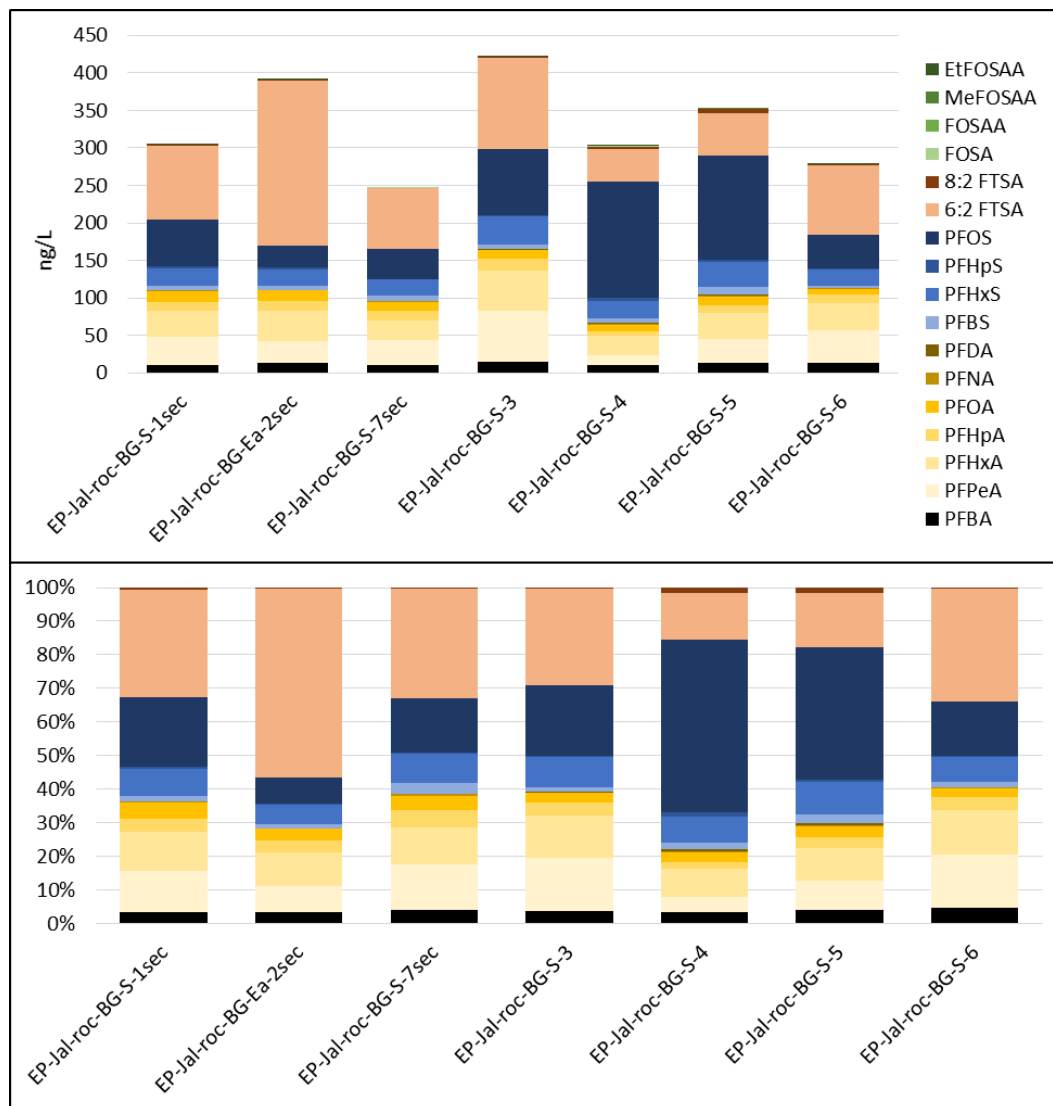


Figure 124. Concentrations (ng/L) de PFAS sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase dissoute)

Dans la phase particulaire, le niveau global observé (Figure 125) semble influencé par la période d'échantillonnage. En effet, la Σ PFAS est plus élevée par temps sec (Σ PFAS = 143-187 ng/g) que par temps de pluie (Σ PFAS = 56-90 ng/g). Les composés quantifiés sont similaires à ceux quantifiés dans la phase dissoute, avec une prédominance encore plus marquée du PFOS (\approx 56 % par temps sec et 78 % par temps de pluie) et du 6:2 FTSA (25 % par temps sec et 8 % par temps de pluie). La somme des carboxylates représente moins de 10 % du profil global, et le rapport d'abondance entre les chaînes longues et chaînes courtes est davantage équilibré que dans le dissous, au profit des chaînes longues. Ces différences entre les phases particulières et dissoutes peuvent s'expliquer par des valeurs de K_D et K_{OC} croissantes avec la longueur de la chaîne perfluorée et souvent plus élevées pour les PFSA que les PFCA (Labadie and Chevreuil, 2011; Munoz, 2015).

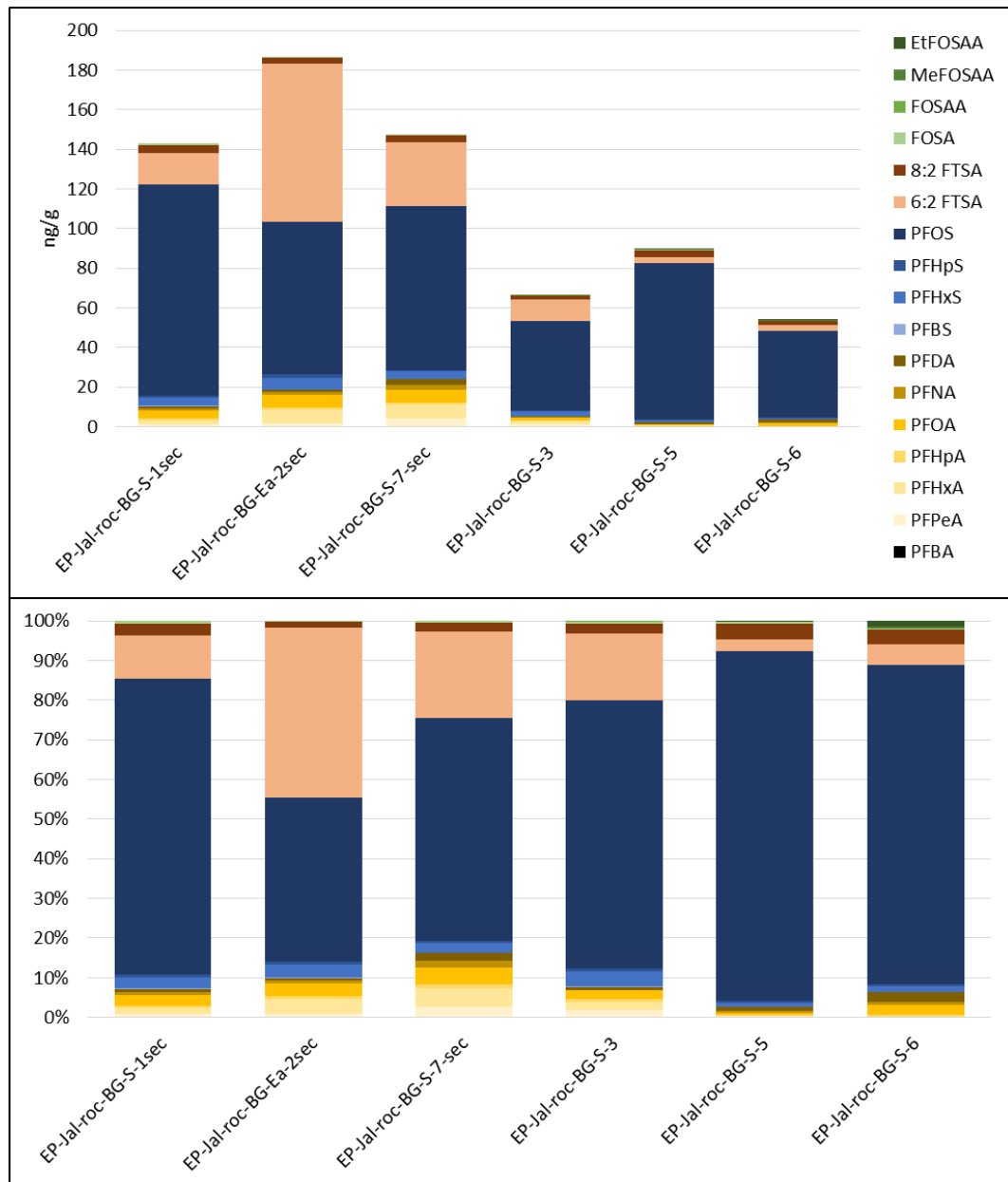


Figure 125. Concentrations (ng/g) de PFAS sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire)

Les concentrations totales (dissous + particulaire) obtenues sur la base des résultats des deux premiers temps secs et deux premiers temps de pluie, varient de 247 à 426 ng/L. Plus de 98 % de la contamination en PFAS des eaux pluviales du Bois Gramond sont apportés via la phase dissoute (Figure 126). Ces résultats s'expliquent d'une part par de faibles teneurs en MES. D'autre part, la liste des PFAS recherchés ciblait principalement des composés à chaîne poly- ou perfluorée de petite ou moyenne longueur, c'est-à-dire, les plus solubles et susceptibles d'être déversés vers les eaux de surface. Le profil général est donc similaire à celui observé en phase dissoute. La présence majoritaire de 6:2 FTSA, PFOS et PFHxA pourrait correspondre à une empreinte spécifique de l'utilisation ancienne de mousses anti-incendie (le PFOS n'étant plus utilisé pour ce type d'application depuis 2002). Ce profil de contamination a été mis en évidence dans des échantillons d'entrée de STEU recevant des eaux pluviales de l'aéroport de San Jose/Santa Clara où des tests anti-incendies sont régulièrement mis en œuvre (Houtz et al., 2016). Les PFAS représentent une vaste classe d'agents de surface utilisés dans

une multitude de produits à applications domestiques ou industrielles. Le manque de connaissances précises sur leurs utilisations complique l'association contaminant-origine. Les PFCAs et PFSA sont rarement utilisés en tant que tels dans les produits finis. Cependant, l'utilisation du 6:2 FTSA ainsi que celle d'autres précurseurs de PFCAs et PFSA dans des produits d'entretien de tous types de surface (vernis, peintures, textiles...) ou dans la formulation de pesticides, pourrait également expliquer la présence de ceux-ci dans les eaux de ruissellement (Buck et al., 2011). Plusieurs études ont également mis en évidence la présence directe de fluorotélomères et de leurs produits de dégradation (PFCAs de 3 à 7 carbones perfluorés) dans les retombées atmosphériques (Dreyer et al., 2010).

La Figure 127 illustre les flux totaux en PFAS exprimés en mg par évènement, excepté pour les points BG-S4, BG-S6 et BG-S7-sec pour lesquels seule la phase dissoute a été analysée à ce jour. Mais au regard des résultats précédents, la phase particulaire peut être considérée comme négligeable en termes d'apports. Cette approche permet de mettre en évidence une influence claire de la période d'échantillonnage. Par temps sec, des apports continus en PFAS allant de 0,1 à 0,7 g/jour (échantillonnage moyenné 24h) seraient déversés vers le milieu naturel au niveau du collecteur rocade. Par temps de pluie, des apports de 2,7 - 7,7 g/ évènement seraient déversés en fonction de l'intensité de l'épisode pluvieux (flux étroitement corrélés au débit).

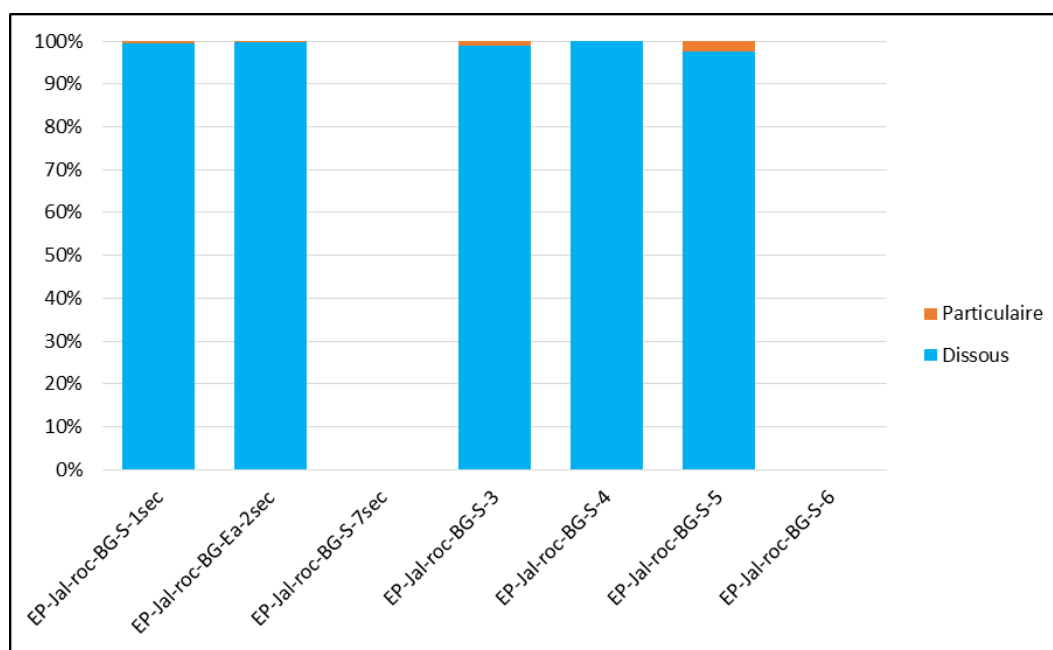


Figure 126. Concentrations totales (ng/L) de PFAS sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (phase particulaire + phase dissoute)

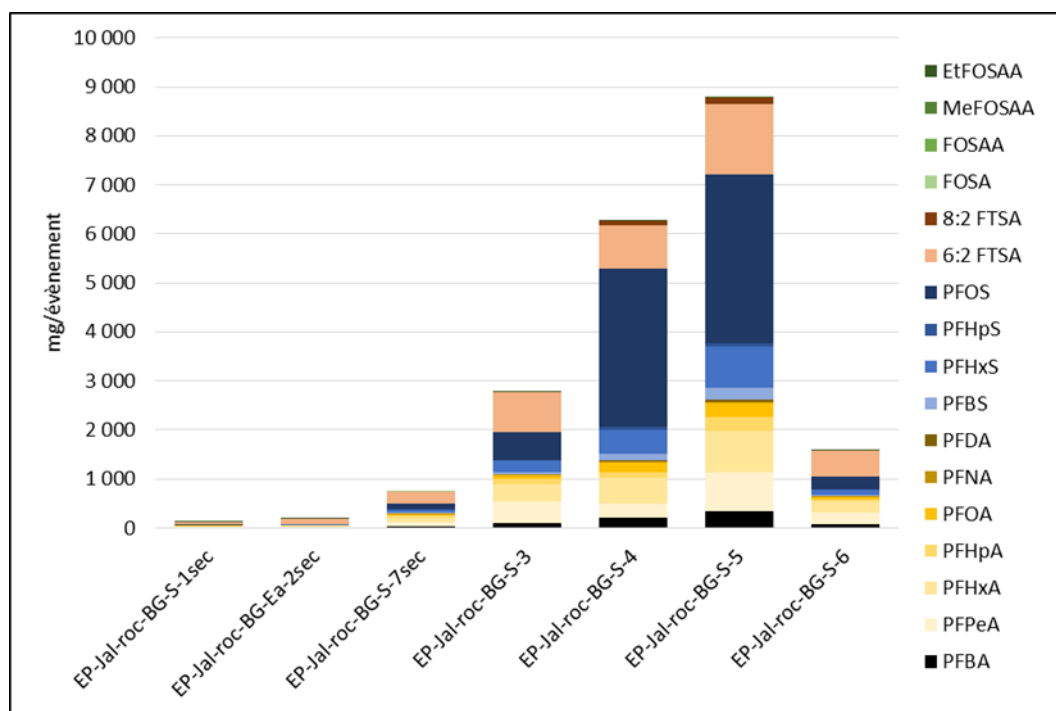


Figure 127. Flux (mg/évènement) de PFAS sur le site de Bois Gramond par temps sec et par temps de pluie (Phase dissoute)

2. Action Continuum

A. PROFIL GENERAL DE CONTAMINATION

L'action continuum a été réalisée par temps de pluie afin de vérifier l'impact de l'exutoire pluvial de la rocade sur la contamination du milieu naturel. Les prélèvements sont moyennés sur la durée de la pluie. Les détails (durée des prélèvements, débits, teneurs en MES) sont donnés dans le Tableau 32. Les flux ont été calculés en prenant compte de la concentration moyenne (ng/L) et du débit mesuré durant la durée du prélèvement (L/évènement).

Les faibles quantités de MES n'ont pas permis de réaliser les analyses particulières des PFAS (Tableau 32).

Dans les différents points de prélèvement de l'action « continuum » la contamination provient majoritairement de la phase dissoute (Figure 129), et plus précisément des pesticides. Seule l'entrée dite « aéroport » et la sortie de Bois Gramond ont une empreinte différente avec une concentration en pharmaceutiques représentant plus de 50% de la contamination totale (Figure 128).

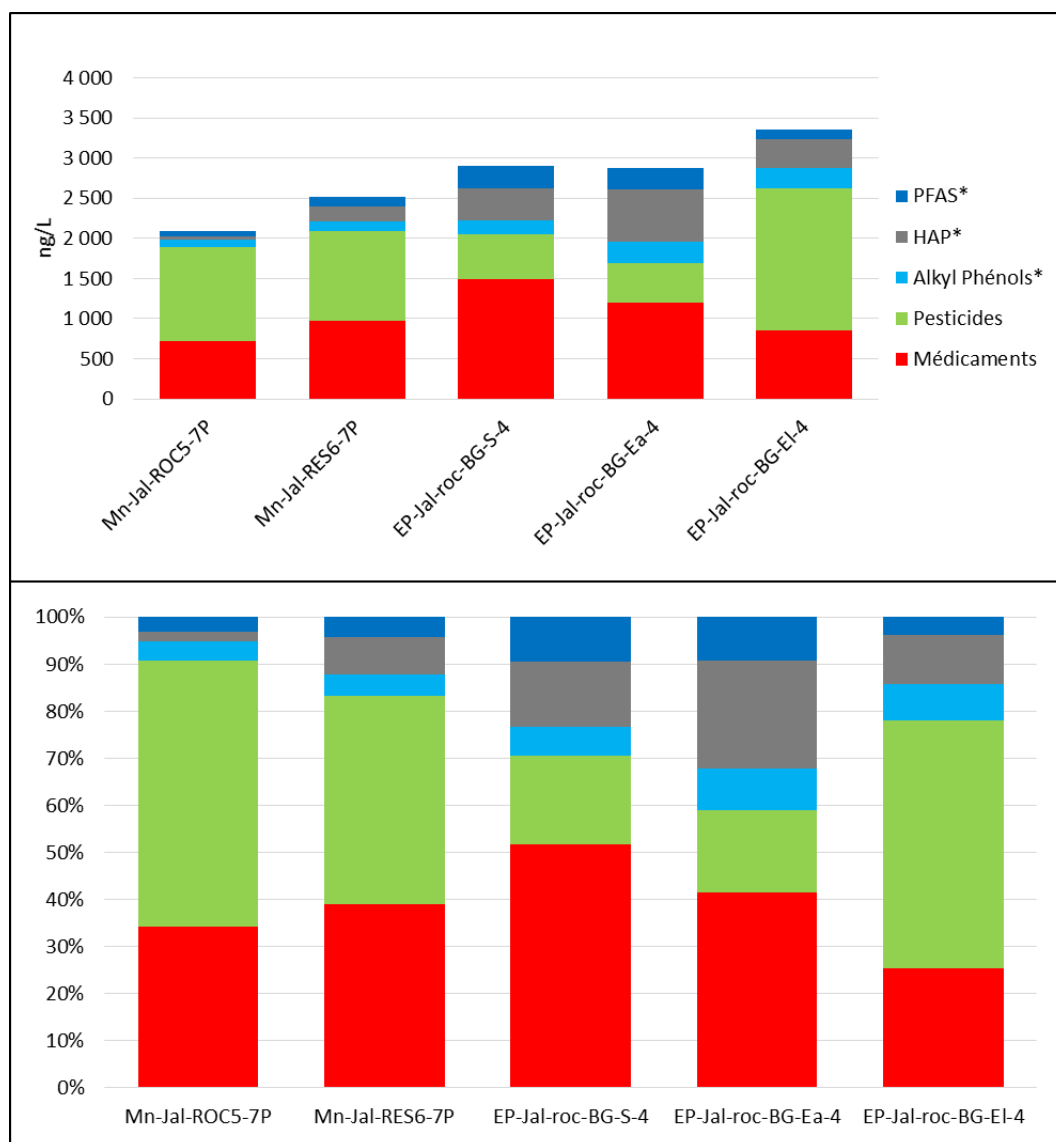


Figure 128. Profil général de contamination (ng/L) durant l'action continuum – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)

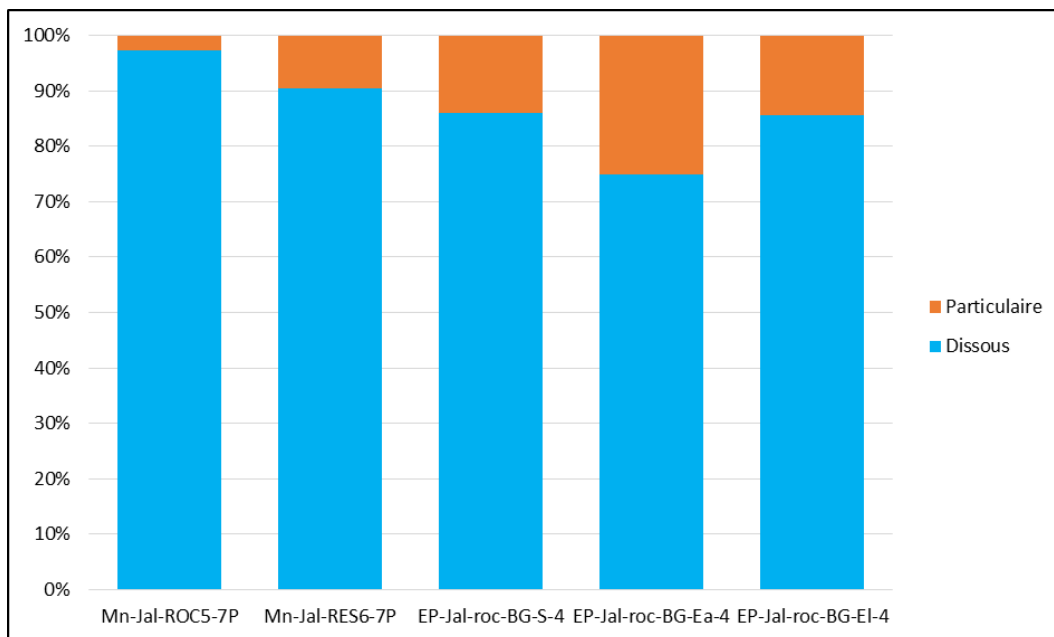


Figure 129. Partition phase dissoute/Phase particulaire durant l'action continuum

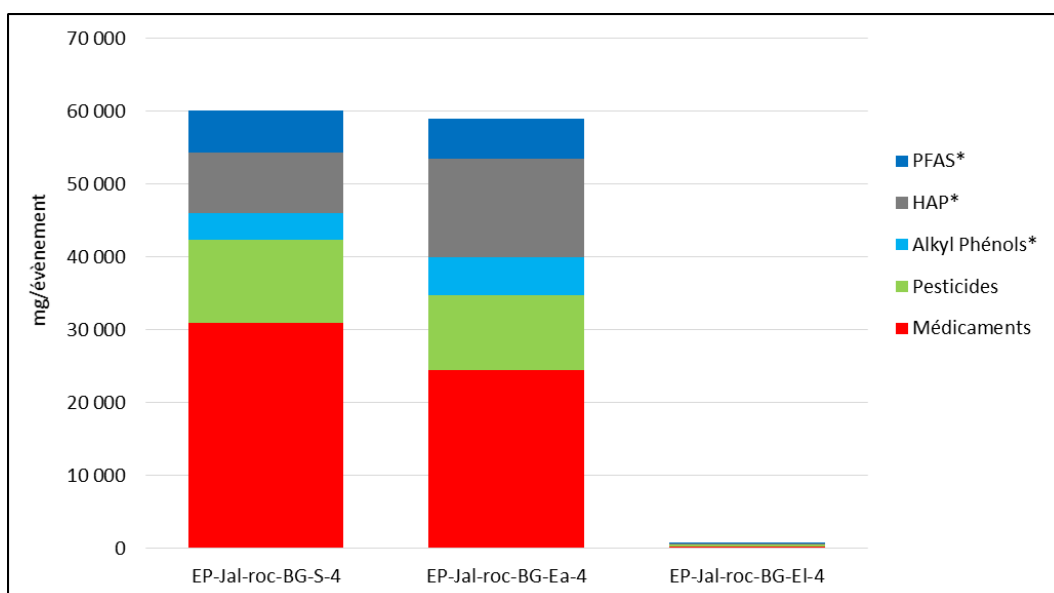


Figure 130. Flux totaux (mg/événement) durant l'action continuum - Phase dissoute + Phase particulaire

B. PHARMACEUTIQUES

De nouveaux, des composés pharmaceutiques ont été mis en évidence dans la sortie de Bois Gramond par temps de pluie (Figure 131). La concentration totale est de 1 497 ng/L, ce qui est en accord avec les concentrations obtenues pour l'exutoire pluvial de la rocade (au niveau du site de Bois Gramond) par temps de pluie (1 169 et 1 762 ng/L), ainsi qu'avec les concentrations obtenues pour JAS001 dans le cadre du Plan Micropolluants Bordeaux Métropole pour les mêmes molécules (pouvant atteindre 1 360 ng/L, avec en moyenne 739 ± 507 ng/L). Sur les 13 composés recherchés, 6 sont quantifiés dans la sortie de Bois Gramond. Ces 6 composés sont également quantifiés au niveau des deux entrées (aéroport et limancet). L'ibuprofène n'est cependant pas quantifié dans l'entrée limancet. Les concentrations totales y sont d'ailleurs plus faibles : 849 ng/L contre 1 192 ng/L pour l'entrée aéroport.

Les principaux composés pharmaceutiques retrouvés dans les eaux pluviales de la rocade durant l'action continuum sont le paracétamol et la caféine, qui marquent de nouveau la présence d'eaux usées non traitées.

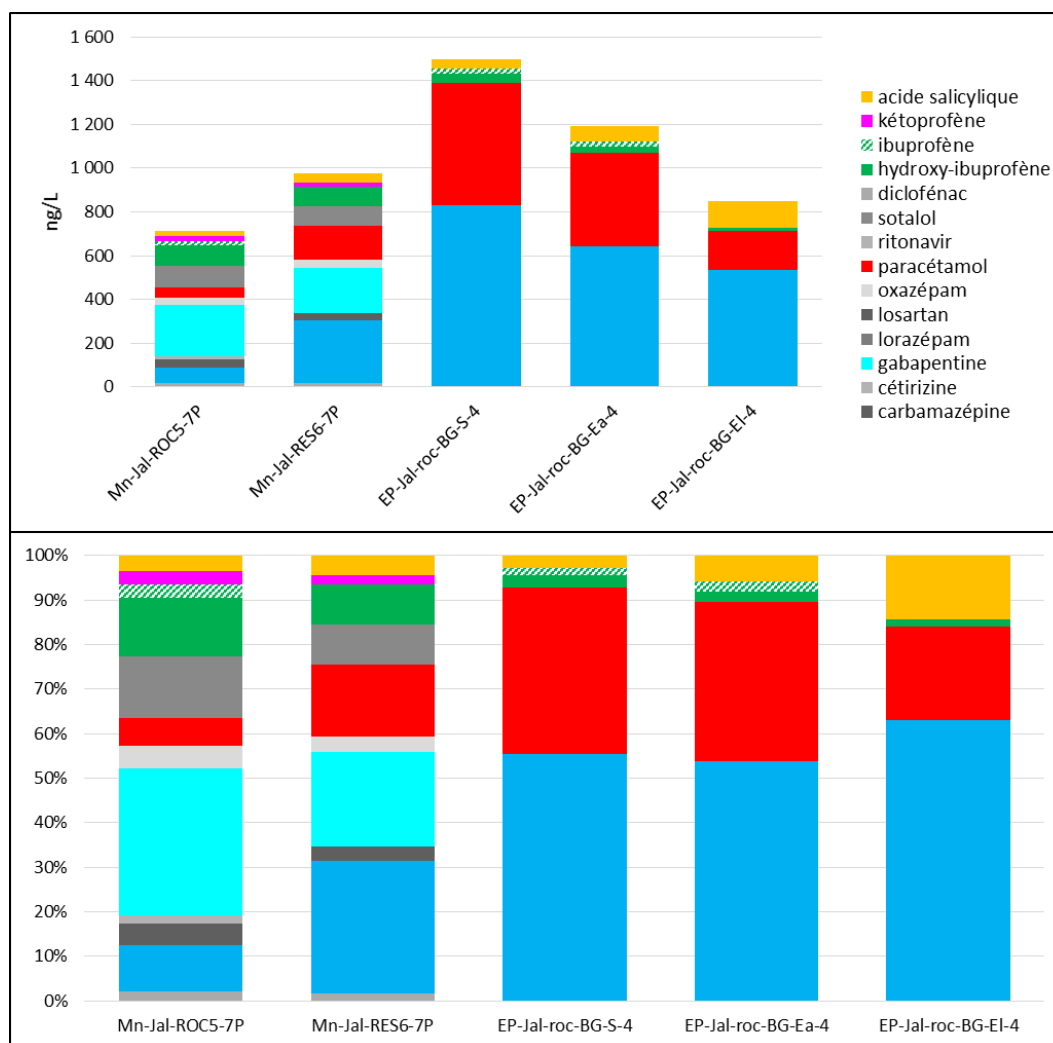


Figure 131. Concentrations (ng/L) de pharmaceutiques durant l'action continuum

Afin de déterminer la contribution de chaque entrée dans la contamination de la sortie de Bois Gramond, les flux ont été calculés (Figure 132). Malgré des concentrations du même ordre de grandeur entre les deux entrées, l'apport en composés pharmaceutiques de l'entrée « Limancet » est négligeable (0,1 g/événement) par rapport à l'apport de l'entrée aéroport (103 g/événement) ce qui est normal puisque le Limancet ne contribue qu'à 0,2 % du débit de la sortie.

Lors du même évènement pluvieux, le milieu naturel (la Jalle de Blanquefort) a également été étudié en amont et en aval du rejet de l'exutoire pluvial de la rocade. Sur les 13 molécules étudiées, seule une (diclofénac) n'a jamais été quantifiée dans le milieu naturel, ce qui montre une plus grande diversité des molécules dans le milieu naturel. Le bisoprolol, la carbamazépine, la cétirizine, la gabapentine, le sotalol et le kétoprofène y sont par exemple quantifiés alors qu'ils ne sont jamais quantifiés dans l'exutoire pluvial (Figure 131). Cette présence dans le milieu naturel est donc en lien avec les apports de l'amont de l'exutoire. Globalement, une augmentation des concentrations est observée entre l'amont et l'aval de l'exutoire qui passent de 714 à 978 ng/L. Cette augmentation est particulièrement liée à l'augmentation des concentrations en caféine et paracétamol, qui passent de

73 à 291 ng/L et de 44 à 158 ng/L. Or il s'agit des deux molécules apportées en plus grandes quantités au milieu par l'exutoire pluvial (68 et 48 g/événement, respectivement) ce qui démontre bien sa contribution. Il a d'ailleurs déjà été montré que les exutoires pluviaux pouvaient avoir un impact sur la qualité du milieu récepteur d'où l'intérêt de contrôler au mieux ces rejets (Barbosa et al., 2012; Panasiuk et al., 2015).

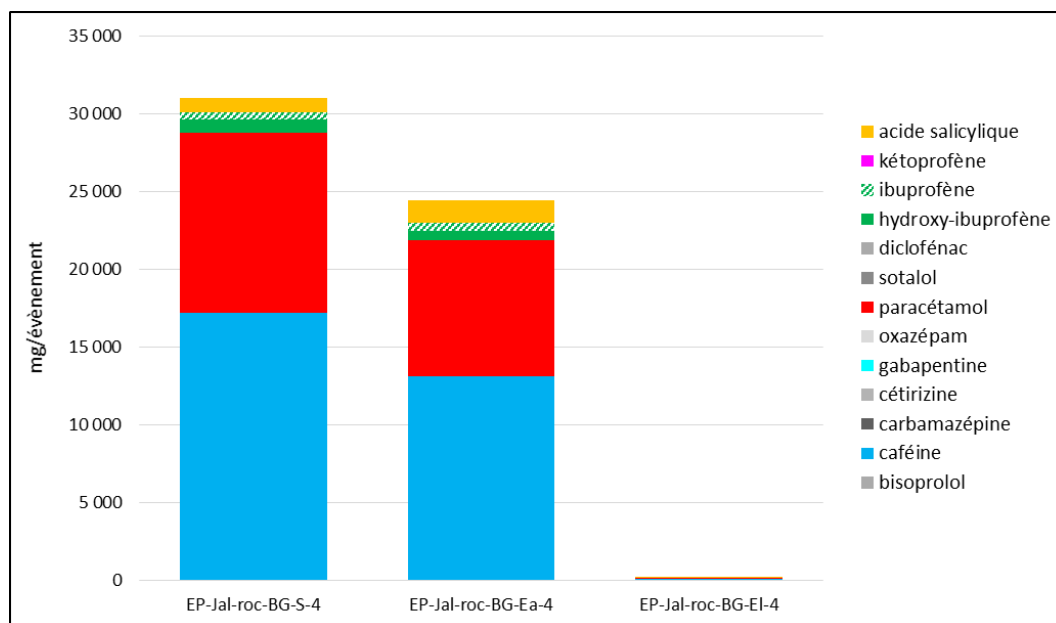


Figure 132. Contribution des entrées "aéroport" et "Limancet" dans l'apport de pharmaceutiques durant l'action continuum

C. PESTICIDES

Sur les 24 molécules recherchées, 15 pesticides ont été quantifiés dans le milieu récepteur (2-hydroxy-atrazine, acétochlore ESA, AMPA, carbendazime, diuron, DMSA, fipronil, glyphosate, hydroxy-simazine, imidaclopride, métolachlore, métolachlore ESA, métolachlore OA, propiconazole, et terbutryne), et 14 ont été quantifiées dans l'exutoire pluvial (2-hydroxy-atrazine, AMPA, azoxystrobine, carbendazime, DCPMU, diflufenican, diuron, DMSA, glyphosate, hydroxy-simazine, imidaclopride, métolachlore OA, propiconazole, terbutryne, et terbutylazine).

Comme discuté dans la partie Bois Gramond, les eaux pluviales de la rocade nord sont principalement marquées par la présence de glyphosate et d'AMPA (Figure 133). Les concentrations en glyphosate sont plus importantes pour l'entrée Limancet EP-Jal-roc-BG-El-4 (1 100 ng/L) que pour l'entrée rocade+aéroport EP-Jal-roc-BG-Ea-4 (146 ng/L) et la sortie EP-Jal-roc-BG-S-4 (154 ng/L). Il en est de même pour les concentrations en AMPA, respectivement de 407, 181, et 207 ng/L. Le ratio AMPA/glyphosate est inversé pour cette entrée Limancet par rapport à la seconde entrée de l'ouvrage (rocade+aéroport) et la sortie, avec une concentration en glyphosate deux fois supérieure à celle de l'APMA, ce qui semble signifier que le glyphosate n'a pas été dégradé, donc que le site d'échantillonnage se situe plus près des sources. La présence de ces molécules peut être expliquée par un usage agricole mais aussi par un usage des particuliers. La métropole bordelaise n'utilise quasiment plus de phytopharmaceutiques afin de désherber son territoire suite au Plan Ecophyto (usages persistants dans les cimetières, stades et carrefours routiers dangereux), les usages par les collectivités sont donc limités. L'apport d'AMPA via les lessives du fait de particuliers mal raccordés ne peut cependant pas être écarté du fait de la présence de paracétamol dans l'effluent, qui est un traceur de rejets non traités et semble indiquer un mauvais raccordement aux eaux usées pour certaines habitations.

Le propiconazole est encore une fois fortement présent dans les eaux de ruissellement. Il y a une concentration équivalente entre les 2 entrées et la sortie du système, environ 200 ng/L, mais ces concentrations sont plus de 2 fois supérieures à celle estimées en temps de pluie dans le cadre de l'étude « Bois Grammont » de la partie précédente. De telles différences mettent en évidence une variabilité intra ouvrage pour les pesticides, surement dépendantes de l'intensité de la pluie, des périodes de traitement, de la période de dépôts secs avant l'évènement, etc. (Birch et al., 2011; Botta et al., 2009).

Des flux peuvent être calculés sur le site de Bois Grammont de l'exutoire pluvial de la rocade (Figure 134). Le point d'entrée EP-Jal-roc-BG-El-4 qui présentait les plus fortes concentrations contribue peu aux flux sortants du système là où l'entrée EP-Jal-roc-BG-Ea-4 y contribue à environ 95%. Le flux total sortant en pesticides est estimé à plus de 45 g/évènement.

Le milieu naturel étudié pendant ce même évènement pluvieux possède un profil de contamination très différent des eaux de ruissellement de la rocade, notamment caractérisé par le métolachlore (10 ng/L) et deux de ses métabolites : le métolachlore ESA (300 ng/L) et le métolachlore OA (400 ng/L), alors qu'aucune trace de ces composés n'est retrouvée dans les eaux de l'exutoire pluvial. Le S-métolachlore est un herbicide à usage agricole strict, plus particulièrement utilisé dans la culture du maïs. Il est rapidement dégradé dans les sols et les métabolites générés sont progressivement lessivés jusqu'aux eaux de surfaces. La présence de ces molécules est ici en lien avec la maïsiculture ancrée plus en amont sur le cours d'eau. La présence de métolachlore et de ses métabolites dans la Jalle a déjà été rapportée (Cruz, 2015; Dufour et al., 2015), à des concentrations du même ordre de grandeur que celles actuellement observées, avec une variabilité due aux périodes d'application du composé (début printemps), comme cela a pu être mis en évidence dans le cadre du suivi de la Jalle de Blanquefort (cf. partie Milieu Naturel).

La rivière est également marquée par le biocide imidaclopride (5 ng/L) qui provient vraisemblablement du rejet de station de traitement des eaux usées plus en amont sur le cours d'eau et qui rejette en moyenne 1,7 g/jour d'imidaclopride dans le milieu, puisque ce composé n'est pas dégradé par la station de traitement des eaux usées (Campo et al., 2013; Sadaria et al., 2016).

Un métabolite de l'atrazine, l'atrazine-2-hydroxy, est retrouvée dans les eaux de la rivière à des concentrations de l'ordre de 30 ng/L. L'atrazine est un herbicide employé jusqu'en 2003, année à partir de laquelle son usage devient illégal en France. La présence d'un de ses métabolites dans les eaux naturelles peut résulter de la dégradation de la molécule mère et à son lessivage suite à d'anciens usages. L'absence de la molécule mère écarte la piste d'un usage frauduleux actuel.

Enfin, les concentrations en AMPA sont sensiblement identiques à celles en sortie de l'exutoire pluvial (environ 200 ng/L), alors que le glyphosate est 2 à 4 fois moins concentré (40-77 ng/L).

La comparaison de l'amont et de l'aval du rejet de l'exutoire pluvial met en relief l'augmentation de concentration de certains composés après le rejet pour l'AMPA, le glyphosate, et le propiconazole avec des augmentations respectives de +14%, +90% et +440%. Ces composés sont également présents en forte proportion dans l'effluent de sortie de l'exutoire. Cela mène à l'hypothèse que cet ouvrage contribue à la contamination au cours d'eau et peut en modifier le profil de contamination. La génération de flux pour l'ensemble des points permettra dans un second temps de confirmer cette hypothèse en comparant l'amont du rejet, le rejet et l'aval du rejet, et d'évaluer si l'exutoire pluvial peut impacter le cours d'eau à une échelle locale.

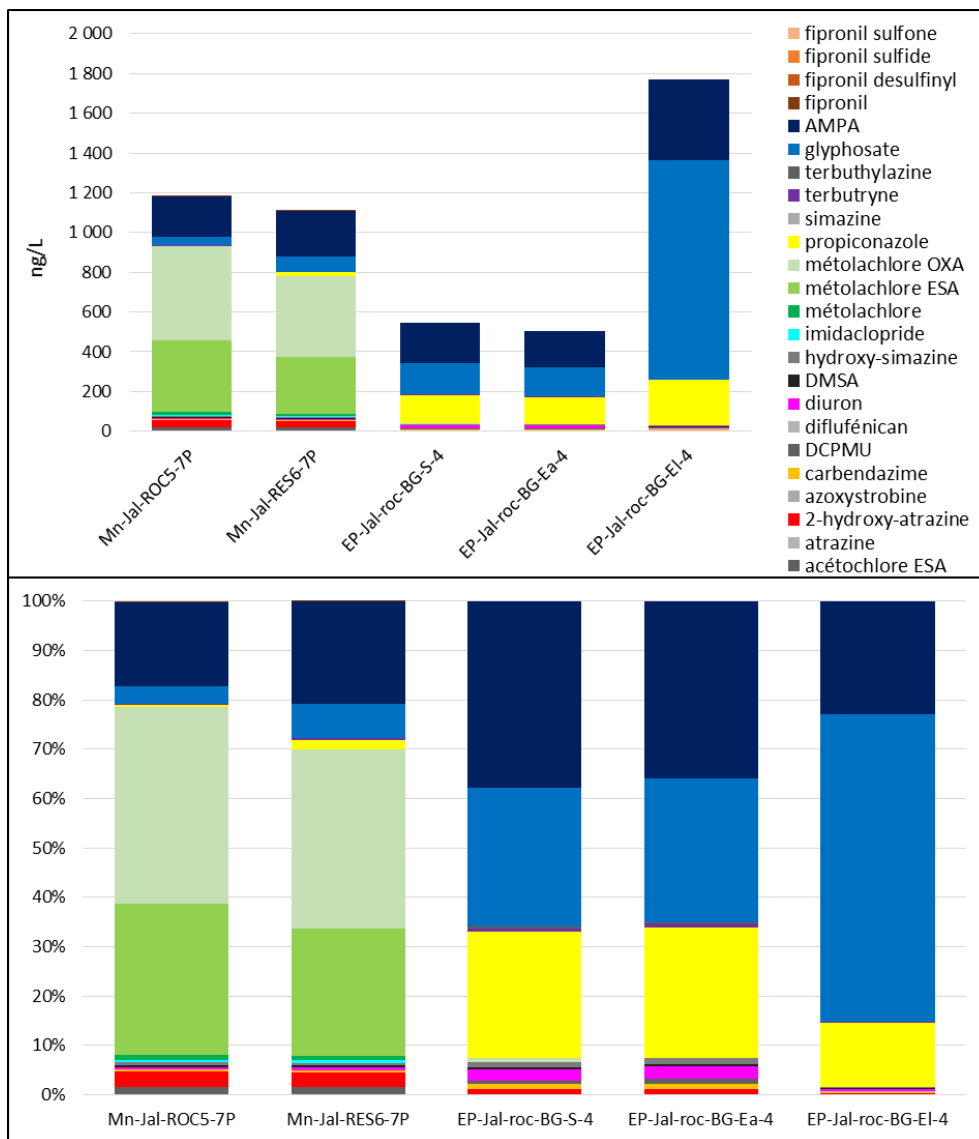


Figure 133. Concentrations (ng/L) de pesticides durant l'action continuum

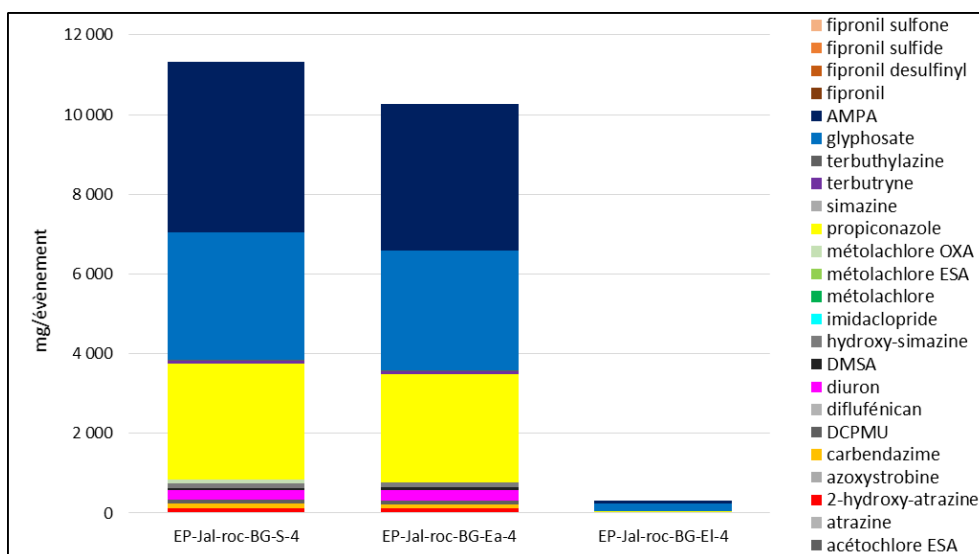


Figure 134. Apport en pesticides (mg/événement) des entrées "aéroport" et "Limancet"

D. ALKYLPHENOLS

Les concentrations en alkylphénols dans la phase dissoute durant la campagne continuum varient entre 60 et 105 ng/L (Figure 135). Comme cela a été observé dans les prélèvements de Bois Gramond par temps de pluie, la contamination provient essentiellement de la présence de 4-nonylphénol. Les concentrations des deux entrées, aéroport et limancet, sont quasiment équivalentes. Cependant le calcul des flux montre que les apports en alkylphénols sont dus à l'entrée aéroport avec 22,1 g/événement contre 0,035 g/événement pour l'entrée limancet. Ce résultat est cohérent compte tenu du fait que le débit d'entrée limancet ne représente que 0,2% du débit en sortie de Bois Gramond.

Les concentrations obtenues pour la phase particulaire varient entre 900 et 5 000 ng/g (Figure 136). Les concentrations totales obtenues (phase dissoute + phase particulaire) varient entre 80 et 260 ng/L (Figure 137Figure 138). Seul le point milieu naturel en amont de l'exutoire pluvial (MA-Jal-ROC5-7P) présente un apport en alkylphénols majoritairement dû à la phase dissoute. Les entrées et la sortie de Bois Gramond ainsi que la réserve de Bruges ont une contamination en alkylphénols en grande partie due à l'apport de la phase particulaire (Figure 138).

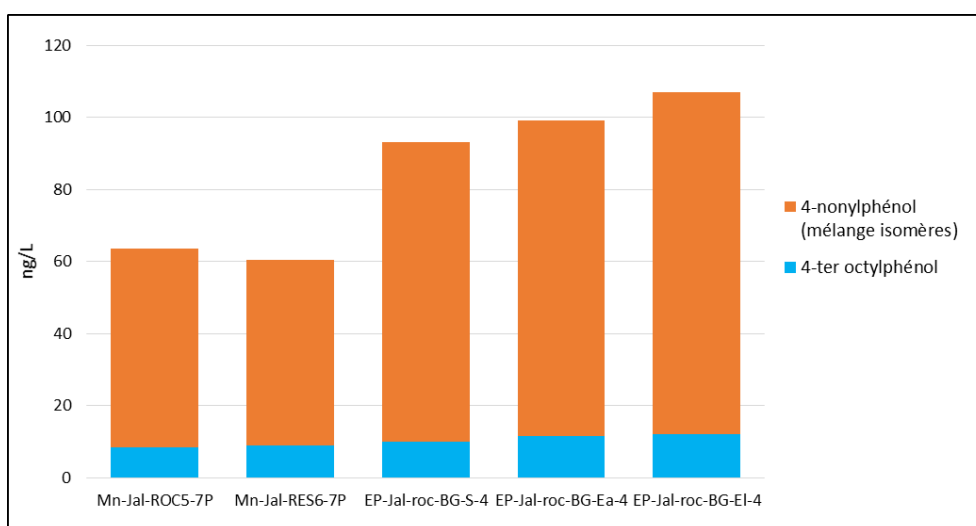


Figure 135. Concentrations (ng/L) en alkylphénols durant l'action continuum (phase dissoute)

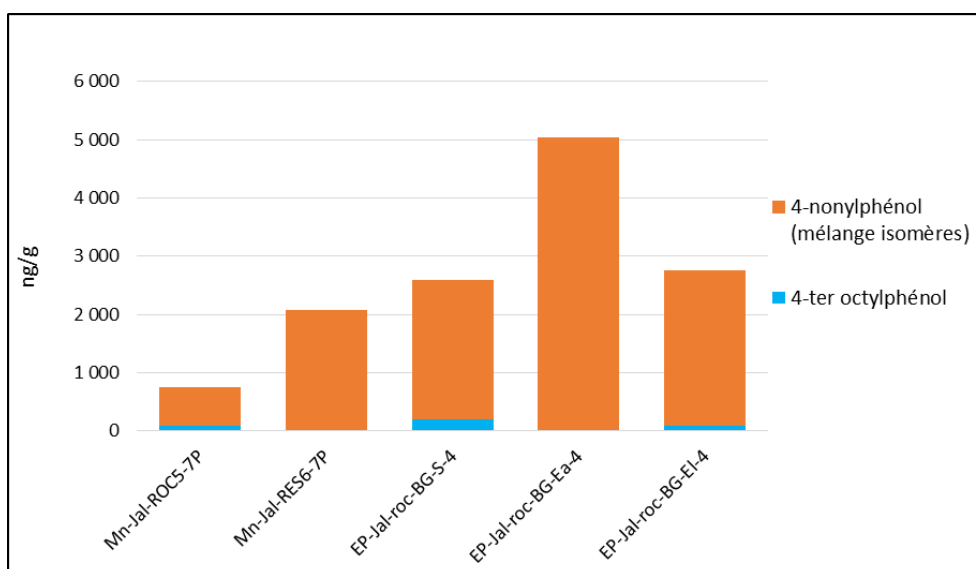


Figure 136. Concentrations (ng/g) en alkylphénols durant l'action continuum (phase particulaire)

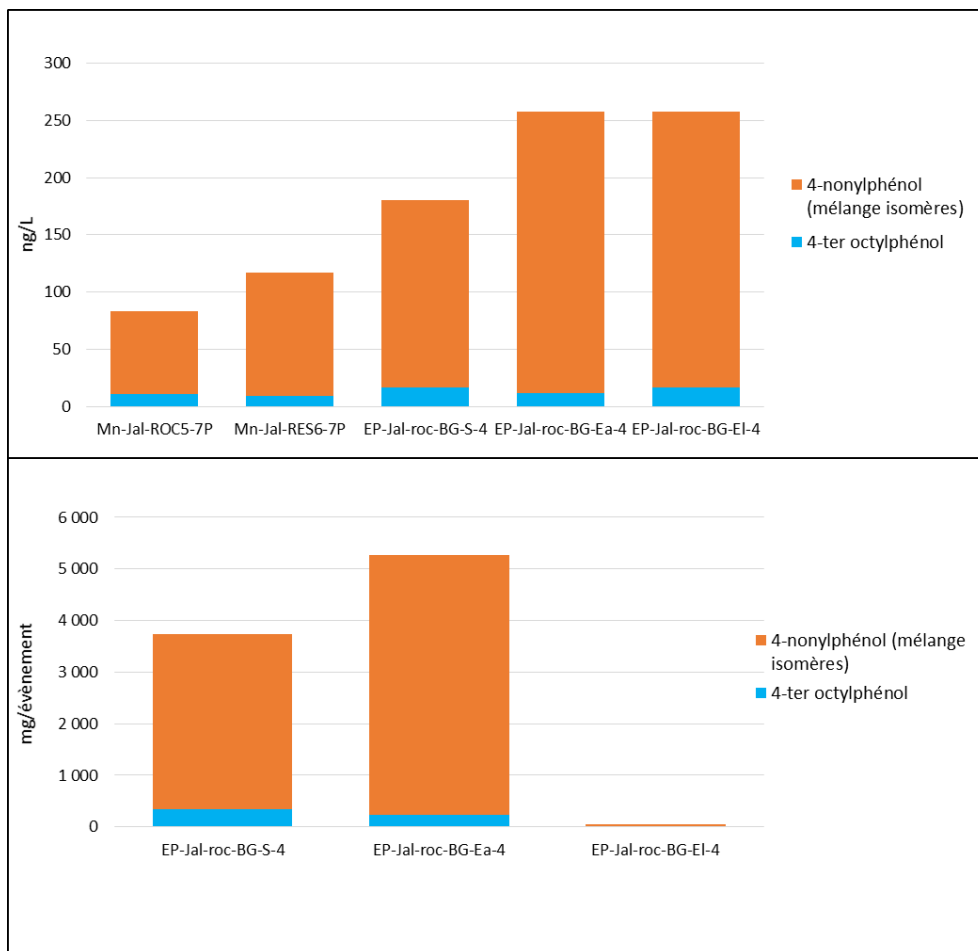


Figure 137. Concentration totale (ng/L) et flux totaux (mg/événement) (Phase dissoute + phase particulaire) en alkylphénols durant l'action continuum

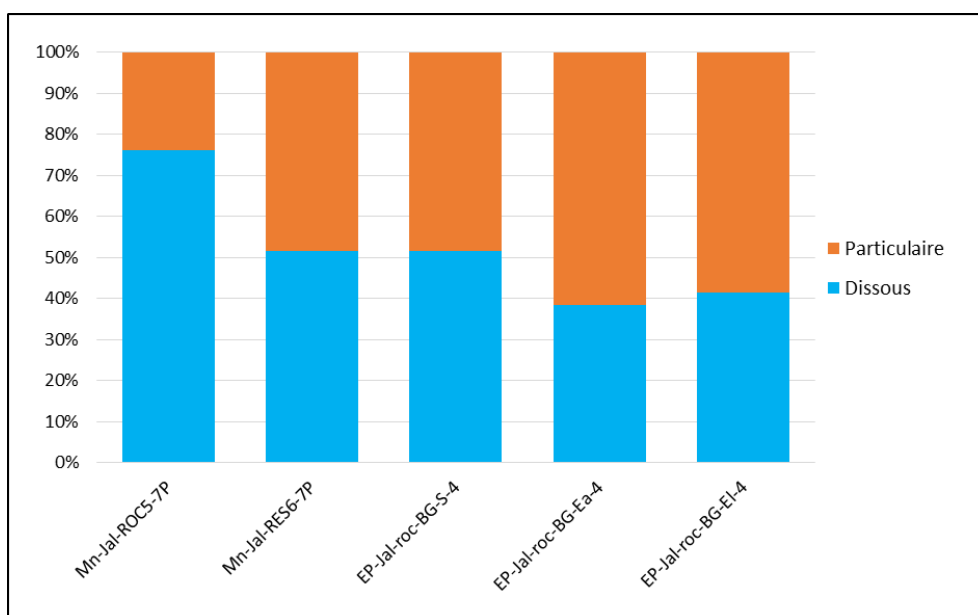


Figure 138. Partition dissous/particulaire des alkylphénols durant l'action continuum (phase dissoute + phase particulaire)

E. HAP

Sur les 14 molécules analysées dans la phase dissoute, 3 n'ont jamais été détectées (benz(a)pyrène, indéno(1,2,3-cd)pyrène, benzo(g,h,i)pyrène) et 3 n'ont été détectées qu'en sortie de Bois Gramond et dans l'entrée « aéroport » : le benzo(a)anthracène à une concentration moyenne de 0,5 ng/L, le naphthalène à une concentration moyenne de 13 ng/L et le benzo(b+j+k)fluoranthène à une concentration moyenne de 0,5 ng/L.

Les taux de HAP cumulés, en phase dissoute, des échantillons de l'action continuum varient entre 5 et 90 ng/L (Figure 139). La sortie de Bois Gramond (EP-Jal-roc-BG-S-4) et l'entrée « Aéroport » (EP-Jal-roc-BG-Ea-4) sont caractérisées par la présence de naphthalène (15%). Les concentrations dans l'entrée limancet (EP-Jal-roc-BG-El-4) sont plus faibles que celles détectées dans l'entrée aéroport (EP-Jal-roc-BG-Ea-4), respectivement 21,6 ng/L et 96,6 ng/L ce qui laisse penser que l'apport en HAP vient principalement de l'entrée aéroport. Le calcul des flux confirme ce résultat. En effet, les apports de HAP de l'entrée limancet (3 mg/événement) sont négligeables par rapport à celles de l'aéroport (8301 mg/événement).

L'action continuum avait également pour but d'analyser deux points de milieu naturel sur la Jalle pendant le même événement pluvieux, l'amont du collecteur rocade (Mn-Jal-ROC5-7P) et l'aval du collecteur (Mn-Jal-RES6-7P). Les molécules quantifiées aux plus fortes concentrations dans la phase dissoutes sont le pyrène et le phénanthrène. A l'amont du collecteur les concentrations respectives du pyrène et du phénanthrène sont de 1,1 et 1,4 ng/L. Concernant le point aval du collecteur ces concentrations sont de 4,5 et 2,5 ng/L. Ces résultats correspondent à ceux obtenus pour le milieu naturel en temps sec (présentés dans la section A). En effet les concentrations moyennes obtenues en Amont/Aval du collecteur pour le pyrène et le phénanthrène étaient respectivement de 0,95 (amont)/2 (aval) ng/L et 1,7 (amont)/2,4 (aval) ng/L. Les profils de contamination de ces deux points diffèrent cependant. Dans le point en amont de l'exutoire (Mn-Jal-ROC5-7P), l'anthracène et l'acénaphthylène n'étaient pas détectés. Par contre, le point en aval de l'exutoire pluvial (Mn-Jal-RES6-7P) est marqué par la présence d'anthracène (0,4 ng/L) et d'acénaphthylène (0,6 ng/L). L'apport de ces molécules pourrait provenir de l'exutoire pluvial de la rocade nord. De manière générale, l'exutoire pluvial semble constituer une source de contamination aux HAP car la concentration totale cumulée (phase dissoute + phase particulaire) (Figure 141) passe de 43 ng/L pour l'amont du collecteur à 195 ng/L pour l'aval.

Les profils de contamination obtenus sur la phase particulaire sont identiques entre les différents points de prélèvements et présentent des concentrations cumulées variant entre 1 800 ng/g et 18 000 ng/g (Figure 140). Les 3 molécules majoritaires sont le fluoranthène, le pyrène et le benzo(b+j+k)fluoranthène avec des concentrations respectives s'échelonnant entre 223-2 742 ng/g, 212-2 798 ng/g et 310-3 194 ng/g, les concentrations maximales étant mesurées dans l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et les plus faibles dans les deux points de milieu naturel (Mn-Jal-ROC5-7P et Mn-Jal-RES6-7P). Les points du milieu naturel avaient été suivis en temps sec (cf section A) et les concentrations moyennes obtenues sont cohérentes avec celles observées dans le continuum. En effet les concentrations moyennes précédemment obtenues sur le milieu naturel pour le fluoranthène, le pyrène et le benzo(b+j+k)fluoranthène étaient respectivement de l'ordre de 339 ng/g, 330 ng/g et 280 ng/g.

Les concentrations totales en HAP (phase dissoute + phase particulaire) varient entre 43 et 650 ng/L (Figure 142), l'apport provenant essentiellement de la phase particulaire. Le point présentant la plus forte teneur en HAP est l'entrée de Bois Gramond « aéroport ». Ce résultat n'est pas surprenant car cette entrée draine les eaux pluviales de la rocade nord et une partie des eaux de lessivage de l'aéroport de Bordeaux-Mérignac. Le trafic routier important est par conséquent une des principales sources de contamination par les HAP.

Les flux ont été calculés afin de mesurer l'apport exact en HAP lors d'une forte pluie (Figure 141). Les apports pour l'entrée limancet, l'entrée aéroport et la sortie de Bois Gramond sont respectivement de 49, 56 632 et 33 030 mg/événement. On peut ainsi confirmer la très faible contribution de l'entrée limancet dans la contamination aux HAP. On peut également noter l'impact du dégrilleur/dessableur sur l'apport en HAP. En effet, la concentration en HAP sur la phase particulaire et donc la contamination globale est moins importante en sortie de Bois Gramond que dans l'entrée. Ceci peut être dû à l'effet du dégrilleur/dessableur ou à une floculation naturelle des particules entre l'entrée et la sortie.

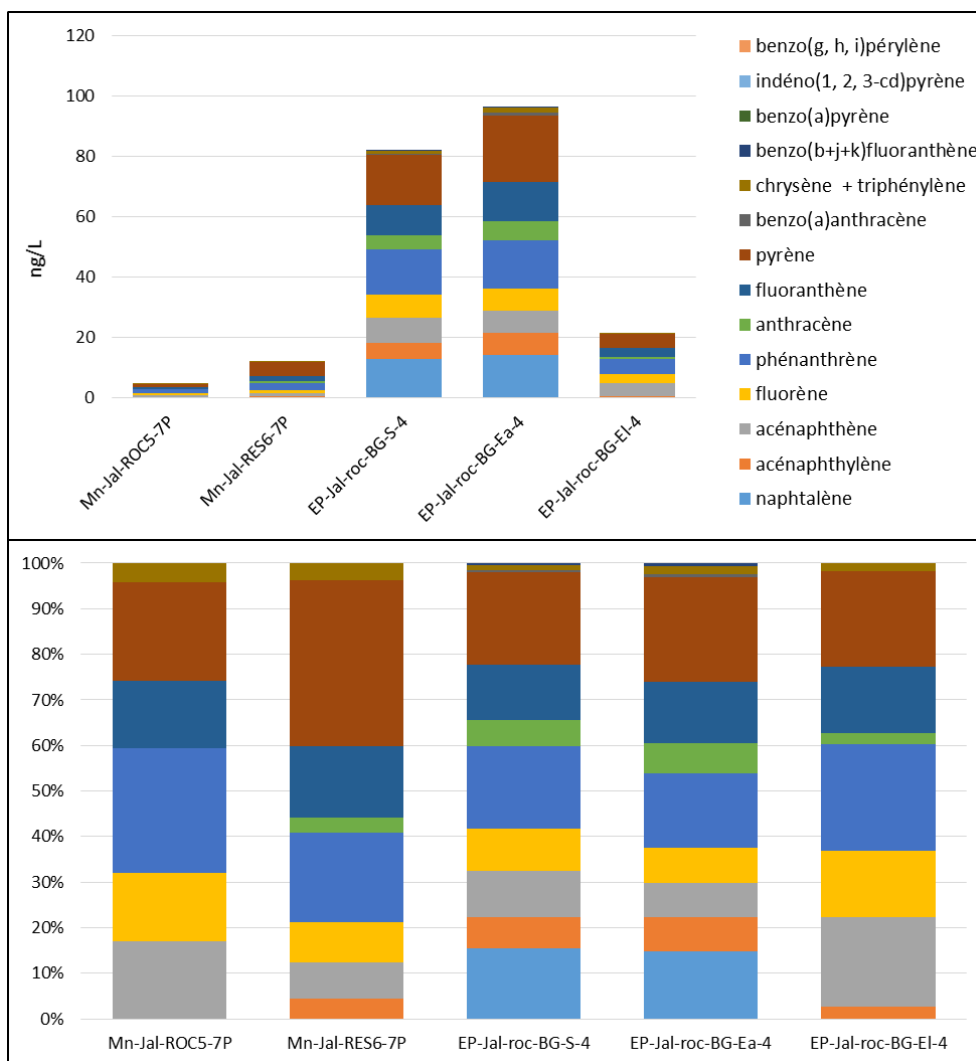


Figure 139. Concentrations (ng/L) en HAP durant l'action continuum (phase dissoute)

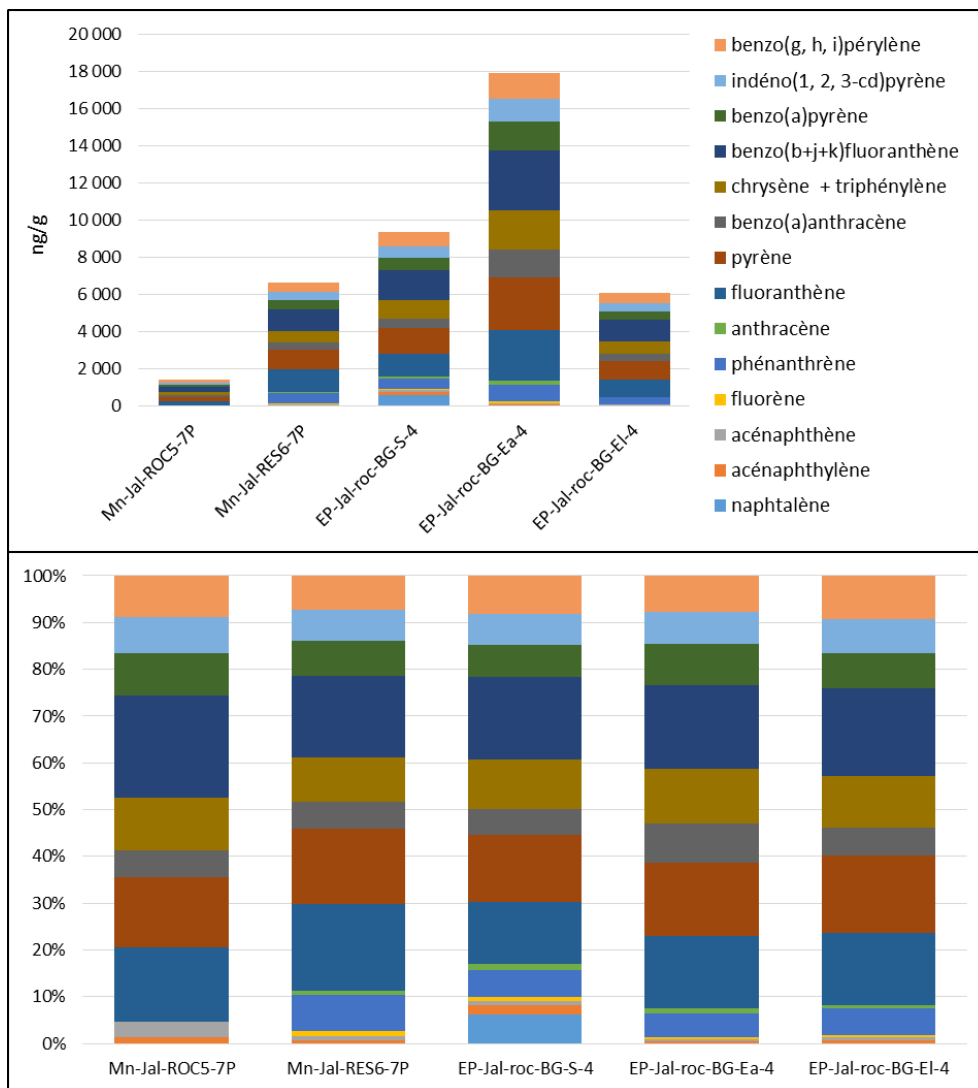


Figure 140. Concentrations (ng/g) en HAP durant l'action continuum (phase particulaire)

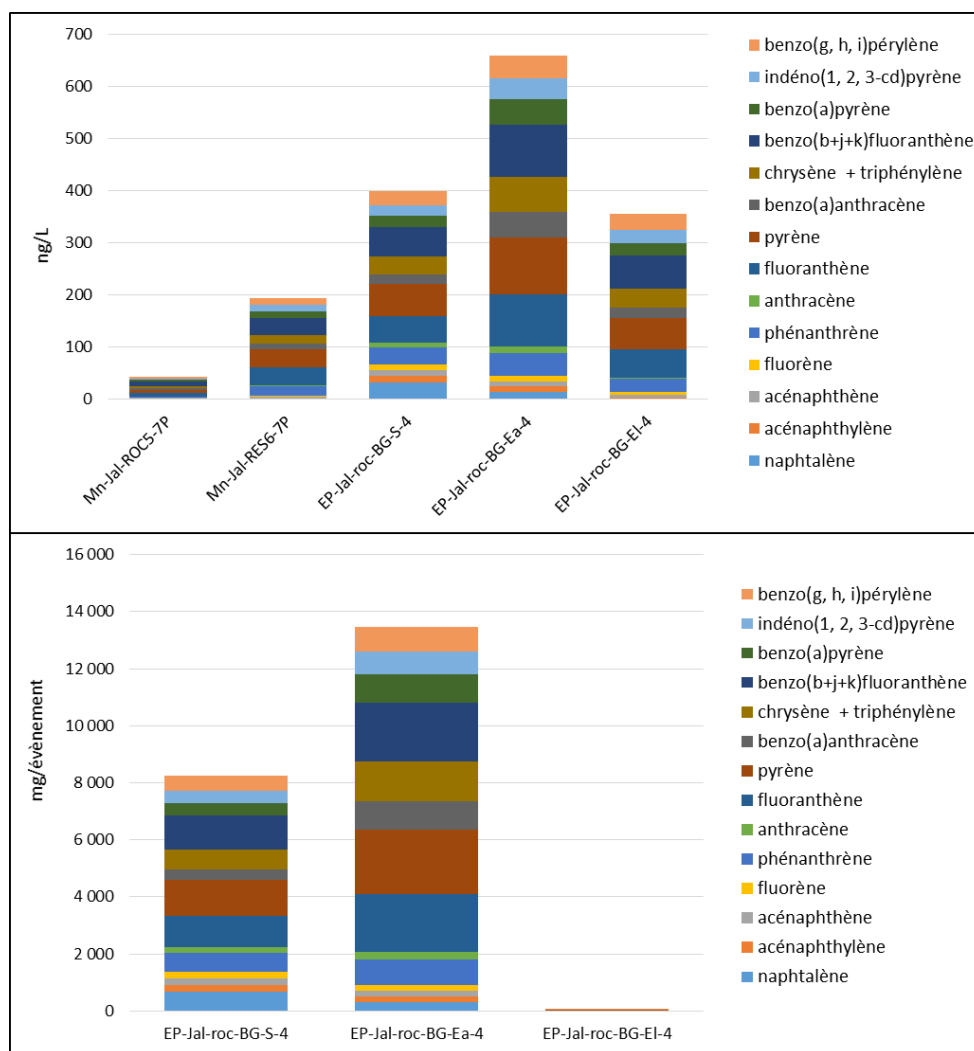


Figure 141. Concentration totale (ng/L) et Flux totaux (mg/événement) (Phase dissoute + Phase particulaire) de HAP durant l'action continuum

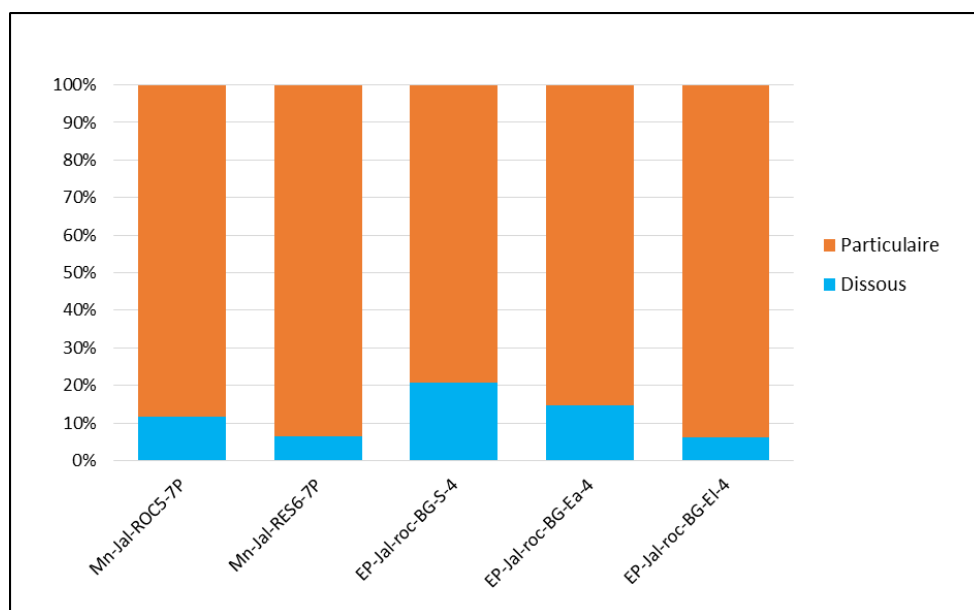


Figure 142. Partition dissous/particulaire des HAP durant l'action continuum (phase dissoute + phase particulaire)

F. PFAS

Seule la phase dissoute a pu être analysée dans cette partie en raison des faibles teneurs en particules dans les eaux. Néanmoins, au regard des résultats obtenus au niveau du bois Gramond, les apports en PFAS via la phase particulaire peuvent être considérés négligeables comparés aux apports via la phase dissoute.

Sur les 17 PFAS analysés, 3 n'ont jamais été détectés (FOSAA, MeFOSAA et FOSA), aussi bien dans le milieu naturel qu'en entrée et sortie du bois Gramond.

La concentration (Σ PFAS = 278 ng/L) et le profil moléculaire obtenu en sortie de Bois Gramond sur cette campagne d'échantillonnage (BG-S4) sont comparables à ceux obtenus sur les autres périodes d'échantillonnage sur ce site (cf. Bois Gramond/PFAS) (Figure 143). Les mêmes niveaux (Σ PFAS = 269 ng/L) et profils moléculaires sont observés pour l'entrée « aéroport » (présence majoritaire du 6:2 FTSA, PFOS puis des PFCA et PFSA à chaîne courte). Quant à l'entrée « Limancet », les niveaux cumulés sont deux fois plus faibles (Σ PFAS = 127 ng/L) et le rapport PFSA / 6:2 FTSA est multiplié par 3 comparé aux deux sites précédemment mentionnés. En termes de flux (Figure 144), les apports en sortie de Bois Gramond (5,7 g/événement) sont expliqués dans la quasi-totalité par les apports de l'entrée « Aéroport » sur cet épisode pluvieux (5,5 g contre 0,02 g pour l'entrée Limancet), le débit mesuré en entrée « limancet » étant 6 000 fois plus faible qu'en entrée « aéroport ».

En milieu naturel, la somme des PFAS varie de 66 ng/L en amont du collecteur à 109 ng/L en aval. Les apports du collecteur rocade sembleraient donc bien impacter les niveaux mesurés en milieu naturel par temps de pluie (résultats à confirmer). Néanmoins, les profils de contamination en amont et aval sont quasiment inchangés et sont similaires à ceux observés au niveau du bois Gramond. Seule la présence d'EtFOSAA en aval, non quantifié en amont, peut témoigner de l'apport des rejets du collecteur sur le profil de contamination (ce composé étant également quantifié en entrées et sortie du bois Gramond).

La présence de PFAS, dans le milieu, en amont du collecteur rocade montre qu'il existe d'autres apports. Des résultats préliminaires (analyse a posteriori de quelques échantillons collectés en juillet 2013 dans le cadre du programme ETIAGE) confirment en effet la présence de PFAS de l'amont de la STEU de Cantinolle jusqu'à la confluence avec la Garonne à des niveaux compris entre 16 ng/L (pour l'amont) et 42 ng/L (pour l'aval) pour la somme des PFAS (même liste que pour REGARD). Ces niveaux étaient jusqu'à deux fois plus faibles que ceux retrouvés dans REGARD mais les périodes d'échantillonnage n'étaient pas les mêmes : temps sec pour ETIAGE et temps de pluie pour REGARD. Or, cette étude tend bien à montrer l'influence des eaux de ruissellements sur les niveaux mesurés en milieu naturel. Dans le cadre d'ETIAGE, l'effluent de la STEU Cantinolle a pu être également identifié comme une source de PFAS vers le milieu naturel, avec un niveau global de 54 ng/L mesuré dans la phase dissoute pour la même période d'échantillonnage que le milieu naturel. En estimant un débit moyen en sortie de cette station d'épuration à 10000 m³/j (Cruz, 2015), ce niveau correspondrait à un flux journalier de 540 mg en PFAS soit jusqu'à 45 fois plus élevé qu'en sortie du Bois Gramond par temps sec (cf section Bois Gramond).

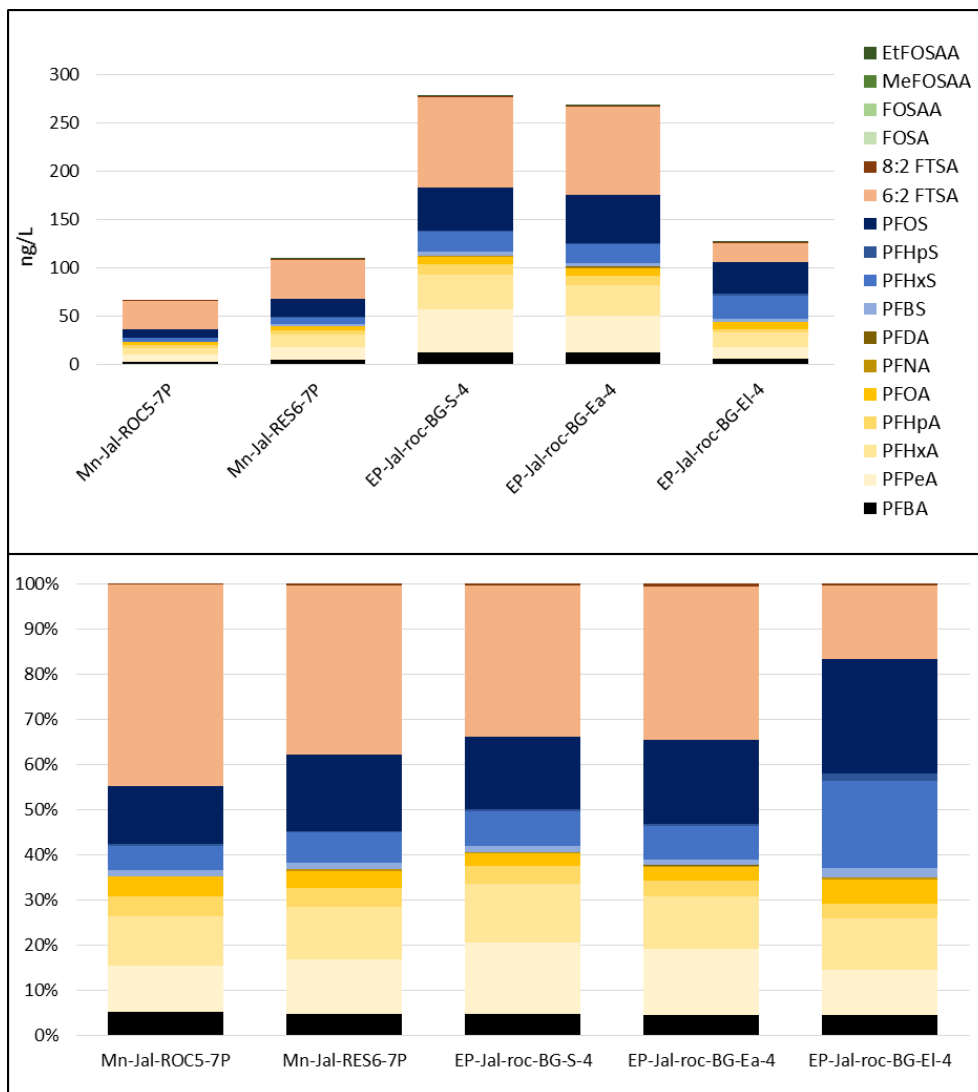


Figure 143. Concentrations (ng/L) de PFAS durant l'action continuum (phase dissoute)

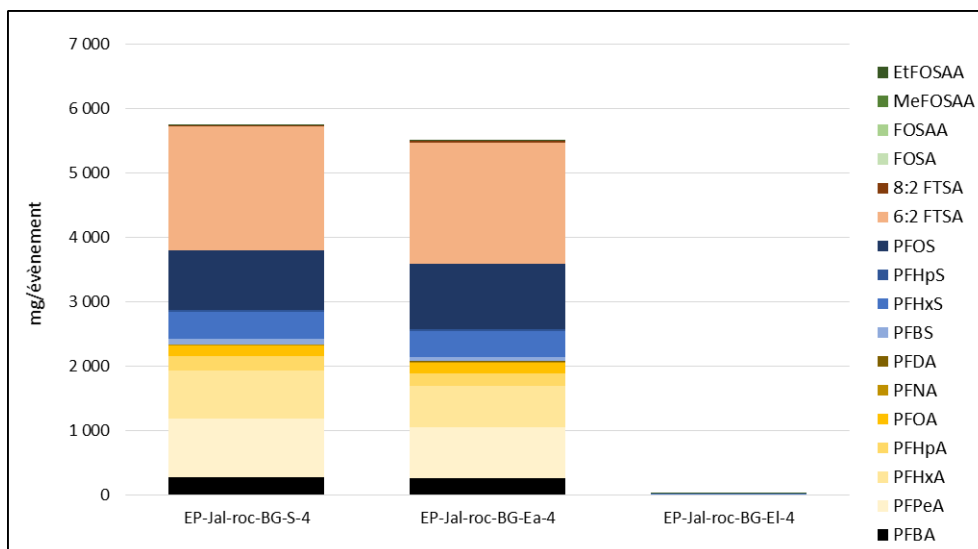


Figure 144. Flux (mg/événement) de PFAS (Phase Dissoute) durant l'action continuum

3. Action haute fréquence : Pollutogramme

L'action « pollutogramme » consiste en la réalisation d'une campagne de prélèvements à haute fréquence par temps de pluie afin de connaître l'arrivée, au niveau du site de Bois Gramond, du pic de pollution par rapport au pic hydrographique (pic du débit d'eau). Les caractéristiques des prélèvements sont détaillées dans le Tableau 32 et la liste des molécules analysées dans le Tableau 31.

Les calculs de flux ont été réalisés en tenant compte des débits mesurés et des durées d'attente entre deux prélèvements successifs (Tableau 33). Cette méthode a permis de normaliser les flux en les exprimant en mg/min.

heure de début du prélèvement			
19h16			
n° échantillon	heure réelle de fin du prélèvement	Δt réel (min)	$\Sigma \Delta t$ réel (min)
1	19h20	5	0
2	19h25		5
3	19h29	4	9
4	19h35	6	15
5	19h42	7	22
6	19h50	8	30
7	19h55	5	35
8	20h08	13	48
9	20h21	13	61
10	20h30	9	70
11	20h49	19	89
12	21h11	22	111
13	21h40	29	140
14	22h18	38	178
15	23h16	58	236

Tableau 33. Timing des prélèvements en sortie de Bois Gramond durant l'action pollutogramme

A. PROFIL GENERAL DE CONTAMINATION

La Figure 145 présente les concentrations moyennes obtenues lors de l'action pollutogramme cumulées par grande classe de composés organiques, et ce, pour la phase totale (dissoute + particulaire). La concentration totale cumulée varie entre 5 000 ng/L et 20 000 ng/L en fonction des points de prélèvement avec un maximum atteint pour le point n°6. L'essentiel de la contamination provient de la présence de pesticides. En termes de flux, l'apport en contaminants varie entre 287 mg/min (point 15) et 4 961 mg/min (point 6) (Figure 146). Le pic de contamination est donc détecté 30 min après le début de la pluie (Tableau 33).

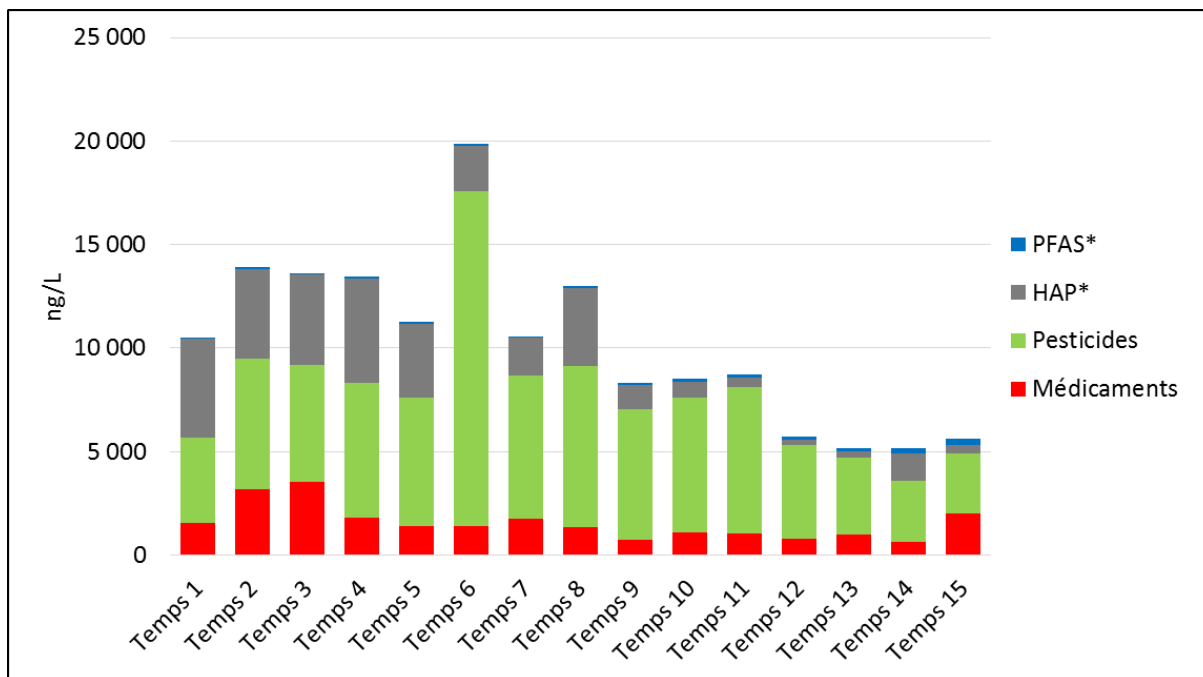


Figure 145. Profil de contamination général, sortie de Bois Gramond - Action Pollutogramme (ng/L) – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)

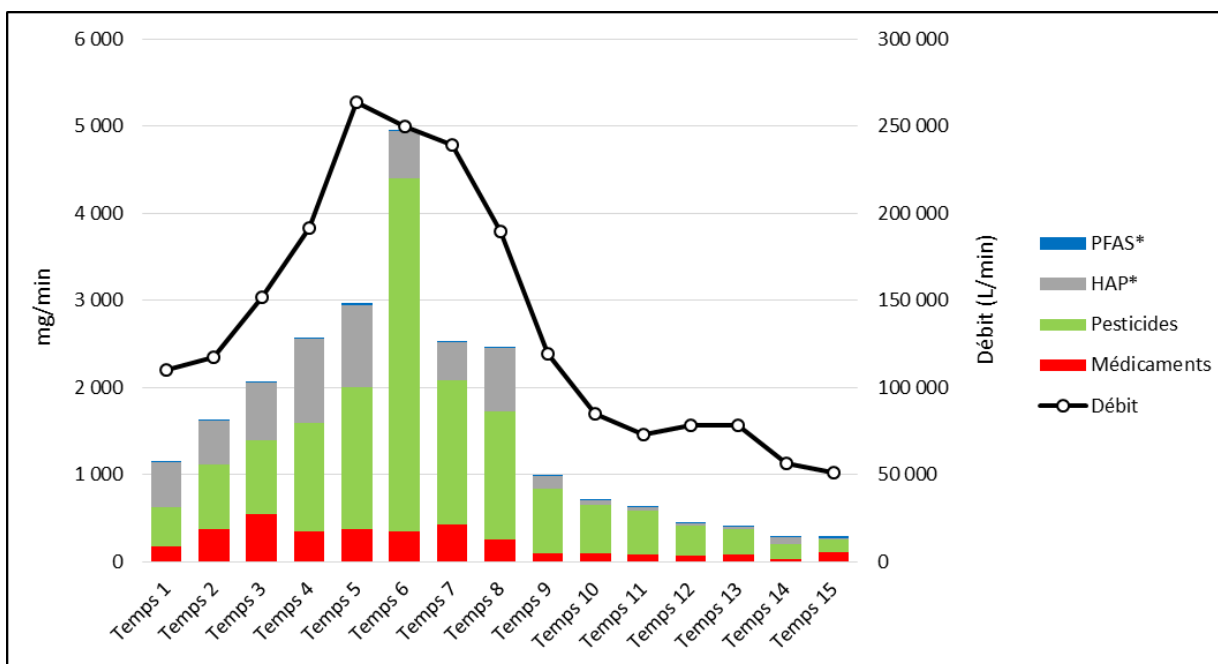


Figure 146. Flux totaux de contaminants (mg/min) dans la sortie de Bois Gramond - Action Pollutogramme (ng/L) – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)

B. PHARMACEUTIQUES

Sur les 13 molécules recherchées, seuls la cétirizine, la gabapentine et le diclofénac n'ont jamais été détectés. A noter que les résultats pour l'hydroxy-ibuprofène n'ont pas pu être obtenus, en raison d'une trop forte interférence matricielle. Le paracétamol, la caféine et l'acide salicylique sont quantifiés dans l'ensemble des échantillons et aux plus fortes concentrations, ce qui est en accord avec

les précédents prélèvements effectués au Bois Gramond par temps de pluie. Au contraire le bisoprolol, la carbamazépine, l'oxazépam, le sotalol et le kétoprofène ne sont quantifiés que dans 1 ou 2 échantillons. La carbamazépine, l'oxazépam et le sotalol n'avaient jamais été quantifiés dans les échantillons moyennés de temps de pluie, ce qui peut être logique étant donné les faibles concentrations mesurées, qui seraient trop diluées dans un échantillon moyenné sur l'ensemble de la pluie.

Les concentrations totales varient entre 611 et 3 552 ng/L, avec une concentration moyenne de 1 555 ng/L (Figure 147). Cette valeur est en accord avec les concentrations obtenues pour les échantillons moyennés précédemment prélevés par temps de pluie, comprises entre 1 000 et 4 000 ng/L. Les concentrations les plus fortes sont obtenues pour les temps 2 et 3 (soit 10 et 15 minutes après le début de la pluie) ainsi que pour le dernier prélèvement. En termes de flux, les apports les plus importants (>300 mg/min) sont obtenus entre le temps 2 et 7 (Figure 148). Contrairement aux pesticides ou aux HAP, les précédents résultats ont montré que la source des pharmaceutiques dans l'exutoire pluvial n'était pas liée au ruissellement, mais plutôt à des mauvais raccordements. L'augmentation des apports pourrait donc s'expliquer par une remobilisation de certains composés dans les conduits (Launay et al., 2016).

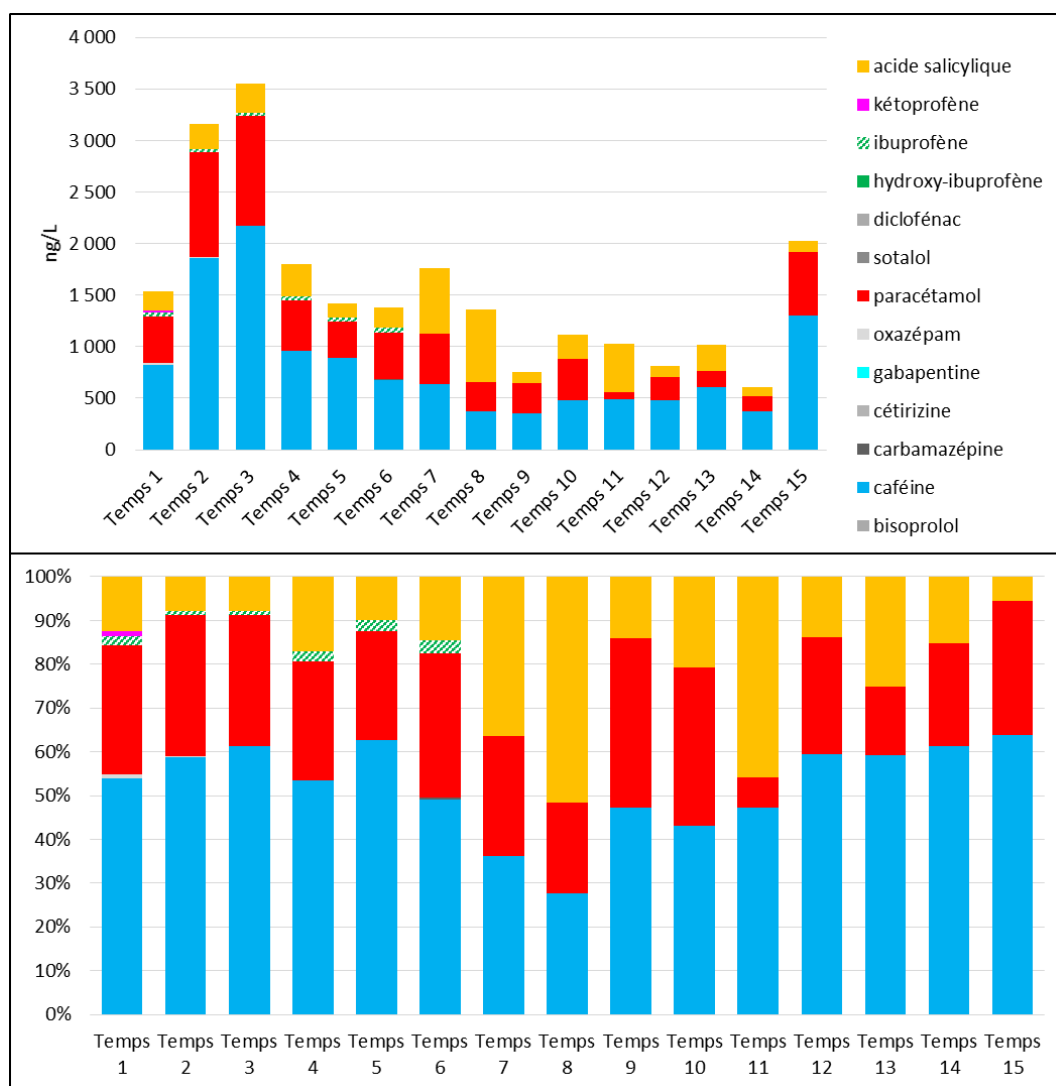


Figure 147. Concentration en pharmaceutiques (ng/L) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme

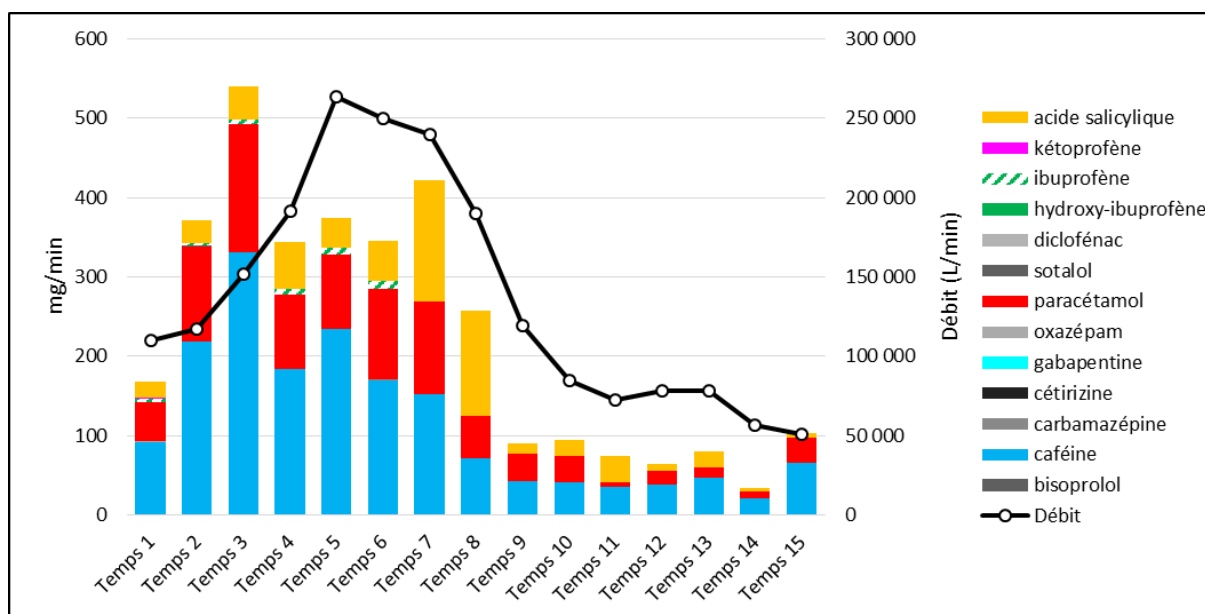


Figure 148. Flux de pharmaceutiques (mg/min) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme

C. PESTICIDES

Sur les 24 pesticides recherchés, 17 sont quantifiées dont : 2 insecticides (fipronil, fipronil désulfinyl), 4 fongicides (azoxystrobine, carbendazime, DMSA, propiconazole), et 11 herbicides (hydroxyatrazine, diflufénican, glyphosate, AMPA, diuron, DCPMU, métolachlore, simazine, hydroxysimazine, terbutryne, terbuthylazine). Les concentrations cumulées vont de 2 898 ng/L pour le temps T15 à 16 220 ng/L pour le temps T6 comme présenté en Figure 149. Les concentrations observées sont majoritairement expliquées par le glyphosate qui explique de 30 à 76% de la contamination observée, l'AMPA (3 à 23%) et le propiconazole (8 à 72%). A elles seules, ces molécules expliquent de 94 à 99% de la contamination totale selon le temps considéré.

Alors que les concentrations en AMPA sont décroissantes tout au long de la période étudiée (933 ng/L au temps 1 et 542 ng/L au temps 15), le glyphosate et le propiconazole vont progressivement atteindre une concentration maximale avant de décroître. La concentration maximale est observée au temps 2 pour le glyphosate avec 4 681 ng/L, et la valeur minimale est atteinte au temps 15 pour 1 534 ng/L. Concernant le propiconazole, le pic de contamination est observable au temps 6 avec 11 728 ng/L, pour une concentration finale de 759 ng/L au temps 15.

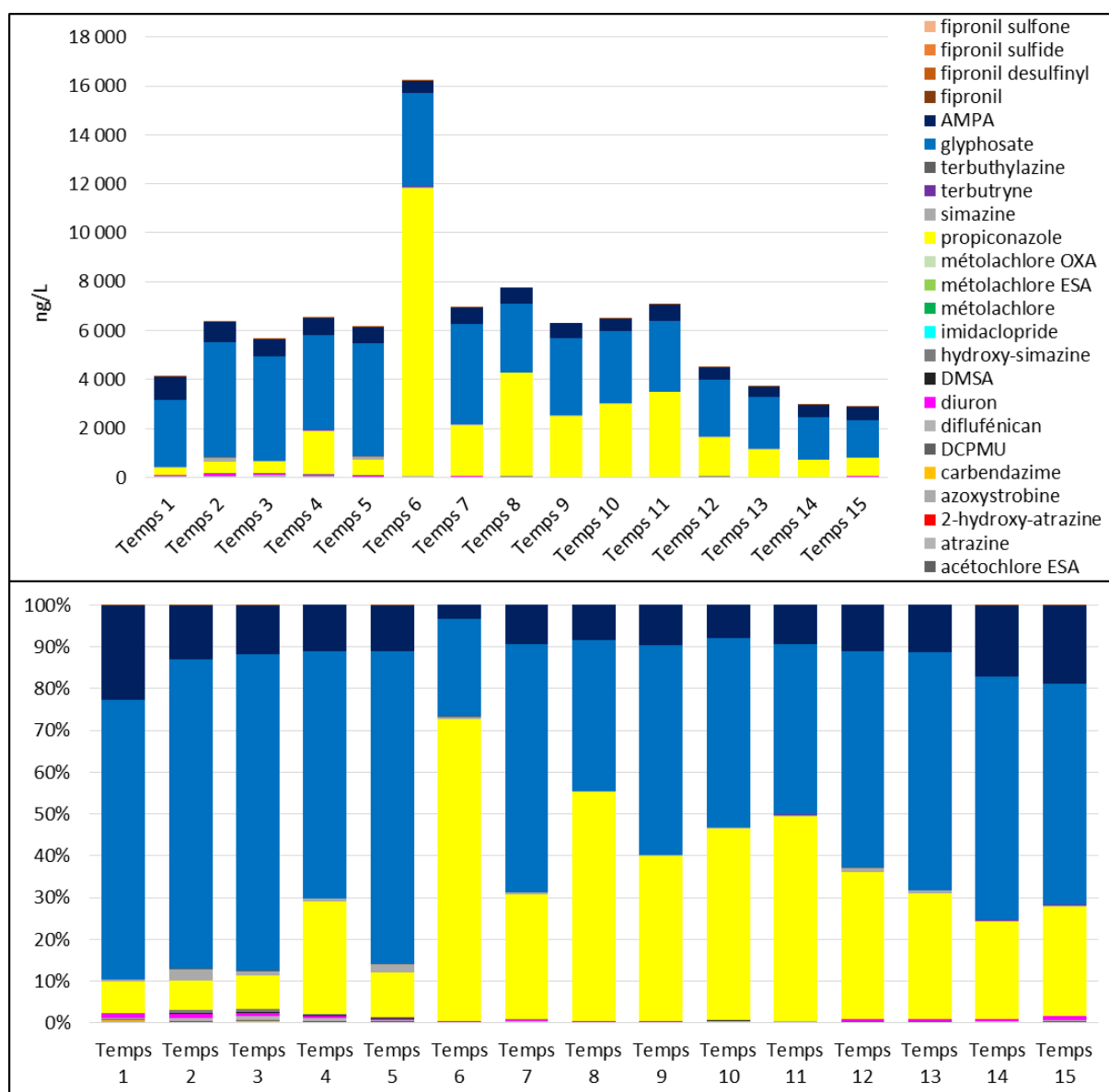


Figure 149. Concentration en pesticides (ng/L) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme

La transformation des concentrations en flux (Figure 150) permet de visualiser un profil homogène : ces molécules sont apportés en quantités de plus en plus importantes dans l'exutoire jusqu'à l'atteinte d'un flux maximal au temps 6 à partir duquel il va y avoir une décroissance progressive jusqu'au dernier temps observé. Ce phénomène n'était pas visible précédemment car il est principalement dirigé par le débit qui atteint sa valeur maximale au temps 5 (263 000 L/min) pour décroître de façon importante à partir du temps 7 avant d'atteindre 51 000 L/min au temps 15.

La majorité des autres composés retrouvés ont un comportement cohérent avec celui observé pour le glyphosate, l'AMPA et le propiconazole : une augmentation progressive des quantités apportées jusqu'à l'atteinte d'un maximum à partir duquel les flux vont de nouveau décroître. Les principales différences portent sur le flux maximal observé et le temps auquel il est observable, mais généralement proche du temps 6. Cela est probablement en lien avec la capacité de chacune des substances à être lessivée par les précipitations, ainsi qu'avec les usages et la proximité de l'utilisation

de chacune des substances (temporel et physique) comme cela a été évoqué dans les parties précédentes.

Les molécules retrouvées correspondent avec celles retrouvées lors de l'étude du continuum ou de bois Grammont. Ce sont majoritairement des molécules à usage biocide et utilisées pour la protection de surfaces, notamment présentes dans des peintures de revêtement extérieur. Ces usages les soumettent donc au lessivage induit par les précipitations et peut expliquer leur apport jusque dans l'exutoire pluvial.

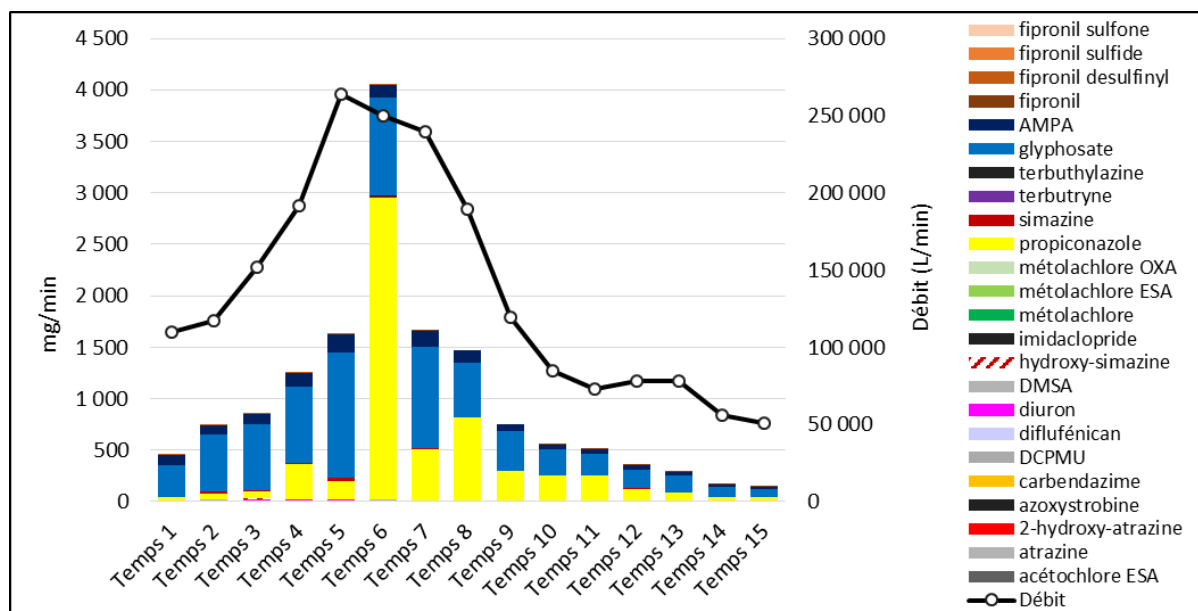


Figure 150. Flux de pesticides (mg/min) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme

D. HAP

Sur les 14 molécules analysées dans la phase dissoute, 11 ont été systématiquement détectées, 2 n'ont jamais été détectées (indéno(1,2,3-cd)pyrène et benzo(g,h,i)pérylène) et 1 n'a été détectée qu'une seule fois (benzo(a)pyrène). L'empreinte de contamination en HAP dans la phase dissoute est globalement la même sur toute la durée du pollutogramme (Figure 151). La concentration cumulée en HAP varie entre 55 et 430 ng/L, le maximum étant atteint pour le point n°3. Le composé majoritairement détecté est le naphthalène (380 ng/L pour le point n°3).

Concernant la phase particulaire, toutes les molécules analysées ont systématiquement été détectées, et ce, sur tous les points de prélèvement (Figure 152). Les concentrations cumulées en HAP sur la phase particulaire varient entre 3 169 et 12 640 ng/g. Néanmoins, la Figure 152 montre deux pics de concentration, le premier au temps n°5 (9 309 ng/g) et le second au temps n°14 (12 640 ng/g). Cependant, de la même façon que pour la phase dissoute, l'empreinte générale reste la même pour tous les points de prélèvement.

Concernant la phase totale, les concentrations s'échelonnent entre 303 ng/L et 5 031 ng/L (Figure 153). En termes de flux, cela correspond à un apport variant de 20 mg/min (point n°15) à 964 mg/min (point n°4) (Figure 155). Les apports en HAP les plus importants sont observés en début de pluie, entre les temps 1 et 8 soit les 48 premières minutes (Tableau 33). Ce résultat s'explique par un taux de MES très élevé en début de pluie qui décroît fortement après le point n°8 (Tableau 32) et une contamination en HAP provenant essentiellement de la phase particulaire (Figure 154).

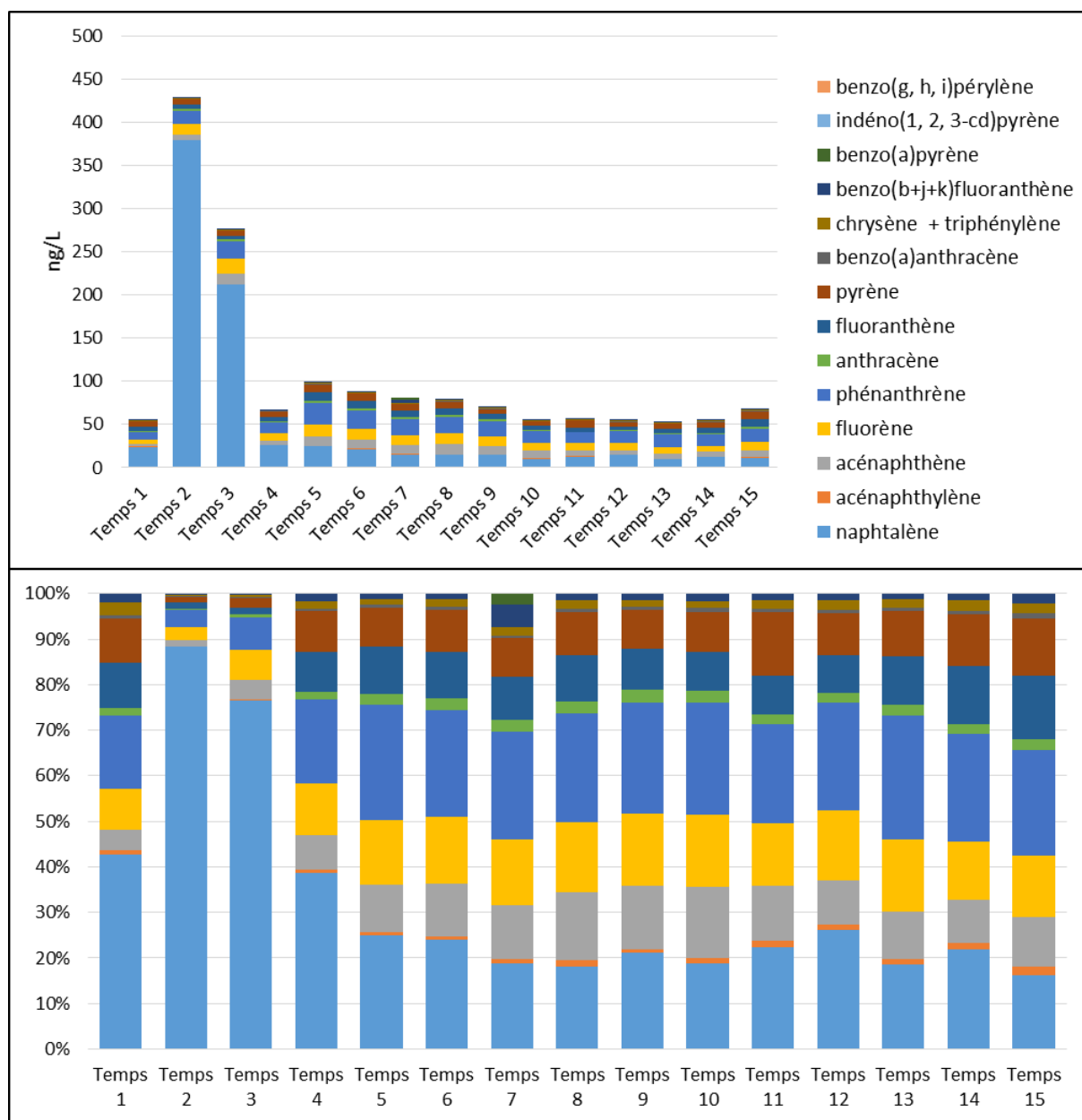


Figure 151. Concentration en HAP (ng/L) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase dissoute)

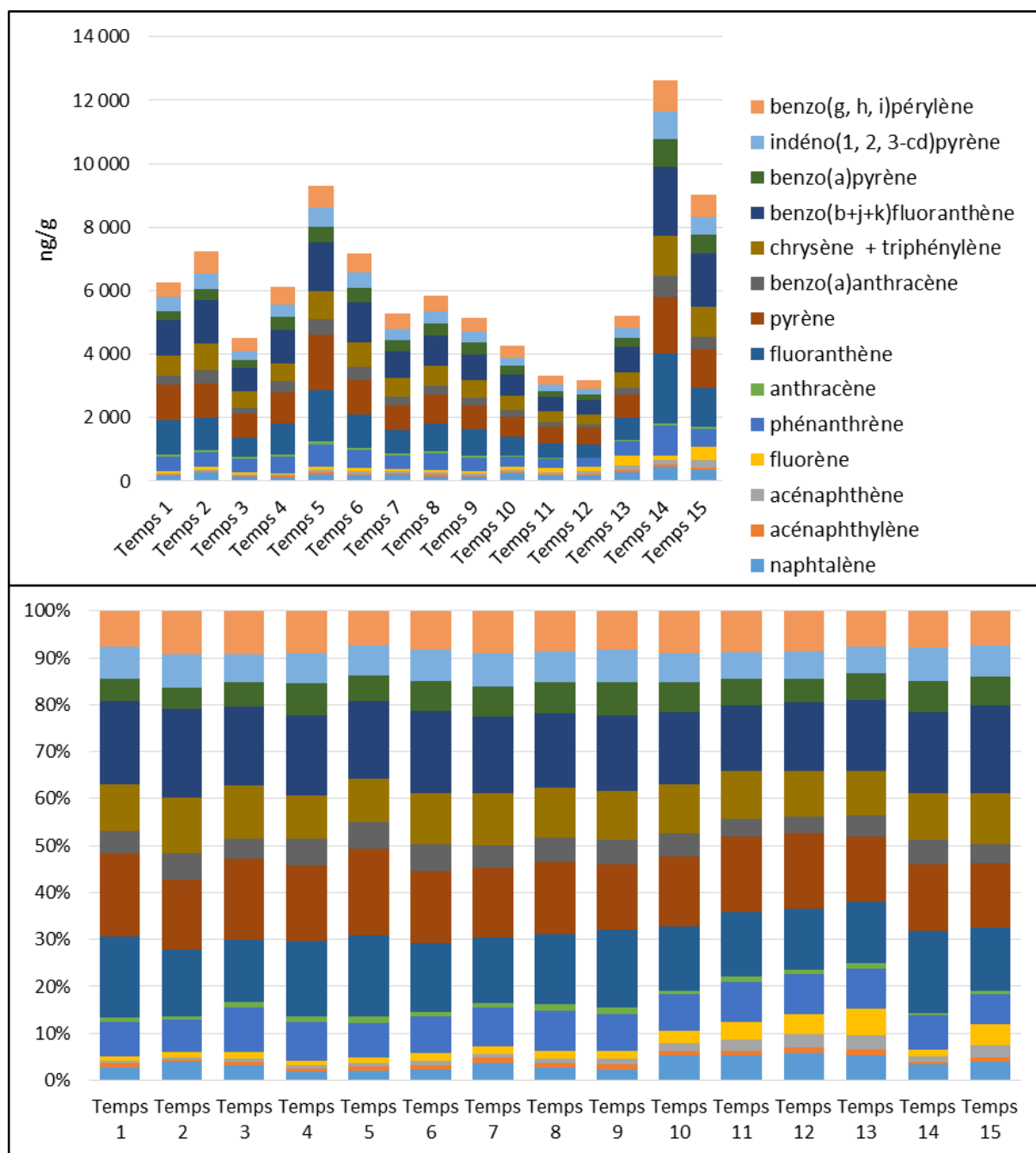


Figure 152. Concentration en HAP (ng/g) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase particulaire)

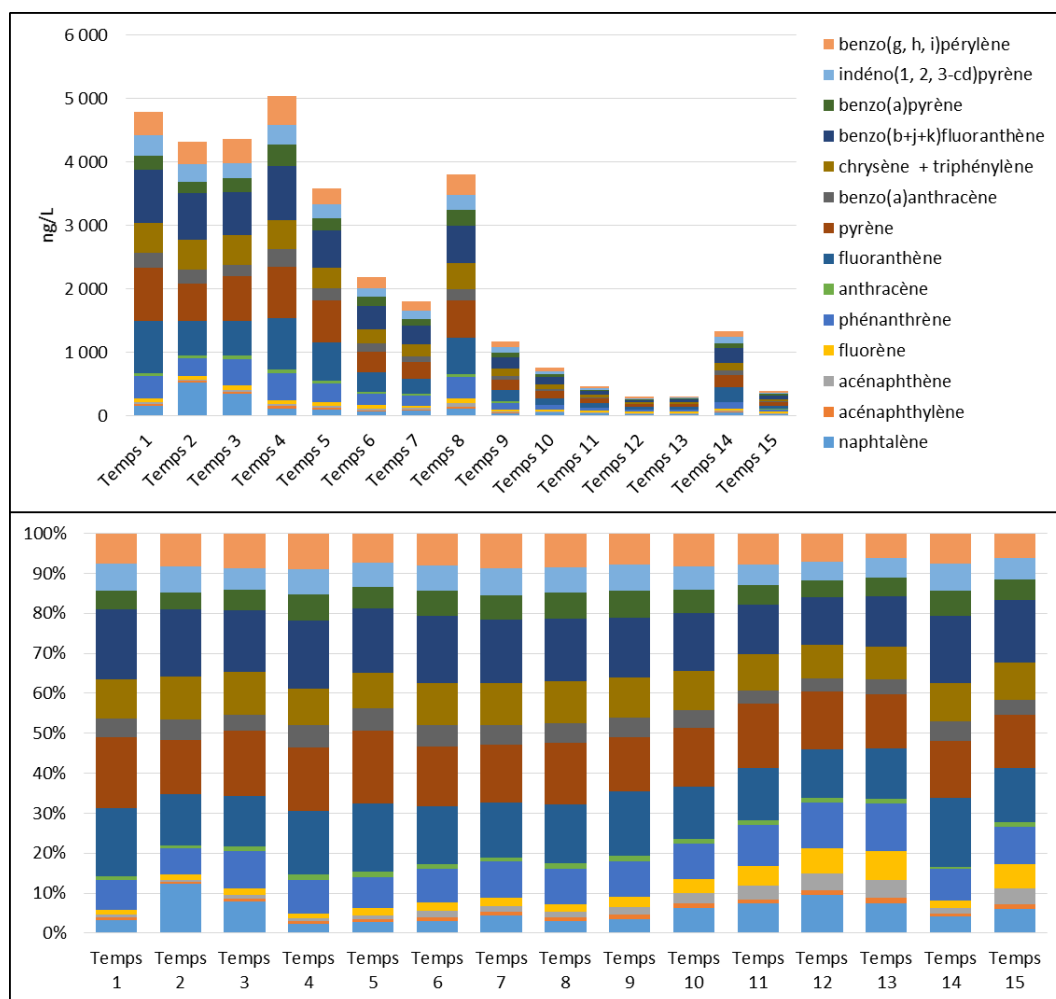


Figure 153. Concentration en HAP (ng/L) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase dissoute + Phase particulaire)

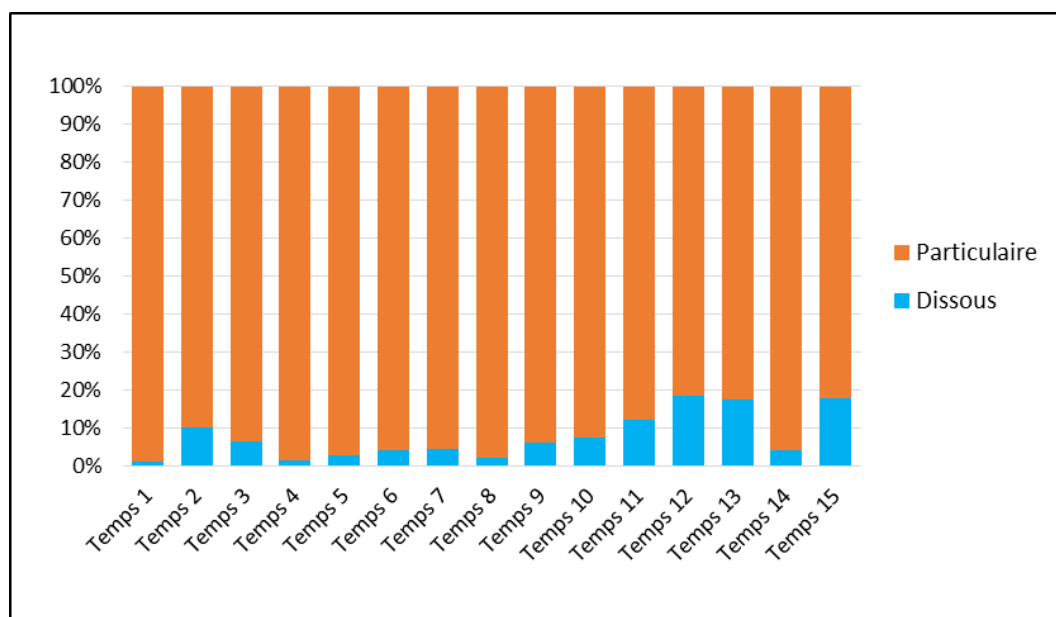


Figure 154. Partition des HAP Phase dissoute/Phase particulaire dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme

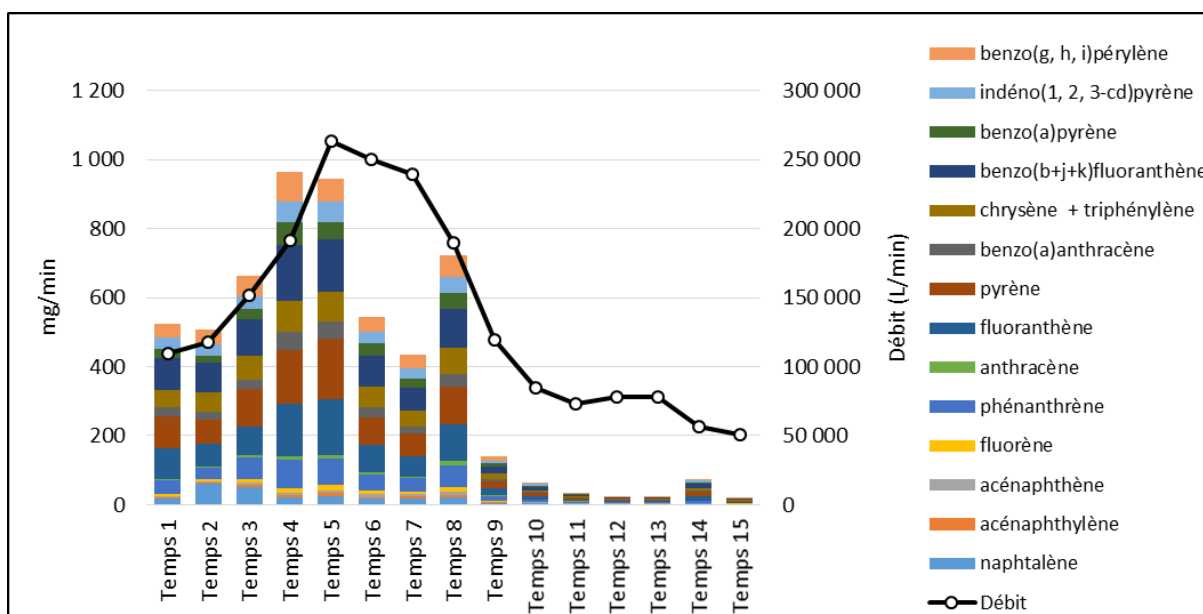


Figure 155. Flux de HAP (mg/min) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase dissoute + Phase particulaire)

E. PFAS

Puisque la répartition dissous/particulaire des PFAS ($\approx 98/2$) reste stable et est équivalente à celle observée précédemment pour le Bois Gramond, seules les concentrations totales cumulées et moyennées sur chaque période sont présentées dans cette partie (Figure 156). Elles sont comprises entre 71 et 315 ng/L, et les profils globaux, dominés par le 6 :2 FTSA, le PFOS et les PFCA à chaînes courtes, sont similaires à ceux précédemment obtenus pour le Bois Gramond (cf. paragraphe IV.C.b.3e). L'évolution de Σ PFAS au cours du temps montre une première phase (Temps 1 à Temps 8) durant laquelle celle-ci reste constante (Σ PFAS = 70-89 ng/L), suivie d'une légère élévation entre les temps 9 et 13 (Σ PFAS = 99-139 ng/L). Un pic de contamination tardif est finalement observé à partir du temps 14 (maximum de Σ PFAS = 312 ng/L au temps 15).

Le flux total varie entre 9 mg/min et 21 mg/min en fonction du temps (Figure 157). Le profil d'évolution sur toute la période d'échantillonnage diffère de celui des concentrations. En effet, le flux total croît sur une première période jusqu'à atteindre un maximum au temps 6, puis décroît jusqu'au temps 13 avant une seconde augmentation à partir du temps 14.

De manière plus détaillée, 3 profils se distinguent en fonction des composés :

- Les PFCA comprenant 4 à 7 carbones (PFBA, PFPeA, PFHxA et PFHpA) et le 6 :2 FTSA dont les flux (mg/min) sont constants jusqu'à une augmentation soudaine au temps 14. Cet apport élevé et tardif indiquerait la présence d'une source lointaine importante (Aéroport ?).
- Les PFSA, PFCA comprenant 8 à 10 carbones, le 8 :2 FTSA et le FOSA pour lesquels le flux augmente soudainement entre les temps 4 et 5 (débit qui augmente) et diminue progressivement (débit diminue).

Pour ces deux cas, les résultats montrent des apports continus tout au long de l'évènement pluvieux (lessivage d'une vaste zone contaminée ?).

- Pour les acides acétiques sulfonamides (FOSAA, MeFOSAA et EtFOSAA), un pic est observé au temps 7 alors qu'ils ne sont pas ou que rarement quantifiés pour les autres périodes. Ceci montrerait un apport plus ponctuel pour ces composés.

Ainsi, ces résultats tendent à montrer la présence de sources de PFAS multiples sur le bassin versant du collecteur rocade et probablement à des distances variables du Bois Gramond.

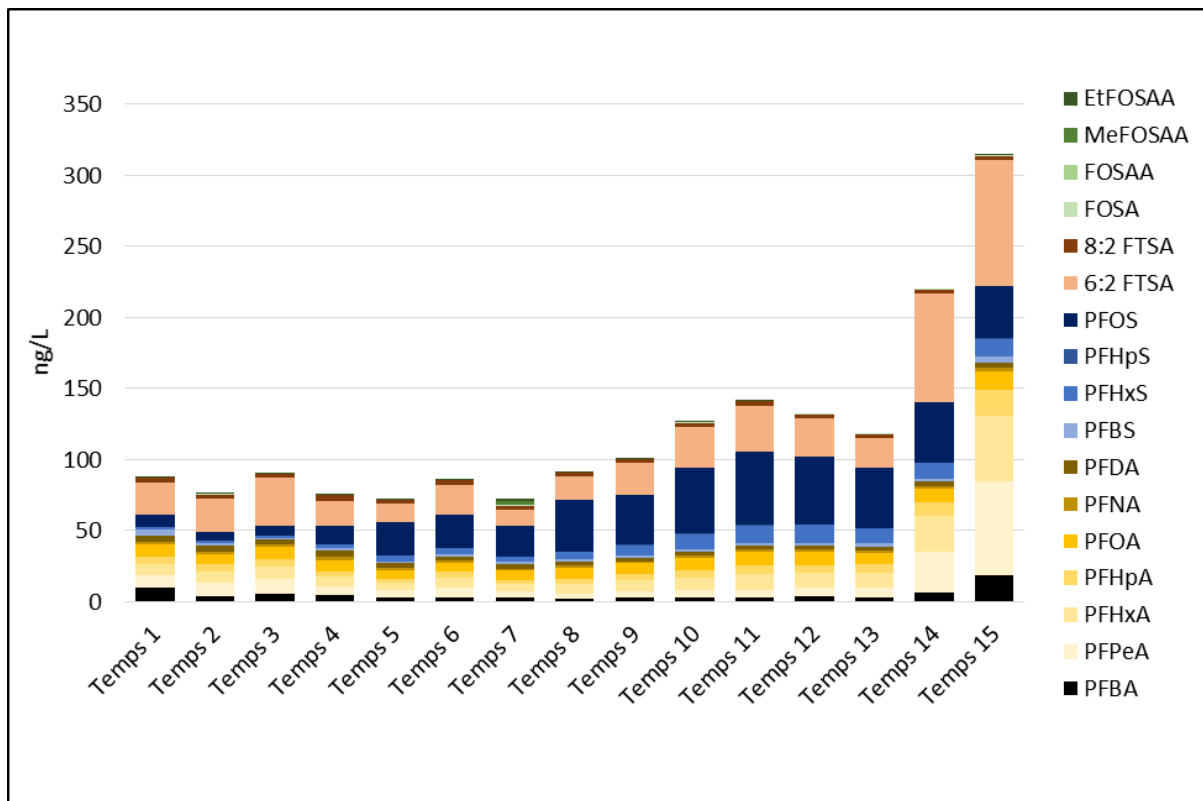


Figure 156. Concentration en PFAS (ng/L) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase dissoute + Phase particulaire)

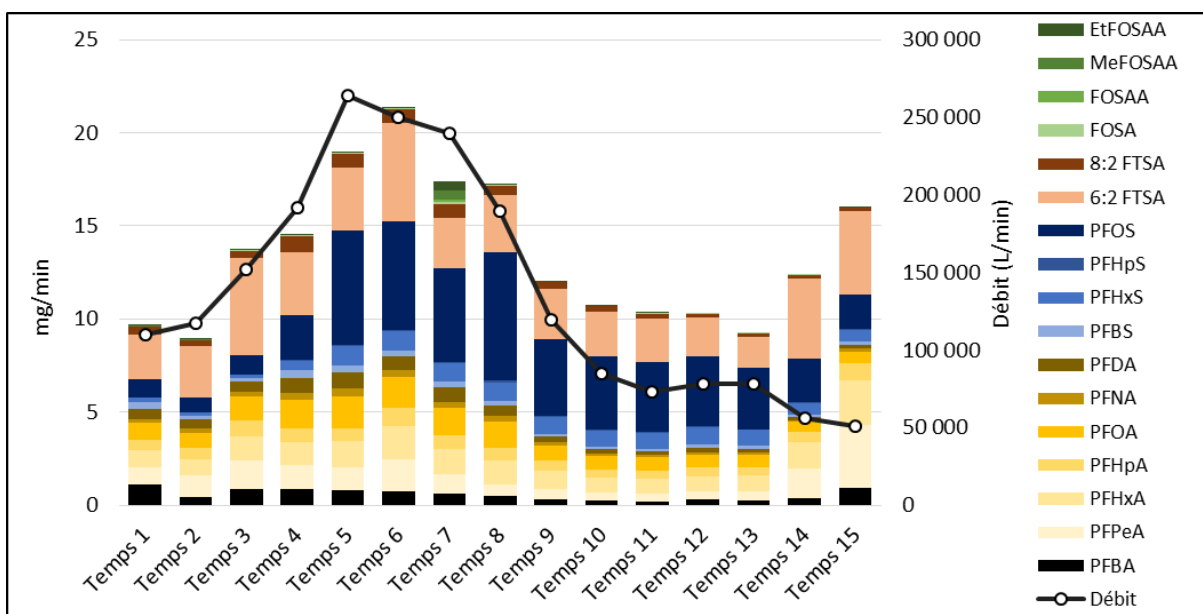


Figure 157. Flux de PFAS (mg/min) dans la sortie de Bois Gramond - Action pollutogramme (Phase dissoute + Phase particulaire)

4. Aéroport

Le prélèvement a été réalisé par temps de pluie, en aval de l'aéroport de Bordeaux-Mérignac à la sortie du bassin de récupération des eaux de pluie. Le but de ce prélèvement était d'évaluer le type de pollution qui pouvait être apporté par une telle structure. Les détails (durée des prélèvements, débits, teneurs en MES) sont donnés dans le Tableau 32. Les flux ont été calculés en prenant compte de la concentration moyenne (ng/L) et du débit mesuré durant la durée du prélèvement (L/événement). La sortie du bassin de récupération des eaux pluviales de l'aéroport a été comparée à l'entrée « aéroport » de Bois Gramond. Cependant la comparaison ne peut pas se faire précisément en raison des différences de prélèvement. En effet, pour l'entrée de Bois Gramond il s'agit d'un prélèvement moyen réalisé sur toute la durée de l'évènement pluvieux alors que pour la sortie de l'aéroport il s'agit d'un prélèvement ponctuel.

A. PROFIL GENERAL DE CONTAMINATION

Les différentes classes de molécules recherchées dans les eaux pluviales du collecteur de la rocade nord sont les pharmaceutiques (12 molécules), les pesticides (24 molécules), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (14 molécules) et les composés perfluorés (17 molécules). Ces molécules sont répertoriées dans le Tableau 31.

La concentration totale (phase dissoute + phase particulaire) cumulée pour les grandes classes de composés organiques en sortie de bassin de récupération des eaux pluviales de l'aéroport est égale à 5 704 ng/L (Figure 158). En termes de flux cela correspond à un apport de 18 g lors d'un évènement pluvieux (Figure 159).

Contrairement au profil de contamination de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond, majoritairement marqué par la présence de pharmaceutiques et de pesticides, la contamination de l'aéroport est essentiellement due à la présence de HAP. Ce résultat n'est pas surprenant pour des eaux de ruissellement en provenance d'un aéroport.

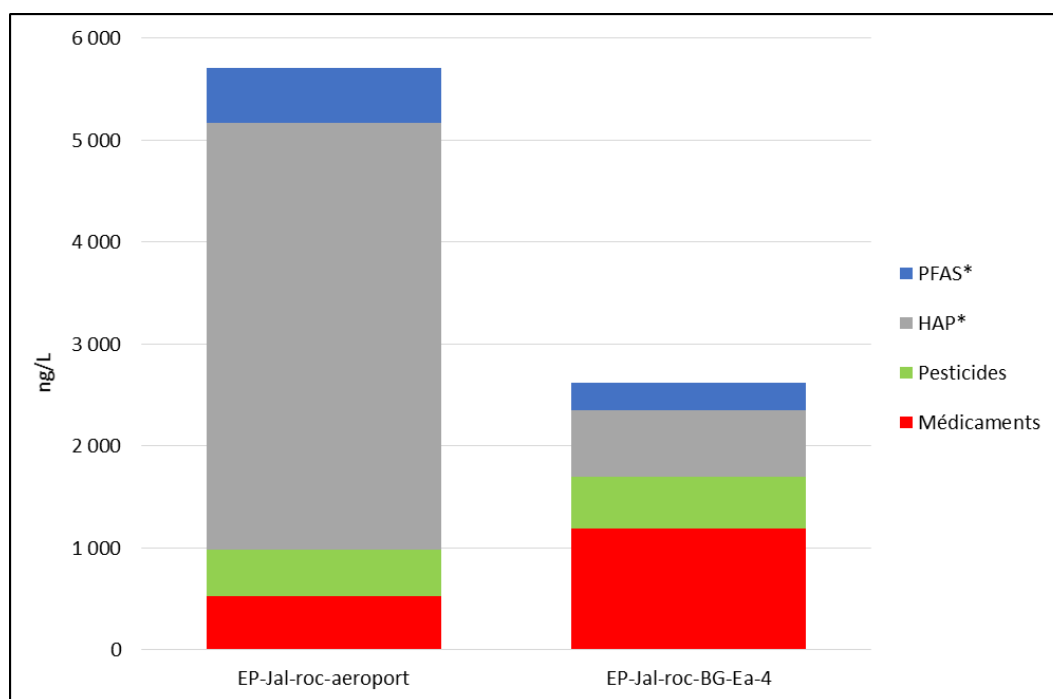


Figure 158. Profil général de contamination (en ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)

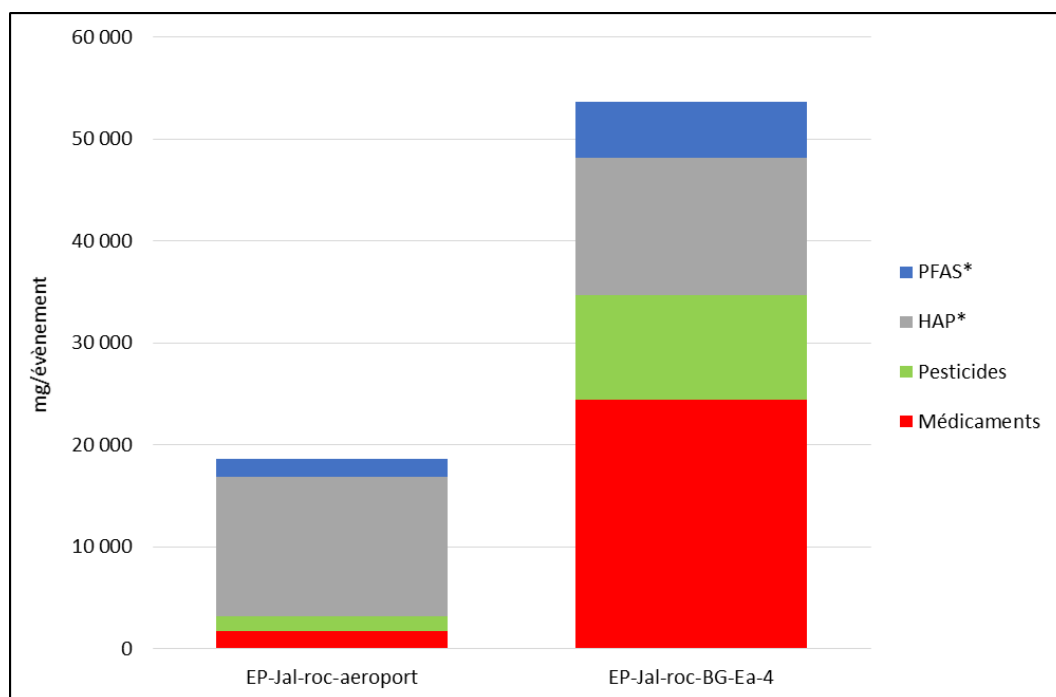


Figure 159. Flux de contaminants (mg/événement) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)

B. PHARMACEUTIQUES

Sur les 13 molécules recherchées, l'acide salicylique, l'hydroxy-ibuprofène, le paracétamol et la caféine ont été quantifiés, la concentration totale étant de 528 ng/L (Figure 160). Ces résultats sont en accord avec ceux préalablement obtenus pour le point « entrée aéroport de Bois Gramond » (BG-Ea-4). L'ibuprofène n'a pas été quantifié, en raison sûrement d'une LQ plus élevée que pour l'échantillon précédent (LQ = 100 ng/L). De plus, les 2 échantillons ne sont pas strictement comparables puisque le point « aéroport » a été effectué en sortie du bassin de récupération des eaux pluviales tandis que le point « entrée aéroport de Bois Gramond » est prélevé plus en aval, après mélange avec les eaux pluviales de la rocade.

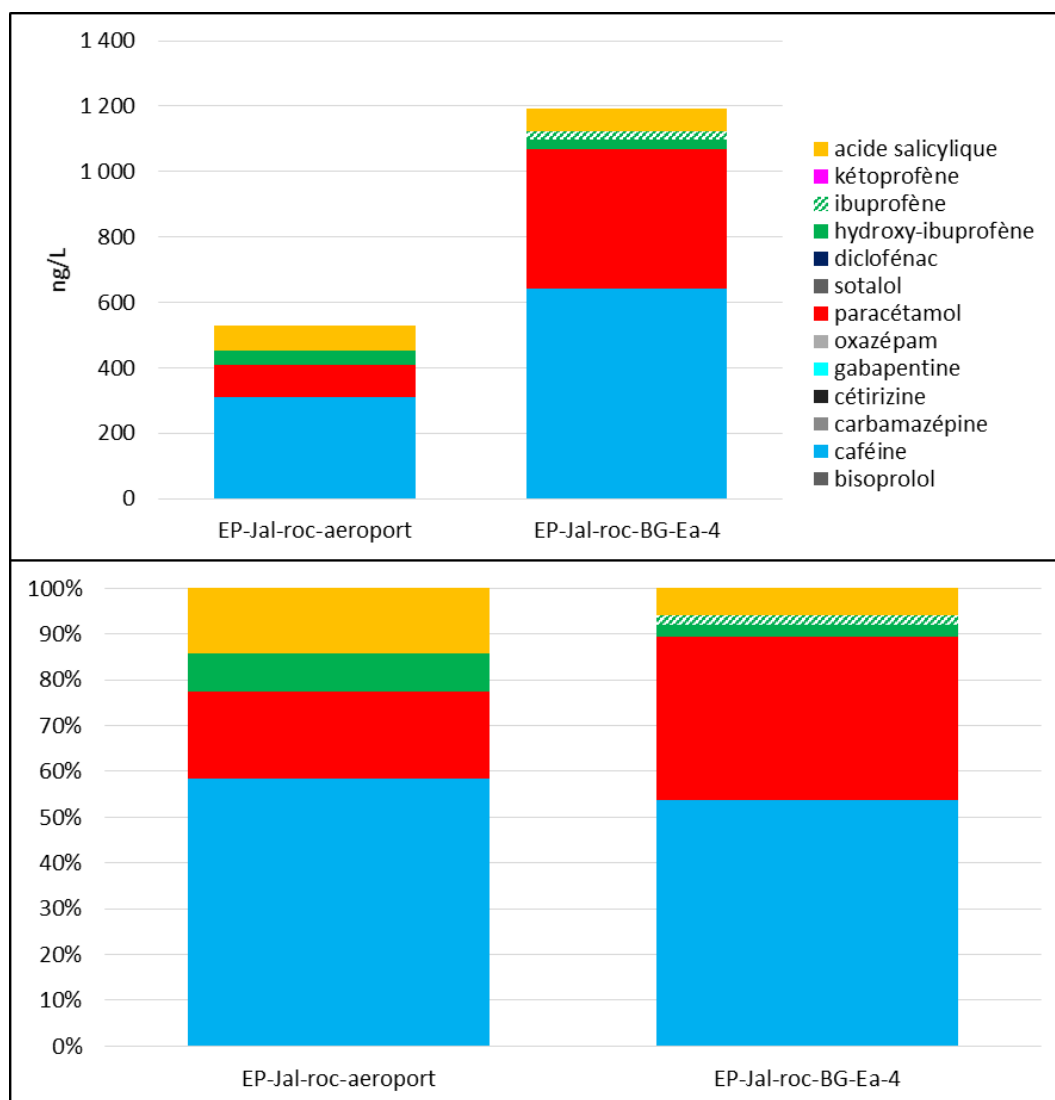


Figure 160. Concentration en pharmaceutiques (ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute

Les flux mesurés sont très différents (2 000 contre 25 000 mg/événement) ce qui est en lien avec le faible débit mesuré (3 267 236 L/événement) pour le 2^{ème} prélèvement contre 20 447 104 L/événement pour le premier (Figure 161). Il n'est cependant pas possible de conclure entre : soit des conditions pluviométriques très différentes, soit un apport d'eaux usées entre les deux points de prélèvements.

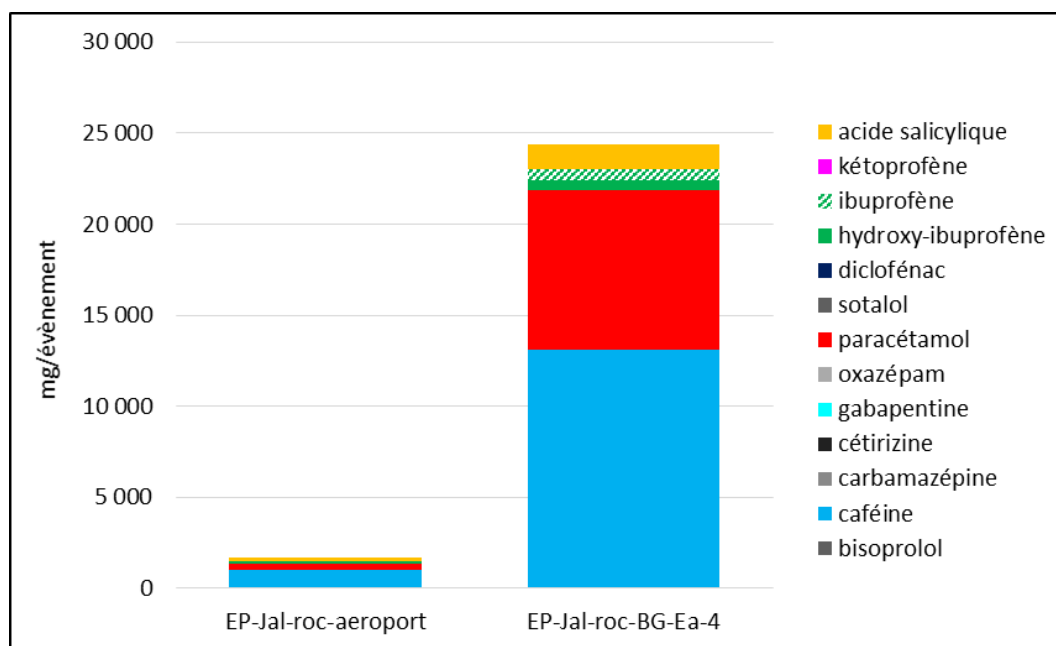


Figure 161. Flux de pharmaceutiques (mg/événement) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute

C. PESTICIDES

Sur les 19 pesticides recherchés dans l'effluent pluvial de l'aéroport 9 ont été quantifiés dont 2 fongicides (carbendazime, propiconazole) et 7 herbicides (AMPA, DCPMU, diuron, glyphosate, hydroxyatrazine, hydroxysimazine, métolachlore). La concentration totale de cet effluent est de 450 ng/L (Figure 162). Le glyphosate et l'AMPA représentent plus de la moitié de la contamination observée. Cependant le diuron est aussi fortement représenté puisque les concentrations respectives pour ces trois substances sont de 71 ng/L, 170 ng/L et 126 ng/L, expliquant plus de 80% de la contamination observée.

Comme expliqué précédemment, le diuron est un herbicide à usage biocide (TP10) utilisé pour la protection des matériaux de construction / maçonnerie autres que le bois contre les microorganismes et les algues. Il est principalement retrouvé dans les peintures protectrices de façades ce qui pourrait expliquer sa présence dans cet effluent suite au lessivage de surface traitées par les précipitations.

La présence de glyphosate et d'AMPA pourrait provenir d'un désherbage sur le territoire de l'aéroport puis à nouveau de phénomènes de lessivages. La présence d'AMPA en plus grande quantité que le glyphosate indiquerait que ce dernier a pu être dégradé dans les sols, donc que le traitement est ancien par rapport au prélèvement.

Le profil de contamination général est différent de celui observable pour l'échantillon EP-Jal-roc-BG-Ea-4 avec notamment une plus forte proportion de diuron (126 ng/L contre 12 ng/L) pour une moins forte proportion de glyphosate (71 ng/L contre 146 ng/L) et de propiconazole (5 ng/L contre 133 ng/L). Les concentrations totales sont cependant du même ordre de grandeur comme en atteste la Figure 162. Ces dissimilitudes peuvent probablement être imputées à différence temporelle entre les échantillons (respectivement prélevés en septembre 2016 et février 2016), à la variabilité induite par les précipitations, aux différences de prélèvement ou encore par le fait que le point

EP-Jal-roc-aéroport se situe en amont du point EP-Jal-roc-BG-Ea-4 (certains rejets ponctuels ou phénomènes de dissipations peuvent ne pas être pris en compte entre les deux sites).

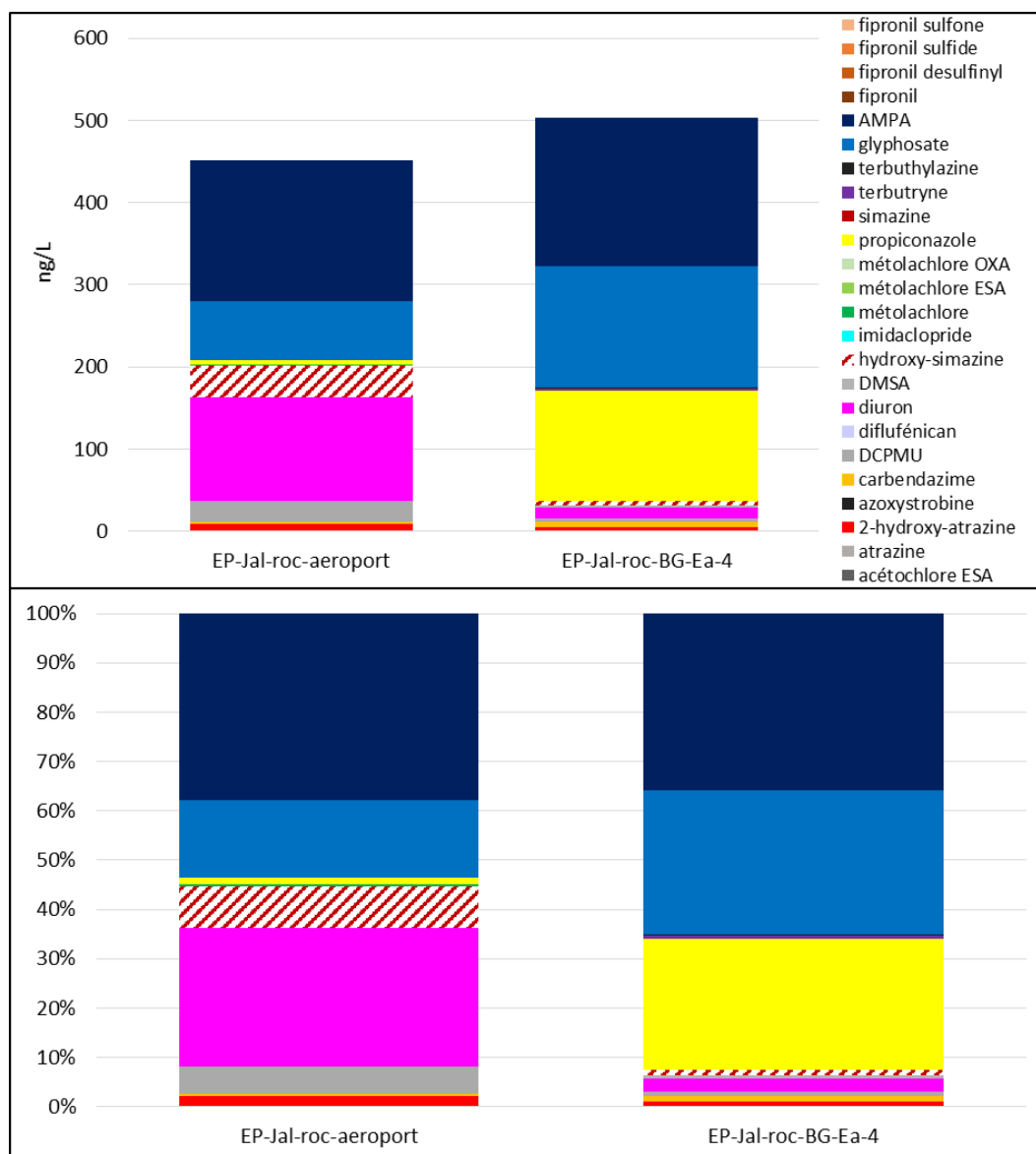


Figure 162. Concentration en pesticides (ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute

Le calcul de flux met en évidence de fortes différences entre les 2 événements avec un total de 1,4 g de substances actives rejetées pour le point EP-Jal-roc-aéroport contre plus de 10 g pour le site EP-Jal-roc-BG-Ea-4 (Figure 163). Encore une fois, cela peut être dû à l'aspect hypervariable des précipitations.

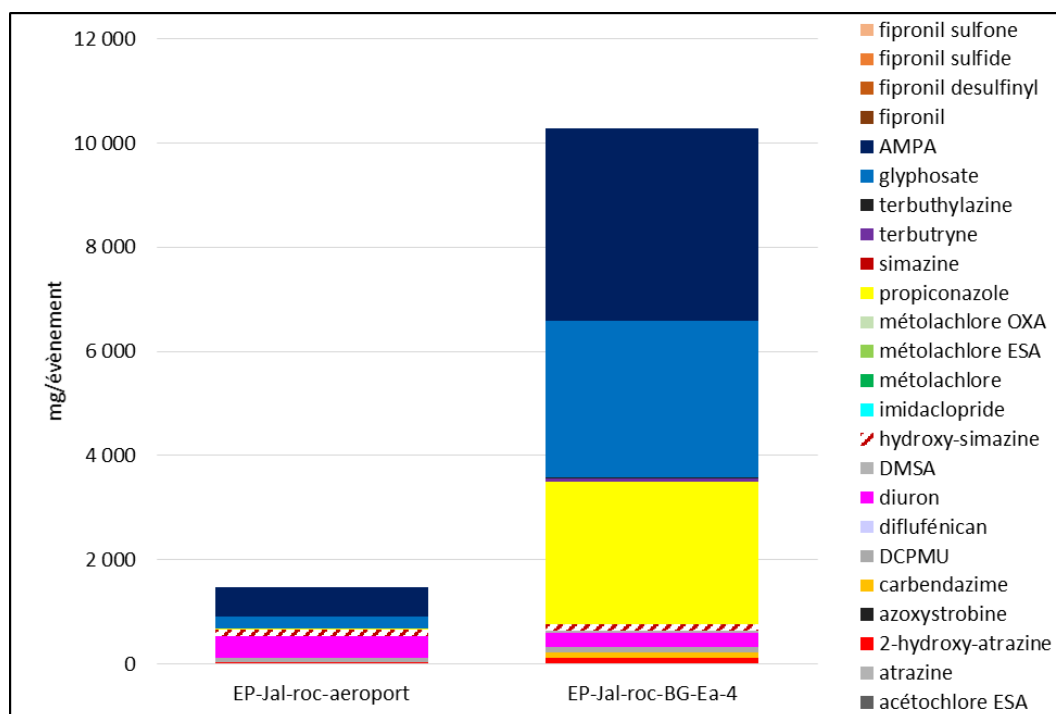


Figure 163. Flux de pesticides (mg/événement) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviées de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute

D. HAP

Sur les 14 molécules analysées dans la phase dissoute du bassin de récupération des eaux pluviales de l'aéroport, 4 n'ont pas été détectées (acénaphthylène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3-cd)pyrène et benzo(g,h,i)pérylène). La concentration totale en HAP dans la phase dissoute est de 60 ng/L (Figure 164). A titre de comparaison, la concentration dans l'entrée aéroport de Bois Gramond est de 97 ng/L. Les molécules majoritairement présentes sont le naphthalène (11,9 ng/L), le fluoranthène (10,2 ng/L) et le pyrène (9,9 ng/L).

Dans la phase particulaire, toutes les molécules analysées ont été détectées. La concentration en HAP est de 16 523 ng/g (Figure 165). Les molécules présentant les plus fortes concentrations sont le benzo(b+j+k)fluoranthène (3 300 ng/g), le fluoranthène (2 607 ng/g) et le pyrène (2 517 ng/g). Ce résultat est équivalent à celui obtenu au niveau de l'entrée aéroport de Bois Gramond durant l'action continuum. En effet les concentrations sur la phase particulaire étaient de 17 905 ng/g.

Concernant la phase totale (phase dissoute + phase particulaire), la concentration en HAP en sortie du bassin de récupération des eaux de pluie de l'aéroport est de 4 191 ng/L. A l'entrée de Bois Gramond (entrée aéroport) la concentration totale en HAP est de 659 ng/L (Figure 166). Même si les empreintes de contamination sont identiques entre ces deux points de prélèvement, les concentrations totales obtenues varient quasiment d'un facteur 10. La contamination totale venant en majeure partie de la phase particulaire (Figure 167), les écarts de concentrations s'expliquent essentiellement par des différents taux de MES des échantillons (0,03 g/L pour l'entrée aéroport de Bois Gramond et 0,25 g/L pour la sortie du bassin de récupération).

Lors de fortes pluies, une structure telle que l'aéroport peut entraîner un apport de 13,5 g de HAP (Figure 168). Il est cependant impossible de comparer la quantité de HAP en sortie du bassin de

récupération à celle mesurée en entrée de Bois Gramond car les méthodologies de prélèvement n'étaient pas les mêmes.

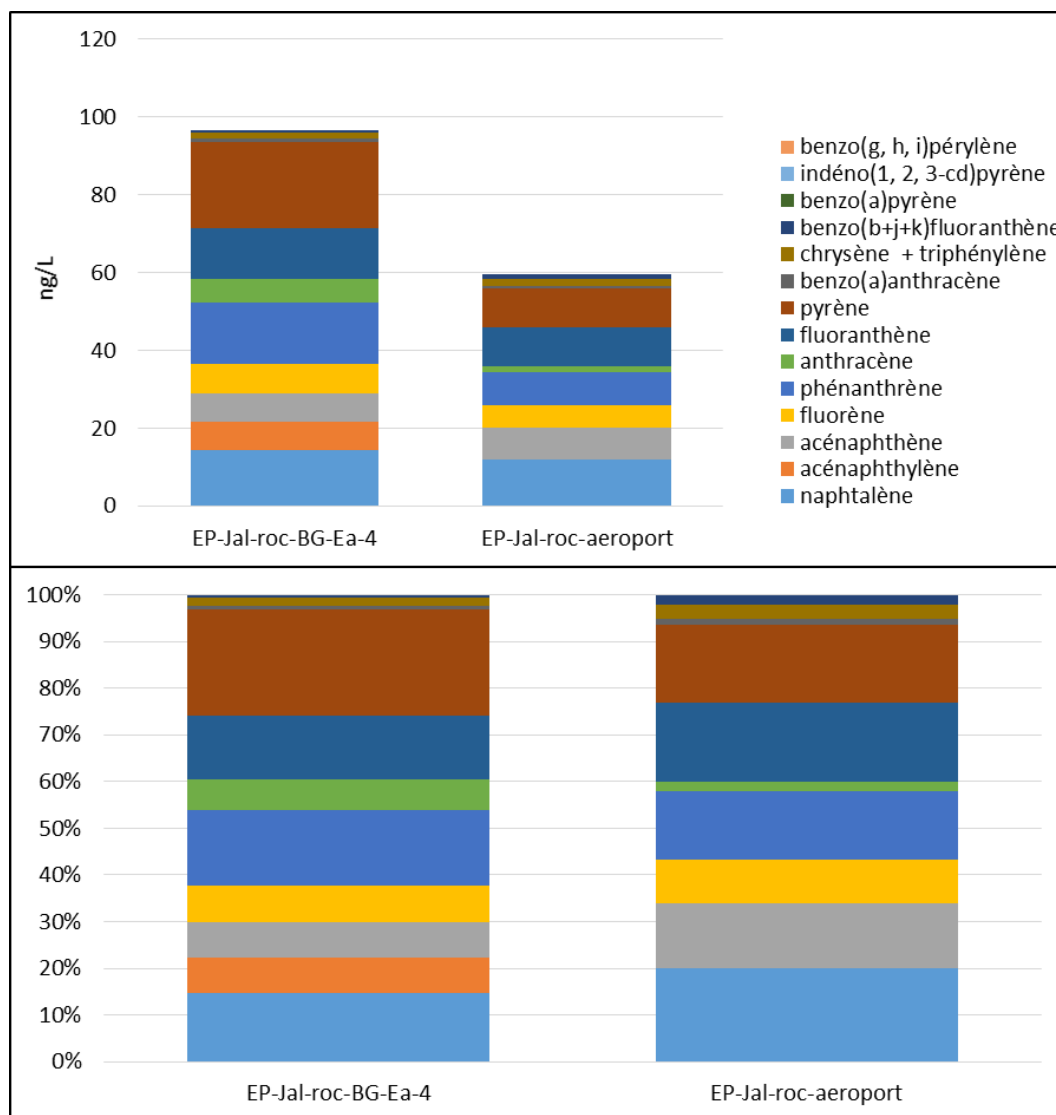


Figure 164. Concentration en HAP (ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute

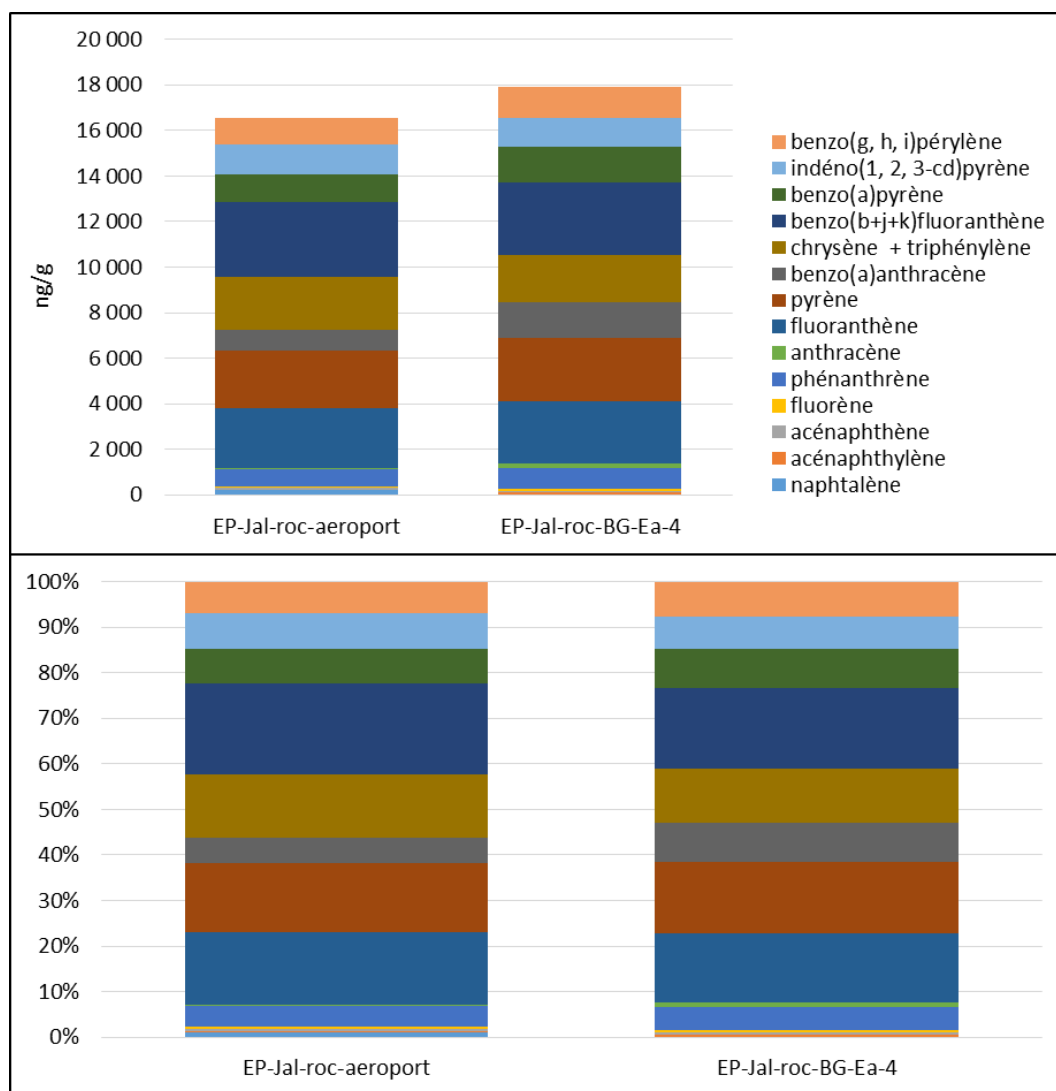


Figure 165. Concentration en HAP (ng/g) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase particulière

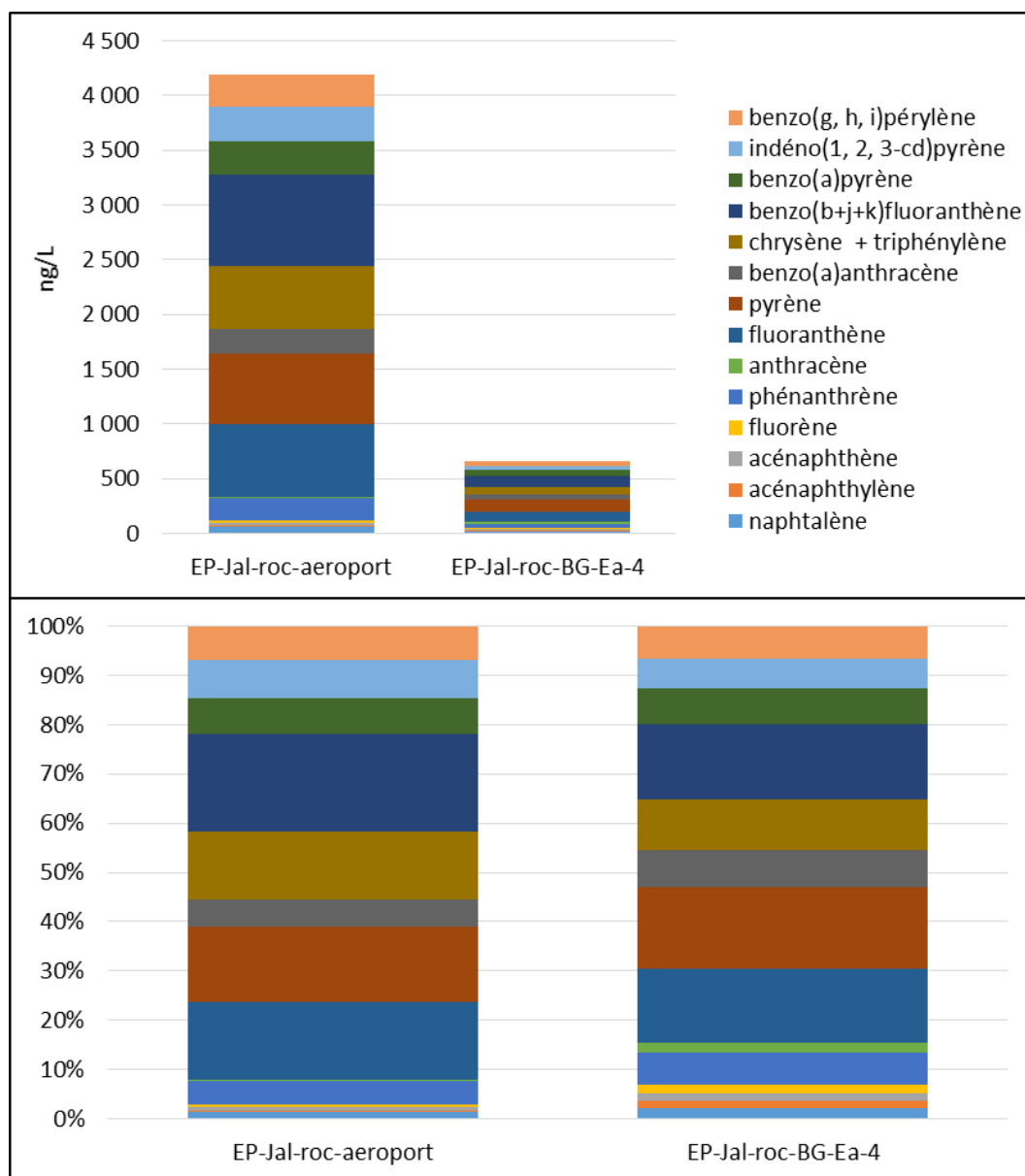


Figure 166. Concentration totale en HAP (ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire

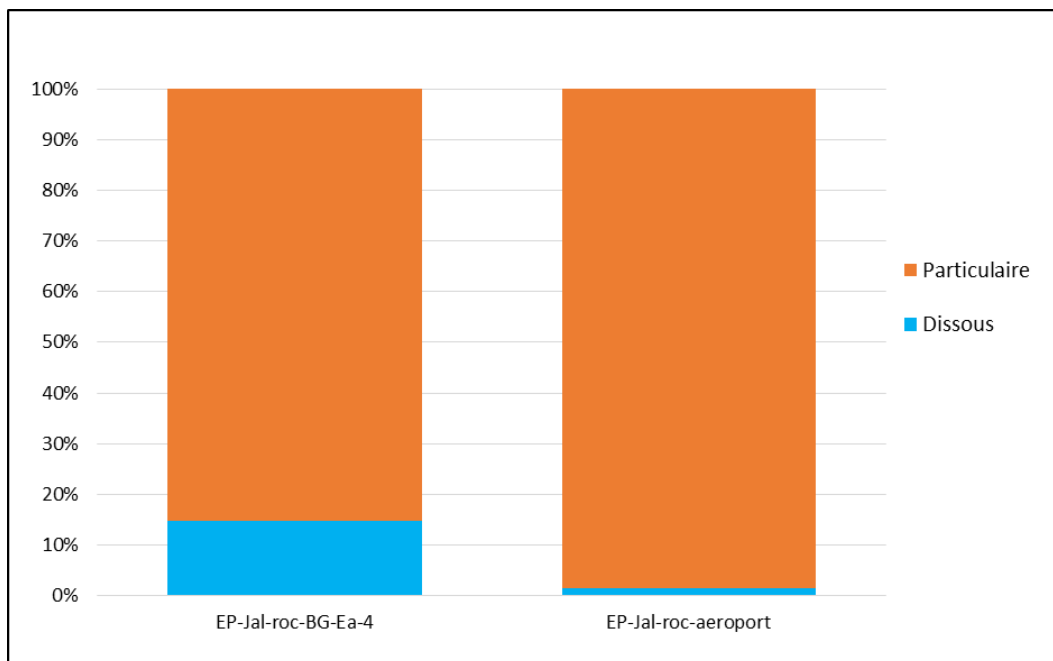


Figure 167. Partition Phase dissoute/Phase particulaire des HAP de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie

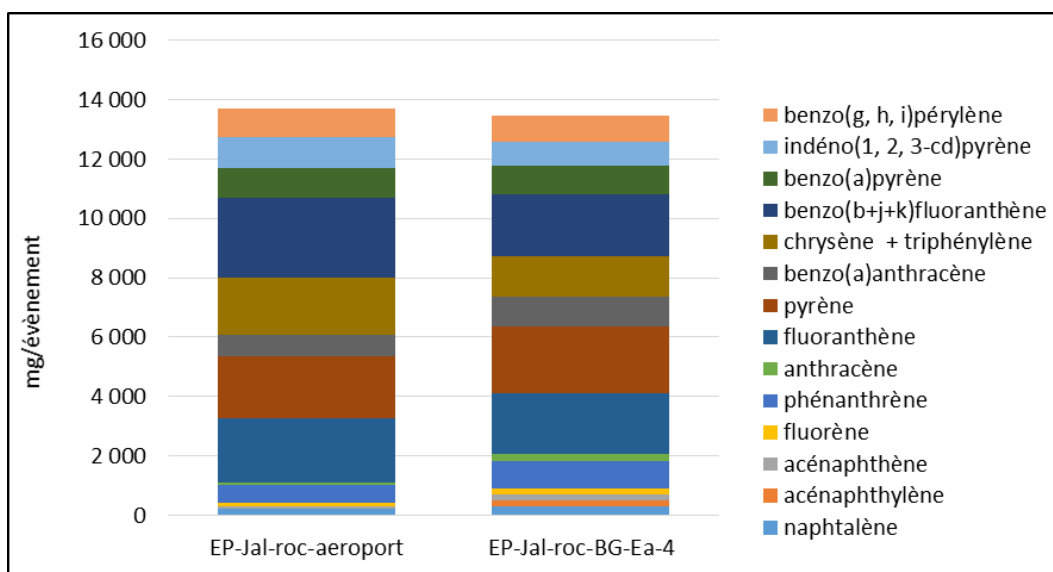


Figure 168. Flux de HAP (mg/événement) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire

E. PFAS

La concentration totale en PFAS (phase dissoute + particulaire) dans les eaux pluviales du bassin de récupération de l'aéroport est de 540 ng/L, soit presque 2 fois plus élevée que celle mesurée au niveau de l'entrée « Aéroport » du bois Gramond lors de l'action continuum, et également plus élevée que celles mesurées par temps secs et temps de pluie en sortie du Bois Gramond (Figure 169).

Les mêmes composés ont été quantifiés mais en proportions différentes (excepté pour le 6:2 FTSA). L'abondance relative des PFCA atteint 57% (contre au maximum 40 % en sortie du Bois Gramond) alors que celle du PFOS est de seulement 3% (contre 8 à 51% au niveau du bois Gramond). Ce profil moléculaire pourrait être associé à l'utilisation de mousses anti-incendie lors d'essais pratiqués sur la zone aéroportuaire mais également à la présence de PFAS dans des fluides hydrauliques (Buck et al., 2011 ; Houtz et al., 2016).

Ces résultats tendent à appuyer l'hypothèse de la zone aéroportuaire comme « source lointaine » en PFCA à chaîne courte et 6:2 FTSA, responsable d'un pic de contamination tardif observé au niveau du Bois Gramond lors de l'action haute fréquence. Néanmoins, les dates ne coïncident pas entre les différentes campagnes d'échantillonnage et ces hypothèses restent à confirmer sur un nombre plus important d'échantillons afin de considérer la variabilité temporelle des niveaux et profils de contamination.

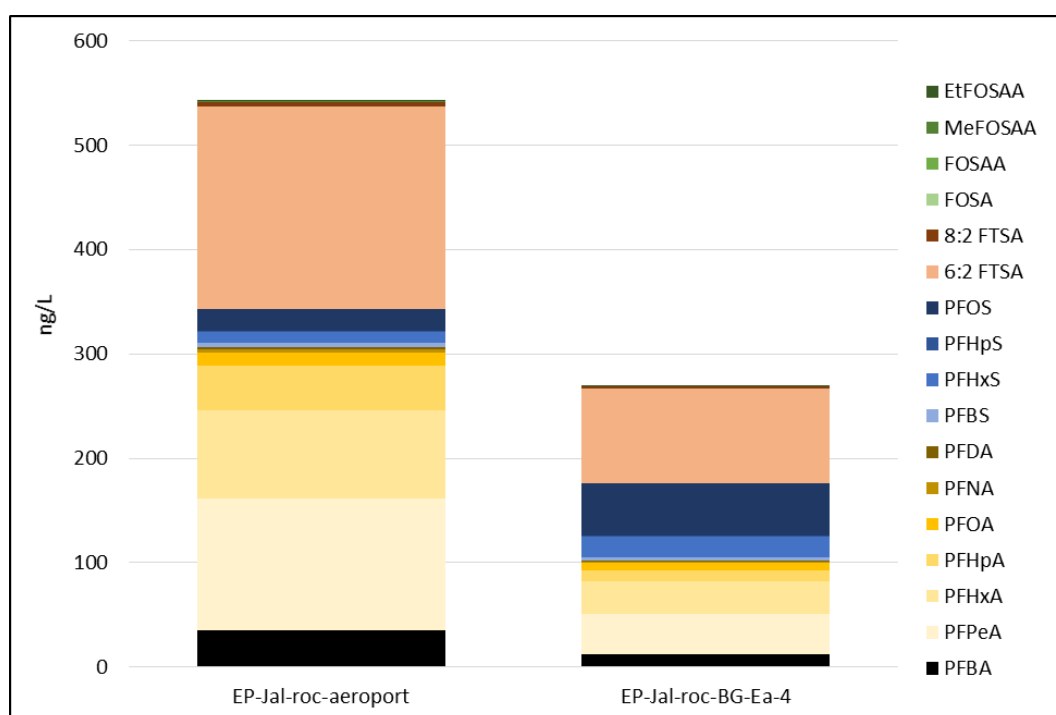


Figure 169. Concentration en PFAS (ng/L) de l'entrée « aéroport » de Bois Gramond et de la sortie du bassin de récupération des eaux de pluviales de l'aéroport par temps de pluie – Phase dissoute + Phase particulaire

5. Conclusions

D'une façon générale, les grandes familles de composés majoritairement présentes les exutoires pluviaux sont les pharmaceutiques, les pesticides, les alkylphénols, le DEHP et les HAP. Si l'on s'intéresse aux eaux pluviales du collecteur rocade nord, et plus particulièrement au site de Bois Gramond, des composés se démarquent :

- Pour les pharmaceutiques, l'empreinte est caractéristique de la présence d'eaux usées non traitées (paracétamol, caféine, acide salicylique).
- Pour les pesticides, on observe une prédominance du glyphosate et de de son métabolite l'AMPA, puis de pesticides caractéristiques du lessivage de façades (terbutryne, diuron, propiconazole).
- Pour les alkylphénols, le composé majoritairement détecté dans le milieu est le 4-nonylphénol.
- Pour les PFAS, le collecteur rocade nord est marqué par la présence majoritaire de PFOS et de 6:2FTSA.

c. Eaux Pluviales Zones Urbaines (EPZU)

1. Profil général de contamination

Les différentes classes de molécules recherchées dans les eaux pluviales zones urbaines sont les pharmaceutiques (12 molécules), les pesticides (24 molécules), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (14 molécules) et les composés perfluorés (17 molécules). Ces molécules sont répertoriées dans le Tableau 35.

Les prélèvements sont des prélèvements moyens asservis au débit réalisés au début de l'évènement de pluie. Les détails (débit, durée, teneur en MES) sont présentés dans le Tableau 34. Lorsque cela a été possible, le LyRe a fourni les valeurs de MES mesurées durant le prélèvement afin que tous les partenaires travaillent avec des données homogènes. En l'absence d'information, les valeurs de MES utilisées sont celles obtenues par le LPTC au moment de la filtration. Le calcul des flux a été réalisé en prenant en compte de la concentration moyenne de chaque composé (ng/L) et du débit enregistré pendant l'évènement (L/évènement).

Tableau 34. Caractéristiques des échantillons d'eaux pluviales zones urbaines

Matrice	Code échantillon	date de récupération	Type de prélèvement	Durée	Débits (L/Évènement))	Teneur en MES (g/L)	Provenance données MES
EP zones urbaines	EPZU-Hil-LAVI-1	07/02/2016	moyen, asservi au débit (200 mL tous les 0,5 m3)	9h	45 300	0,02	LyRE
	EPZU-Jac-ASCOT-1	07/02/2016	moyen, asservi au débit (200 mL tous les 2,3 m3)	4h	89 400	0,05	LyRE
	EPZU-Fargue-NEUV-1	07/02/2016	moyen, asservi au débit (200 mL tous les 1 m3)	2h41	10 980	0,35	LyRE
	EPZU-Fargue-SOLEIL-1	07/02/2016	moyen, asservi au débit (200 mL tous les 33,2 m3)	3h	1 407 000	0,02	LyRE
	EPZU-Fargue-LESSEPS-1	07/02/2016	moyen, asservi au débit (200 mL tous les 5,2 m3)	4h	617 400	0,03	LyRE
	EPZU-Garonne-CASTERA-1	07/02/2016	moyen, asservi au débit (200 mL tous les 0,1 m3)	6h	400	0,98	LyRE

Tableau 35. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les eaux pluviales de zones urbaines

		Phase dissoute			Phase dissoute			Phase particulaire		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)	Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)	Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/g)
PESTICIDES	Acétochlore ESA	0	6	2,0	HAP	Anthracène	6	6	0,2	8,0
PESTICIDES	AMPA	6	6	35,0	HAP	Acénaphthène	6	6	0,3	25,0
PESTICIDES	Atrazine	0	6	2,0	HAP	Acénaphthylène	6	6	0,3	10,0
PESTICIDES	Atrazine-2-hydroxy	4	6	2,0	HAP	Benzo[a]anthracène	4	6	0,2	5,0
PESTICIDES	Azoxystrobine	2	6	1,0	HAP	Benzo[a]pyrène	0	6	0,3	5,0
PESTICIDES	Carbendazime	6	6	2,0	HAP	Benzo[b+kk]fluoranthène	4	6	0,3	10,0
PESTICIDES	DCPMU	2	6	7,0	HAP	Benzo[g,h,i]pérylène	1	6	0,3	5,0
PESTICIDES	Diffufenican	1	6	1,0	HAP	Chrysène + Triphénylène	6	6	0,2	5,0
PESTICIDES	Diuron	6	6	2,0	HAP	Fluoranthène	6	6	0,2	10,0
PESTICIDES	DMSA	5	6	1,0	HAP	Fluorène	6	6	0,3	25,0
PESTICIDES	Fipronil	0	6	1,0	HAP	Indeno[1,2,3-cd]pyrène	1	6	0,3	5,0
PESTICIDES	Fipronil-désulfinyl	0	6	0,5	HAP	Naphtalène	2	6	4,0	1
PESTICIDES	Fipronil-sulfide	1	6	0,5	HAP	Phénanthrène	6	6	0,6	100
PESTICIDES	Fipronil-sulfone	2	6	0,5	HAP	Pyrène	6	6	0,2	10,0
PESTICIDES	Glyphosate	6	6	5,0	PFAS	6:2 FTSA	6	6	0,05	1
PESTICIDES	Hydroxy-simazine	5	6	2,0	PFAS	8:2 FTSA	5	6	0,01	4
PESTICIDES	Imidaclopride	3	6	2,0	PFAS	EtFOSAA	2	6	0,01	1
PESTICIDES	Métolachlore	0	6	2,0	PFAS	FOSA	1	6	0,2	3
PESTICIDES	Métolachlore ESA	0	6	13,0	PFAS	FOSAA	2	6	0,03	2
PESTICIDES	Métolachlore OXA	0	6	4,0	PFAS	MeFOSAA	1	6	0,04	1
PESTICIDES	Propiconazole	3	6	7,0	PFAS	PFA	4	6	1,8	0
PESTICIDES	Simazine	0	6	8,0	PFAS	PFB	4	6	0,09	0
PESTICIDES	Terbutylazine	1	6	2,0	PFAS	PFA	3	6	0,6	4
PESTICIDES	Terbutryne	5	6	1,0	PFAS	PFBpA	5	6	0,6	3
PHARMACEUTIQUES	Acide salicylique	6	6	15,0	PFAS	PFBpS	4	6	0,03	0
PHARMACEUTIQUES	Bisoprolol	1	6	5,0	PFAS	PFBx	5	6	0,6	3
PHARMACEUTIQUES	Caféine	5	6	20,0	PFAS	PFBxS	6	6	0,05	3
PHARMACEUTIQUES	Carbamazépine	0	6	7,0	PFAS	PFA	4	6	0,3	2
PHARMACEUTIQUES	Cétirizine	1	6	5,0	PFAS	PFOA	6	6	0,6	4
PHARMACEUTIQUES	Diclofénaç	0	6	25,0	PFAS	PFO	6	6	0,3	4
PHARMACEUTIQUES	Gabapentine	1	6	25,0	PFAS	PFP	5	6	0,5	2
PHARMACEUTIQUES	Hydroxy-ibuprofène	3	6	10,0						
PHARMACEUTIQUES	Ibuprofène	1	6	20,0						
PHARMACEUTIQUES	Kétoprofène	3	6	15,0						
PHARMACEUTIQUES	Oxazépam	1	6	5,0						
PHARMACEUTIQUES	Paracétamol	4	6	9,0						
PHARMACEUTIQUES	Sotalol	0	6	20,0						

La Figure 170 présente les concentrations moyennes obtenues dans les eaux pluviales de zones urbaines cumulées par grande classe de composés organiques, et ce, pour la phase totale (dissoute + particulaire). Les niveaux de contamination sont équivalents mis à part pour le point EPZU-Fargue-NEUV-1 qui présente des concentrations très élevées (180 000 ng/L au lieu 1 500 ng/L pour les autres points), en lien avec sa nature de réseau unitaire. La contamination de ce point provient donc pour partie d'eaux usées domestiques, ce qui explique les fortes concentrations en composés pharmaceutiques.

Si l'on ne prend pas en compte le point du réseau unitaire (EPZU-Fargue-NEUV-1), on remarque que les profils de contaminations sont quasiment identiques pour tous les points de prélèvement (Figure 171). En effet, la contamination provient majoritairement des pesticides, puis des pharmaceutiques et enfin des PFAS. Le point EPZU-Garonne-CASTERA-1 présente également un profil particulier avec des concentrations cumulées en HAP atteignant 5151 ng/L. Cette forte concentration en HAP (provenant essentiellement de la phase particulaire) place le point EPZU-Garonne-CASTERA-1 parmi les plus concentrés.

Cependant, l'approche par flux modifie le profil des résultats obtenus. En effet, les apports varient entre 2,25 et 2286,68 mg/événement pour les points EPZU-Garonne-CASTERA-1 et EPZU-Fargue-SOLEIL respectivement (Figure 173).

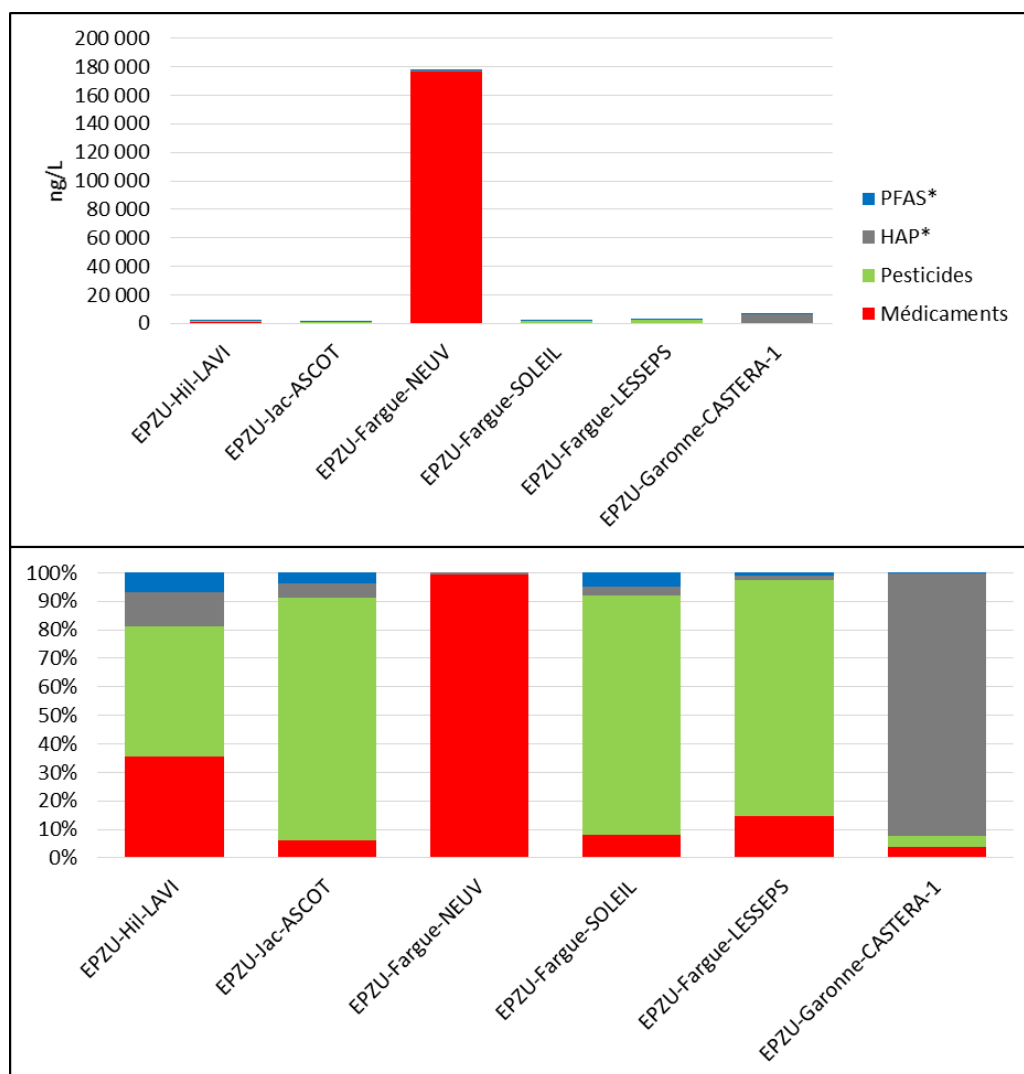


Figure 170. Profil de contamination général des Eaux Pluviales Zones Urbaines (ng/L) – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)

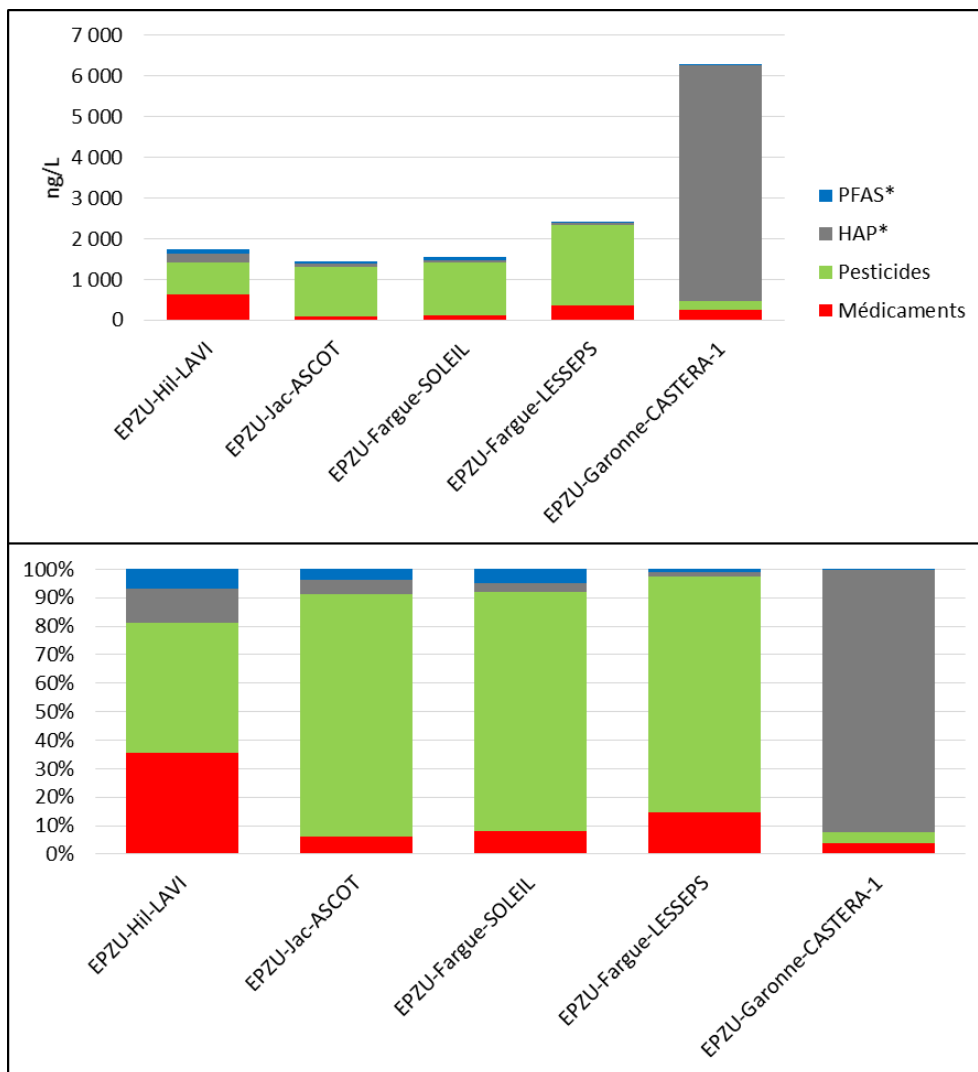


Figure 171. Profil de contamination général des Eaux Pluviales Zones Urbaines (ng/L) sans la prise en compte du point EPZU-Fargue-NEUV-1 (réseau unitaire) – Phase dissoute + phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)

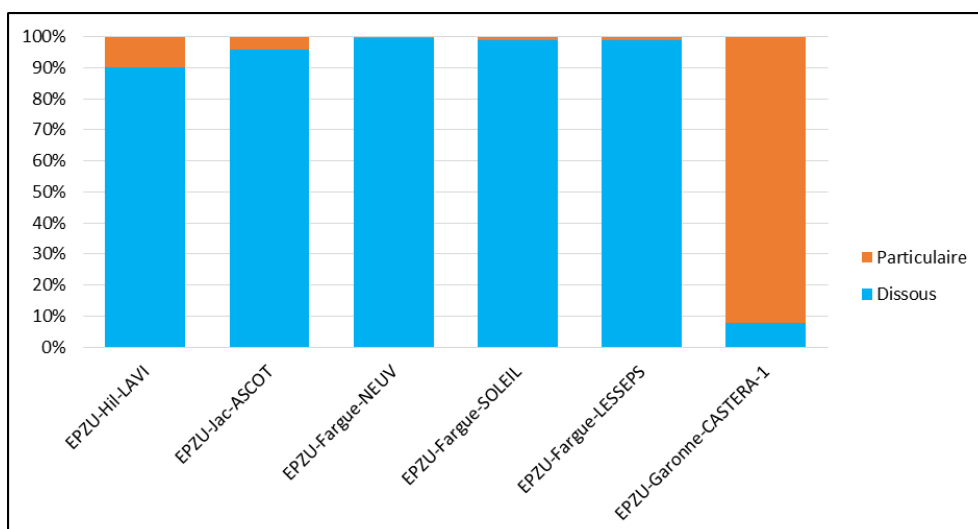


Figure 172. Partition phase dissoute/Phase particulaire de la contamination des Eaux Pluviales Zones Urbaines

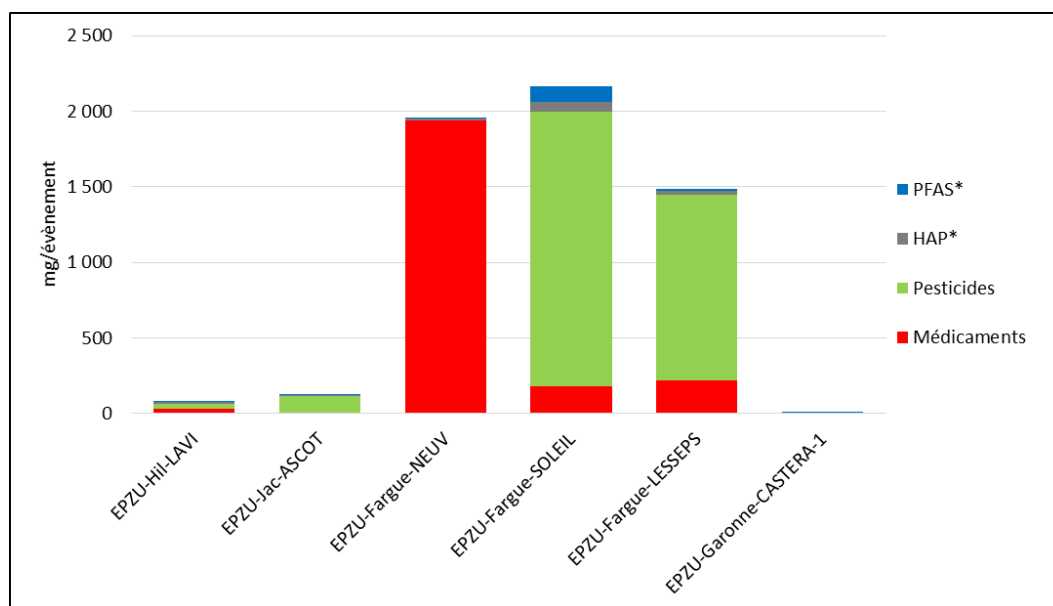


Figure 173. Flux totaux (mg/événement) de contaminants dans les Eaux Pluviales Zones Urbaines - Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)

2. Pharmaceutiques

L'étude des eaux pluviales zones urbaines discrimine clairement le point EPZU-Fargue-NEUV-1 des autres. La concentration totale en pharmaceutiques est de 176 587 ng/L contre moins de 625 ng/L pour les autres. Sur les 13 molécules recherchées, seules 3 (carbamazépine, sotalol et diclofénac) ne sont pas retrouvées alors qu'au contraire pour les autres points 4 molécules sont au maximum retrouvées (site EPZU-Hil-LAVI-1). Il s'agit cependant du seul point unitaire (mélange d'eau de pluie avec les eaux usées), il n'est donc pas étonnant de retrouver de fortes concentrations en paracétamol et en caféine. A titre de comparaison, les concentrations sont du même de grandeur que celles retrouvées dans les eaux usées domestiques les moins concentrées.

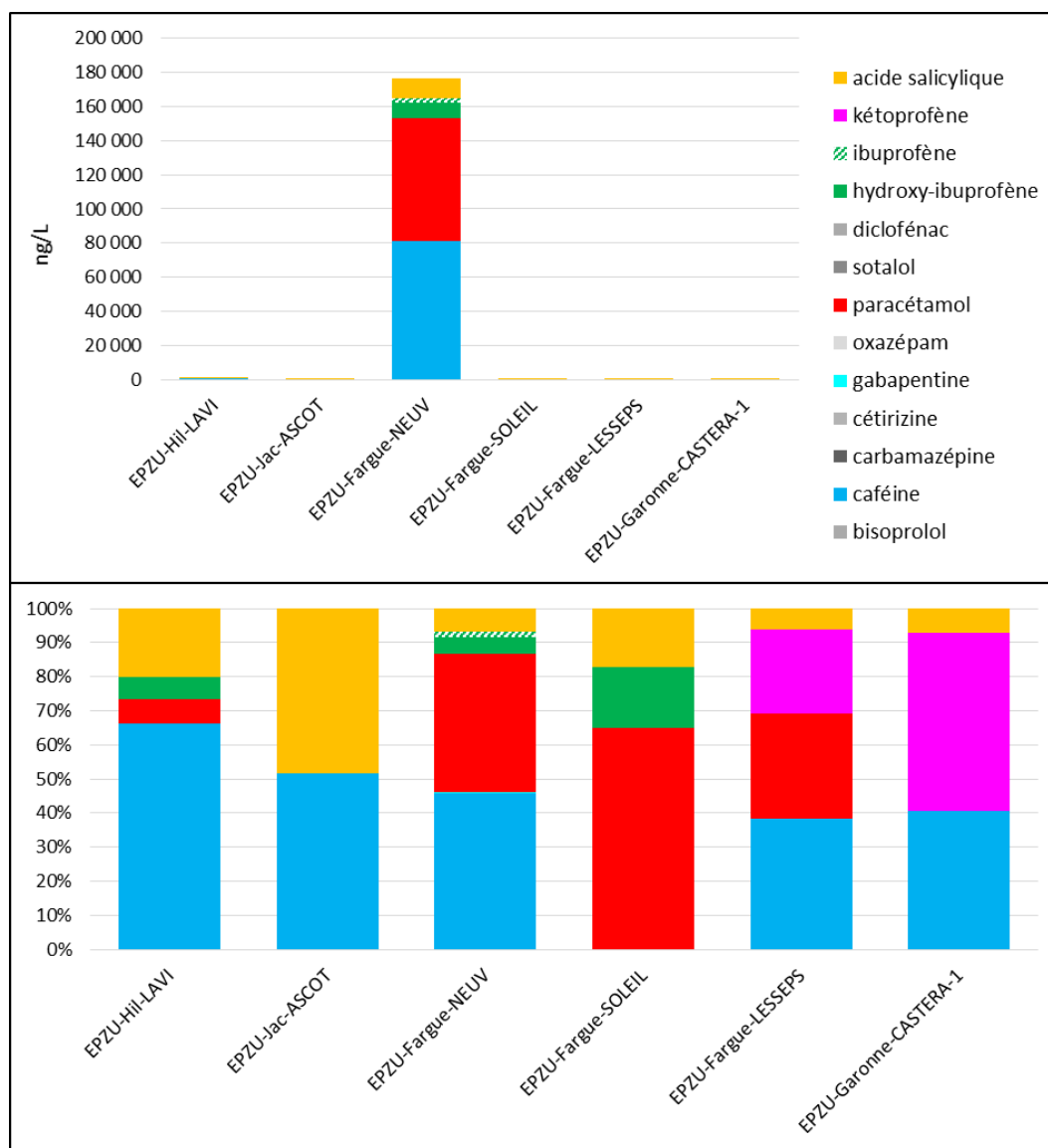


Figure 174. Concentration (ng/L) des pharmaceutiques dans les EPZU

Pour les points strictement pluviaux, la seule molécule retrouvée dans l'ensemble des échantillons est l'acide salicylique. Les concentrations totales sont comprises entre 87 ng/L (EPZU-Jac-ASCOT-1) et 621 ng/L (EPZU-Hil-LAVI-1) (Figure 175). Les profils de contamination diffèrent entre les différents échantillons ce qui peut être dû au fait que les concentrations étant particulièrement faibles, les concentrations déterminées sont proches des limites de quantification. Ainsi, ces exutoires pluviaux urbains semblent moins impactés par les eaux usées non traitées que l'exutoire pluvial de la rocade, ce qui peut être lié au fait que les prélèvements ont été effectués en tête de réseau et qu'il est moins probable que de mauvais raccordements soient présents.

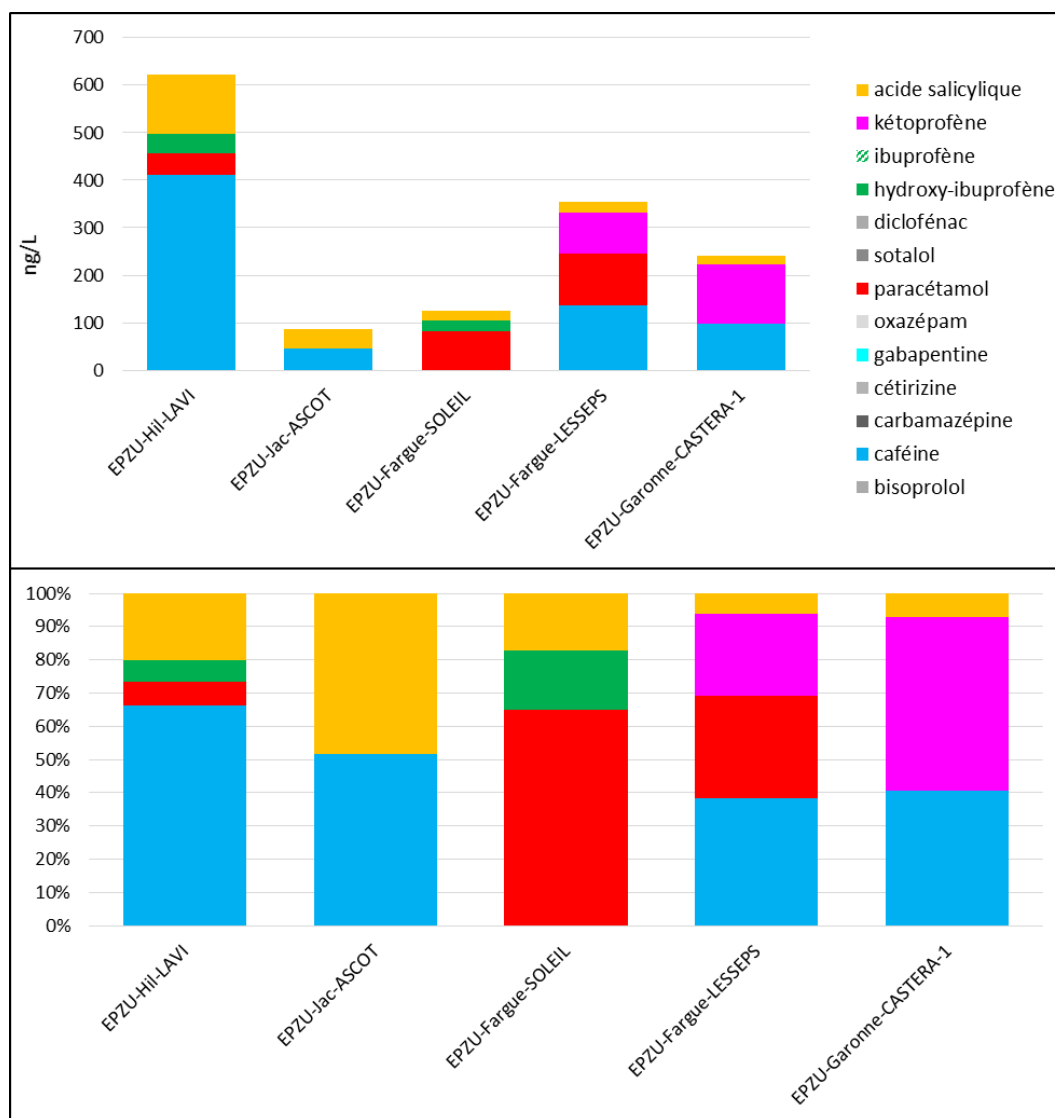


Figure 175. Concentration (ng/L) des pharmaceutiques dans les EPZU sans la participation du point EPZU-Fargue-NEUV-1 (réseau unitaire)

En termes de flux (Figure 176) c'est le point du réseau unitaire qui engendre le plus d'apports (1 939 mg/événement) ce qui est logique étant donné les concentrations déterminées et le débit de ce point. Les points EPZU-Fargue-SOLEIL-1 et EPZU-Fargue-LESSEPS-1 sont ensuite les points qui ont des apports les plus importants (177 et 219 mg/événement) et ce en raison de leur débit plus important (1 407 000 et 617 400 L/événement, respectivement). En raison de leur faible débit, les points EPZU-Hil-LAVI-1 et EPZU-Jac-ASCOT-1 contribuent à moins de 30 mg/événement. Le point EPZU-Garonne-CASTERA-1 contribue à moins de 1 mg/événement (débit de 400 L/événement). De même que pour l'exutoire pluvial de la rocade, il peut être intéressant de calculer un nombre de personnes en lien avec les quantités retrouvées en caféine. Pour le point unitaire EPZU-Fargue-NEUV-1, le nombre de personnes calculé est entre 55 et 1 110, ce qui n'est pas incohérent.

Pour les points EPZU-Hil-LAVI-1, EPZU-Jac-ASCOT-1 et EPZU-Fargue-LESSEPS-1 le nombre de personnes est compris entre 5 et 105 en considérant le plus petit facteur d'excrétion et moins d'une à 5 pour le plus grand. Pour EPZU-Fargue-SOLEIL-1 et EPZU-Garonne-CASTERA-1 le nombre de personnes n'a pas pu être extrapolé : dans le premier cas la caféine n'a pas été quantifiée et dans le second le débit étant trop faible les apports sont trop peu importants. Ceci démontre que la présence des composés pharmaceutiques dans les eaux pluviales de zones urbaines ne semble pas liée à la présence

d'eaux usées en tant que telles. La valeur limite de 400 ng/L évoquée par (Sauvé et al., 2012) n'est d'ailleurs dépassée que pour EPZU-Hil-LAVI-1 (411,1 ng/L). Des apports plus « sporadiques » *via* les déjections urinaires humaines en ville pourraient être une piste. Cet aspect semble ne pas être anecdotique, puisque des grandes villes comme Bordeaux testent des peintures hydrophobes afin de limiter les gênes liées à cette pratique (en « renvoyant le liquide à l'envoyeur ») (Ouest France, 2016).

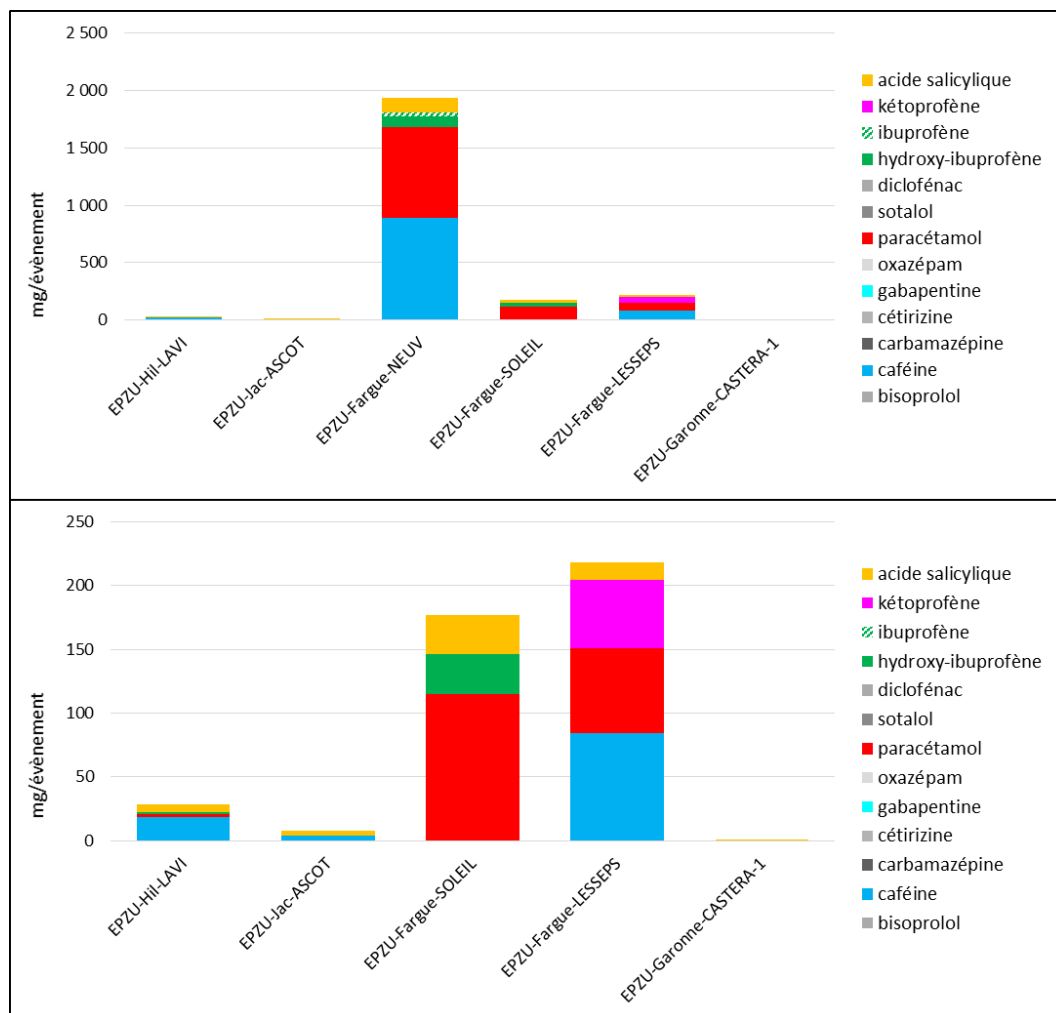


Figure 176. Flux de pharmaceutiques (en mg/événement) dans les eaux pluviales zones urbaines

3. Pesticides

Sur les 24 molécules recherchées, 16 sont quantifiées au moins une fois dans les différents exutoires pluviaux de zones urbaines (2-hydroxy-atrazine, AMPA, azoxystrobine, carbendazime, DCPMU, diflufenican, diuron, DMSA, fipronil sulfide, fipronil sulfone, glyphosate, hydroxy-simazine, imidaclopride, propiconazole, terbuthylazine, et terbutryne).

Les concentrations cumulées en pesticides des différents exutoires fluctuent entre 200 (EPZU-Fargue-NEUV-1 et EPZU-Garonne-CASTERA-1) et 2 000 ng/L (EPZU-Fargue-LESSEPS-1), avec des profils de contamination très différents d'un exutoire à l'autre (Figure 177). Cette observation vient compléter la tendance soulevée précédemment : en plus d'une forte variabilité intra ouvrage des concentrations en pesticides (Birch et al., 2011; Botta et al., 2009), il apparait une variabilité inter ouvrage, due au fait que les bassins versants des exutoires sont différents en terme d'usages, de surface, de temps de réponse, etc.

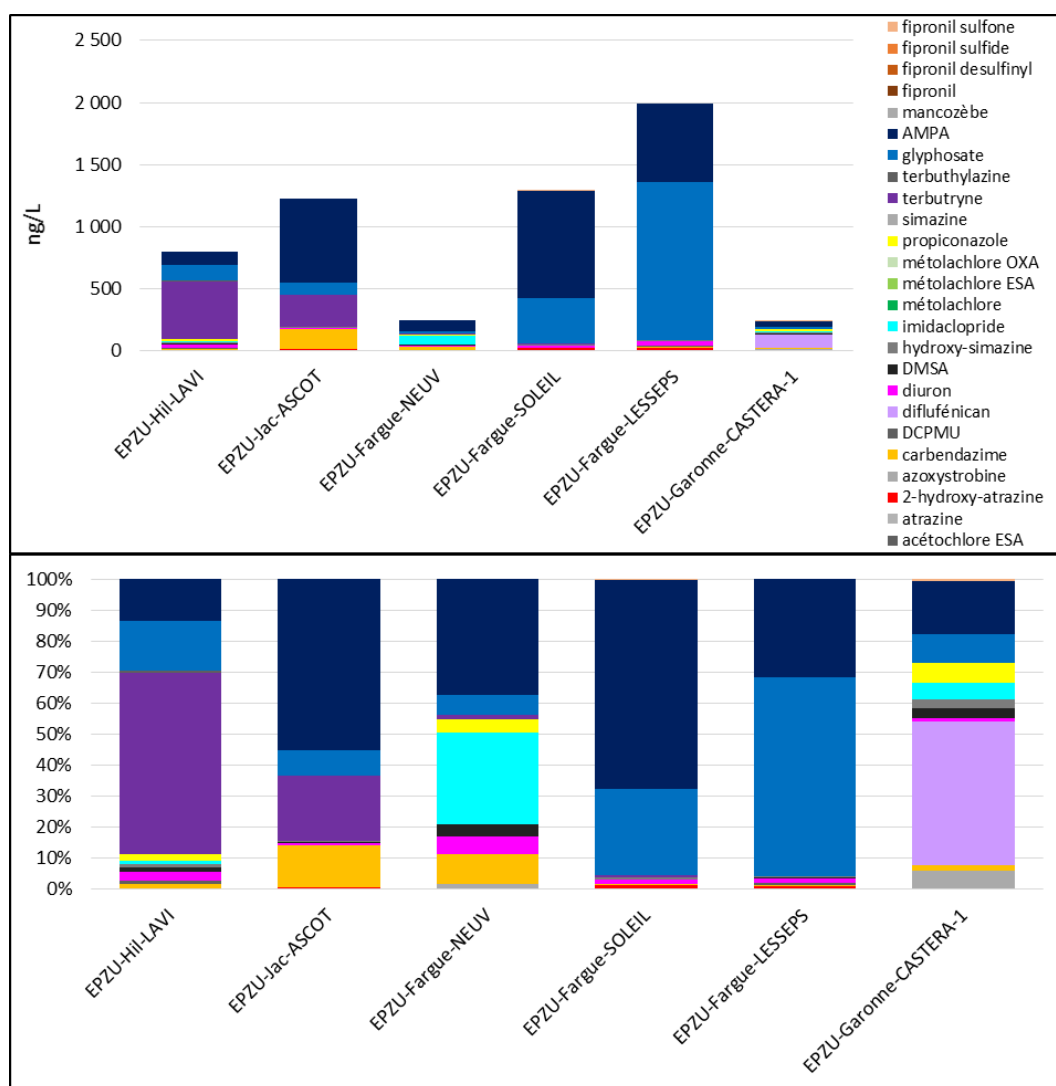


Figure 177. Concentration (ng/L) des pesticides dans les EPZU

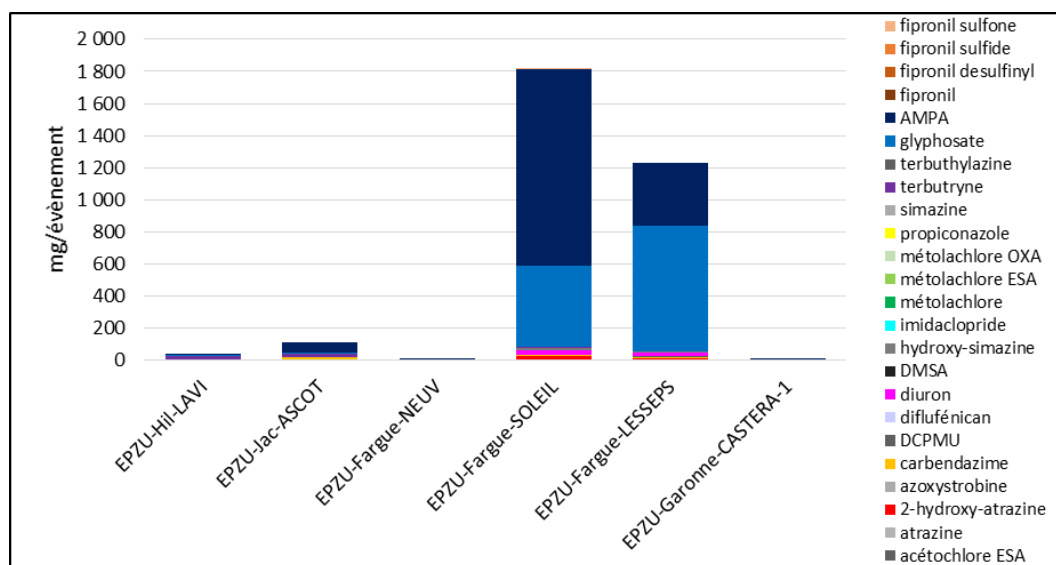


Figure 178. Flux (mg/événement) des pesticides dans les EPZU

Le glyphosate et l'AMPA expliquent généralement plus de 50% de la contamination observée, avec une concentration maximale pour le glyphosate de 1 270 ng/L pour l'EPZU-Fargue-LESSEPS-1, et une concentration maximale pour l'AMPA de 869 ng/L pour l'EPZU-Fargue-SOLEIL-1. Les concentrations en AMPA sont systématiquement plus importantes que les concentrations en glyphosate sauf pour les sites EPZU-Hil-LAVI-1 et EPZU-Fargue-LESSEPS-1 pour lequel les concentrations en glyphosate sont respectivement 1 et 2 fois plus grandes, et sont donc certainement plus proches des sites d'application soit en termes de distance soit en termes de proximité temporelle.

Les exutoires EPZU-Hil-LAVI-1 et EPZU-Jac-ASCOT-1 sont caractérisés par de fortes concentrations en terbutryne, respectivement de 468 et 265 ng/L, contre moins de 10 ng/L pour les autres ouvrages. Cette molécule est un herbicide interdit à l'usage agricole sur le territoire français depuis 2003, mais classé en tant que biocide TP 7, 9 et 10. Elle est donc autorisée dans le cadre de la protection de surfaces (peintures), la protection de cuirs, fibres ou polymères, ou pour la protection de matériaux de construction et retrouvées dans les eaux de lessivage (Birch et al., 2011; Bollmann et al., 2014). Cette substance active est donc susceptible de se retrouver dans des eaux de lessivages ayant été en contact avec des surfaces traitées.

Du diuron est retrouvé dans l'ensemble des exutoires, à des concentrations allant de 2 ng/L (EPZU-Garonne-CASTERA-1) à plus de 30 ng/L (EPZU-Fargue-LESSEPS-1). Comme pour la terbutryne et comme dit précédemment, cette molécule est susceptible de rejoindre les eaux pluviales suite au ruissellement des précipitations sur des surfaces traitées (Birch et al., 2011; Bollmann et al., 2014).

De l'imidaclopride est retrouvé dans les exutoires EPZU-Fargue-NEUV-1 (71 ng/L) et EPZU-Garonne-CASTERA-1 (13 ng/L). Cette molécule, peut être commercialisée pour traiter les insectes nuisibles (biocide TP18), notamment dans des formulations accessibles aux particuliers. De même, EPZU-Garonne-CASTERA-1 est également marqué par la présence de diflufénican (110 ng/L). Cet herbicide est autorisé en agriculture, mais se retrouve également dans des formulations accessibles aux particuliers (herbicide spécial gazon). A l'instar du diuron, le diflufenican et l'imidaclopride peuvent se retrouver dans les eaux de ruissellement urbaines si les précipitations entrent en contact avec des zones, bâtiments ou jardins traités.

Les flux globaux peuvent être calculés pour l'ensemble des EPZU (Figure 178), ils vont de 0,09 mg/jour pour EPZU-Garonne-CASTERA-1 à plus de 1,8 mg/jour pour EPZU-Fargue-SOLEIL-1. Les concentrations retrouvées dans les différents ouvrages varient tout au plus d'un facteur 10, et c'est surtout les débits des exutoires qui vont jouer sur les quantités rejetées au milieu puisque qu'il y a un facteur 3 000 entre le débit le plus faible (EPZU-Garonne-CASTERA-1 : 0,4 m³/évènement) et le débit le plus important (EPZU-Fargue-SOLEIL-1 : 1 407 m³/évènement). Les flux globaux sont inférieurs à ceux estimés dans les exutoires pluviaux présentés en section « a » (49 – 1 400 g/évènement), principalement en lien encore une fois avec les débits (4 000 m³/évènement en moyenne), mais aussi avec des concentrations plus importantes en matières actives (5 400 ng/L de glyphosate en moyenne).

Cette projection renforce la vision d'une forte variabilité entre les différents ouvrages avec la nécessité d'une prise en compte individuelle en termes d'impact car ces rejets non traités sont susceptibles d'augmenter localement la concentration en matières actives dans le milieu récepteur, et d'impacter les écosystèmes soumis à cette pression.

4. HAP

Sur les 14 HAP analysés dans la phase dissoute des eaux pluviales zones urbaines, 1 seul n'a jamais été détecté (benzo(a)pyrène).

Deux groupes de HAP se distinguent. Le premier groupe, constitué par le naphthalène, le acénaphthylène, l'acénaphthène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène représente les HAP légers. Le second groupe, constitué par le benzo(a)anthracène, le chrysène + triphénylène et le benzo(b+j+k)fluoranthène représente les HAP lourds. Plus les HAP sont lourds et plus ils sont hydrophobes, il est donc normal de trouver d'avantages de HAP légers dans la phase dissoute et de HAP lourds dans la phase particulaire.

Les concentrations en HAP dans la phase dissoute des échantillons d'eaux pluviales zones urbaines varient entre 10 et 190 ng/L. Globalement le profil de contamination est le même quel que soit le point de prélèvement (Figure 179). Les composés majoritairement détectés appartiennent aux HAP légers et sont le pyrène, le fluoranthène et le phénanthrène avec des concentrations moyennes respectives de 7,4 ng/L, 8,3 ng/L et 16,6 ng/L. Ces molécules ont également été détectées dans le milieu naturel à des concentrations maximales de 1,8 ng/L (pyrène), 3,1 ng/L (phénanthrène) et 2,4 ng/L (Fluoranthène).

Globalement les rapports HAP légers/HAP lourds dans la phase dissoute sont proches de 50% ce qui laisse penser que la contamination a deux origines : pyrolytique (combustion, dépôts atmosphériques) et pétrogénique (déversement d'essence). Cette empreinte est spécifique des eaux pluviales urbaines, ceci a d'ailleurs été mis en évidence par Gasperi *et al* (Gasperi et al., 2014).

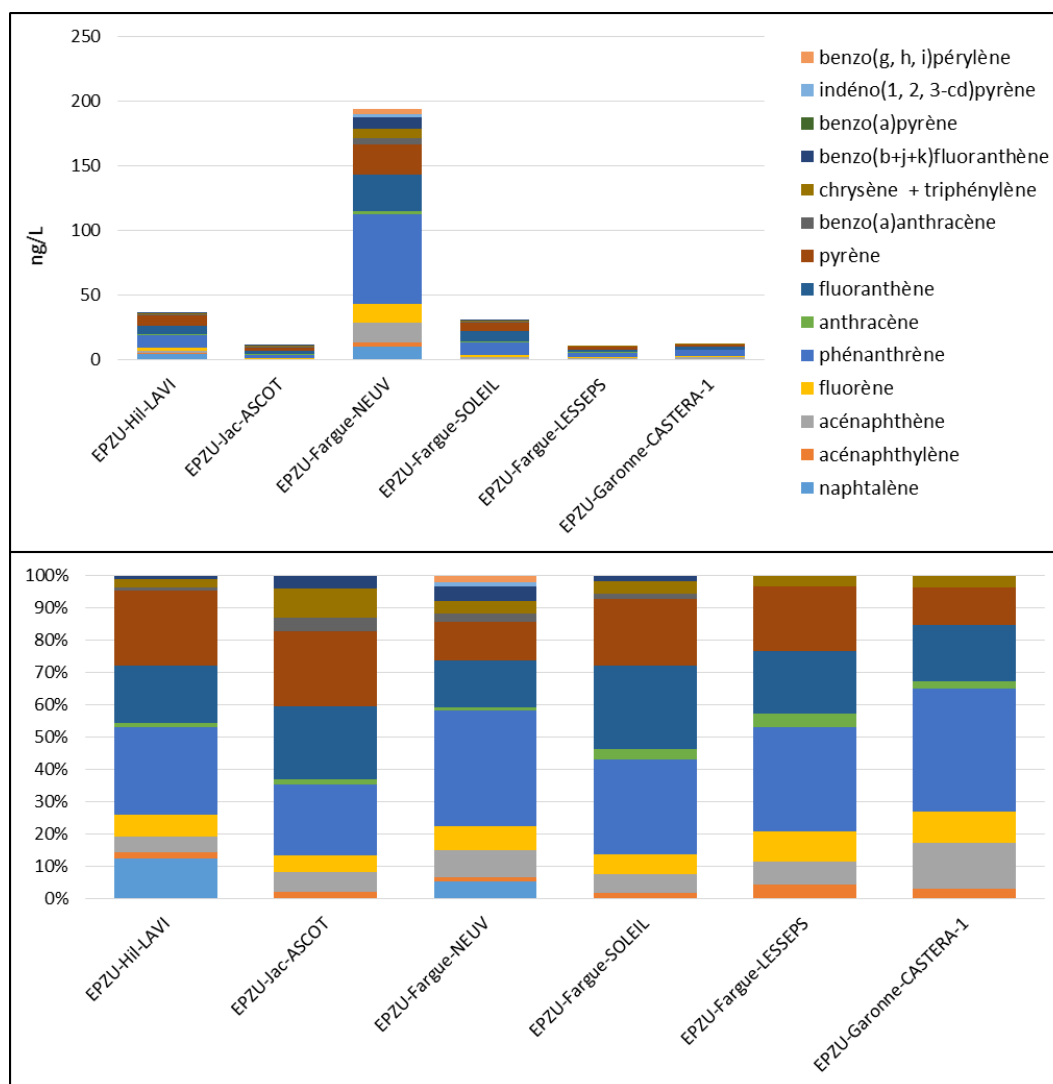


Figure 179. Concentrations (ng/L) en HAP présents dans la phase dissoute des EPZU

Le point EPZU-Fargue-NEUV-1 est le seul dans lequel a été détecté l'indéno(1,2,3-cd)pyrène et le benzo(g,h,i)pérylène à des concentrations respectives de 2,4 ng/L et 4,1 ng/L. Ce point est le seul faisant partie d'un réseau unitaire, il avait été analysé dans les eaux usées domestiques par temps sec (campagnes 1 et 2). Néanmoins ces composés n'avaient pas été détectés lors des prélèvements d'eaux usées (Figure 264), sa présence est donc due au drainage des eaux pluviales.

Sur les 14 HAP analysés dans la phase particulaire des eaux pluviales zones urbaines, tous ont été détectés au moins 1 fois. Les concentrations cumulées en HAP dans la phase particulaire varient entre 200 et 11 500 ng/g en fonction des points (Figure 180). Le composé majoritairement détecté est un HAP lourd, le benzo(b+j+k)fluoranthène avec des concentrations variant entre 10,9 ng/g (EPZU-Fargue-LESSEPS) et 1 058,8 ng/g (EPZU-Garonne-CASTERA-1). Le benzo(b+j+k)fluoranthène avait également été détecté dans le milieu naturel à des concentration s'échelonnant entre 18,3 et 1 017,4 ng/g. Les résultats obtenus sur les eaux pluviales en zones urbaines concordent donc avec le constat précédemment établi.

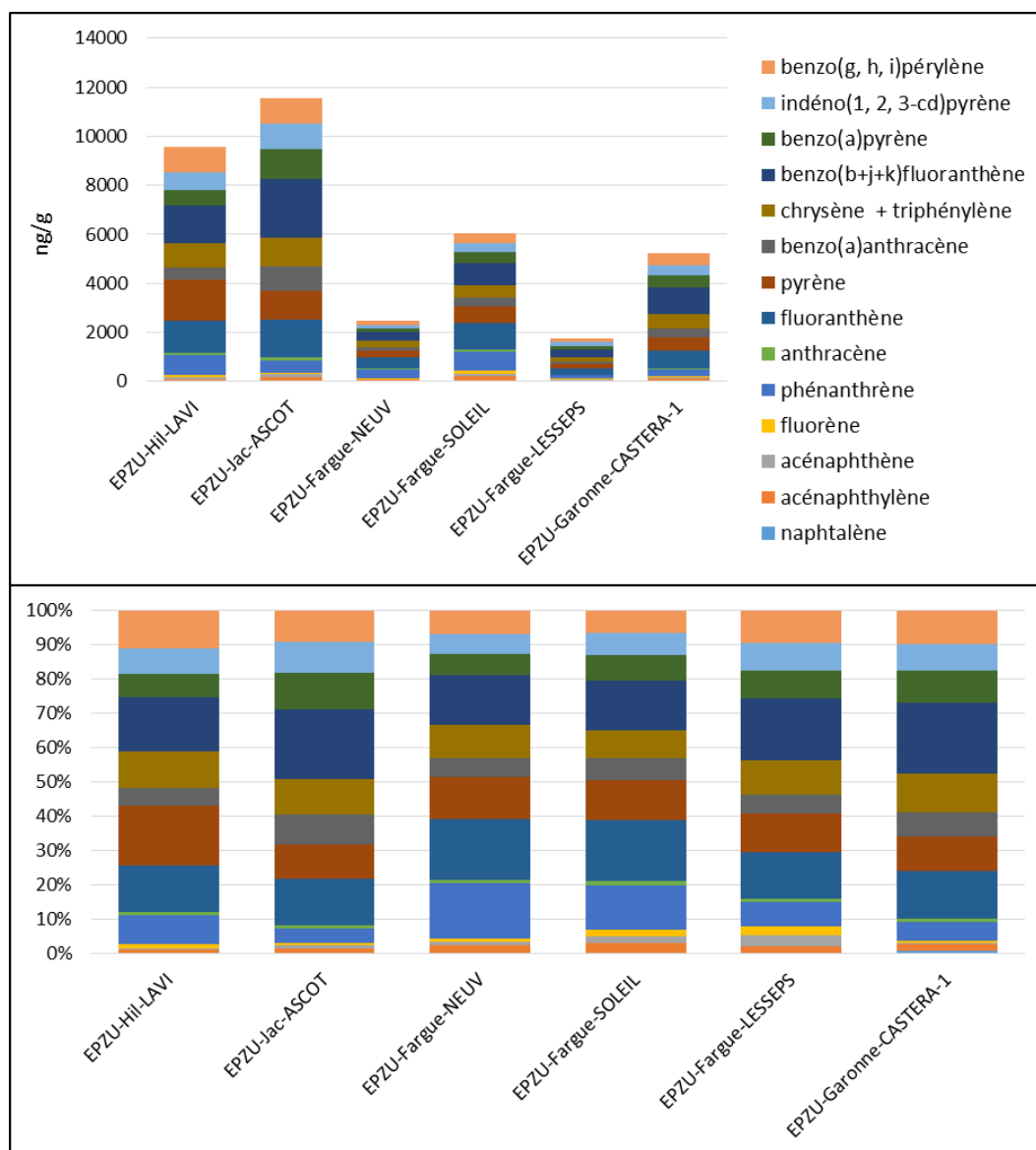


Figure 180. Concentrations (ng/g) en HAP présents dans la phase particulaire des EPZU

La contamination totale (phase dissoute + phase particulaire) est essentiellement due à l'apport par la phase particulaire (Figure 182) et varie entre 100 et 4 700 ng/L. Le point EPZU-Garonne-CASTERA-1 est celui présentant la plus forte teneur en particules (0,98 g/L), c'est pour cette raison qu'il présente la plus grande concentration totale en HAP. Cependant une approche par flux donne un schéma très différent (Figure 181). Les apports en HAP varient entre 2,1 et 190,6 mg/événement pour les points EPZU-Garonne-CASTERA-1 et EPZU-Fargue-SOLEIL respectivement. Ceci peut s'expliquer par la forte différence de débit entre ces deux points. En effet le débit du point EPZU-Fargue-SOLEIL était environ 3 500 fois supérieur à celui mesuré sur le point EPZU-Garonne-CASTERA-1.

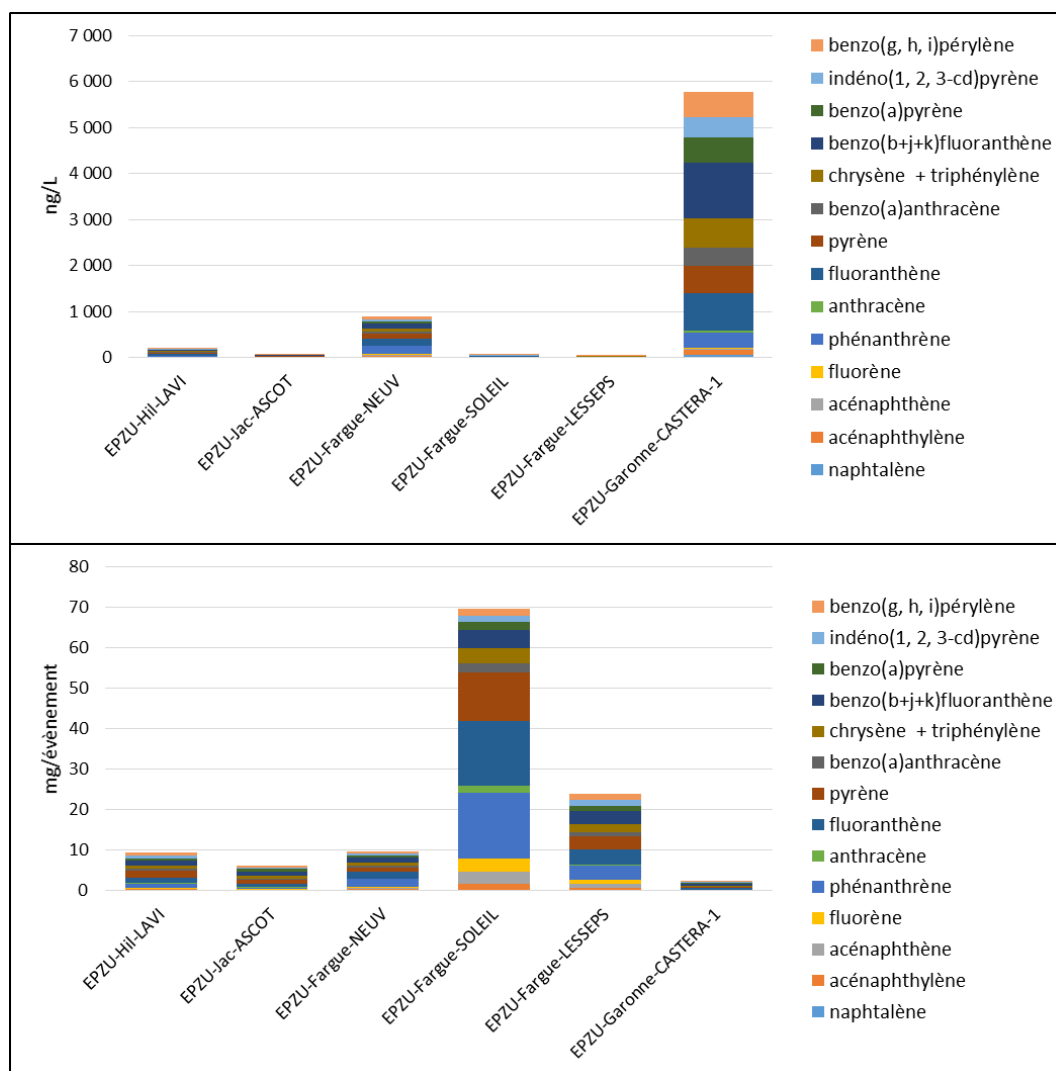


Figure 181. Concentration totale (ng/L) et Flux totaux en mg/événement (phase dissoute + phase particulaire) en HAP dans les EPZU

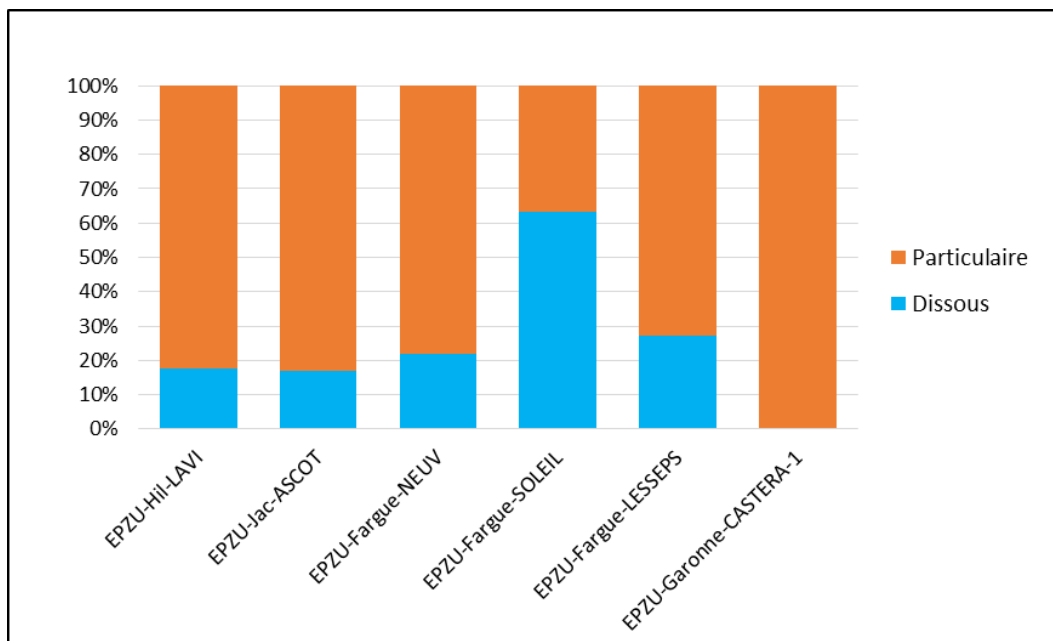


Figure 182. Partition Dissous/Particulaire des HAP dans les EPZU

5. PFAS

Sur les 17 PFAS analysés dans les eaux pluviales zones urbaines, tous ont été détectés au moins une fois. Les concentrations cumulées dans le dissous varient entre 2 et 115 ng/L (Figure 183). La variabilité spatiale est plus marquée et les niveaux moyens plus élevés que pour les eaux usées domestiques. Plusieurs profils de contamination se distinguent :

- Les points EPZU-Hil-LAVI-1 et EPZU-Jac-ASCOT-1 sont marqués par la présence majoritaire des perfluoroalkyl carboxylates (PFCA) représentant respectivement sur les 2 sites 80 et 97 % du profil. Tous les carboxylates ont été quantifiés, le PFOA puis le PFDA étant majoritaires. Ces deux points représentent le même type de quartiers résidentiels : habitats collectifs ou individuels avec jardin.
- Les points EPZU-Fargue-SOLEIL-1 et EPZU-Fargue-LESSEPS-1 présentent un profil davantage équilibré entre les carboxylates (40-50 %) et sulfonates (48-60 %) et une faible présence des précurseurs de carboxylates ou sulfonates (<5%), relativement similaire à ce qui est observé sur le continuum rocade. Ces sites sont respectivement le parking d'un centre commercial et un site sportif, non représentatif d'activités domestiques. Les concentrations en PFAS sont plus élevées au site SOLEIL probablement en raison d'une plus forte activité humaine et d'une plus grande longueur de réseau en amont du point de prélèvement.
- Au point EPZU-Fargue-NEUV-1, le profil observé (absence de PFCA à chaîne courte PFBA et PFPeA) se rapproche de celui reporté dans les eaux usées du même quartier. le niveau global (11,2 ng/L) et le profil observé sont similaires à ceux reportés dans les eaux usées domestiques (cf. partie IV. D. c. 4) mais la présence de PFHxA et PFHpA témoignerait du profil unitaire de ce réseau (ces composés n'étant pas quantifiés dans les eaux usées domestiques de ce quartier).
- Le site de CASTERA, localisé au niveau d'un cimetière, présente un niveau de contamination faible (< 2 ng/L) principalement marqué par la présence de PFOA (45%), PFOS (22%) et FOSAA (10%).

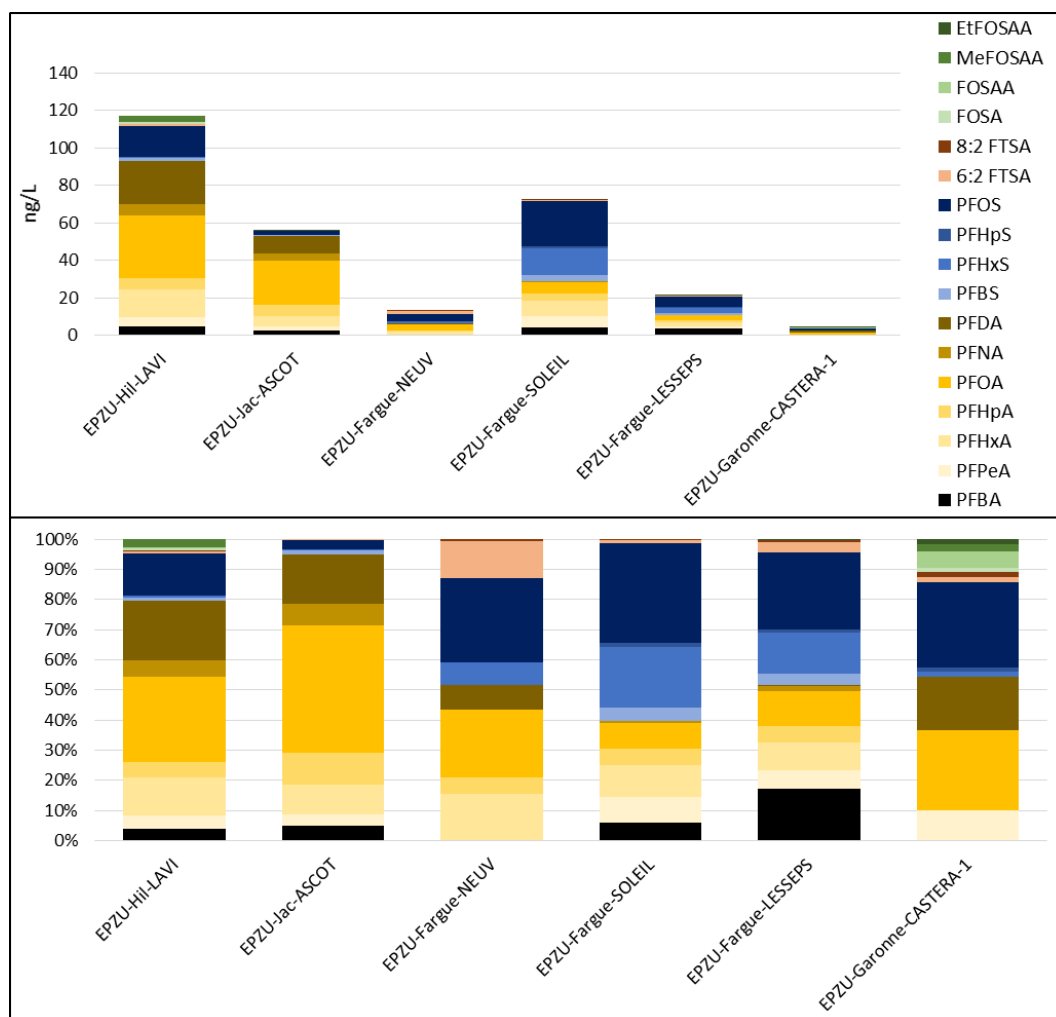


Figure 183. Concentrations (ng/L) des PFAS présents dans la phase dissoute des EPZU

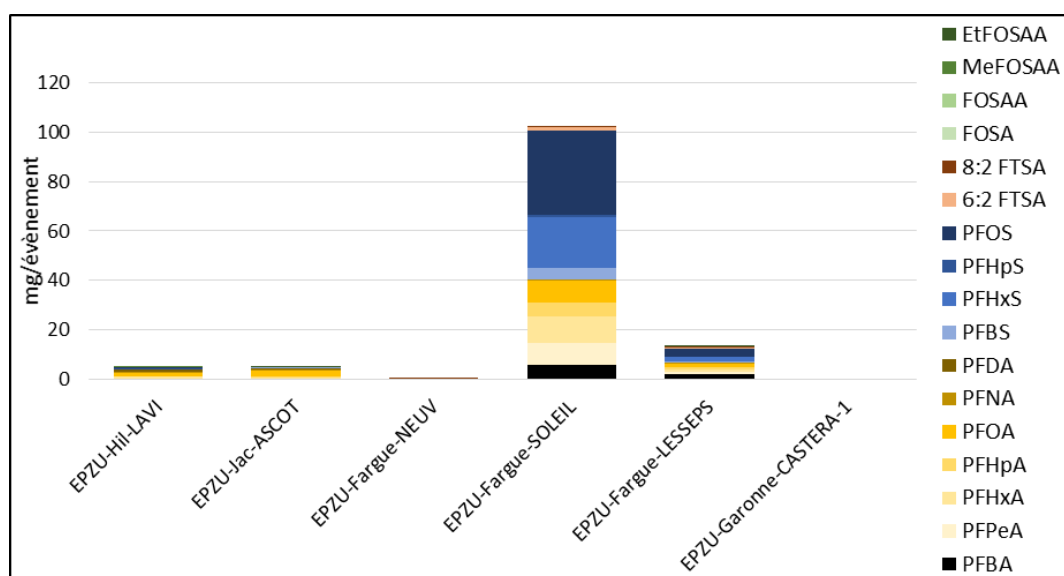


Figure 184. Flux (mg/événement) de PFAS dans la phase dissoute des EPZU

Compte tenu de faibles teneurs en MES sur certains sites, les PFAS n'ont pu être analysés dans la phase particulaire que de 4 points sur 6 : ASCOT, NEUV, LESSEPS et CASTERA. Les concentrations totales dans cette phase sont comprises entre 1,9 ng/g et 33,7 ng/g et respectent l'ordre des niveaux de contamination observé en phase dissoute. Comme déjà observé pour les eaux pluviales du collecteur rocade, le profil moléculaire en phase particulaire est davantage marqué par les PFAS qu'en phase dissoute. Et parmi les carboxylates, la proportion chaînes longues (C9-C10)/chaînes moyennes et courtes (C4-C8) est inversée par rapport au dissous, en lien avec une augmentation des valeurs de K_d/K_{oc} avec la chaîne perfluoroalkylée.

Pour les sites d'ASCOT, NEUV et LESSEPS, plus de 90 % de la teneur totale en PFAS est présente dans la phase dissoute, comme observé pour les eaux de ruissellement du collecteur rocade. Le rapport est plus équilibré sur le site de CASTERA (environ 50/50 entre les deux phases) probablement du fait des teneurs en MES plus élevées pour ce point (980 mg/L contre moins de 350 mg/L pour les autres points).

En termes de flux, en considérant uniquement la phase dissoute, les apports en PFAS par les EPZU ne dépassent pas les 15 mg / évènement excepté au point EPZU-Fargue-SOLEIL-1 où ils atteignent la centaine de mg/évènement. Plusieurs raisons peuvent expliquer l'importance de ce point : un réseau en amont beaucoup plus long et un diamètre de réseau plus élargi représentatif d'un bassin versant plus important ; et en conséquence un débit de 2 à 3 500 fois plus élevé que sur les autres sites. Sur l'ensemble des résultats, le débit mesuré en réseau détermine grandement l'importance des flux en PFAS (celui-ci étant fortement variable d'un réseau à l'autre tandis que les teneurs en PFAS sont du même ordre de grandeur). Par comparaison aux flux obtenus en sortie de Bois Gramond par temps de pluie, les apports des EPZU sont 1 000 fois plus faibles, en raison des débits beaucoup plus faibles également (jusqu'à un facteur de 200 000) et en lien certainement avec des surfaces drainées moins importantes.

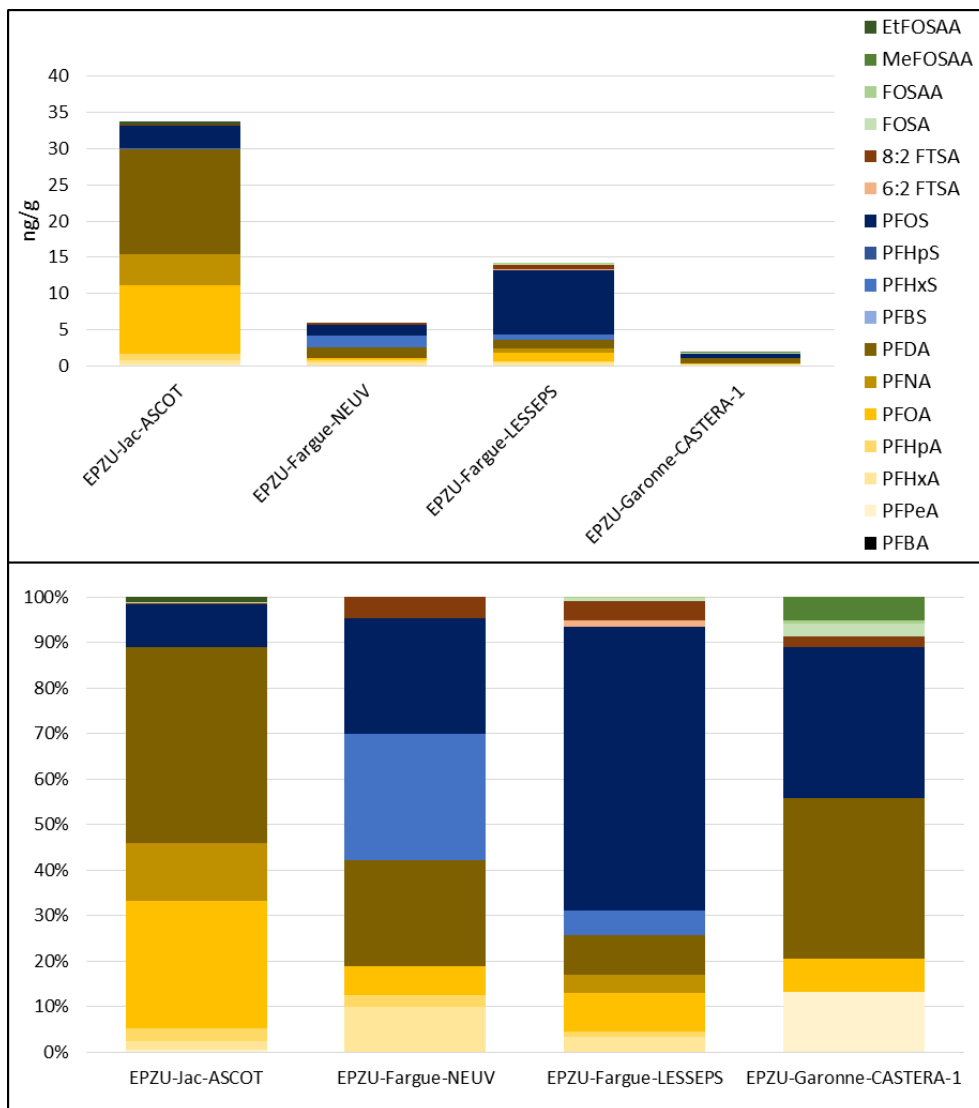


Figure 185. Concentrations (ng/g) des PFAS présents dans la phase particulaire des EPZU

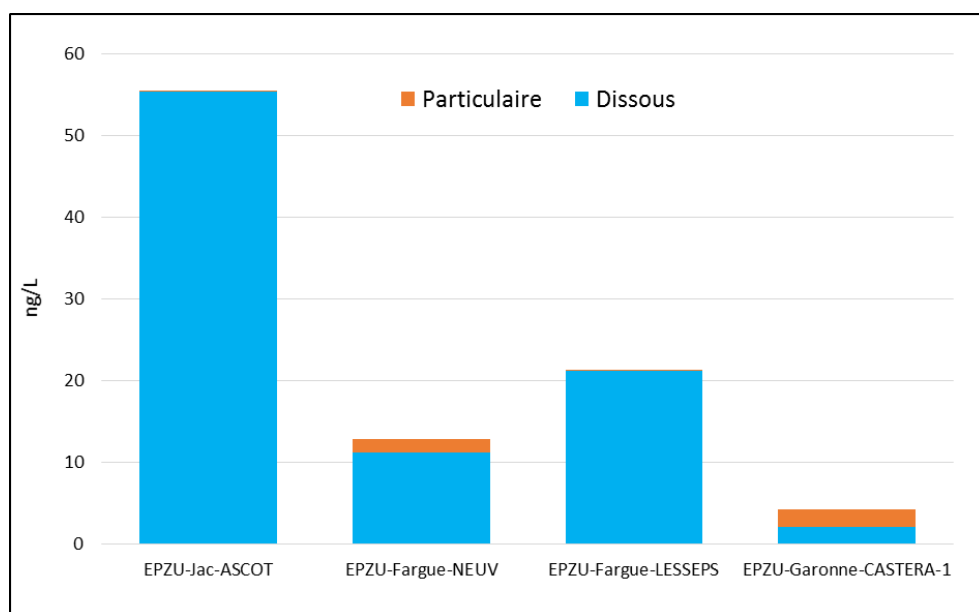


Figure 186. Concentrations totales (ng/L) des PFAS présents dans les EPZU

6. Conclusions

Les grandes familles de composés majoritairement présentes dans les eaux pluviales de zones urbaines sont les pesticides, les HAP et les pharmaceutiques. Au sein de chaque famille des composés se démarquent tout particulièrement.

- Pour les pharmaceutiques, l'empreinte est caractéristique de la présence d'eaux usées non traitées (paracétamol, caféine, acide salicylique).
- Pour les pesticides, on observe une prédominance du glyphosate et de de son métabolite l'AMPA, puis de biocides de protection, caractéristiques du lessivage extérieur de (diuron, propiconazole, terbutryne, diflufénican).
- Pour les PFAS, les eaux pluviales zones urbaines sont marquées par la présence majoritaire de PFOS, PFHxS, PFOA et PFDA.

d. Eaux Pluviales Techniques Alternatives (EPTA)

Les différentes classes de molécules recherchées dans les eaux pluviales du collecteur de la rocade nord sont les pharmaceutiques (12 molécules), les pesticides (24 molécules), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (14 molécules) et les composés perfluorés (17 molécules). Ces molécules sont répertoriées dans le Tableau 36. Les caractéristiques des échantillons prélevés (MES, débits, durée de prélèvement) sont répertoriées dans le Tableau 37. Lorsque cela a été possible, le LyRe a fourni les valeurs de MES mesurées durant le prélèvement afin que tous les partenaires travaillent avec des données homogènes. En l'absence d'information, les valeurs de MES utilisées sont celles obtenues par le LPTC au moment de la filtration.

Tableau 36. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les échantillons d'eaux pluviales des techniques alternatives

		Phase dissoute			Phase dissoute			Phase particulaire				
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)	Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)	Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/g)		
PESTICIDES	Acétochlore ESA	0	3	2,0	HAP	Acénaphthène	3	3	1,0	6	8	2,0
PESTICIDES	AMPA	8	8	4,9	HAP	Acénaphthylène	3	3	1,0	6	8	1,0
PESTICIDES	Atrazine	0	3	2,0	HAP	Anthracène	3	3	0,2	6	8	2,0
PESTICIDES	Atrazine-2-hydroxy	0	3	1,0	HAP	Benzo[a]anthracène	3	3	0,3	6	8	1,0
PESTICIDES	Azoxystrobine	0	3	1,0	HAP	Benzo[a]pyrène	0	3	0,5	6	8	2,0
PESTICIDES	Carbendazime	3	3	1,0	HAP	Benzo[b]+k]fluoranthène	3	3	0,5	6	8	2,0
PESTICIDES	DCPMU	3	3	3,0	HAP	Benzo[g,h,i]pérylène	0	3	0,5	6	8	2,0
PESTICIDES	Diflufénican	3	3	1,0	HAP	Chrysène + Triphénylène	3	3	0,3	6	8	1,0
PESTICIDES	Diuron	3	3	1,0	HAP	Fluoranthène	3	3	0,3	6	8	6,0
PESTICIDES	DMSA	3	3	1,0	HAP	Fluorène	3	3	1,0	6	8	2,0
PESTICIDES	Fipronil	1	3	0,5	HAP	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0	3	0,5	6	8	2,0
PESTICIDES	Fipronil-désulfinyl	3	3	0,1	HAP	Naphtalène	0	3	10,0	6	8	10
PESTICIDES	Fipronil-sulfide	1	3	0,4	HAP	Phénanthrène	3	3	1,0	6	8	20
PESTICIDES	Fipronil-sulfone	1	3	0,6	HAP	Pyrène	3	3	0,3	6	8	10,0
PESTICIDES	Glyphosate	8	8	4,1	PFAS	6:2 FTSA	3	3	0,2	6	8	0
PESTICIDES	Hydroxy-simazine	0	3	1,0	PFAS	8:2 FTSA	1	3	0,0	0	8	0
PESTICIDES	Imidaclopride	3	3	2,0	PFAS	EtFOSAA	1	3	0,0	6	8	0,0
PESTICIDES	Métolachlore	0	3	1,0	PFAS	FOSA	3	3	0,0	4	8	0
PESTICIDES	Métolachlore ESA	0	3	3,0	PFAS	FOSAA	0	3	0,1	0	8	0
PESTICIDES	Métolachlore OXA	0	3	2,0	PFAS	MeFOSAA	1	3	0,0	4	8	0
PESTICIDES	Propiconazole	3	3	2,0	PFAS	PFBA	2	3	1,0	0	8	12,2
PESTICIDES	Simazine	1	3	2,0	PFAS	PFBS	3	3	0,1	0	8	0
PESTICIDES	Terbutylazine	0	3	1,0	PFAS	PFDA	3	3	0,3	6	8	0
PESTICIDES	Terbutryne	3	3	1,0	PFAS	PFHpA	3	3	0,3	4	8	0
PHARMACEUTIQUES	Acide salicylique	3	3	25,0	PFAS	PFHpS	0	3	0,1	0	8	0
PHARMACEUTIQUES	Bisoprolol	0	3	5,0	PFAS	PFHxA	3	3	0,4	0	8	7
PHARMACEUTIQUES	Caféine	3	3	50,0	PFAS	PFHxS	2	3	0,2	0	8	0
PHARMACEUTIQUES	Carbamazépine	0	3	5,0	PFAS	PFNA	2	3	0,7	2	8	0
PHARMACEUTIQUES	Cétirizine	0	3	50,0	PFAS	PFOA	3	3	0,8	4	8	0
PHARMACEUTIQUES	Diclofénac	0	3	20,0	PFAS	PFOS	3	3	0,1	4	8	0
PHARMACEUTIQUES	Gabapentine	0	3	85,0	PFAS	PFPeA	1	3	1,0	0	8	3
PHARMACEUTIQUES	Hydroxy-ibuprofène	1	3	25,0								
PHARMACEUTIQUES	Ibuprofène	1	3	100								
PHARMACEUTIQUES	Kétoprofène	0	3	25,0								
PHARMACEUTIQUES	Oxazépam	0	3	5,0								
PHARMACEUTIQUES	Paracétamol	3	3	70,0								
PHARMACEUTIQUES	Sotalol	0	3	15,0								

Matrice	Code échantillon	date de récupération	Description	Type de prélèvement	Durée	Débits (L/Évènement)	Teneur en MES (g/L)	Provenance données MES
Eaux Pluviales Techniques Alternatives	EPTA-infiltré-DORE-1	07/11/2016	amont du bassin d'infiltration du Bois de Germignan, point commun avec EP zones urbaines	-	-	-	0,10	LPTC
	EPTA-infiltré-lacaussadeE-1	07/11/2016	entrée de la noue du Clos lacaussade, point commun avec EP zones urbaines	-	-	-	0,10	LPTC
	EPTA-infiltré-lacaussadeS-1	07/11/2016	sortie de la noue du Clos lacaussade	-	-	-	0,03	LPTC

Tableau 37. Caractéristiques des prélèvements d'Eaux Pluviales Techniques Alternatives

1. Profil général de contamination

Les concentrations totales (phase dissoute + phase particulaire) cumulées pour les grandes classes de composés organiques recherchées sur deux sites de techniques alternatives sont présentées dans la Figure 187. Deux profils se dégagent :

- EPTA-infiltre-DORE-1 présente un profil proche des eaux usées domestiques avec une prédominance des composés pharmaceutiques
- EPTA-infiltre-lacaussadeE-1 et EPTA-infiltré-lacaussadeS-1 qui présentent un profil proche des eaux pluviales zones urbaines avec une majorité de pesticides.

Les concentrations varient entre 12 509 ng/L (EPTA-infiltre-DORE-1) et en moyenne 3 500 ng/L (EPTA-infiltre-lacaussadeE-1 et EPTA-infiltre-lacaussadeS-1). Les débits n'étant à l'heure actuelle pas disponibles, il n'a pas été possible de calculer les flux et donc d'évaluer la capacité épuratrice des ouvrages.

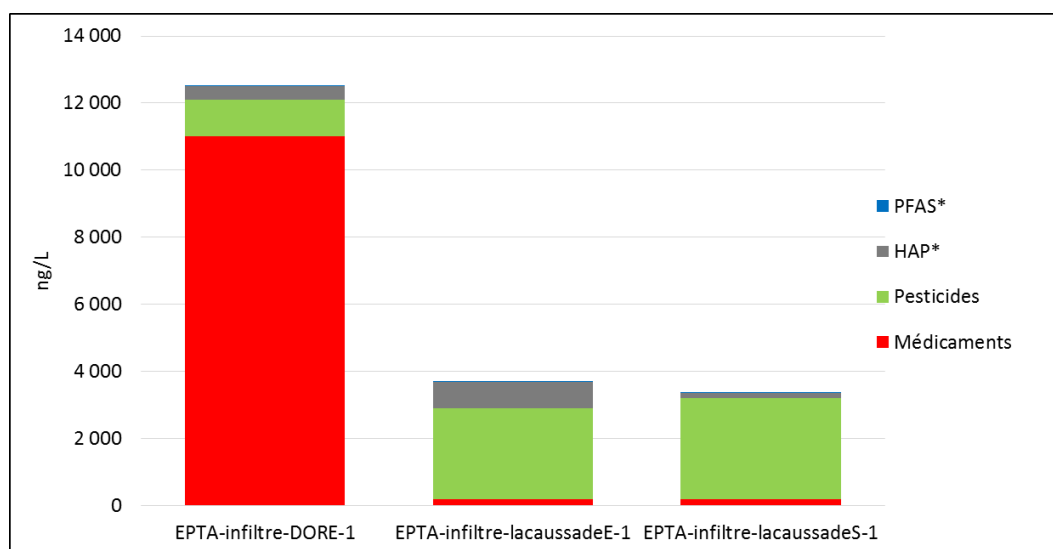


Figure 187. Profil de contamination général (ng/L) des Eaux Pluviales Techniques Alternatives – Phase dissoute + Phase particulaire (* : molécules recherchées dans les deux phases)

2. Pharmaceutiques

Les concentrations et les profils de contamination obtenus sont très différents entre le bassin d'infiltration du Bois de Germignan (EPTA-infiltré-DORE) et la noue du clos de Lacaussade (Figure 188). Dans le premier, les concentrations atteignent la dizaine de µg/L et sont marquées par la présence de tous les traceurs d'eaux usées (paracétamol, caféine, acide salicylique, ibuprofène et son métabolite). Pour la noue du Clos de Lacaussade, les concentrations ne sont que de 135 ng/L et l'ibuprofène et son métabolite ne sont pas quantifiés. Aucune diminution des concentrations entre l'entrée et la sortie n'est observée. Ainsi il semblerait que dans le cas du bassin d'infiltration du bois de Germignan il y ait un mélange d'eaux pluviales et d'eaux usées (mauvais raccordements). En effet, les concentrations observées ne sont que 10 fois inférieures à celles relevées pour le point unitaire étudié dans la partie des eaux pluviales urbaines (point NEUV).

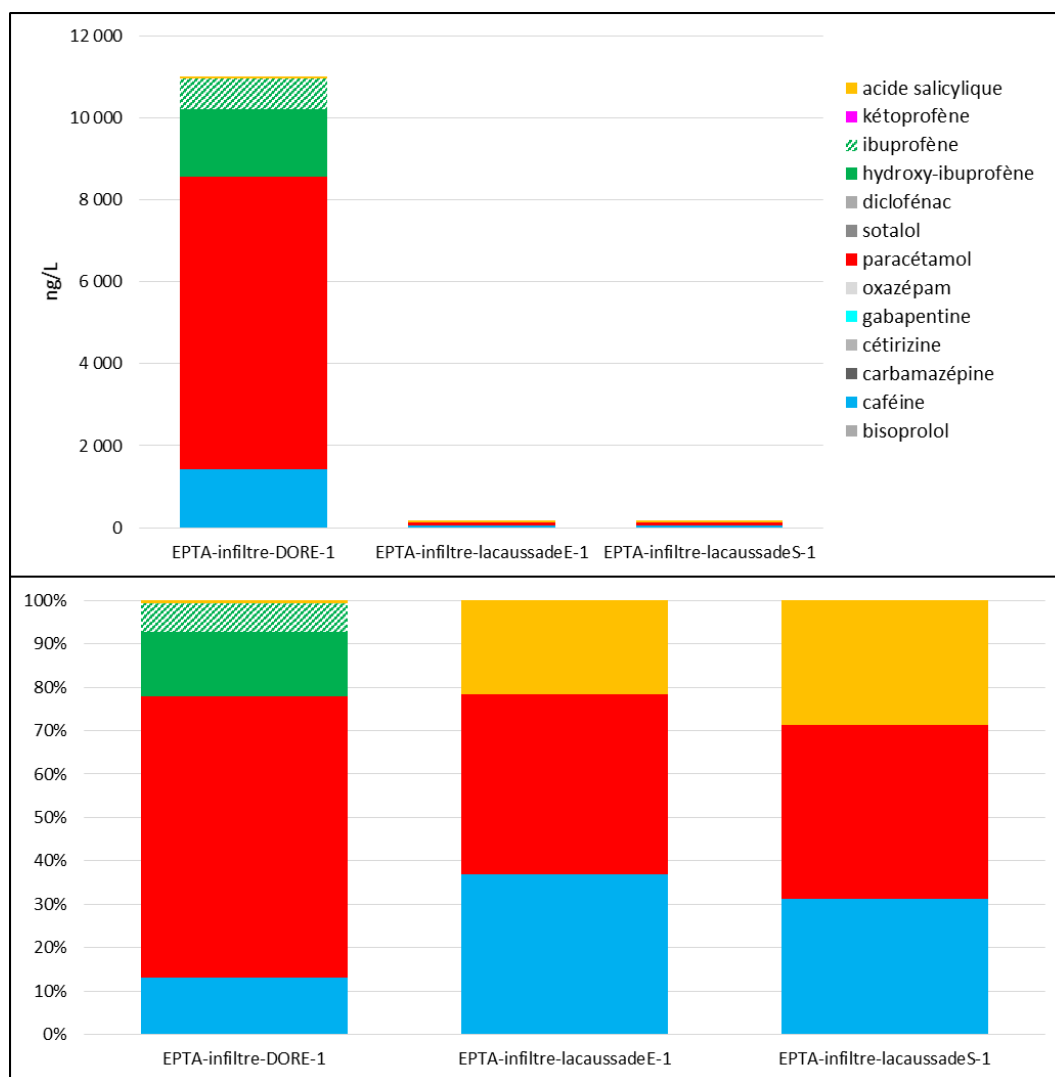


Figure 188. Concentration (ng/L) des pharmaceutiques dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives

3. Pesticides

Sur les 24 molécules recherchées dans ces échantillons, 15 sont quantifiées dont : 3 fongicides (azoxystrobine, carbendazime, propiconazole), 5 insecticides (fipronil, fipronil desulfinyl, fipronil sulfide, fipronil sulfone) et 7 herbicides (AMPA, DCPMU, diflufénican, diuron, glyphosate, hydroxysimazine, simazine et terbutryne). Les concentrations totales observées dans EPTA-infiltré-DORE-1, EPTA-infiltré-lacaussadeE-1 et EPTA-infiltré-lacaussadeS-1 sont respectivement de 1 081, 2 722 et 3 000 ng/L (Figure 189). Les profils de contamination sont très proches de par leurs fortes proportions de glyphosate (respectivement 672, 1 856 et 2 130 ng/L) et d'AMPA (286, 747 et 782 ng/L) qui représentent à eux seuls plus de 88% de la contamination observée sur chacun des sites étudiés.

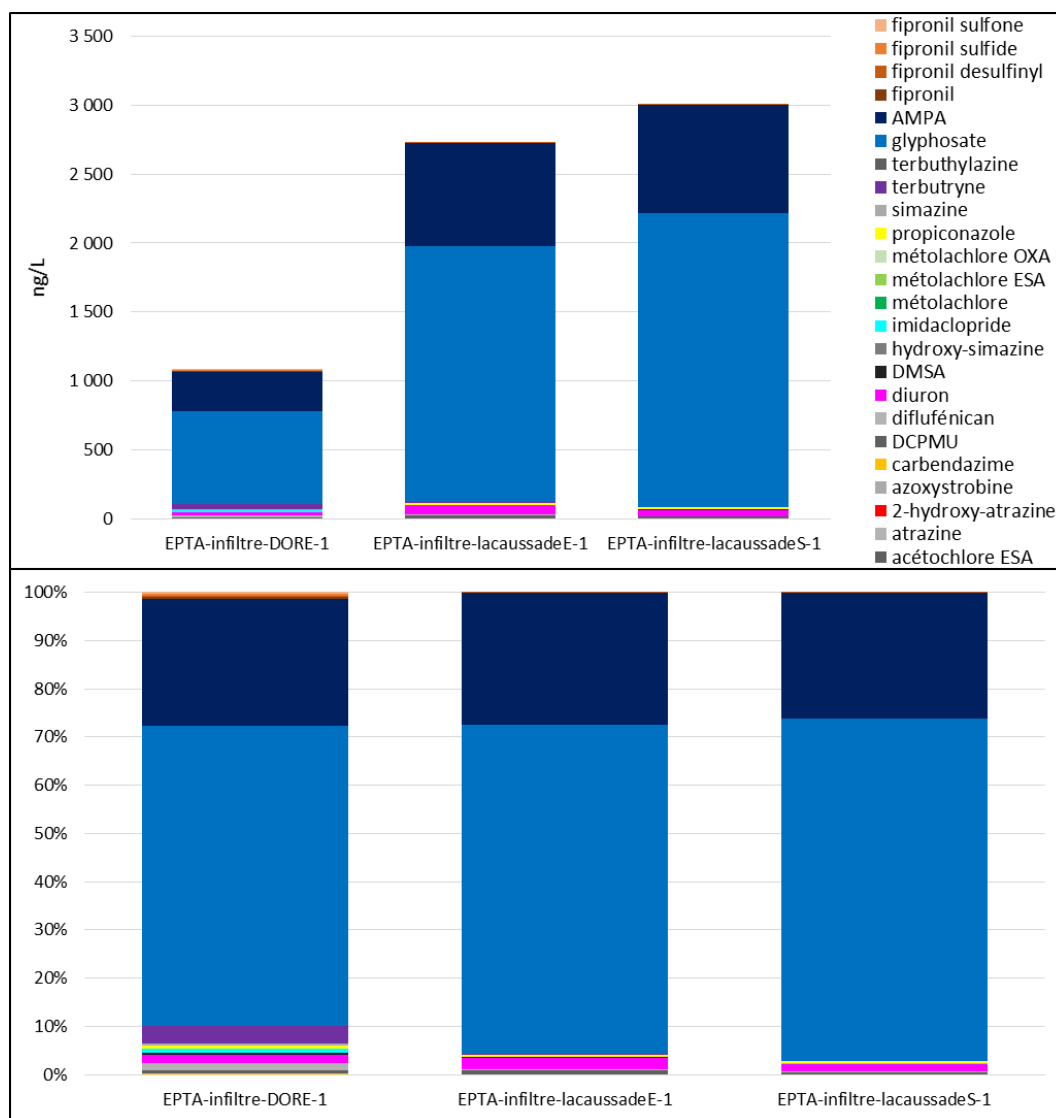


Figure 189. Concentration (ng/L) des pesticides dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives

Cependant, comme le présente la Figure 190, ces 2 molécules viennent masquer des différences de profils au sein des échantillons.

Les échantillons EPTA-infiltré-lacaussadeE-1 et EPTA-infiltré-lacaussadeS-1 ont un profil de contamination similaire entre eux, principalement marqué par la forte présence de diuron (respectivement 66 et 44 ng/L), et de propiconazole (environ 11 ng/L pour les deux échantillons). Cela les relie à leur nature d'eaux pluviales, comme discuté dans le cadre dans les parties pluviales précédentes de ce document.

L'échantillon EPTA-infiltré-DORE-1 partage des caractéristiques communes avec les échantillons EPTA-infiltré-lacaussadeE-1 et EPTA-infiltré-lacaussadeS-1 notamment de par la présence de diuron (17 ng/L), de propiconazole (6 ng/L) et de terbutryne (39 ng/L), cependant il présente un profil atypique : du fait de la quantification d'imidaclopride (9 ng/L) et de fipronil (3 ng/L), accompagné de ses métabolites que sont le fipronil désulfinyl (2,9 ng/L), le fipronil sulfide (5,3 ng/L), et le fipronil sulfone (2,7 ng/L). Ces caractéristiques (notamment la présence de fipronil et de ses métabolites) le rapprochent, en terme de profil de contamination, d'un effluent urbain tel que décrits plus haut dans ce document. Ces observations sont cohérentes avec la nature de l'échantillon qui est en réalité prélevé dans un réseau d'assainissement unitaire en période de pluie, donc constitué d'un mélange

d'eaux usées et d'eaux pluviales. Cela explique pourquoi deux profils très différents se côtoient pour ce point, et permet de confirmer qu'il est possible d'identifier l'origine d'un échantillon à partir de son profil de contamination.

Les sites EPTA-infiltré-lacaussadeE-1 et EPTA-infiltré-lacaussadeS-1 représentant respectivement l'entrée et la sortie d'une filière de traitement d'eaux pluviales, il est possible de calculer un abattement de concentration. Les pesticides étudiés semblent réfractaires à ce traitement puisque les concentrations sont relativement stables entre l'entrée et la sortie de la filière, les abattements les plus importants étant de 32% et 39%, respectivement pour le diuron et son métabolite le DCPMU.

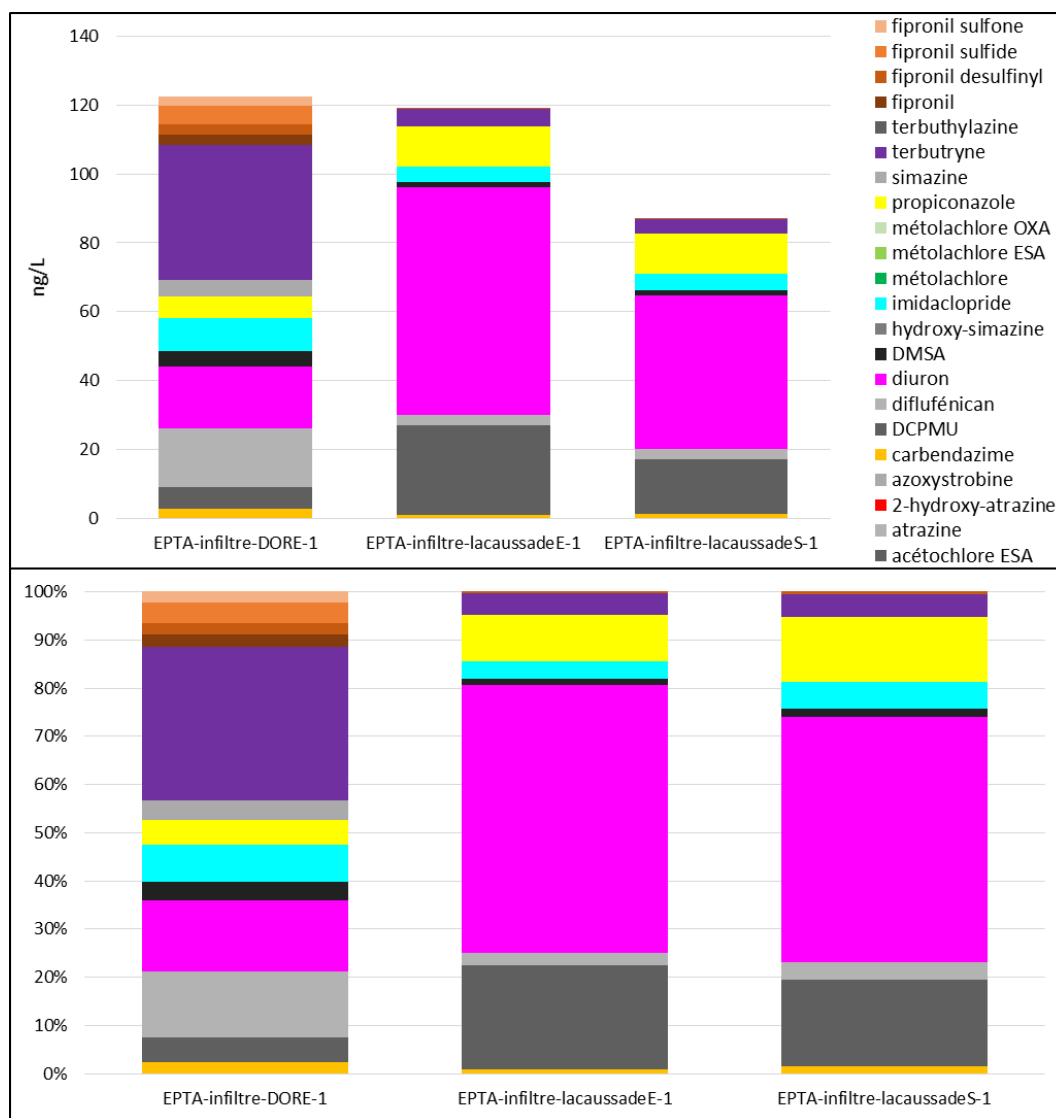


Figure 190. Concentration (ng/L) des pesticides sans l'influence du Glyphosate/AMPA dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives

4. HAP

Dans la phase dissoute, sur les 14 molécules recherchées, 4 n'ont jamais été détectées (naphtalène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3-cd)pyrène et benzo(g,h,i)pérylène) et 10 ont été

systématiquement détectées. Les concentrations sont d'environ 25 ng/L pour les 3 points de prélèvements et les empreintes de contamination sont identiques (Figure 191).

Dans la phase particulaire, toutes les molécules recherchées ont systématiquement été retrouvées à des concentrations variant entre 3 674 ng/g (EPTA-infiltré-DORE-1) et 8 092 ng/g (EPTA-infiltré-lacaussadeE-1) (Figure 192). De la même façon que pour la phase dissoute, les empreintes de contamination de la phase particulaire sont les mêmes quels que soient les points de prélèvement.

Concernant la phase totale (phase dissoute + phase particulaire), les concentrations varient entre 157 ng/L (EPTA-infiltré-lacaussadeS-1) et 796 ng/L (EPTA-infiltré-lacaussadeE-1) (Figure 193). Ce résultat s'explique par le fait que la contamination provient essentiellement de la phase particulaire. Or, à la sortie de la noue, la quantité de MES est largement inférieure à celle mesurée en entrée (Tableau 37).

Il n'est, à l'heure actuelle, pas possible de calculer les flux en entrée et en sortie de la noue et donc de conclure sur la capacité épuratrice de l'ouvrage concernant les HAP.

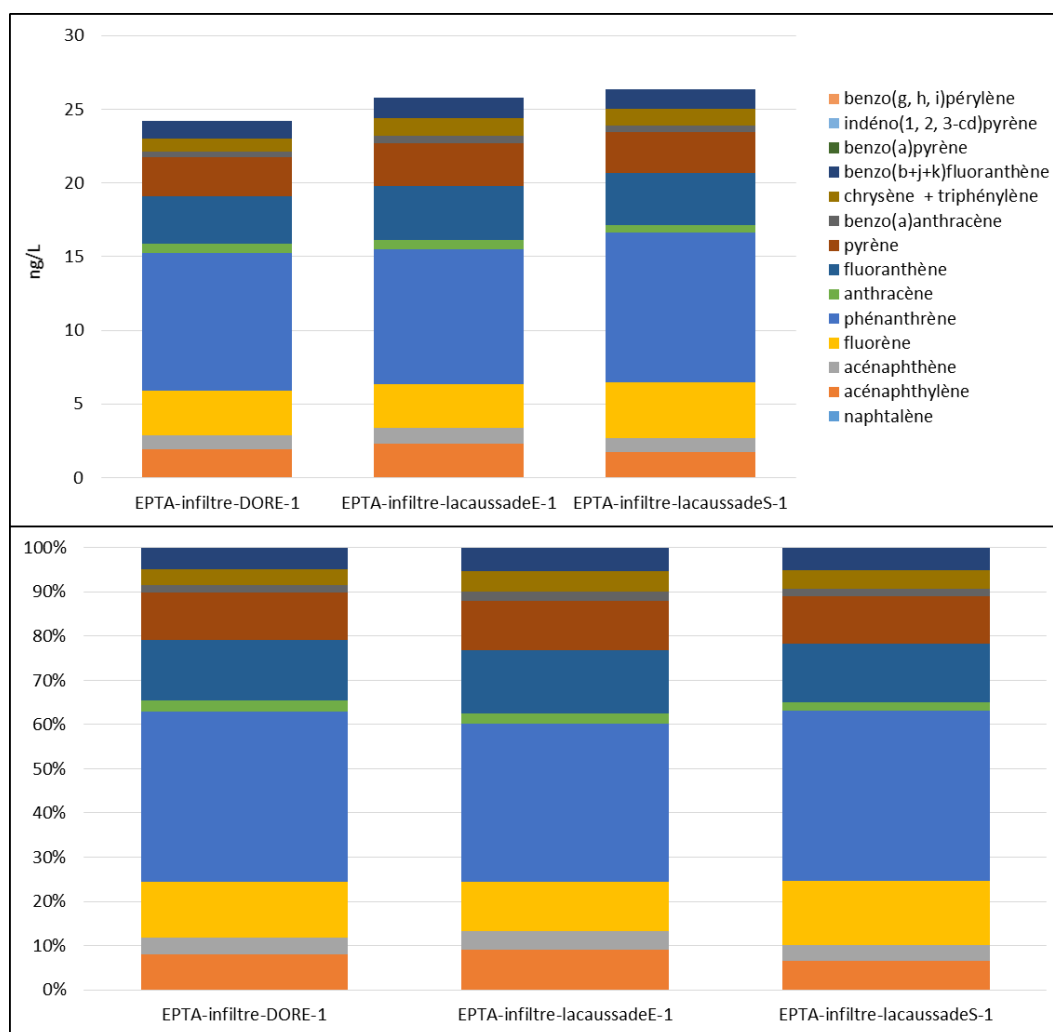


Figure 191. Concentration (ng/L) des HAP dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives – Phase dissoute

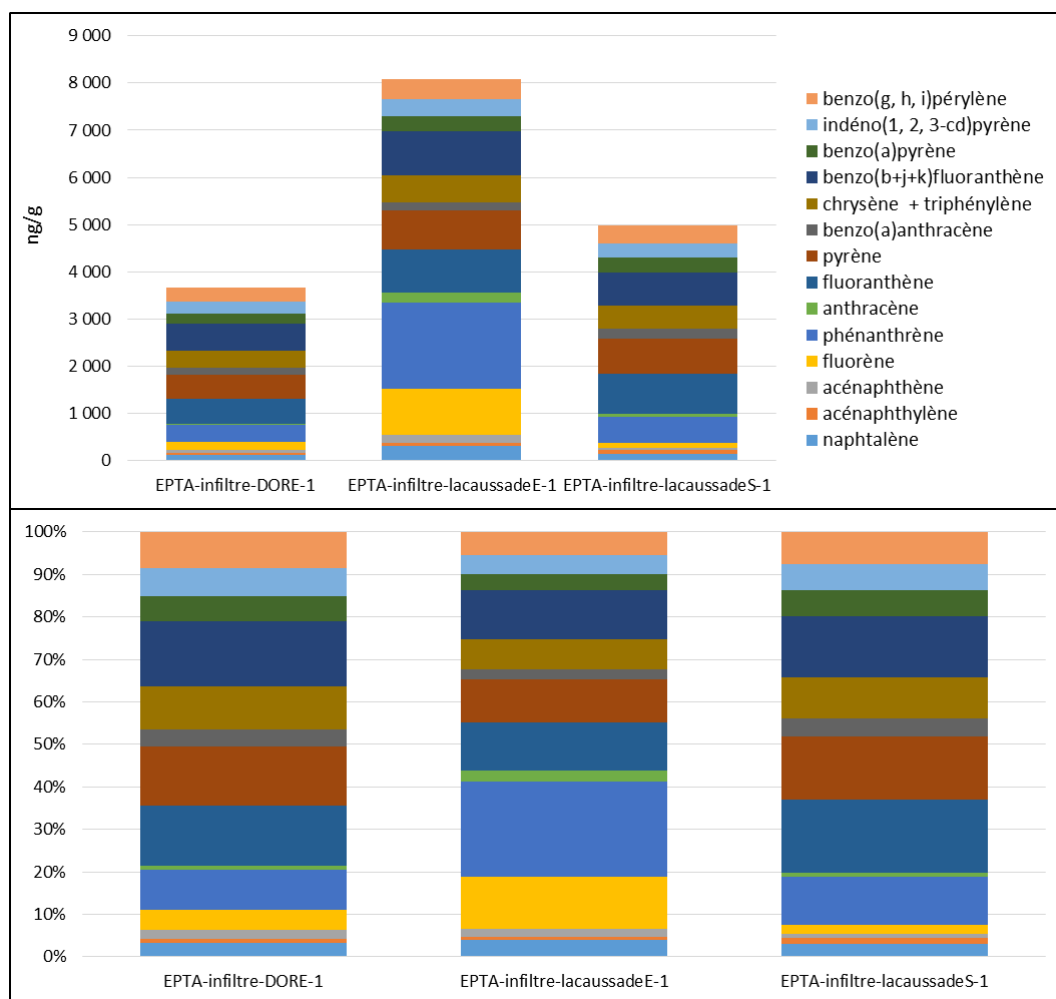


Figure 192. Concentration (ng/g) des HAP dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives – Phase particulaire

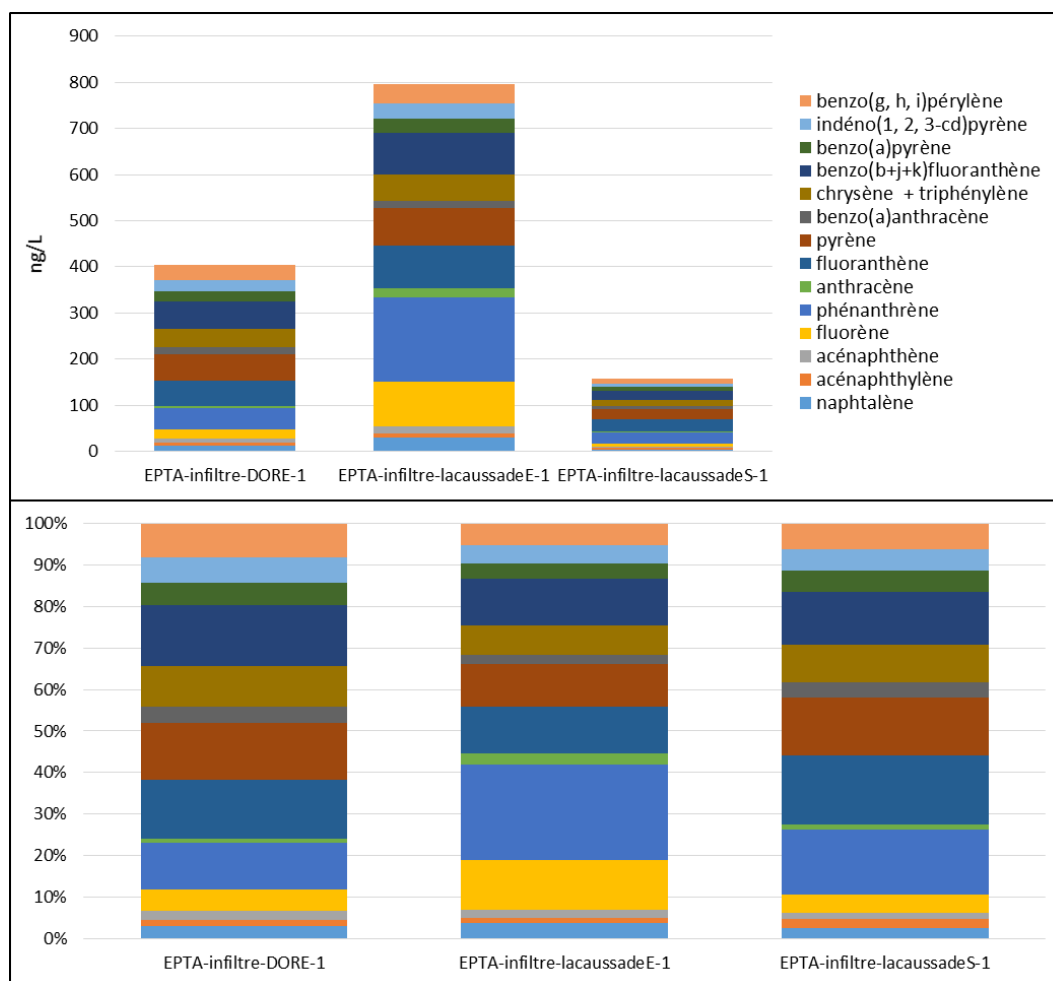


Figure 193. Concentration (ng/L) des HAP dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives – Phase dissoute + Phase particulaire

5. PFAS

Les concentrations totales cumulées sont présentées Figure 194. Sur l'ensemble des sites, tous les composés ont été quantifiés au moins 1 fois excepté le FOSAA et le PFHpS. Huit composés étaient toujours quantifiés : PFHxA, PFHpA, PFOA, PFDA, PFBS, PFOS, 6 : 2 FTSA et FOSA.

Les deux sites présentent à la fois des niveaux et profils moléculaires différents. Pour l'EPTA-infiltré-DORE, la Σ PFAS est de 5.3 ng/L contre 14.3 et 17 ng/L respectivement en entrée et sortie du l'EPTA-infiltré-Lacaussade. Le profil moléculaire, sur les 2 sites, est dominé par les carboxylates PFOA (14-24 % du profil global), PFHxA (16-22 %), PFDA (12-18 %) et le PFOS (14-19 %). Pour le site de Lacaussade, il présente des similarités avec les profils observés pour les eaux pluviales des zones urbaines nommées ASCOT et LAVI (cf. IV.C.c). Pour DORE, l'absence de PFCA à chaîne courte (PFBA et PFPeA), comme observé pour les eaux pluviales de l'EPZU-NEUV, tend à montrer le caractère unitaire du réseau en ce point. La présence, sur ce site, de certains médicaments et pesticides à usages domestiques, tel que le fipronil, conforte cette hypothèse.

L'entrée et la sortie du système d'infiltration sur le site de Lacaussade présentent les mêmes niveaux et profils à quelques exceptions près : le MeFOSAA et l'EtFOSAA ont été quantifiés en entrée et non en sortie, au contraire le PFPeA a été uniquement quantifié en sortie. La disparition des précurseurs sulfonamides acétiques pourrait s'expliquer par leur dégradation au cours de l'infiltration

des eaux et/ ou par leur faible mobilité en lien avec leur affinité pour la phase particulaire (ces composés sont plus souvent retrouvés dans la particulaire que dans la phase dissoute (Munoz et al., 2015)). Il est à noter que les niveaux en entrée sont tout de mêmes proches des limites de quantification pour ces composés et le moindre effet dilution peut empêcher leur quantification voire détection). Au contraire, le PFPeA peut être formé suite à la dégradation de précurseurs, celui-ci étant suffisamment soluble pour être transporté par les eaux lors de l'infiltration.

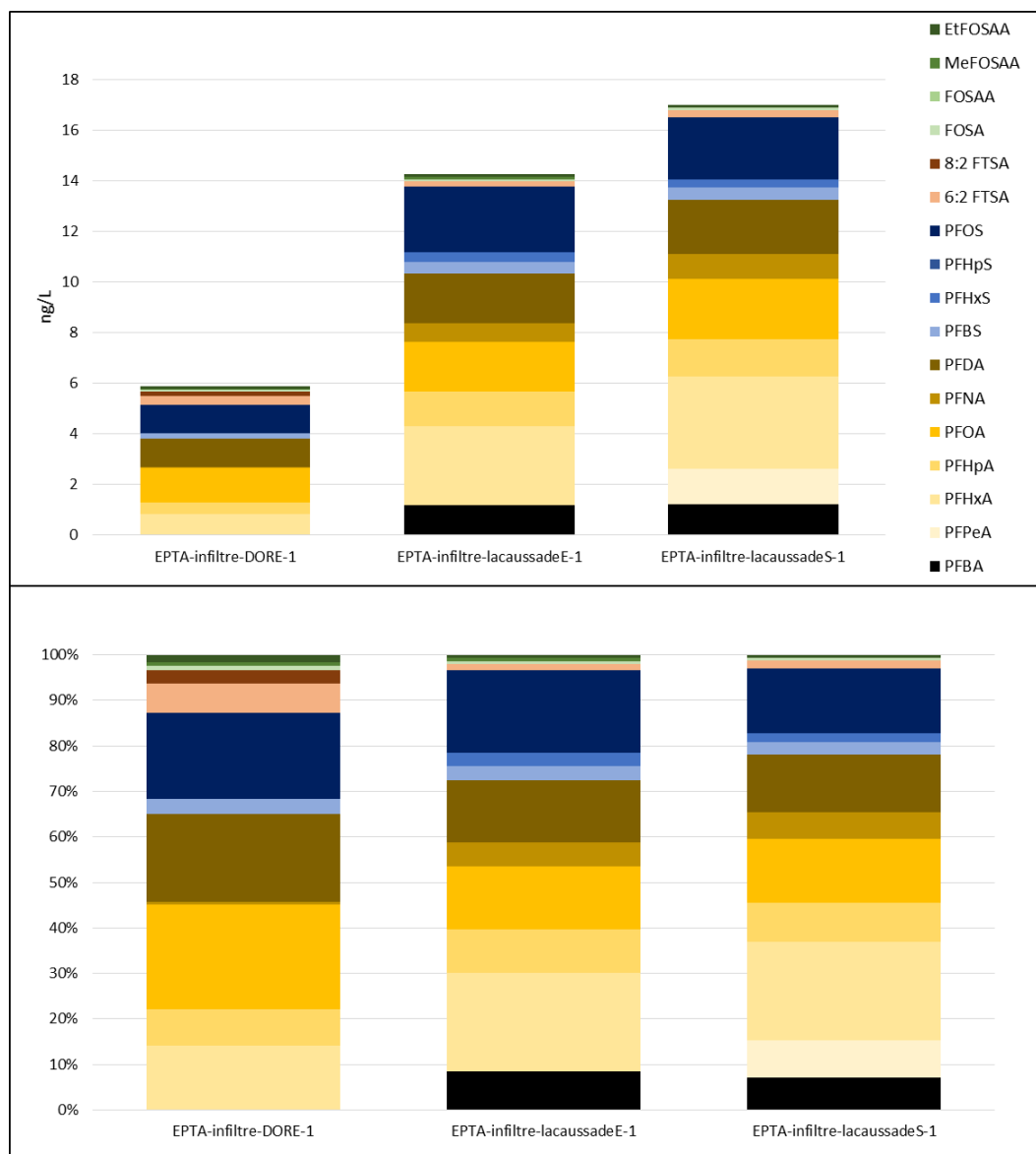


Figure 194. Concentration (ng/L) des PFAS dans les Eaux Pluviales Techniques Alternatives (Phase dissoute + Phase particulaire)

6. Conclusions

Concernant les Eaux Pluviales Techniques Alternatives, deux types de profils se dégagent. Le premier (point EPTA-infiltré-DORE-1), est majoritairement marqué par les pharmaceutiques et les pesticides alors que le second (points EPTA-infiltré-lacaussade-E1 et EPTA-infiltré-lacaussade-S1) est caractérisé par une quantité élevée de pesticides. Pour chaque groupe, les molécules majoritairement détectées sont :

- **Groupe 1 (EPTA-infiltré-DORE-1)**

- Les pharmaceutiques détectés dans ce groupe sont les marqueurs d'eaux usées non traitées (paracétamol, ibuprofène, hydroxy-ibuprofène et caféine)
- Les pesticides présentent à la fois des marqueurs des eaux pluviales (diuron, terbutryne) mais également des marqueurs des eaux usées domestiques (fipronil + métabolites, imidaclopride) auxquels viennent s'ajouter le glyphosate et l'AMPA.

- **Groupe 2 (EPTA-infiltré-lacaussade-E1, EPTA-infiltré-lacaussade-S1)**

- Les pesticides de ce groupe sont marqués par la prédominance du glyphosate et de son métabolite l'AMPA mais également par le diuron (+ métabolites), le propiconazole et l'imidaclopride.

D. Eaux Usées (EU)

a. Eaux Usées des Zones Industrielles (EU ZI)

1. Contamination générale

Le Tableau 38 récapitule le nombre de quantifications en fonction du nombre d'échantillons qui ont pu être analysés. En effet certains composés n'ont pas pu être déterminés dans tous les échantillons à cause des effets matriciels qui peuvent interférer.

Parmi les molécules retrouvées dans 100 % des échantillons de la phase dissoute on peut citer 1 pesticide, 9 médicaments et 4 alkylphénols. Au contraire, 19 pesticides, 5 médicaments, 7 OCP, 1 PCB et 1 PBDE ne sont jamais quantifiés. Pour la phase particulaire, 3 PCB, le DEHP et les HAP (sauf naphthalène) sont systématiquement quantifiés tandis que 3 OCP ne le sont jamais.

La Figure 195 présente les concentrations moyennes obtenues pour les 2 campagnes pour les 15 zones industrielles, cumulées par grande classe de composés organiques et ce pour la phase totale (dissoute + particulaire). Les données inférieures à la LQ ont été remplacées par LQ/2 à condition que la molécule ait été quantifiée au moins une fois. Les particules de la campagne 1 n'ont pas pu être traitées pour les alkylphénols et le DEHP ce qui minimise les concentrations obtenues pour cette campagne particulièrement pour le DEHP essentiellement présent en phase particulaire, d'autant plus que les zones industrielles sont fortement chargées en particules.

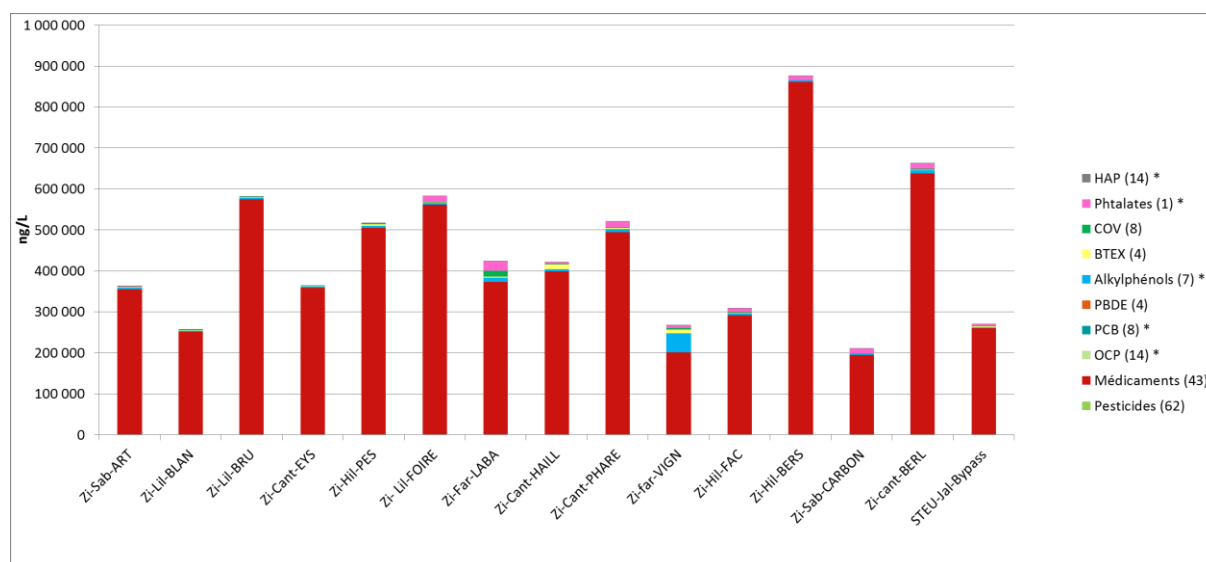


Figure 195. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases)

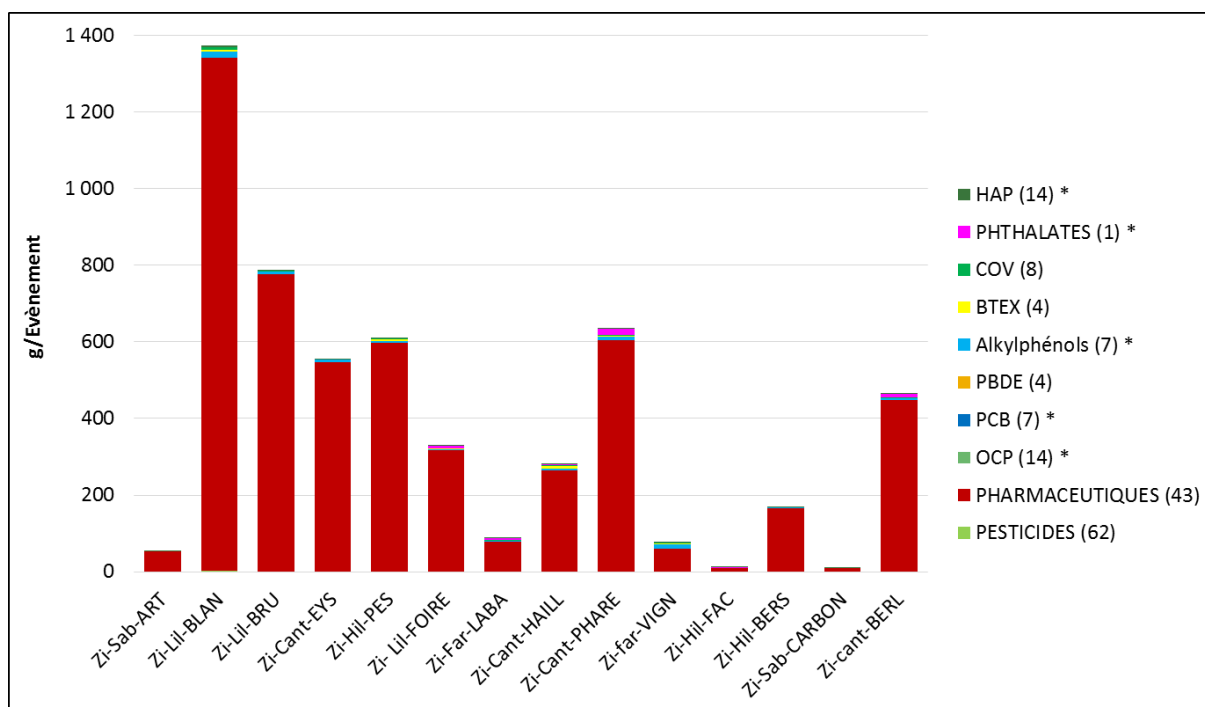


Figure 196. Flux cumulés (g/jour/jour) pour les grandes classes de composés organiques pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases)

Les concentrations totales cumulées pour les micropolluants organiques sont comprises entre 200 et 900 µg/L. Les concentrations les plus importantes sont obtenues pour les zones industrielles BERS et BERL. Pour l'ensemble des points, une prédominance des pharmaceutiques est observée, qui représentent entre 77 % et 99 % de la contamination totale. Ce résultat peut sembler étonnant, puisque l'on aurait pu s'attendre à une plus grande part de composés d'origine industrielle, comme les COV ou les alkylphénols. A noter néanmoins une concentration plus importante en alkylphénols pour la ZI VIGN. Les apports en termes de flux cumulés pour les grandes classes de composés organiques sont présentés dans la Figure 196.

Tableau 38. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les effluents de zones industrielles

		Phase dissoute		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)
PESTICIDES	1-(2,4-dichlorodiphényl)urée	0	30	6,8
PESTICIDES	1-(3,4-dichlorodiphényl)urée	1	30	8,1
PESTICIDES	Acétochlore ESA	0	30	3,7
PESTICIDES	Acrinathrine	3	30	3,8
PESTICIDES	Alachlore	0	30	6,4
PESTICIDES	Atrazine	1	30	2,0
PESTICIDES	Atrazine-2-hydroxy	11	30	1,8
PESTICIDES	Atrazine-désoxypropyl (DIA)	0	30	6,5
PESTICIDES	Atrazine-déséthyl (DEA)	0	30	5,4
PESTICIDES	Azoxystrobine	24	30	1,4
PESTICIDES	Bifenthrine	0	30	1,1
PESTICIDES	Carbendazime	16	30	2,2
PESTICIDES	Chlorfenvinphos	1	30	2,0
PESTICIDES	Chlorotoluron	1	30	1,6
PESTICIDES	Chlorpyrifos-éthyl	0	30	1,2
PESTICIDES	Cyfluthrine	4	30	10,7
PESTICIDES	Cyperméthrine	5	30	7,3
PESTICIDES	DCPMU	5	30	4,6
PESTICIDES	Diazinon	13	30	1,6
PESTICIDES	Dichlorvos	0	30	14,0
PESTICIDES	Diffénoconazole A B	6	30	7,0
PESTICIDES	Diffuflénican	9	30	1,6
PESTICIDES	Diméthachlore	0	30	2,0
PESTICIDES	Diuron	23	30	1,6
PESTICIDES	DMSA	24	30	1,1
PESTICIDES	DMST	17	30	1,1
PESTICIDES	Endosulfan	0	30	6,1
PESTICIDES	Epoxiconazole	4	30	2,9
PESTICIDES	Esfenvalérate + fenvalérate	6	30	3,3
PESTICIDES	Famoxadone	8	30	8,9
PESTICIDES	Fenbuconazole	4	30	4,9
PESTICIDES	Fipronil	20	30	1,2
PESTICIDES	Fipronil-désulfinyl	3	30	0,5
PESTICIDES	Fipronil-sulfide	14	30	0,4
PESTICIDES	Fipronil-sulfone	16	30	1,5
PESTICIDES	Flazasulfuron	1	30	2,9
PESTICIDES	Fluquinconazole	4	30	8,0
PESTICIDES	Flutriafol	10	30	43,2
PESTICIDES	Hexazinone	1	30	2,3
PESTICIDES	Hydroxy-simazine	3	30	2,5
PESTICIDES	Imidaclopride	18	30	2,5
PESTICIDES	Isoproturon	6	30	1,1
PESTICIDES	Lambda-cyhalothrine	3	30	4,3
PESTICIDES	Linuron	0	30	2,2
PESTICIDES	Métolachlore	4	30	1,7
PESTICIDES	Métolachlore ESA	0	30	10,5
PESTICIDES	Métolachlore OXA	0	30	5,5
PESTICIDES	Ométhoate	0	30	1,7
PESTICIDES	Permethrine	18	30	4,5
PESTICIDES	Propiconazole	8	30	2,8
PESTICIDES	Simazine	0	30	5,6
PESTICIDES	Spiroxamine	0	30	1,5
PESTICIDES	Tau-fluvalinate	4	30	12,2
PESTICIDES	Tebuconazole	5	30	17,0
PESTICIDES	Terbutylazine	2	30	1,2
PESTICIDES	Terbutylazine-déséthyl	0	30	2,7
PESTICIDES	Terbutynne	28	30	1,2
PESTICIDES	Tétraconazole	0	30	6,3
PESTICIDES	Trifloxystrobine	1	30	1,0
PESTICIDES	Trifluraline	0	30	0,7
PHARMACEUTIQUES	Abacavir	20	30	12,7
PHARMACEUTIQUES	Acébutolol	26	30	6,0
PHARMACEUTIQUES	Acide 4-chlorobenzoïque	10	30	81,7
PHARMACEUTIQUES	Acide clofibrique	0	30	31,7
PHARMACEUTIQUES	Acide fénofibrique	27	30	14,3
PHARMACEUTIQUES	Acide salicylique	30	30	18,3
PHARMACEUTIQUES	Amitriptyline	0	30	18,0
PHARMACEUTIQUES	Aspirine	0	30	11,7
PHARMACEUTIQUES	Aténolol	26	30	60,0
PHARMACEUTIQUES	Atorvastatine	4	30	15,0
PHARMACEUTIQUES	Bézafibrate	18	30	30,0
PHARMACEUTIQUES	Bisoprolol	30	30	7,3
PHARMACEUTIQUES	Caféine	30	30	46,7
PHARMACEUTIQUES	Carbamazépine	27	30	15,0
PHARMACEUTIQUES	Cétirizine	30	30	14,0
PHARMACEUTIQUES	Clopidogrel	11	30	13,3
PHARMACEUTIQUES	Diclofénaç	27	30	36,7
PHARMACEUTIQUES	Disopyramide	13	30	10,0
PHARMACEUTIQUES	Fluoxétine	2	30	26,7
PHARMACEUTIQUES	Gabapentine	23	30	83,3
PHARMACEUTIQUES	Gemfibrozil	21	30	16,7
PHARMACEUTIQUES	Hydroxy-ibuprofène	30	30	30,0
PHARMACEUTIQUES	Ibuprofène	30	30	43,3
PHARMACEUTIQUES	Kétoprofène	29	30	45,0
PHARMACEUTIQUES	Lamivudine	13	30	73,3
PHARMACEUTIQUES	Lévétiracétam	13	30	63,3
PHARMACEUTIQUES	Lorazépam	0	30	26,7
PHARMACEUTIQUES	Losartan	28	30	10,3
PHARMACEUTIQUES	Méprobamate	0	30	40,0
PHARMACEUTIQUES	Métoprolol	24	30	21,7
PHARMACEUTIQUES	Naproxène	30	30	16,7
PHARMACEUTIQUES	Névirapine	6	30	26,7
PHARMACEUTIQUES	Nordazépam	3	30	25,0
PHARMACEUTIQUES	Oxazépam	28	30	18,3
PHARMACEUTIQUES	Paracétamol	30	30	56,7
PHARMACEUTIQUES	Pravastatine	23	30	22,5
PHARMACEUTIQUES	Primidone	5	30	50,0
PHARMACEUTIQUES	Propranolol	25	30	25,0
PHARMACEUTIQUES	Ranitidine	1	30	100
PHARMACEUTIQUES	Ritonavir	20	30	15,7
PHARMACEUTIQUES	Sotalol	28	30	41,7
PHARMACEUTIQUES	Théophylline	30	30	50,0
PHARMACEUTIQUES	Zidovudine	2	30	96,7

		Phase dissoute			Phase particulaire		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)	Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/g)
OCF	2,4'-DDD (+CB 154 + 77)	18	30	0,4	12	18	0,3
OCF	2,4'-DDE	11	30	0,2	0	20	0,3
OCF	2,4'-DDT	2	30	0,5	12	20	0,3
OCF	4,4'-DDD	0	30	3,0	11	20	0,3
OCF	4,4'-DDE + Dieldrine	11	30	1,1	19	20	0,3
OCF	4,4'-DDT	9	30	0,5	15	20	0,3
OCF	Aldrine	0	30	1,0			
OCF	Chlordécone	0	30	5,0			
OCF	CIS-Chlordane	12	30	0,2	0	20	0,3
OCF	Endrine	0	30	1,8			
OCF	Heptachlore	0	30	0,5	1	20	0,3
OCF	Isodrine	0	30	1,0			
OCF	Lindane	3	30	12,2	17	20	1,6
OCF	Mirex	0	30	0,5	0	20	0,3
PCB	PCB 101	10	30	1,3	30	30	3,1
PCB	PCB 118	14	30	2,3	28	30	2,9
PCB	PCB 138	16	30	1,3	28	30	2,7
PCB	PCB 153	14	30	2,3	30	30	1,8
PCB	PCB 180	0	30	1,0	28	30	0,5
PCB	PCB 28 + 50	12	30	1,0	27	30	1,6
PCB	PCB 52	13	30	1,0	30	30	3,0
PBDE	BDE 100	4	30	0,2			
PBDE	BDE 153	0	30	0,6			
PBDE	BDE 47	10	30	0,4			
PBDE	BDE 99	6	30	0,3			
AKP	Nonylphénol	30	30	25,7	5	20	4825
AKP	NP1EC	28	30	3,4	18	20	36,9
AKP	NP1EO	18	30	15,1	14	20	391
AKP	NP2EO	28	30	4,8	17	20	160
AKP	Octylphénol	29	30	6,0	6	20	200
AKP	OP1EO	19	30	16,5	16	20	21,7
AKP	OP2EO	17	30	5,6	7	20	21,1
BTEX	Benzène	9	30	45,3			
BTEX	Ethylbenzène	29	30	3,9			
BTEX	Toluène	30	30	23,7			
BTEX	Xylènes	29	30	10,2			
COV	1,2-dichloroéthane	0	30	65,0			
COV	Chlorure de vinyle	1	30	85,0			
COV	Dichlorométhane	0	30	50,0			
COV	Hexachlorobutadiène	1	30	0,6			
COV	Tétrachloroéthylène	26	30	4,0			
COV	Trichlorure de carbone	0	30	25,0			
COV	Trichloroéthylène	22	30	7,9			
COV	Trichlorométhane	29	30	22,8			
PHALATES	DEHP	29	30	15,8	20	20	816
HAP	Anthracène	29	30	0,4	30	30	2,9
HAP	Benzo[a]anthracène	27	30	0,4	30	30	2,7
HAP	Benzo[a]pyrène	12	30	0,6	30	30	4,3
HAP	Benzo[b]fluoranthène	17	30	0,6	30	30	5,4
HAP	Benzo[g,h,i]pérylène	9	30	0,6	30	30	3,4
HAP	Chrysène + Triphénylène	30	30	0,4	30	30	2,7
HAP	Fluoranthène	30	30	0,3	30	30	4,4
HAP	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	11	30	0,6	30	30	2,9
HAP	Naphtalène	29	30	4,0	15	30	51,4
HAP	Phénanthrène	30	30	0,4	30	30	24,6
HAP	Pyrène	30	30	0,3	30	30	6,0

2. Pesticides

Les concentrations cumulées en pesticides sont comprises entre 100 et 900 ng/L, avec un maximum obtenu pour le bypass de la STEU Cantinolle. Les deux pesticides majoritairement identifiés en entrée de STEU, le glyphosate et son métabolite l'AMPA, n'ont pas été recherchés dans les effluents de zones industrielles. Parmi les pesticides retrouvés aux plus fortes concentrations, on retrouve l'herbicide diuron et l'insecticide imidaclopride, précédemment identifiés dans les eaux usées de STEU mais également le fongicide flutriafol. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 198.

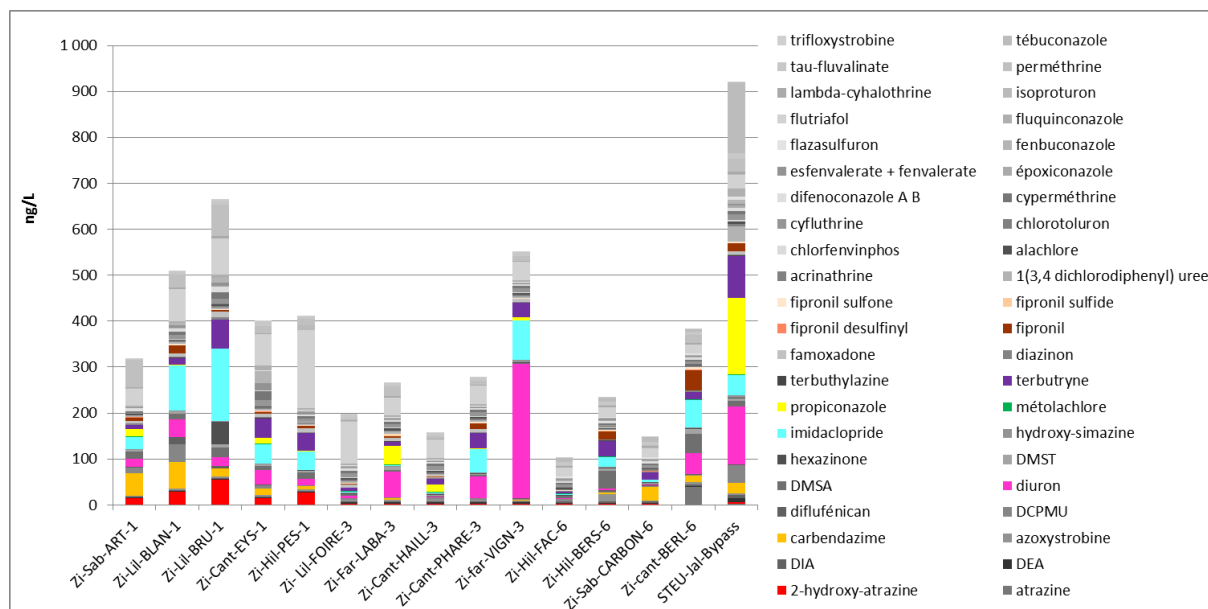


Figure 197. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

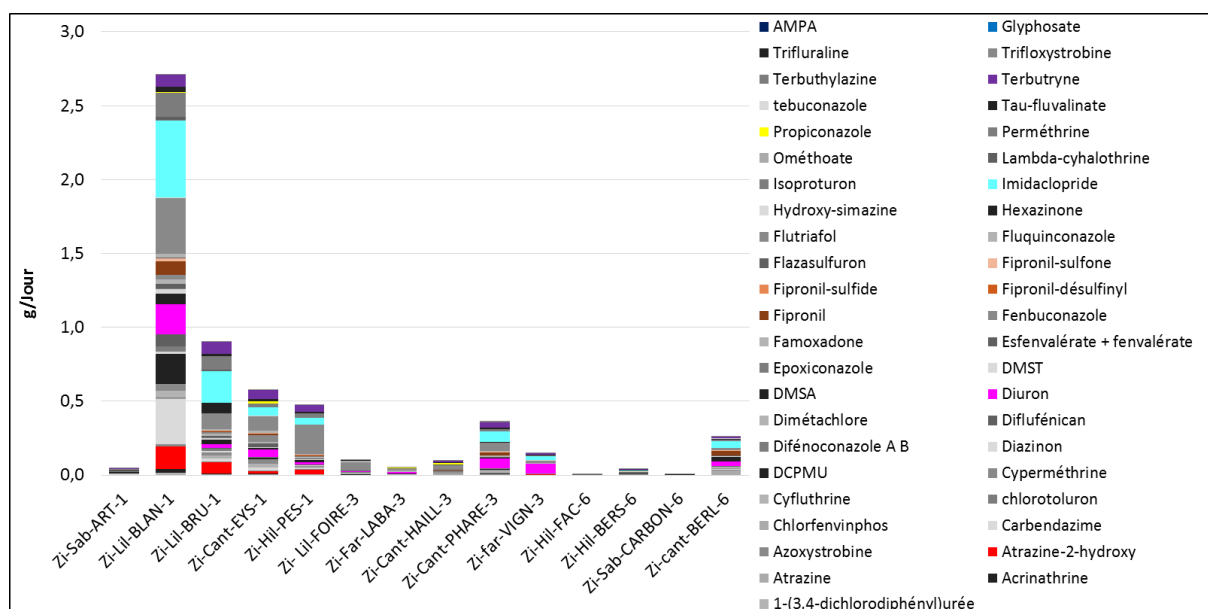


Figure 198. Flux cumulés (g/jour/g/jour) en pesticides pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

3. Pharmaceutiques

Les concentrations cumulées en pharmaceutiques sont comprises entre 200 et 850 µg/L, avec des concentrations maximales obtenues pour les ZI BERS et BERL (Figure 199).

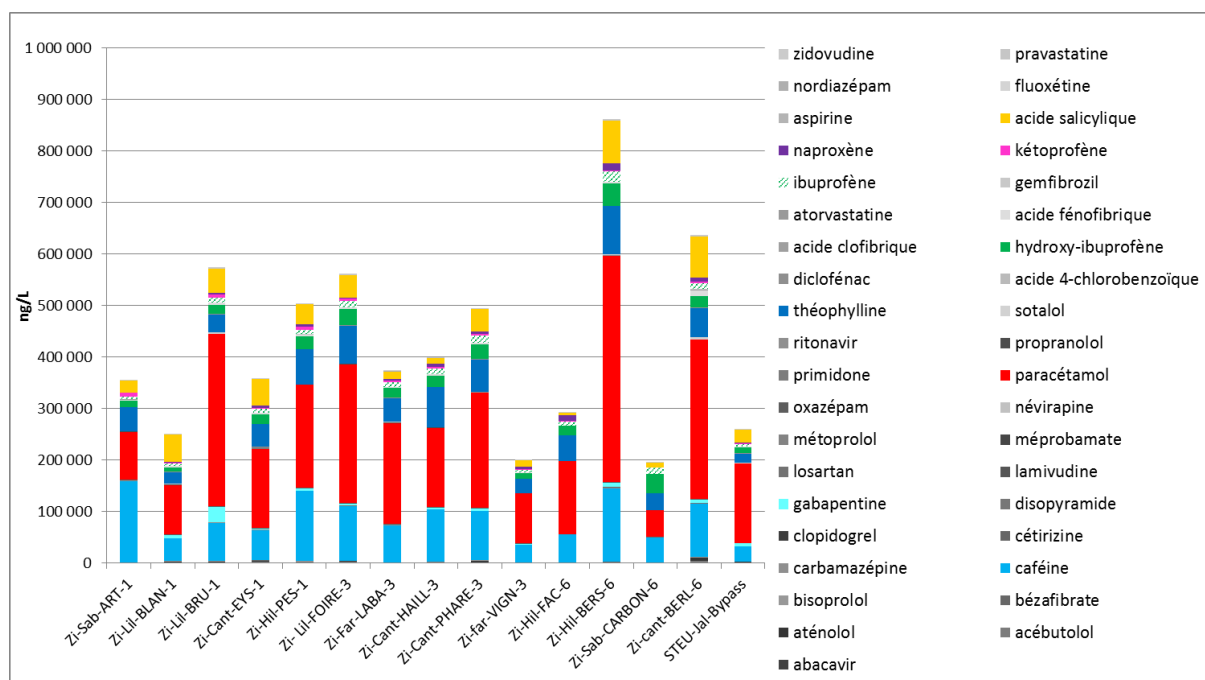


Figure 199. Concentrations cumulées (ng/L) en pharmaceutiques pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

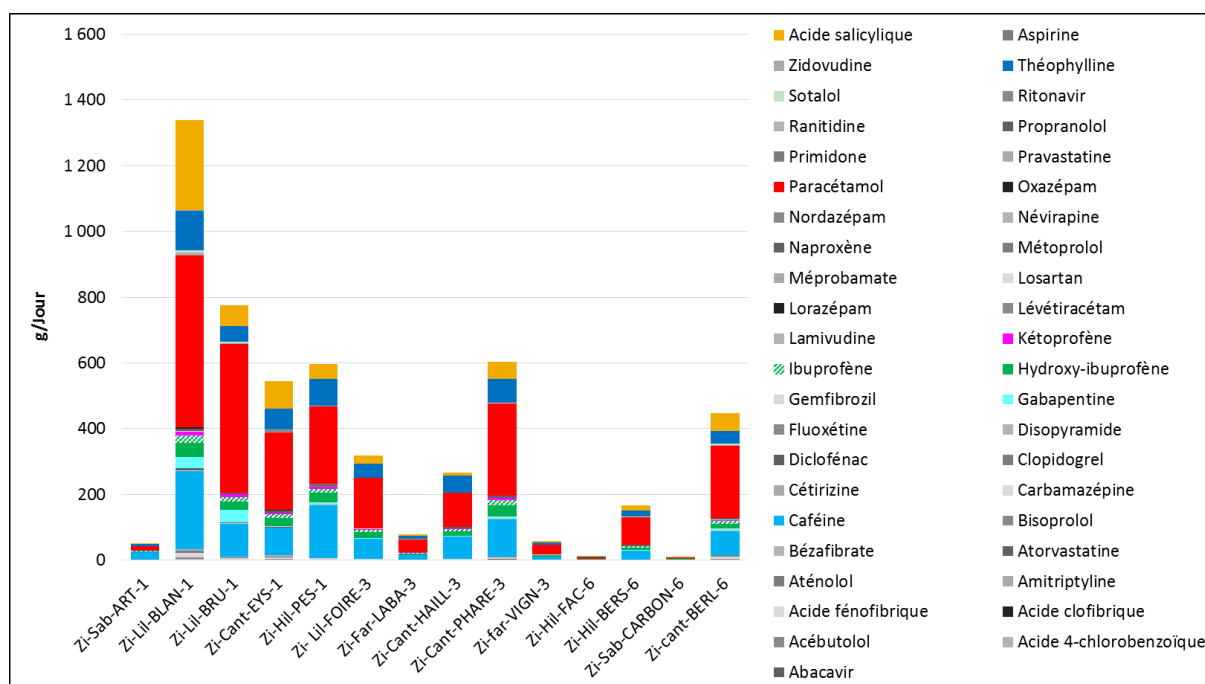


Figure 200. Flux cumulés (g/jour/jour) en pharmaceutiques pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

Le composé quantifié aux plus fortes concentrations est le paracétamol, qui représente à lui seul entre 25 et 57 % de la contamination totale en composés organiques. De fortes concentrations des traceurs caféine et théophylline, ainsi que des métabolites acide salicylique (métabolite de l'aspirine) et hydroxy-ibuprofène (métabolite de l'ibuprofène) sont également à noter. Ces composés ont déjà été mis en avant lors de l'étude des effluents de STEU car il s'agit de molécules fortement consommées. Ceci démontre que les zones industrielles sont fortement marquées par « la présence

humaine », qui est liée à la présence de travailleurs sur ces sites. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 200.

4. Pesticides organochlorés

Les concentrations totales cumulées en pesticides organochlorés sont présentées Figure 201. Ces composés ont été recherchés dans la phase dissoute et la phase particulaire à l'exception de l'endrine, l'isodrine, l'aldrine et la chlordécone. Les concentrations sont globalement faibles et comprises entre 4 et 65 ng/L, ce maximum étant obtenu pour la ZI PHARE. Le composé majoritairement quantifié est le lindane, cet OCP étant plus fréquemment quantifié en phase particulaire mais étant essentiellement présent en phase dissoute. La ZI PHARE présente un profil particulier avec la forte présence de DDD 44', de DDD 24' et DDT 4 4' (en lien avec de plus fortes concentrations obtenues lors de la 1^{ère} campagne pour la phase particulaire). Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 202.

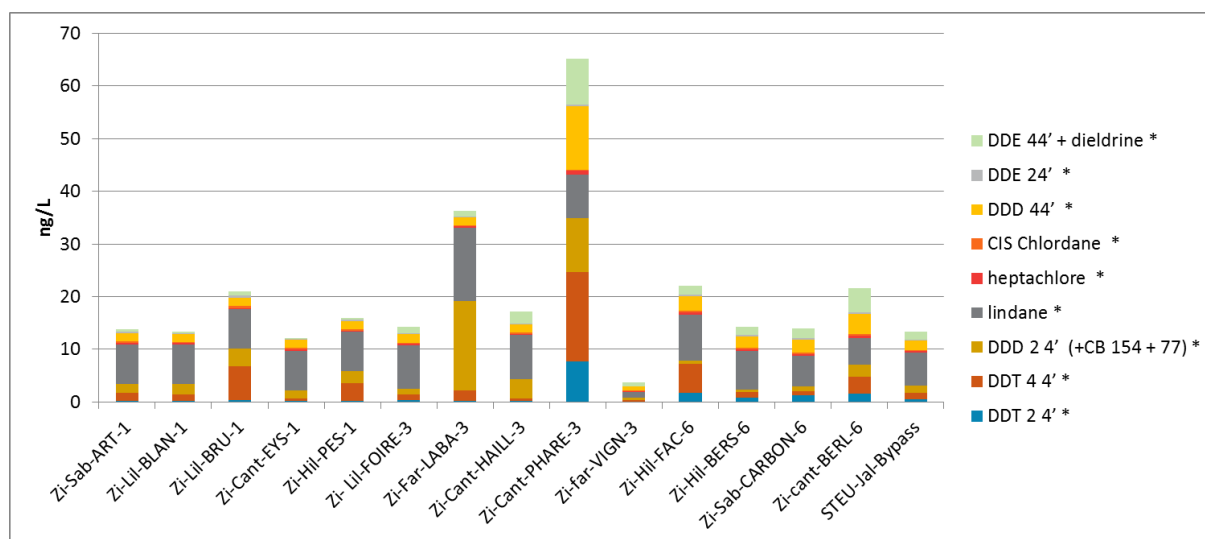


Figure 201. Concentrations totales cumulées (ng/L) en OCP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

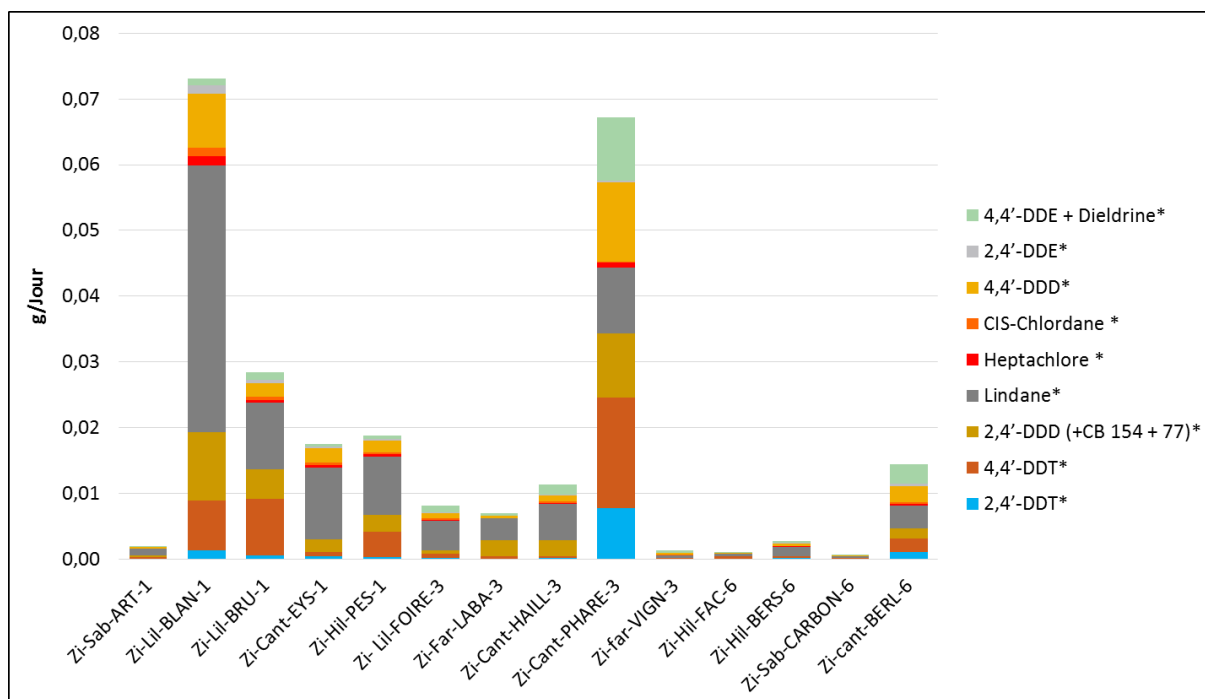


Figure 202. Flux cumulés (g/jour/jour) en OCP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

5. PCB

Les concentrations totales cumulées en PCB sont globalement faibles et comprises entre 20 et 120 ng/L, avec les concentrations maximales obtenues pour les ZI PHARE et FAC (Figure 203).

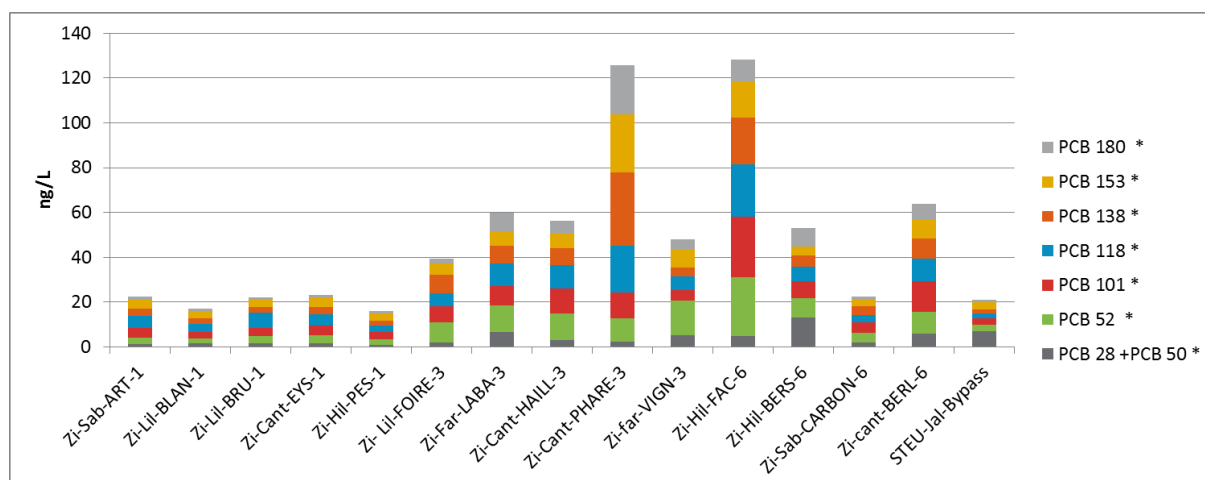


Figure 203. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

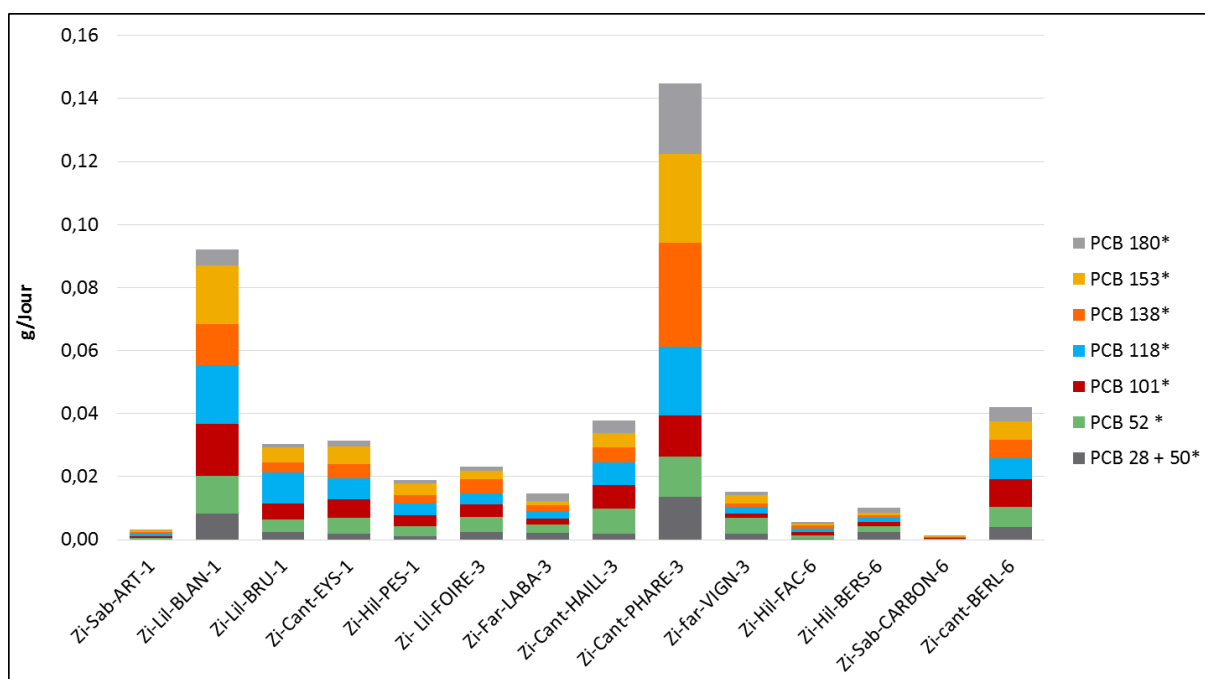


Figure 204. Flux cumulés (g/jour/jour) en PCB pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

Les profils de contamination sont comparables entre les différentes ZI et les différents PCB sont présents en proportions équivalentes. Ils sont plus fréquemment et en plus grande proportion retrouvés sur la phase particulaire. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 204.

6. PBDE

Les concentrations cumulées en PBDE sont faibles et comprises entre 1 et 18 ng/L, avec un maximum obtenu pour la ZI BRU (Figure 205). Ce maximum est obtenu en lien avec la forte contribution du BDE 47, qui est d'ailleurs le PBDE le plus fortement représenté. Les ZI sont la seule source pour laquelle les PBDE ont été quantifiés, ce qui peut être en lien avec les activités industrielles. Ce résultat est néanmoins à nuancer, car les concentrations sont particulièrement faibles. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 206.

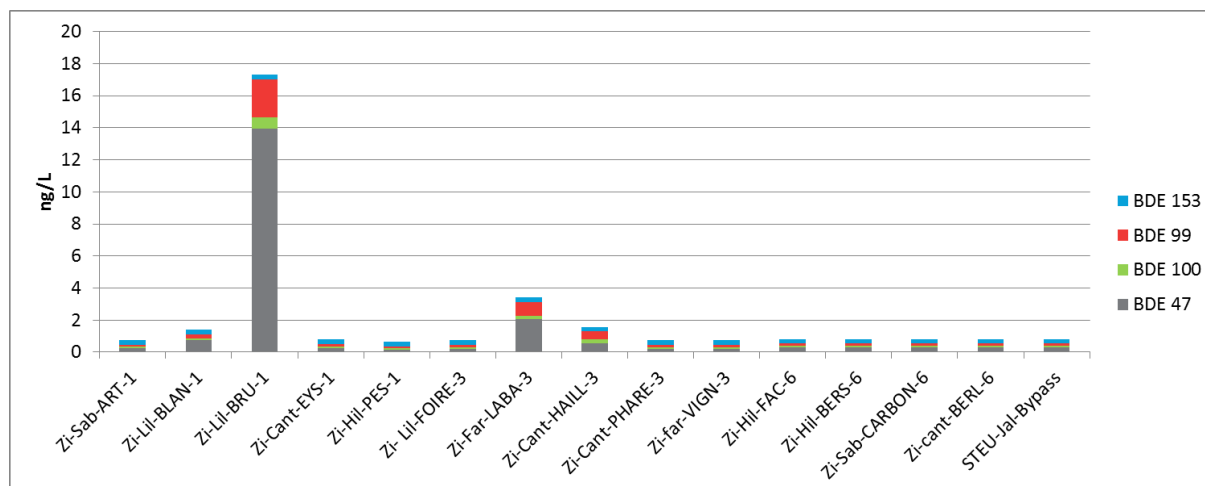


Figure 205. Concentrations cumulées (ng/L) pour les PBDE pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

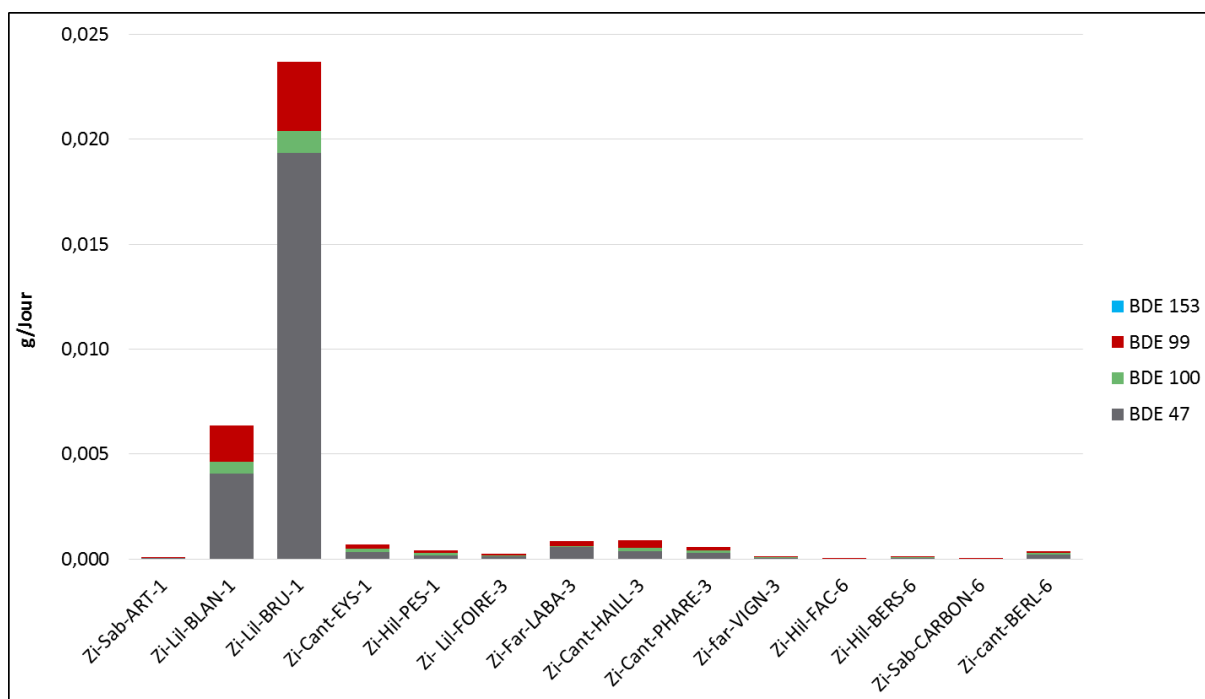


Figure 206. Flux cumulés (g/jour/jour) pour les PBDE pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

7. Alkylphénols

Les concentrations totales cumulées en alkylphénols sont comprises entre 1 500 et 46 000 ng/L avec un maximum obtenu pour la ZI VIGN, en lien avec de fortes concentrations en NP1OE, NP2OE et 4-nonylphénol (Figure 207).

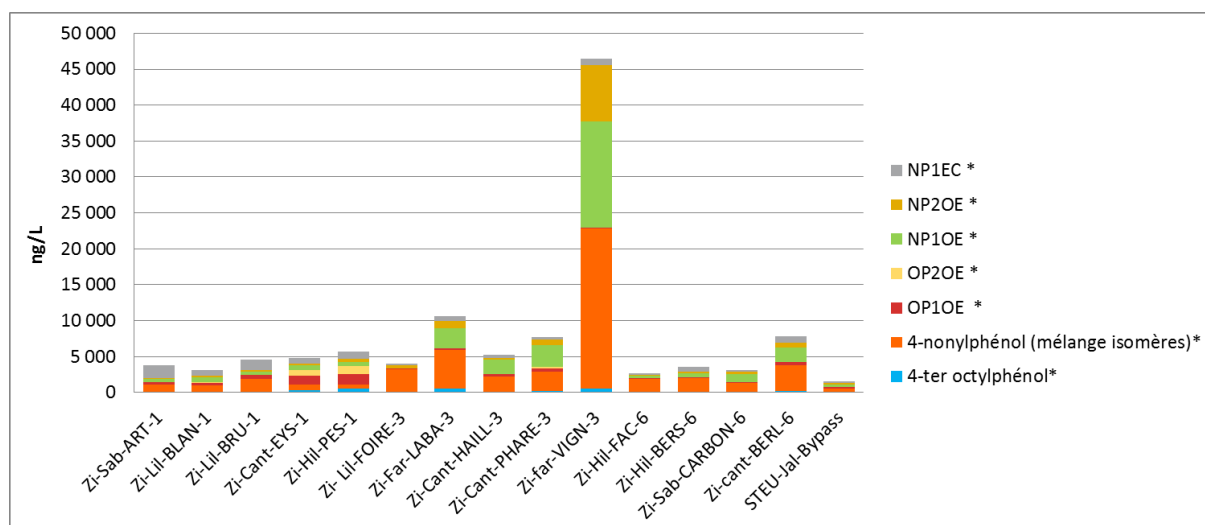


Figure 207. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

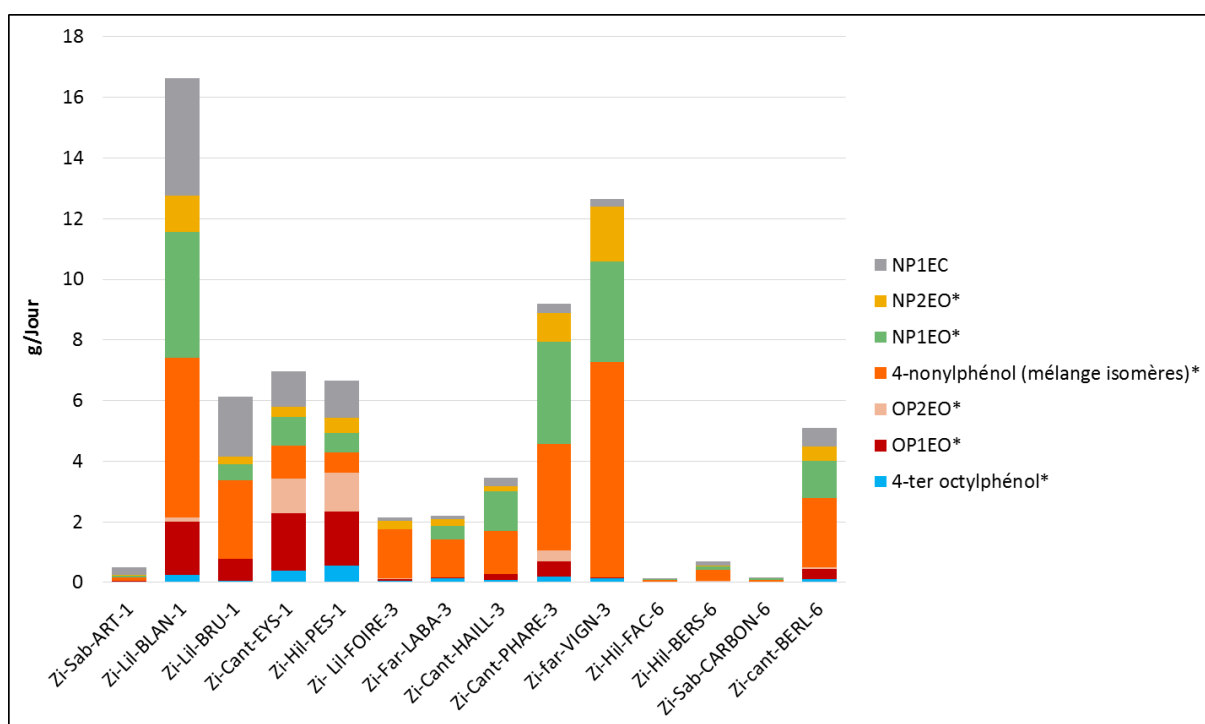


Figure 208. Flux cumulés (g/jour/g/jour) en alkylphénols pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

Ces alkylphénols sont d'ailleurs également les majoritaires pour les autres ZI. Pour les ZI ART à PES, qui correspondent aux 2 premières campagnes, les particules n'ont cependant pas pu être analysées, ce qui minimise les concentrations, les alkylphénols pouvant être fortement présents sur la phase particulaire. La présence des alkylphénols dans des effluents industriels n'est pas surprenante,

puisqu'ils peuvent être utilisés dans de nombreux procédés. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 208.

8. COV

Les concentrations cumulées en COV (dont BTEX) sont comprises entre 600 et 16 000 ng/L avec des concentrations maximales obtenues pour les ZI LABA, HAILL et VIGN (Figure 209). Les profils de contamination sont assez différents d'une ZI à une autre. Parmi les COV retrouvés aux plus fortes concentrations, on peut citer le trichlorométhane, le benzène, le xylène et le toluène. La présence de COV dans les effluents industriels semble cohérente, puisqu'ils sont présents dans de nombreux solvant utilisés dans l'industrie. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 210.

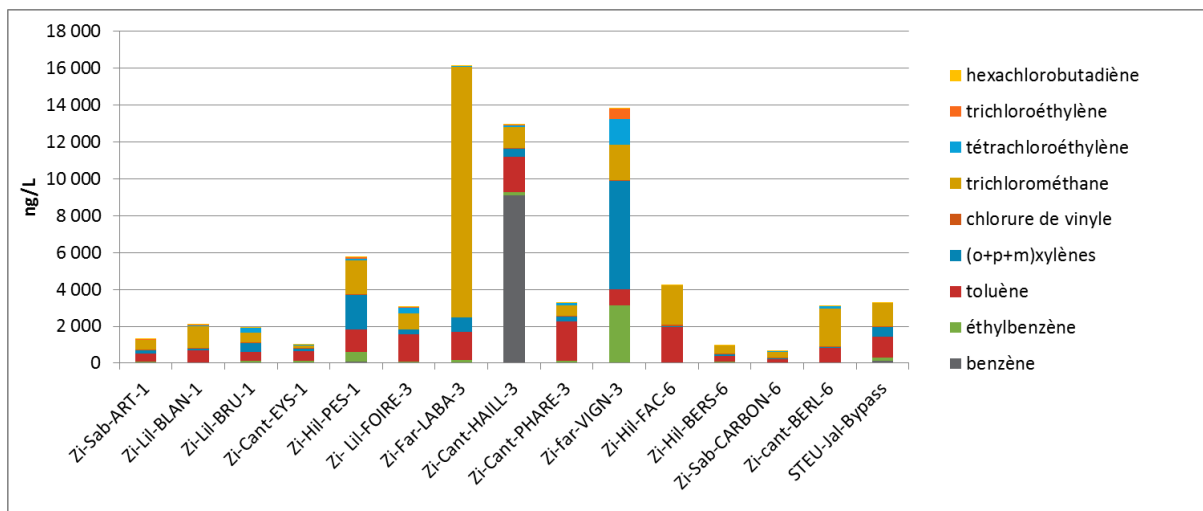


Figure 209. Concentrations cumulées (ng/L) pour les COV (dont BTEX) pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

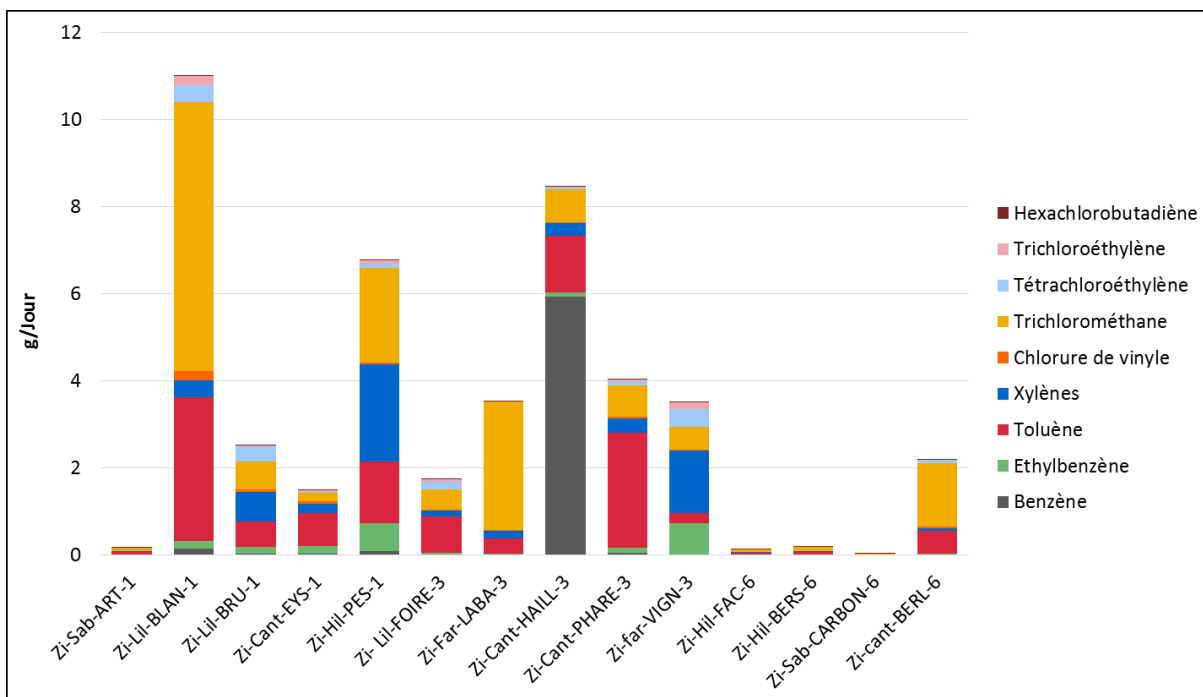


Figure 210. Flux cumulés (g/jour/jour) pour les COV (dont BTEX) pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

9. Phtalates

Les concentrations totales en DEHP sont présentées Figure 211. Les concentrations pour les ZI ART à PES sont largement inférieures aux autres car elles ne tiennent compte que de la phase dissoute, or le DEHP est essentiellement présent sur la phase particulaire. Pour les autres ZI, les concentrations totales sont comprises entre 4 et 25 µg/L, avec un maximum obtenu pour la ZI LABA. La présence de DEHP dans des effluents industriels est cohérente avec le fait que ce phtalate est présent dans de nombreux plastiques. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 212.

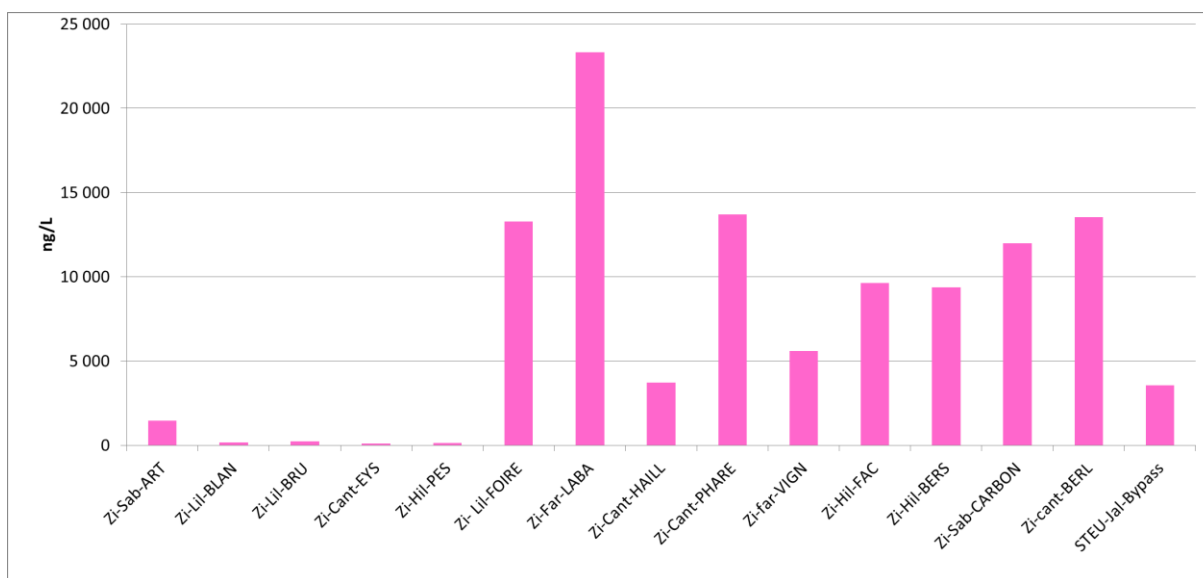


Figure 211. Concentrations totales (ng/L) en DEHP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

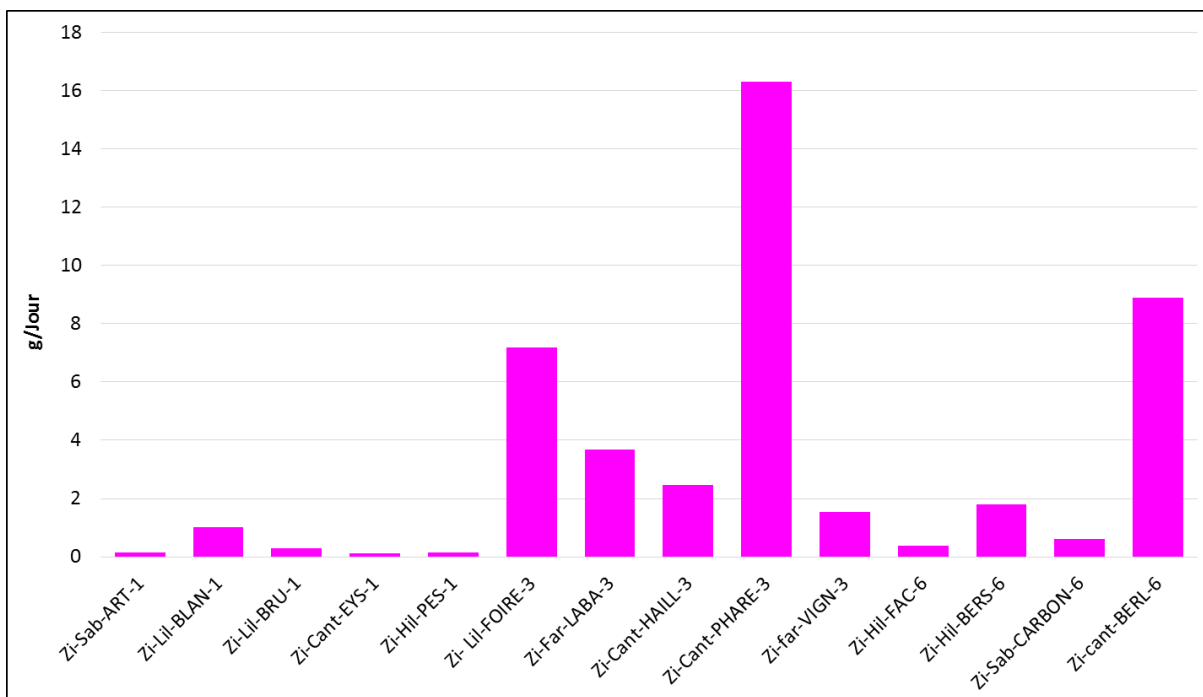


Figure 212. Flux cumulés (g/jour/jour) en DEHP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

10. HAP

Les concentrations totales cumulées en HAP sont variables d'une ZI à une autre et sont comprises entre 100 et 2 000 ng/L, avec des concentrations maximales obtenues pour les ZI ART et BERS (Figure 213). Les profils de contamination sont comparables d'une ZI à une autre, et les HAP sont présents en proportions similaires. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 214.

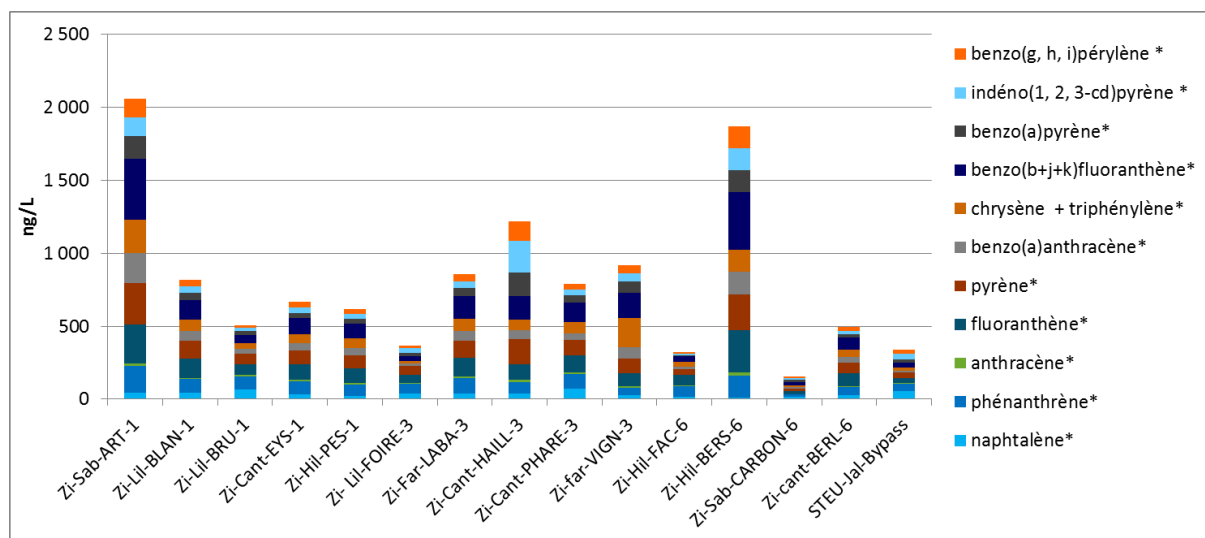


Figure 213. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

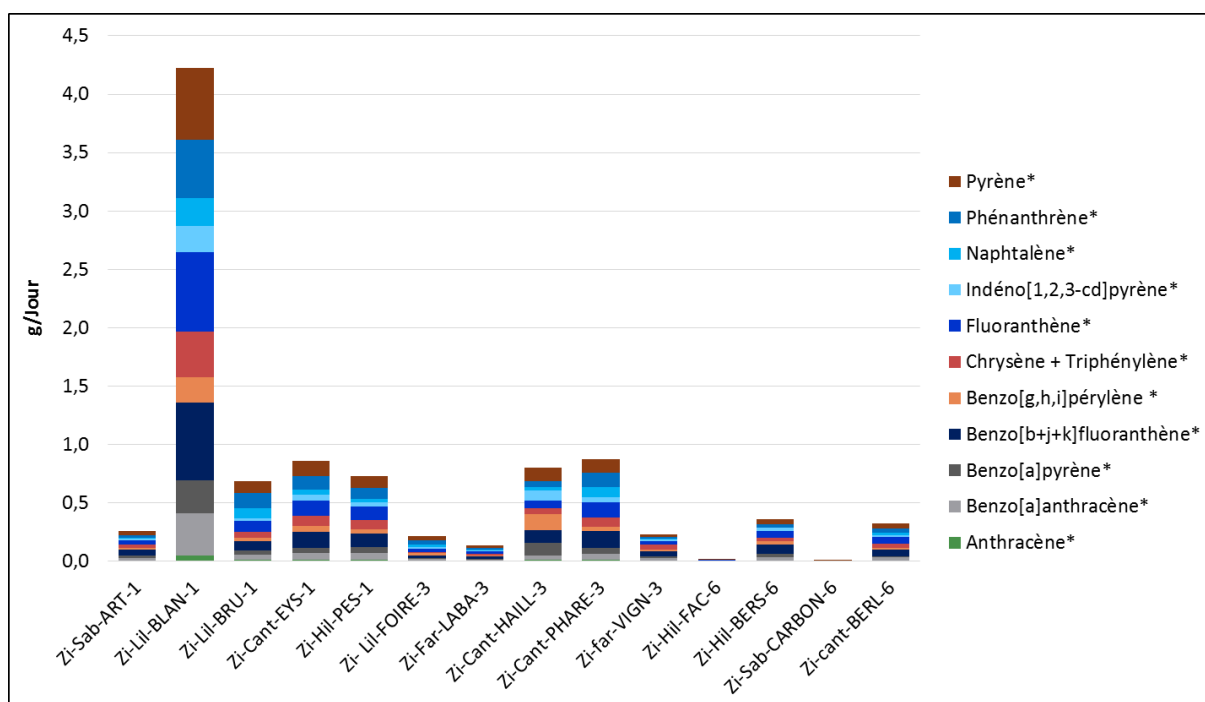


Figure 214. Flux cumulés (g/jour/jour) en HAP pour les 15 zones industrielles obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

11. Conclusion

En conclusion, contrairement à ce qui pourrait être attendu, les effluents de zones industrielles sont majoritairement marqués par la présence de pharmaceutiques, ce qui traduit la présence humaine. Les débits entre les différentes zones sont très variables et sont compris entre 41 m³/j pour la ZI FAC et 5 400 m³/j pour la ZI BLAN. Ceci se traduit par des flux moyens pour les 162 molécules organiques également très variables, entre 10 g/jour pour les ZI FAC et CARBON et 1 400 g/jour pour la ZI BLAN. Les débits pour le bypass de Cantinolle n'ont pas pu être obtenus. Pour les 14 ZI étudiées, le médicament paracétamol et les traceurs de vie humaine caféine et théophylline font partie des 5 molécules les plus rejetées. Les deux métabolites hydroxy-ibuprofène et acide salicylique font également fréquemment partie des 5 molécules les plus rejetées. Il y a cependant quelques spécificités pour la ZI BRU où la gabapentine est fortement rejetée, et les ZI FAC et CARBON où le DEHP est fortement rejeté.

b. Eaux Usées du groupe hospitalier Pellegrin (EU CHU)

1. Analyse préliminaire

1. Contamination générale

Cette section présente les résultats obtenus pour les eaux usées du groupe hospitalier Pellegrin du CHU de Bordeaux.

Le Tableau 39 récapitule le nombre de quantifications en fonction du nombre d'échantillons qui ont pu être déterminés. En effet certains composés n'ont pas pu être analysés dans tous les échantillons à cause des effets matriciels qui peuvent interférer. Ceci est particulièrement le cas pour la phase particulaire. Par exemple, l'OP10E et l'OP20E n'ont pu être analysés que sur 8 et 9 échantillons sur 12.

Parmi les molécules retrouvées dans 100 % des cas dans la phase dissoute on peut citer 8 médicaments, 3 alkylphénols, 2 VOC, le DEHP et 5 HAP. Au contraire, 45 pesticides, 7 médicaments, 11 OCP, 3 PBDE et 4 VOC et 1 HAP ne sont jamais retrouvés. Pour la phase particulaire, 4 OCP et 1 HAP ne sont jamais quantifiés et 4 PCB, le DEHP et 6 HAP sont quantifiés dans tous les échantillons.

Les fréquences de quantification sont toujours à mettre au regard de la LQ associée (la LQ moyenne pour chacune des molécules est rappelée Tableau 39). Certains composés peuvent être systématiquement détectés car leur limite de quantification est particulièrement faible.

La Figure 215 présente les concentrations moyennes obtenues pour les 2 campagnes pour les 9 services du CHU, cumulées par grande classe de composés organiques et ce pour la phase totale (dissoute + particulaire). Les données inférieures à la LQ ont été remplacées par LQ/2 à condition que la molécule ait été quantifiée au moins une fois. Les LQ sont cependant particulièrement importantes pour l'octylphénol et le 4-nonylphénol pour la phase particulaire. De plus, la mesure des MES n'a pas pu être effectuée pour le point UNIV3. Pour ce point il ne s'agit donc que des résultats obtenus pour la fraction dissoute.

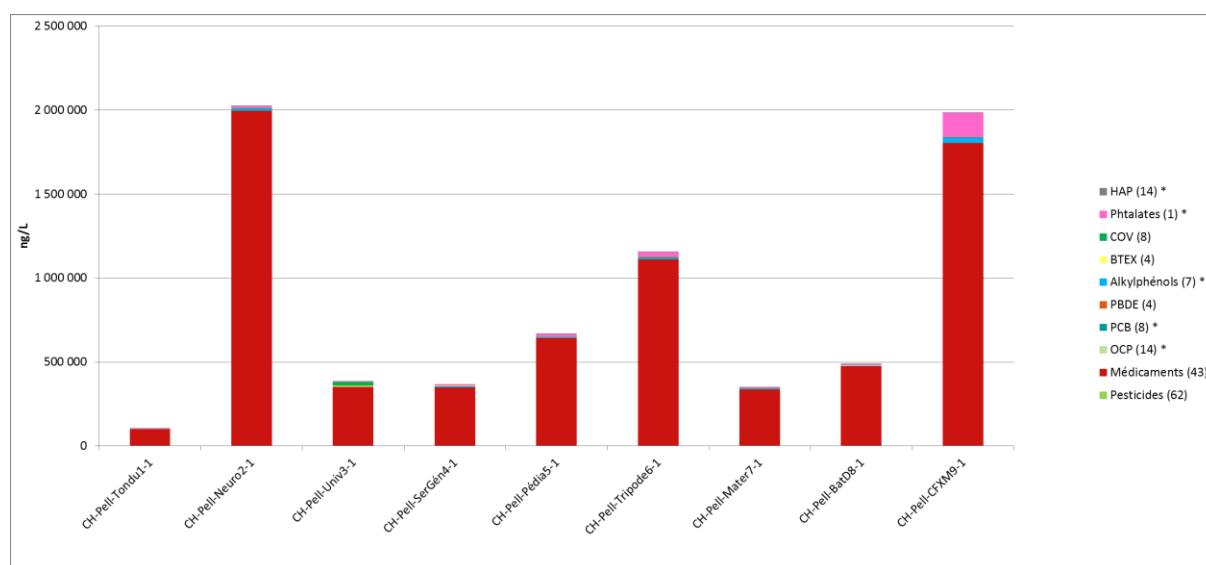


Figure 215. Concentrations cumulées (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherchés dans les deux phases)

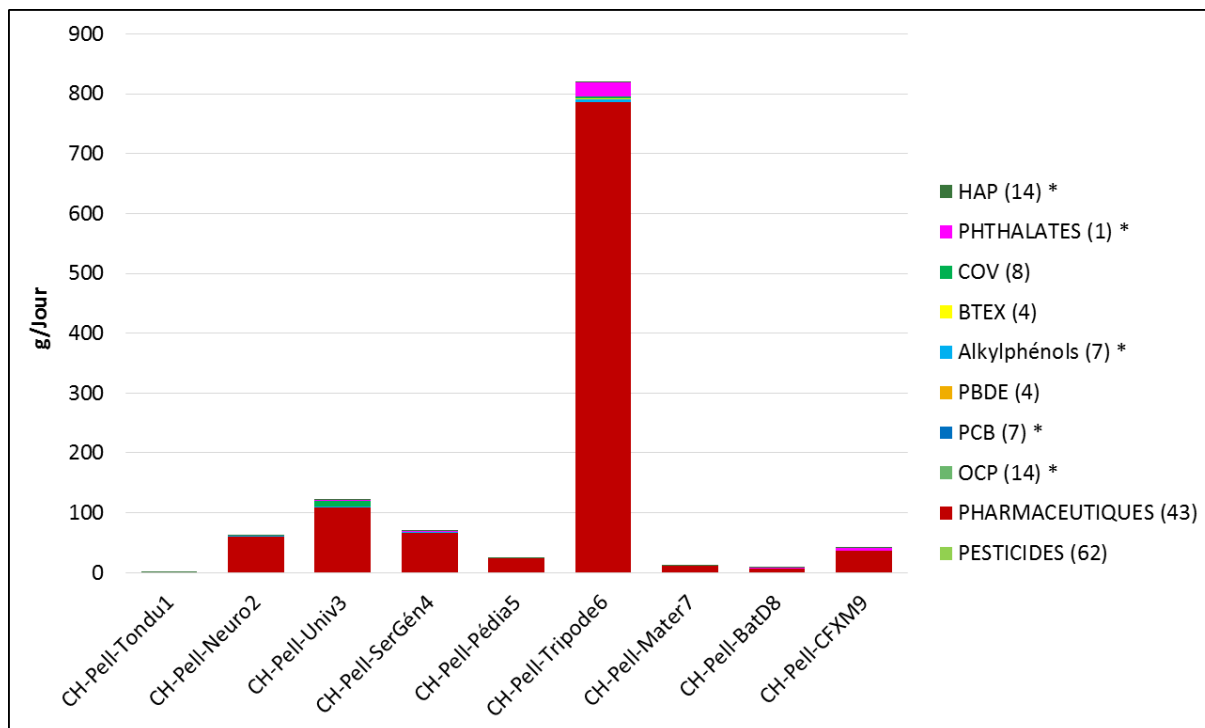


Figure 216. Flux cumulés (g/jour/g/jour) pour les grandes classes de composés organiques pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase totale (dissous + particulaire) (* : composés recherches dans les deux phases)

Les concentrations totales cumulées en micropolluants organiques sont comprises entre 100 et 1 200 µg/L. Les concentrations les plus importantes sont obtenues pour les services Neuro2, Tripode6 et CFXM9. Pour l'ensemble des points, une prédominance des pharmaceutiques est observée, qui représentent entre 91 % et 99 % de la contamination totale. Le point Univ3 comprend le point SerGén4, ce qui peut expliquer certains profils proches par la suite. Les apports en termes de flux cumulés pour les grandes classes de composés organiques sont présentés dans la Figure 216.

Tableau 39. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les effluents du CHU

		Phase dissoute		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)
PESTICIDES	1-(2,4-dichlorodiphényl)urée	5	30	9,0
PESTICIDES	1-(3,4-dichlorodiphényl)urée	3	30	10,0
PESTICIDES	Acétochlore ESA	0	30	6,0
PESTICIDES	Acrinathrine	0	30	5,0
PESTICIDES	Alachlore	0	30	10,0
PESTICIDES	AMPA	28	30	27,5
PESTICIDES	Atrazine	0	30	4,0
PESTICIDES	Atrazine-2-hydroxy	14	30	2,0
PESTICIDES	Atrazine-désopropyl (DIA)	0	30	13,0
PESTICIDES	Atrazine-déséthyl (DEA)	0	30	6,0
PESTICIDES	Azoxystrobine	20	30	1,0
PESTICIDES	Bifenthrine	0	30	1,0
PESTICIDES	Carbendazime	18	30	4,0
PESTICIDES	Chlorfenvinphos	0	30	2,0
PESTICIDES	Chlorotoluron	0	30	2,0
PESTICIDES	Chlorpyrifos-éthyl	0	30	1,5
PESTICIDES	Cyfluthrine	0	30	13,5
PESTICIDES	Cyperméthrine	0	30	12,5
PESTICIDES	DCPMU	0	30	7,0
PESTICIDES	Diazinon	12	30	1,5
PESTICIDES	Dichlorvos	0	30	19,5
PESTICIDES	Difénoconazole A B	4	30	4,5
PESTICIDES	Diffufénican	5	30	1,5
PESTICIDES	Dimétachlore	0	30	4,0
PESTICIDES	Diuron	22	30	1,5
PESTICIDES	DMSA	18	30	2,0
PESTICIDES	DMST	12	30	1,0
PESTICIDES	Endosulfan	0	30	15,5
PESTICIDES	Epoxiconazole	0	30	4,0
PESTICIDES	Esfenvalérate + fenvalérate	1	30	4,5
PESTICIDES	Famoxadone	0	30	16,5
PESTICIDES	Fenbuconazole	0	30	10,0
PESTICIDES	Flupyrifos	16	30	1,0
PESTICIDES	Flupyrifos-déséthyl	0	30	0,7
PESTICIDES	Flupyrifos-sulfide	3	30	0,4
PESTICIDES	Flupyrifos-sulfone	4	30	2,0
PESTICIDES	Flazasulfuron	0	30	3,0
PESTICIDES	Fluquinconazole	0	30	10,0
PESTICIDES	Flutrafal	0	30	41,5
PESTICIDES	Glyphosate	26	30	10,0
PESTICIDES	Hexazinone	4	30	2,0
PESTICIDES	Hydroxy-simazine	0	30	4,0
PESTICIDES	Imidaclopride	15	30	3,0
PESTICIDES	Isoproturon	2	30	1,0
PESTICIDES	Lambda-cyhalothrine	0	30	4,5
PESTICIDES	Linuron	0	30	2,0
PESTICIDES	Métolachlore	0	30	2,0
PESTICIDES	Métolachlore ESA	0	30	8,5
PESTICIDES	Métolachlore OXA	0	30	10,0
PESTICIDES	Ométhoate	0	30	2,5
PESTICIDES	Permethrine	3	30	6,0
PESTICIDES	Propanconazole	5	30	3,5
PESTICIDES	Simazine	0	30	7,0
PESTICIDES	Spiroxamine	4	30	1,0
PESTICIDES	Tau-fluvalinate	1	30	11,0
PESTICIDES	Tebuconazole	0	30	30,0
PESTICIDES	Terbutylazine	0	30	4,0
PESTICIDES	Terbutylazine-déséthyl	0	30	4,0
PESTICIDES	Terbutynne	6	30	3,0
PESTICIDES	Tétraconazole	0	30	10,5
PESTICIDES	Trifloxystrobine	4	30	1,0
PESTICIDES	Trifluraline	0	30	1,0
PHARMACEUTIQUES	Abacavi	22	30	7,5
PHARMACEUTIQUES	Acébutolol	29	30	4,0
PHARMACEUTIQUES	Acide 4-chlorobenzoïque	4	30	25,0
PHARMACEUTIQUES	Acide clofibrique	30	30	7,3
PHARMACEUTIQUES	Acide fénofibrique	30	30	2,8
PHARMACEUTIQUES	Acide salicylique	30	30	25,0
PHARMACEUTIQUES	Amitriptyline	0	30	13,0
PHARMACEUTIQUES	Aspirine	0	30	11,0
PHARMACEUTIQUES	Aténolol	26	30	46,5
PHARMACEUTIQUES	Atorvastatine	15	30	58,5
PHARMACEUTIQUES	Bézafibrate	13	30	20,0
PHARMACEUTIQUES	Bisoprolol	29	30	3,0
PHARMACEUTIQUES	Caféine	30	30	47,5
PHARMACEUTIQUES	Carbamazépine	28	30	9,5
PHARMACEUTIQUES	Cétirizine	30	30	6,5
PHARMACEUTIQUES	Clopidogrel	17	30	12,0
PHARMACEUTIQUES	Diclofénaque	27	30	18,5
PHARMACEUTIQUES	Disopyramide	15	30	2,5
PHARMACEUTIQUES	Fluoxétine	19	30	7,5
PHARMACEUTIQUES	Gabapentine	26	30	46,5
PHARMACEUTIQUES	Gemfibrozil	12	30	8,1
PHARMACEUTIQUES	Hydroxy-ibuprofène	30	30	22,5
PHARMACEUTIQUES	Ibuprofène	30	30	40,0
PHARMACEUTIQUES	Kétoprofène	29	30	27,5
PHARMACEUTIQUES	Lamivudine	22	30	16,5
PHARMACEUTIQUES	Lévétiracétam	11	30	205
PHARMACEUTIQUES	Lorazépam	0	30	35,0
PHARMACEUTIQUES	Losartan	25	30	19,5
PHARMACEUTIQUES	Méprobamate	0	30	53,5
PHARMACEUTIQUES	Métoprolol	20	30	14,5
PHARMACEUTIQUES	Naproxène	29	30	25,0
PHARMACEUTIQUES	Névirapine	3	30	17,5
PHARMACEUTIQUES	Nordazépam	11	30	11,5
PHARMACEUTIQUES	Oxazépam	28	30	7,0
PHARMACEUTIQUES	Paracétamol	30	30	66,5
PHARMACEUTIQUES	Pravastatine	24	30	42,5
PHARMACEUTIQUES	Primidone	12	30	41,5
PHARMACEUTIQUES	Propranolol	29	30	13,0
PHARMACEUTIQUES	Ranitidine	-	-	-
PHARMACEUTIQUES	Ritonavir	22	30	18,5
PHARMACEUTIQUES	Sotalol	26	30	28,5
PHARMACEUTIQUES	Théophylline	30	30	45,0
PHARMACEUTIQUES	Zidovudine	0	30	40,0

		Phase dissoute			Phase particulaire		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)	Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/g)
OCF	2,4'-DDD (+CB 154 + 77)	5	30	0,2	8	30	1,3
OCF	2,4'-DDE	0	30	0,2	0	30	1,3
OCF	2,4'-DDT	0	30	0,5	16	30	1,3
OCF	4,4'-DDD	0	30	0,8	20	30	1,3
OCF	4,4'-DDE + Dieldrine	6	30	5,3	21	30	1,3
OCF	4,4'-DDT	0	30	0,4	14	30	1,3
OCF	Aldrine	0	30	0,6			
OCF	Chlordécone	0	30	5,0			
OCF	CIS-Chlordane	1	30	0,2	0	30	1,3
OCF	Endrine	0	30	0,7			
OCF	Heptachlore	0	30	0,5	0	30	1,3
OCF	Isodrine	0	30	0,2			
OCF	Lindane	0	30	10,0	27	30	2,4
OCF	Mirex	0	30	0,2	0	30	1,3
PCB	PCB 101	15	30	1,1	30	30	5,7
PCB	PCB 118	15	30	1,1	26	30	4,8
PCB	PCB 138	15	30	1,6	27	30	4,0
PCB	PCB 153	16	30	0,6	29	30	3,5
PCB	PCB 180	1	30	0,4	30	30	0,6
PCB	PCB 28 + 50	12	30	1,3	30	30	2,5
PCB	PCB 52	15	30	1,1	30	30	5,8
PBDE	BDE 100	0	30	0,2			
PBDE	BDE 153	0	30	0,5			
PBDE	BDE 47	0	30	0,6			
PBDE	BDE 99	0	30	0,3			
AKP	Nonylphénol	30	30	15,0	7	30	1753
AKP	NP1EC	30	30	1,0	29	30	10,0
AKP	NP1EO	27	30	49,4	27	30	220
AKP	NP2EO	28	30	3,6	26	30	228
AKP	Octylphénol	30	30	4,0	1	30	2276
AKP	OP1EO	22	30	34,8	18	30	21,1
AKP	OP2EO	23	30	1,8	9	30	42,8
BTEX	Benzène	11	30	22,5			
BTEX	Ethylbenzène	28	30	6,0			
BTEX	Toluène	30	30	17,5			
BTEX	Xylènes	26	30	15,5			
COV	1,2-dichloroéthane	4	30	80,0			
COV	Chlorure de vinyle	1	30	150			
COV	Dichlorométhane	0	30	50,0			
COV	Hexachlorobutadiène	0	30	1,0			
COV	Tétrachloroéthylène	22	30	3,5			
COV	Tétrachlorure de carbone	0	30	22,5			
COV	Trichloroéthylène	12	30	17,5			
COV	Trichlorométhane	30	30	32,5			
PHALATES	DEHP	30	30	55,0	30	30	1000
HAP	Anthracène	30	30	0,4	29	30	4,4
HAP	Benzo[a]anthracène	15	30	0,6	30	30	6,6
HAP	Benzo[a]pyrène	1	30	1,0	29	30	8,1
HAP	Benzo[b+K]fluoranthène	6	30	1,0	30	30	10,0
HAP	Benzo[g,h,i]pérylène	0	30	0,8	29	30	5,9
HAP	Chrysène + Triphénylène	27	30	0,5	30	30	6,7
HAP	Fluoranthène	30	30	0,3	30	30	22,6
HAP	Indénol[1,2,3-cd]pyrène	1	30	0,8	28	30	6,8
HAP	Naphtalène	28	30	4,5	0	30	131
HAP	Phénanthrène	30	30	0,3	27	30	59,2
HAP	Pyrène	30	30	0,3	30	30	23,2

2. Pesticides

Les concentrations totales en pesticides sont globalement faibles et comprises entre 200 et 1 600 ng/L (Figure 217). Les deux pesticides majoritairement identifiés sont le glyphosate et son métabolite l'AMPA, dont les concentrations sont supérieures au point Univ3/SerGèn4 et BatD8. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 218.

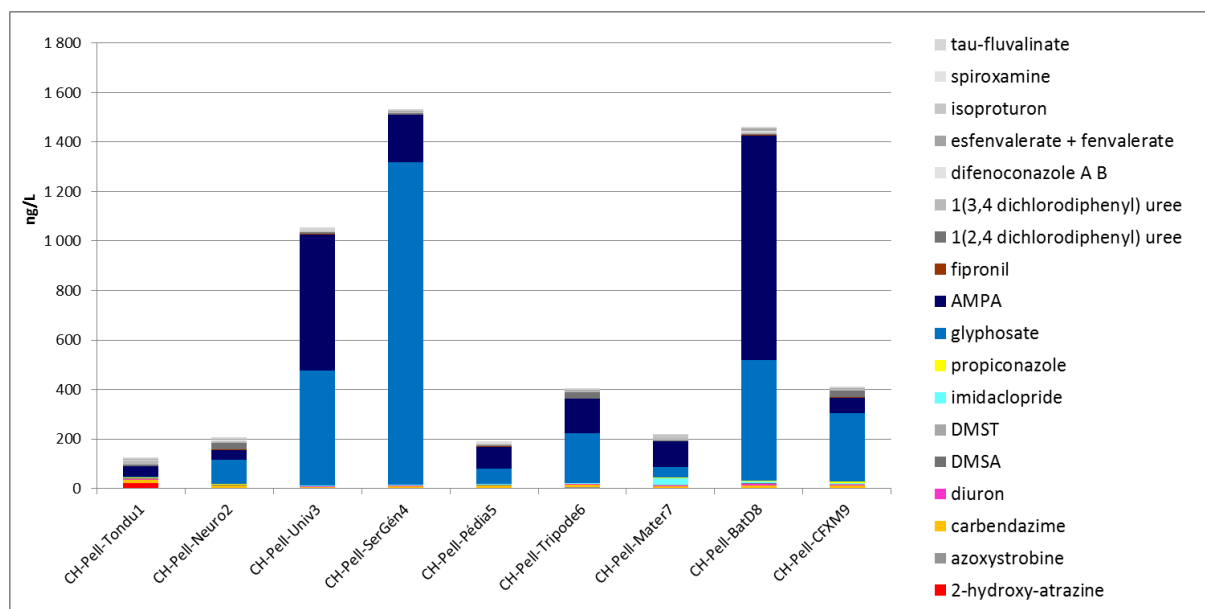


Figure 217. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

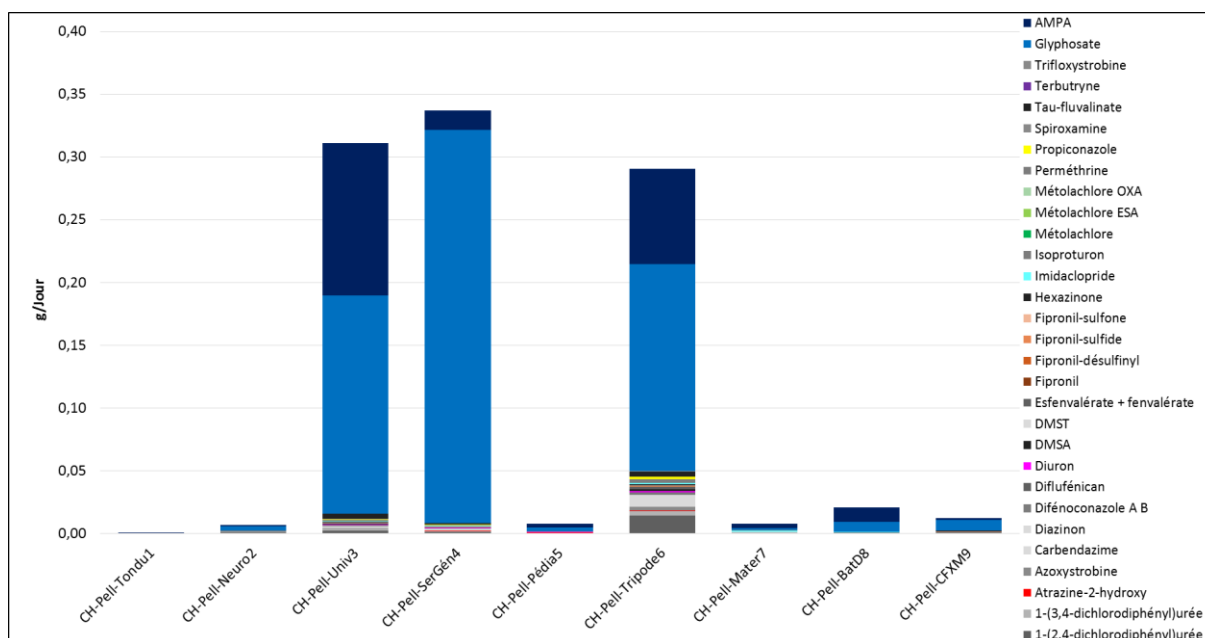


Figure 218. Flux cumulés (g/jour/gour) en pesticides pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

3. Pharmaceutiques

Les concentrations totales en pharmaceutiques sont comprises entre 100 et 2 000 µg/L (Figure 219).

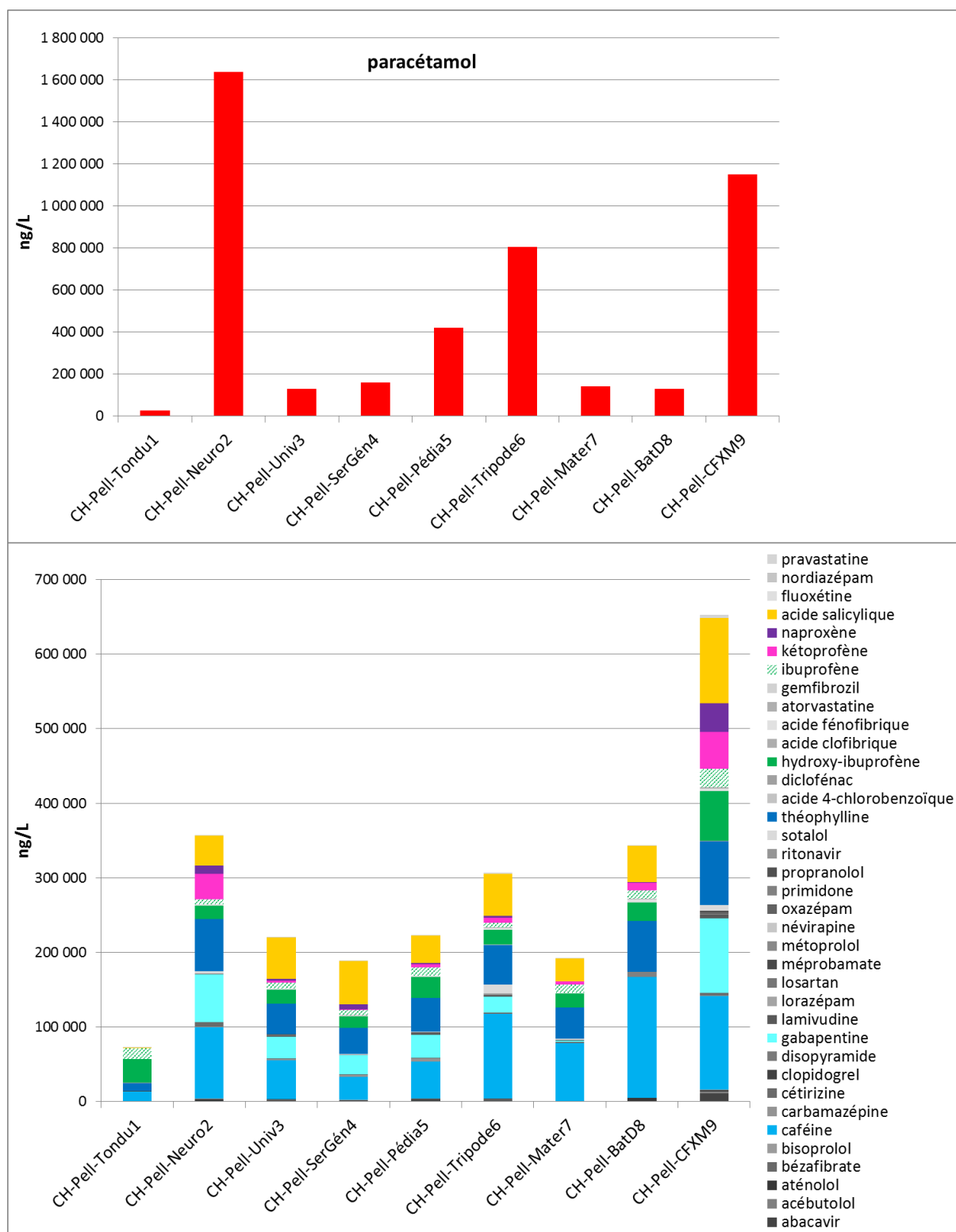


Figure 219. Concentrations (ng/L) pour le paracétamol (en haut) et pour les autres pharmaceutiques pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

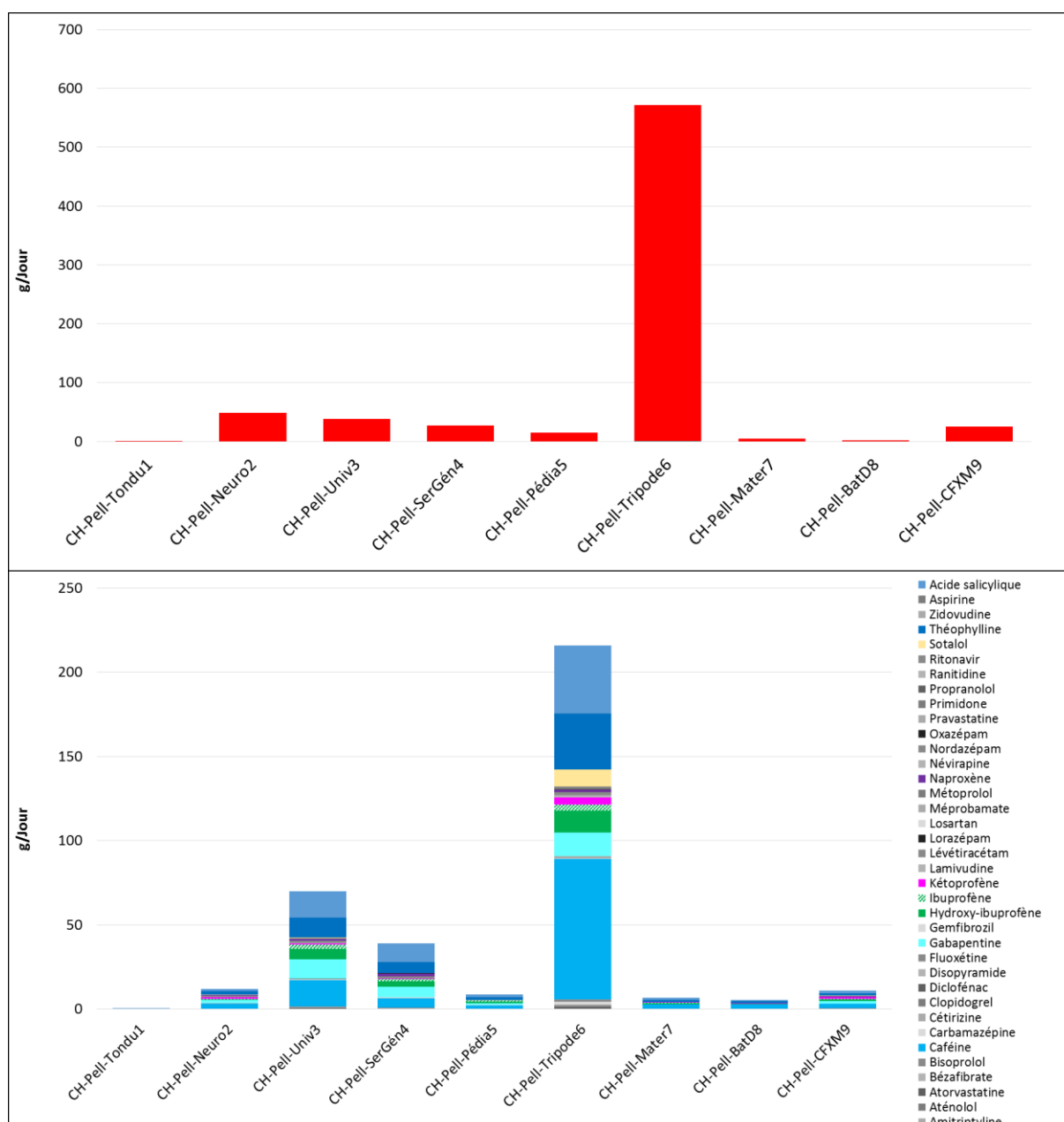


Figure 220. Flux cumulés (g/jour/jour) pour le paracétamol (en haut) et pour les autres pharmaceutiques pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

A lui seul, le paracétamol représente entre 27 et 82 % de la contamination totale en pharmaceutiques avec des concentrations supérieures à 500 µg/L pour les points Neuro2, Tripode6 et CFXM9. Cette observation est cohérente puisque parmi les médicaments étudiés, c'est la molécule la plus distribuée au CHU (1,5 tonne par an). Parmi les autres médicaments fortement quantifiés, on retrouve les traceurs de vie humaine caféine et théophylline. La gabapentine et deux métabolites, l'acide salicylique (métabolite de l'aspirine) et l'hydroxy-ibuprofène (métabolite de l'ibuprofène) sont également à citer. Les apports en termes de flux pour le paracétamol et les autres composés pharmaceutiques sont présentés dans la Figure 220.

4. Pesticides organochlorés

Les concentrations totales cumulées en pesticides organochlorés sont présentées Figure 221. Ces composés ont été recherchés dans la phase dissoute et la phase particulaire à l'exception de

l'endrine, l'isodrine, l'aldrine et la chlordécone. Les concentrations totales varient peu et sont faibles : entre 8 et 16 ng/L. Les profils de contamination entre les différents sites sont comparables et les 3 OCP quantifiés aux plus fortes concentrations sont le lindane, le mélange DDE 44' + dieldrine et le DDT 4 4'. Le lindane et le DDT 4 4' sont presque uniquement quantifiés sur la phase particulaire. Le mélange DDE 44' + dieldrine est plus fréquemment quantifié sur la phase particulaire que sur la phase dissoute. Lorsqu'il est présent dans les deux phases, la phase particulaire représente 10 à 25 % de la phase totale. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 222.

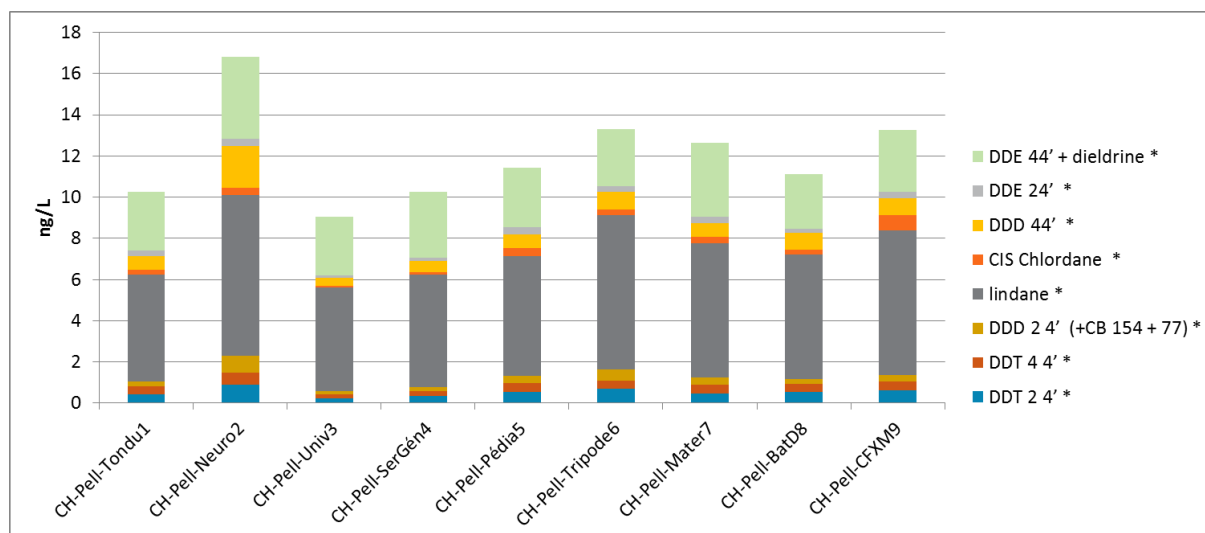


Figure 221. Concentrations cumulées (ng/L) pour les OCP pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

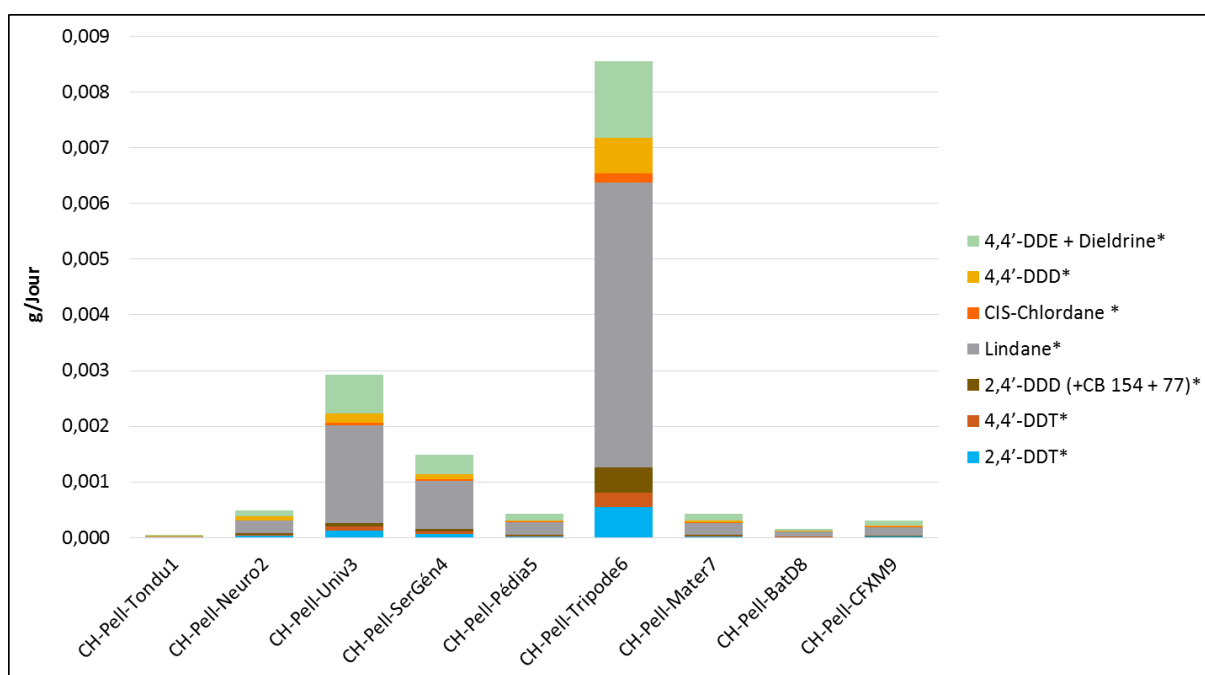


Figure 222. Flux cumulés (g/jour/g/jour) pour les OCP pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

5. PCB

Les concentrations totales cumulées pour les PCB sont comprises entre 20 et 160 ng/L, avec un maximum obtenu pour le point Neuro2. Les profils de contamination sont comparables entre les

différents sites, et les différents PCB sont quantifiés en concentrations équivalentes. Ces composés sont essentiellement présents sur la phase particulaire (70-90% de la fraction totale). Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 224.

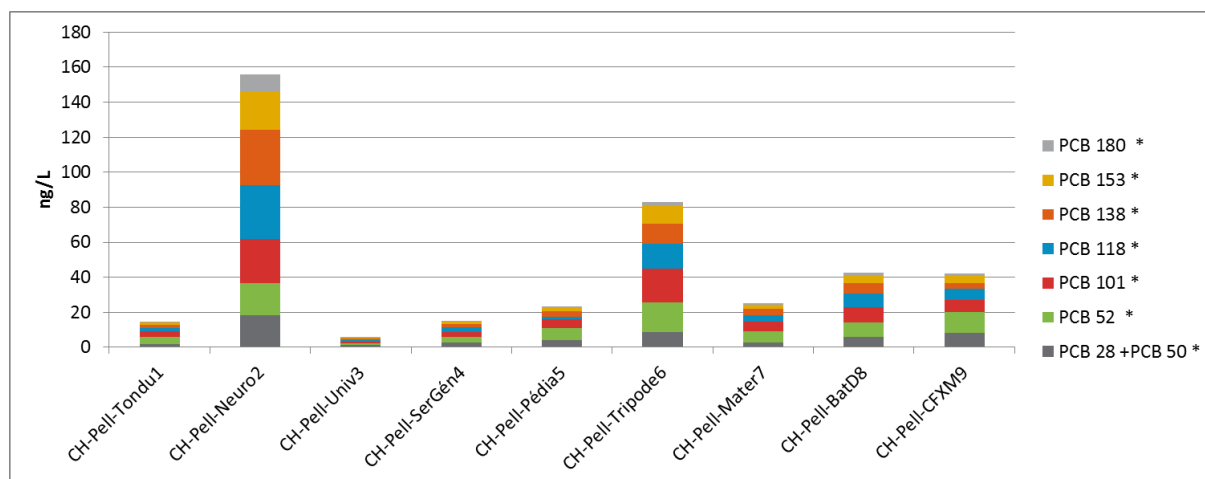


Figure 223. Concentrations totales cumulées (ng/L) en PCB pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

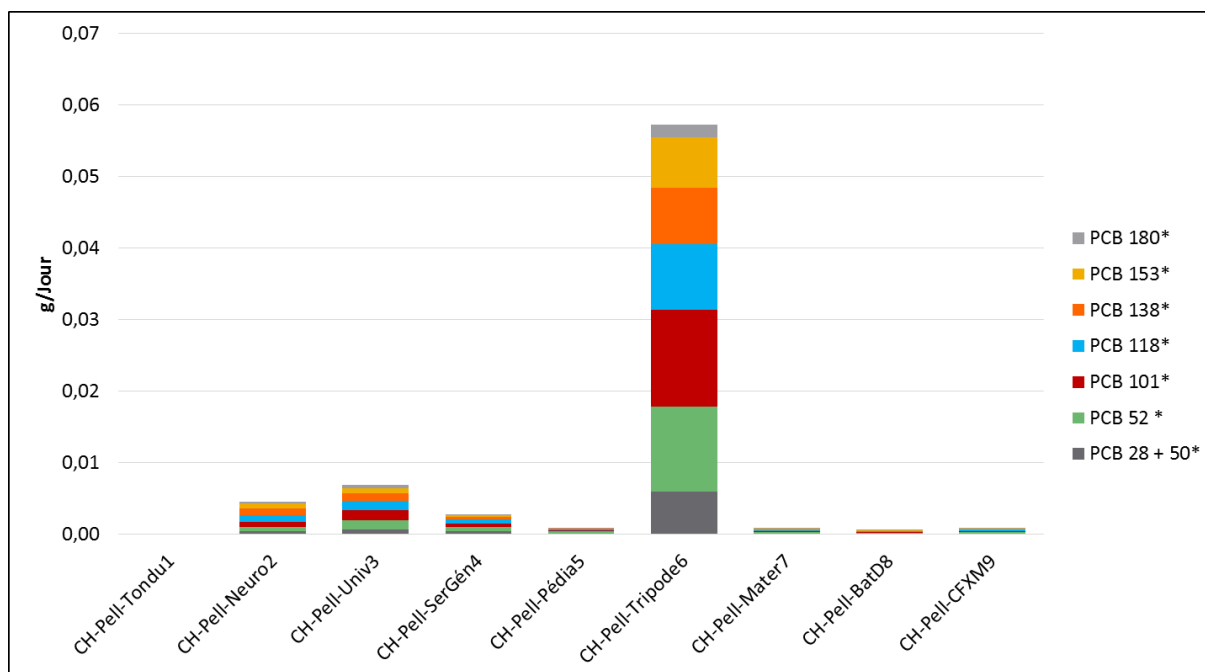


Figure 224. Flux cumulés (g/jour/jour) en PCB pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

6. PBDE

La classe des PBDE n'est pas représentée car seul le BDE 47 a été quantifié une unique fois (0,1 ng/L), au cours de la première campagne, pour le point BatD8.

7. Alkylphénols

Les concentrations totales cumulées en alkylphénols sont présentées Figure 225. Pour ces composés l'analyse dans la phase particulaire est complexe car ils sont très sujets aux effets matriciels et aux contaminations extérieures. Ceci explique pourquoi certains composés (4-nonylphénols, 4-ter octylphénols) ont des LQ élevées dans la phase particulaire et pourquoi l'OP1OE et l'OP2OE n'ont pu être analysés que dans 8 et 9 échantillons sur 18.

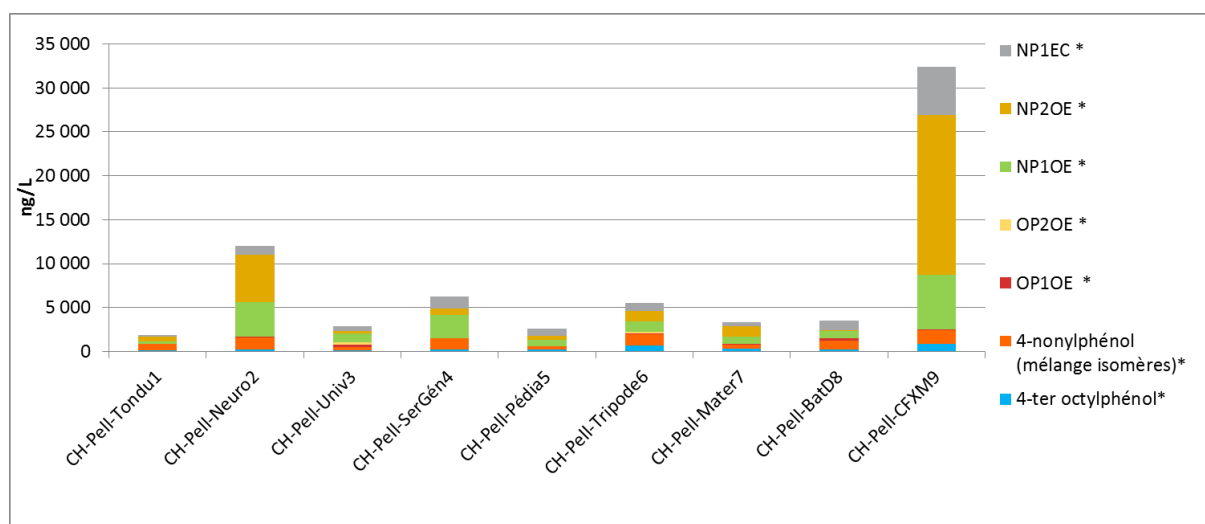


Figure 225. Concentrations totales cumulées (ng/L) en alkylphénols pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

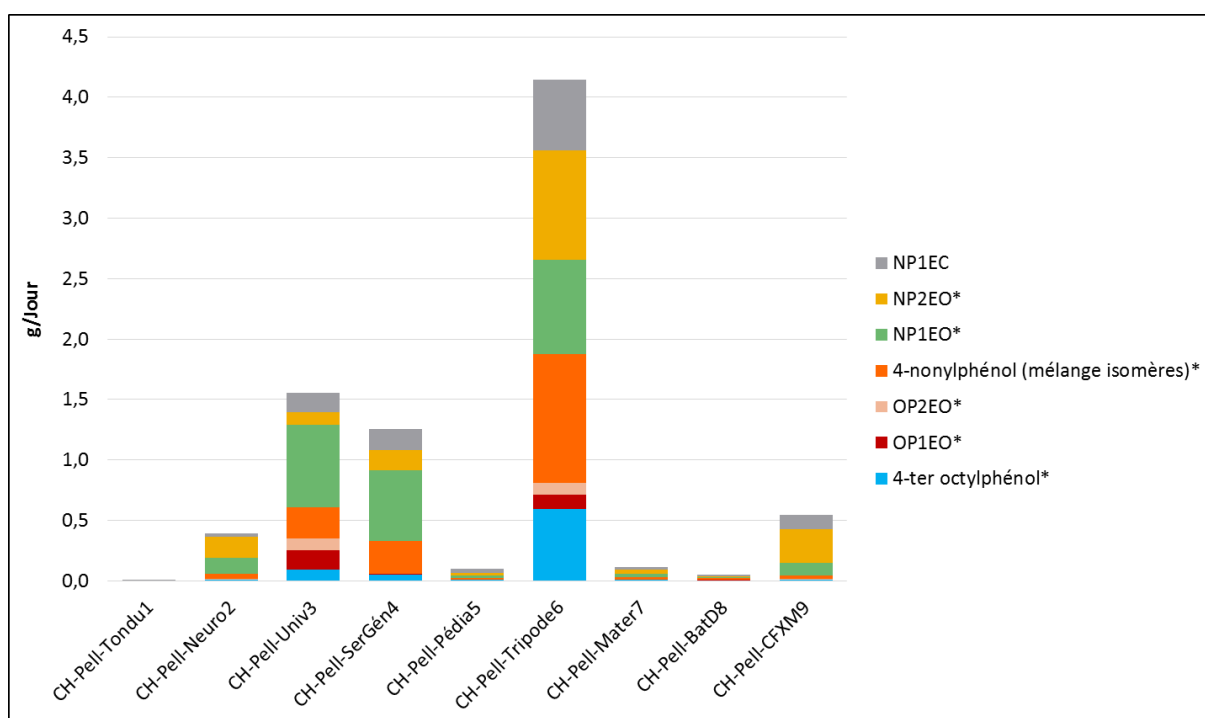


Figure 226. Flux cumulés (g/jour/g/jour) en alkylphénols pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

Les concentrations pour la phase totale sont comprises entre 2 000 et 30 000 ng/L, avec un maximum obtenu pour le point CFXM9. Les profils de contamination sont comparables entre les différents points et les alkylphénols majoritaires sont le NP2OE et le NP1OE et la contribution de la

phase particulaire par rapport à la phase dissoute est variable d'un point à un autre. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 226.

8. COV

Les concentrations en COV sont comprises entre 400 et 25 000 ng/L avec un maximum obtenu pour le point Univ3 (Figure 227). Le COV majoritairement quantifié est le trichlorométhane (chloroforme) suivi par le toluène. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 228.

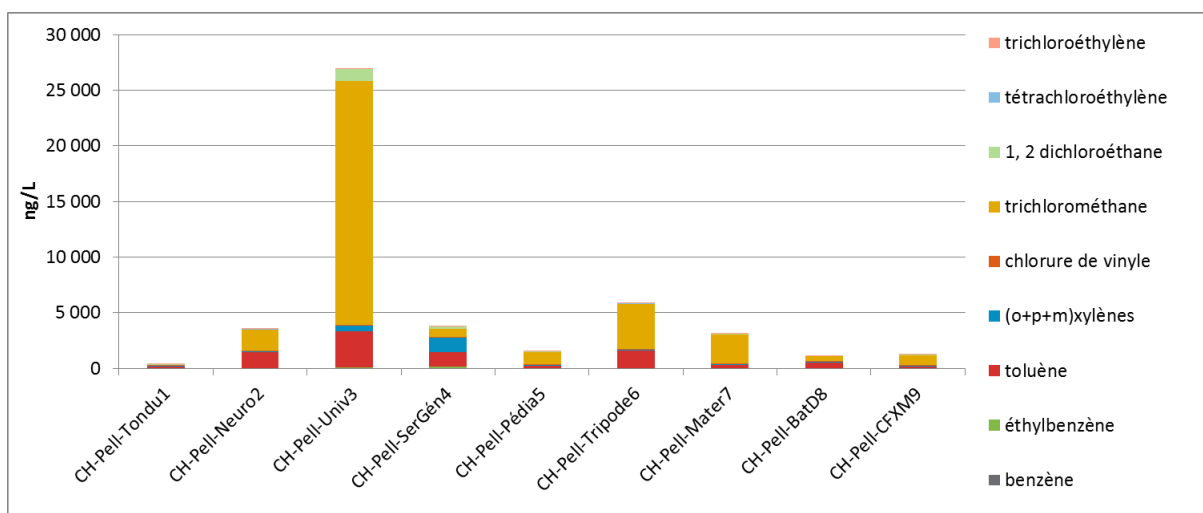


Figure 227. Concentrations cumulées (ng/L) pour les VOC (dont BTEX) pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

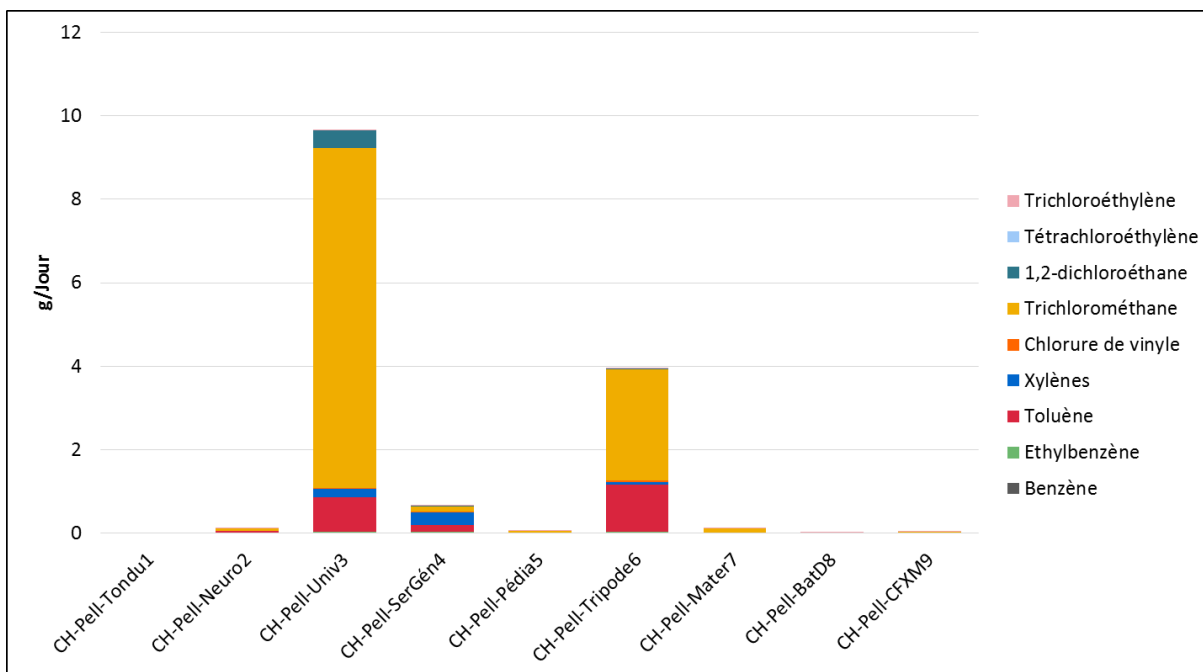


Figure 228. Flux cumulés (g/jour/jour) pour les VOC (dont BTEX) pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

9. Phtalates

Les concentrations totales obtenues en DEHP (unique représentant de la classe des phtalates) pour la phase totale sont comprises entre 2 000 et 140 000 ng/L, avec un maximum obtenu pour le point CFXM9. Cette molécule a été quantifiée dans l'ensemble des échantillons en phase dissoute et particulaire, et le maximum obtenu pour le point CFXM9 est en lien avec un pic à 3 000 ng/L pour la première campagne (pic obtenu dans la phase dissoute). Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 230.

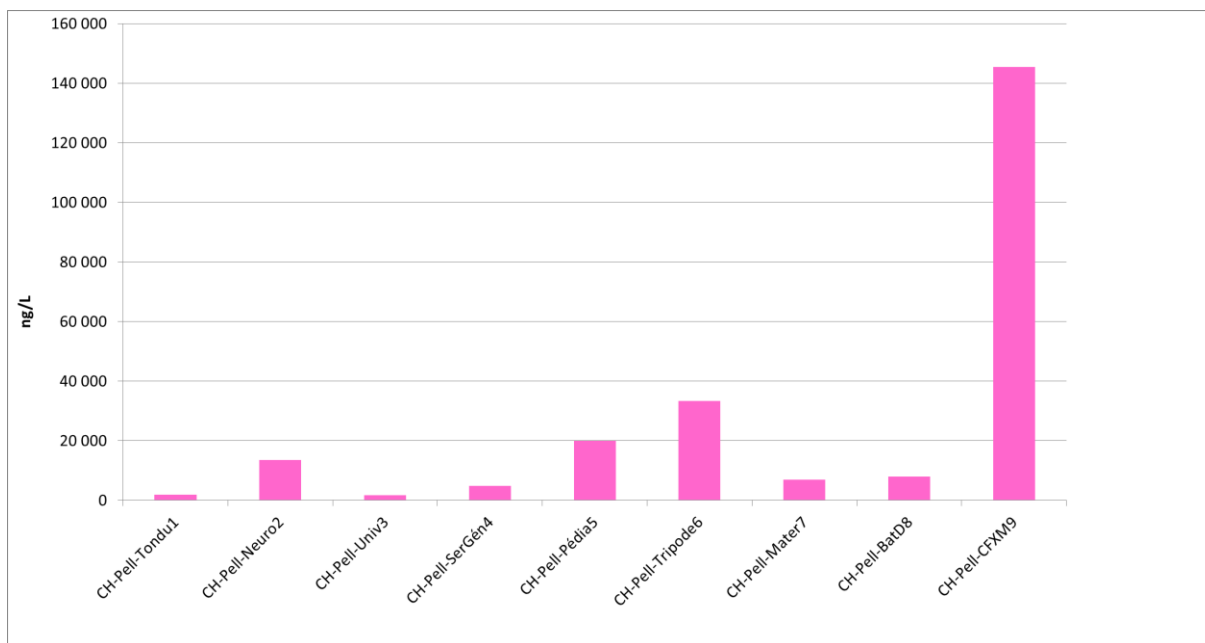


Figure 229. Concentrations totales (ng/L) en DEHP obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

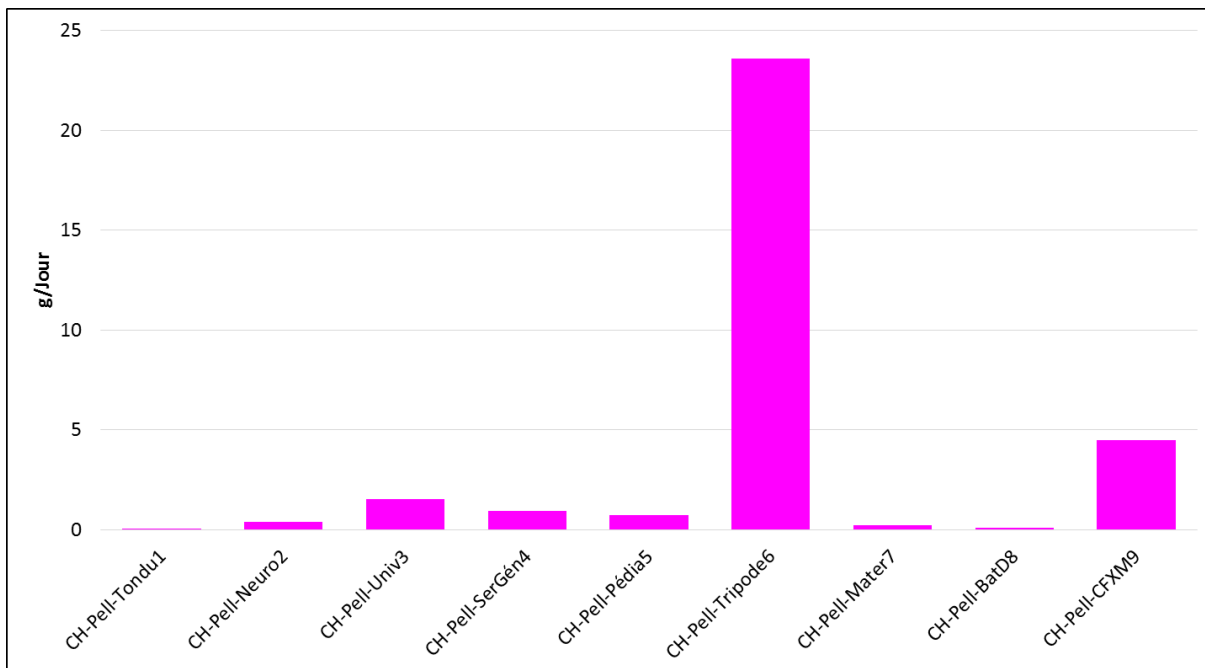


Figure 230. Flux cumulés (g/jour/g/jour) en DEHP obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

10. HAP

Les concentrations totales cumulées en HAP pour la phase totale sont comprises entre 20 et 1 400 ng/L avec des concentrations maximales obtenues pour le point Tondou1. Les profils de contamination sont comparables entre les différents sites et aucun HAP n'a de concentration significativement supérieure aux autres. Les apports en termes de flux sont présentés dans la Figure 232.

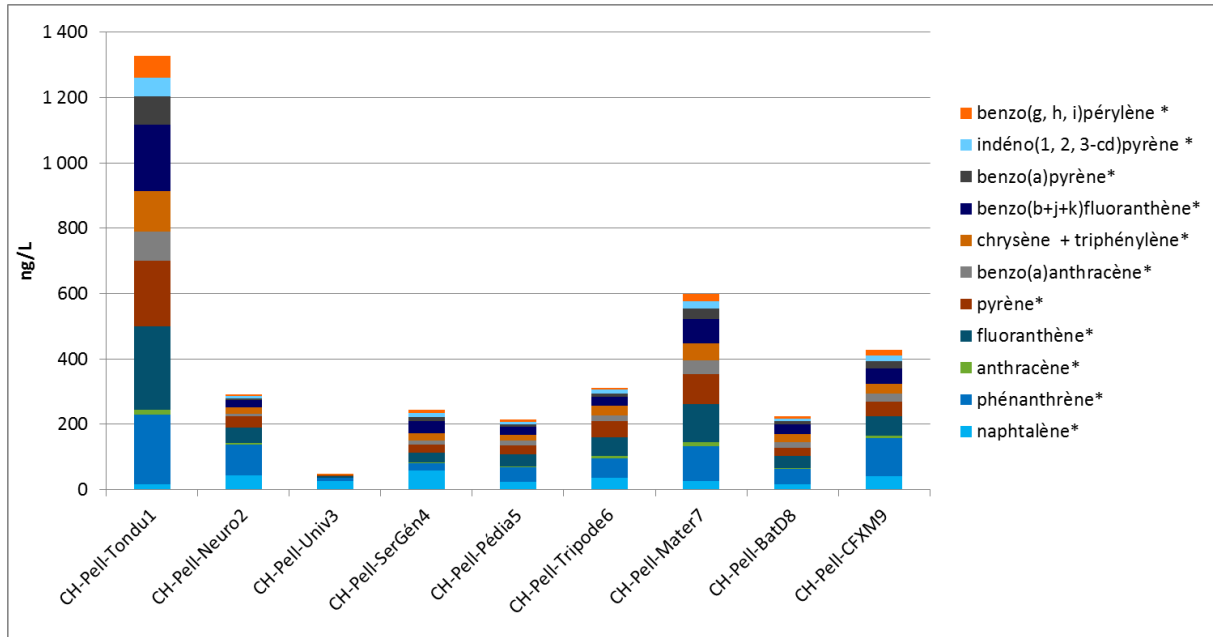


Figure 231. Concentrations totales cumulées (ng/L) en HAP obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

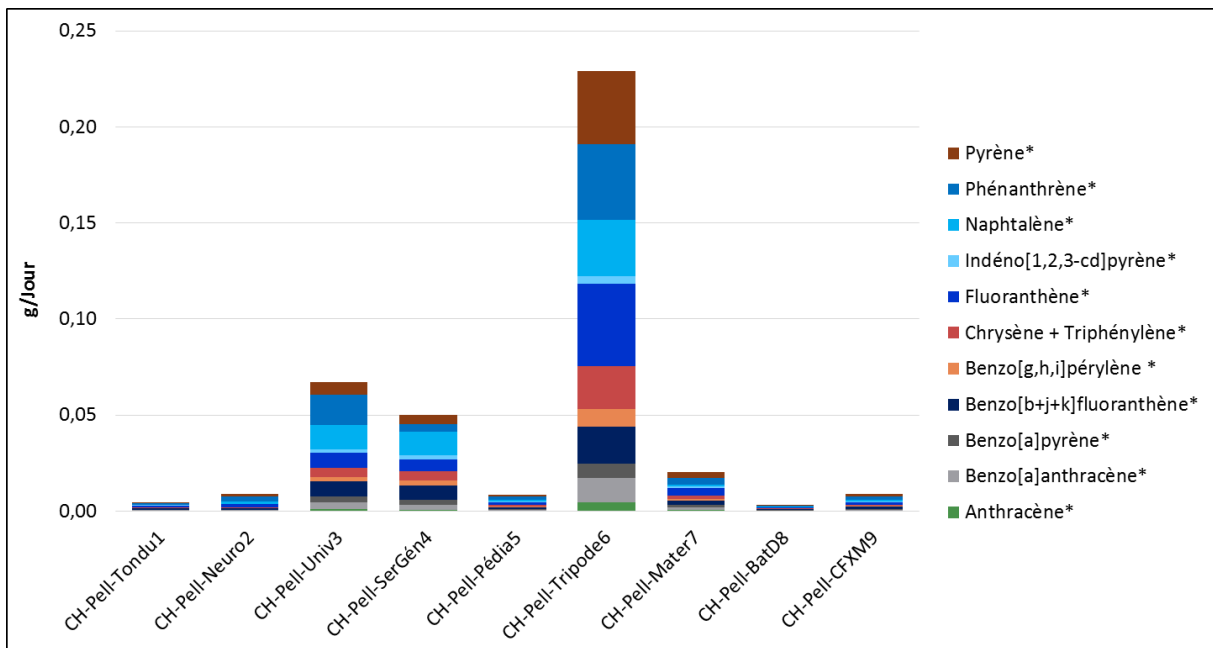


Figure 232. Flux cumulés (g/jour/g/jour) en HAP obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute + particulaire

11. Conclusion

En conclusion, les effluents du CHU sont majoritairement marqués par la présence de composés pharmaceutiques mais contiennent également d'autres polluants organiques. L'ensemble des rejets ont un débit de 981 m³/j, ce qui se traduit par un flux pour les 162 molécules organiques de 1 032 g/jour, le paracétamol contribuant à lui seul à plus de la moitié du flux sortant. Les autres molécules rejetées en plus grandes quantités sont les 2 traceurs de vie humaine caféine et théophylline (102 et 48 g/jour), le métabolite de l'aspirine, l'acide salicylique (58 g/jour), le phtalate DEHP (31 g/jour) et l'antiépileptique gabapentine (25 g/jour). Etant donné les enjeux liés à la présence des pharmaceutiques dans les effluents hospitaliers, cette étude a été complétée par l'analyse de 28 autres médicaments. Ces résultats seront présentés dans un deuxième temps.

2. Analyse de 28 autres médicaments

Afin de cibler des molécules appartenant à de nouvelles classes de composés ou des molécules distribuées en grandes quantités, 28 autres composés pharmaceutiques ont été recherchés en plus des 43 substances initiales (Tableau 40). Sur ces 28 médicaments, seuls 5 n'ont jamais été quantifiés : la cloxacilline (antibiotique), le malathion (un antiparasitaire), le diazépam et la clorazépate (anxiolitiques) et le sildénafil (vasodilatateur). Au contraire, la valafaxine (anxiolitique) a été retrouvée dans les 9 effluents hospitaliers, et le sulfaméthoxazole, la ciprofloxacine (antibiotiques), la lamotrigine (anxiolitique) et l'acide niflumique (antiinflammatoire) ont été quantifiés dans plus de 75 % des échantillons.

Les concentrations globales sont comprises entre 0,8 et 112 µg/L et sont plus importantes pour les points Neuro2 et CFXM9 (tout comme pour les autres médicaments traités précédemment) (Figure 233). Parmi les molécules retrouvées aux plus fortes concentrations, on peut citer deux antibiotiques, l'ofloxacine et la ciprofloxacine (<LQ-46 µg/L et <LQ-63 µg/L, respectivement). Des concentrations du même ordre de grandeur ont déjà été observées dans des effluents d'hôpitaux parisiens (Quoc Tuc et al., 2017) et italiens (Verlicchi et al., 2012). D'autres composés sont moins concentrés mais sont intéressants, comme par exemple le cyclophosphamide. Il s'agit en effet d'un anticancéreux, distribué en faible quantité et faiblement excrété sous forme inchangé, ce qui explique les faibles concentrations (maximum de 100 ng/L pour le service Tripode6). Des niveaux de concentrations similaires ont déjà été observés dans des effluents d'hôpitaux suisses, slovènes ou japonais (Azuma et al., 2016; Česen et al., 2016; Kovalova et al., 2012). Malgré les faibles concentrations retrouvées dans les effluents, ce composé a déjà été détecté dans des eaux de rivière (3-4 ng/L) (Azuma et al., 2015).

		Phase dissoute		
		NB >LQ	NB ech. Quanti. (/18)	LQ (ng/L)
antibiotique	ofloxacin	13	18	50,0
antibiotique	clarithromycine	8	18	15,0
antibiotique	norofloxacin	8	18	100,0
antibiotique	triméthoprime	11	18	50,0
antibiotique	cloxacilline	0	18	15,0
antibiotique	sulfaméthoxazole	14	18	10,0
antibiotique	ciprofloxacine	15	18	90,0
anticancéreux	cyclophosphamide	5	18	1,5
antiepileptique	valpromide	2	18	35,0
antiepileptique	lamotrigine	14	18	50,0
anti-inflammatoire	acide niflumique	17	18	2,0
anti-parasitaire	malathion	0	18	3,0
antiviral	saquinavir	1	18	60,0
anxiolytique	hydroxyzine	13	18	2,0
anxiolytique	cyamémazine	11	18	5,0
anxiolytique	venlafaxine	18	18	1,0
anxiolytique	amisulpride	13	18	4,0
anxiolytique	zolpidem	7	18	1,0
anxiolytique	zopiclone	1	18	4,0
anxiolytique	duloxétine	2	18	30,0
anxiolytique	diazépam	0	18	60,0
anxiolytique	méthadone	11	18	0,5
anxiolytique	paroxétine	3	18	30,0
anxiolytique	clorazépate	0	18	140,0
anxiolytique	bromazépam	7	18	15,0
anxiolytique	prazépam	8	18	1,0
bronchodilatateur	salbutamol	8	18	10,0
vasodilatateur	sildénafil	0	18	45,0

Tableau 40. Nombre d'échantillons ayant donné un résultat supérieur à la LQ (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons ayant pu être quantifiés (NB ech. Quanti) et limite de quantification (LQ) associée, pour les nouveaux composés ayant été recherchés dans les effluents hospitaliers

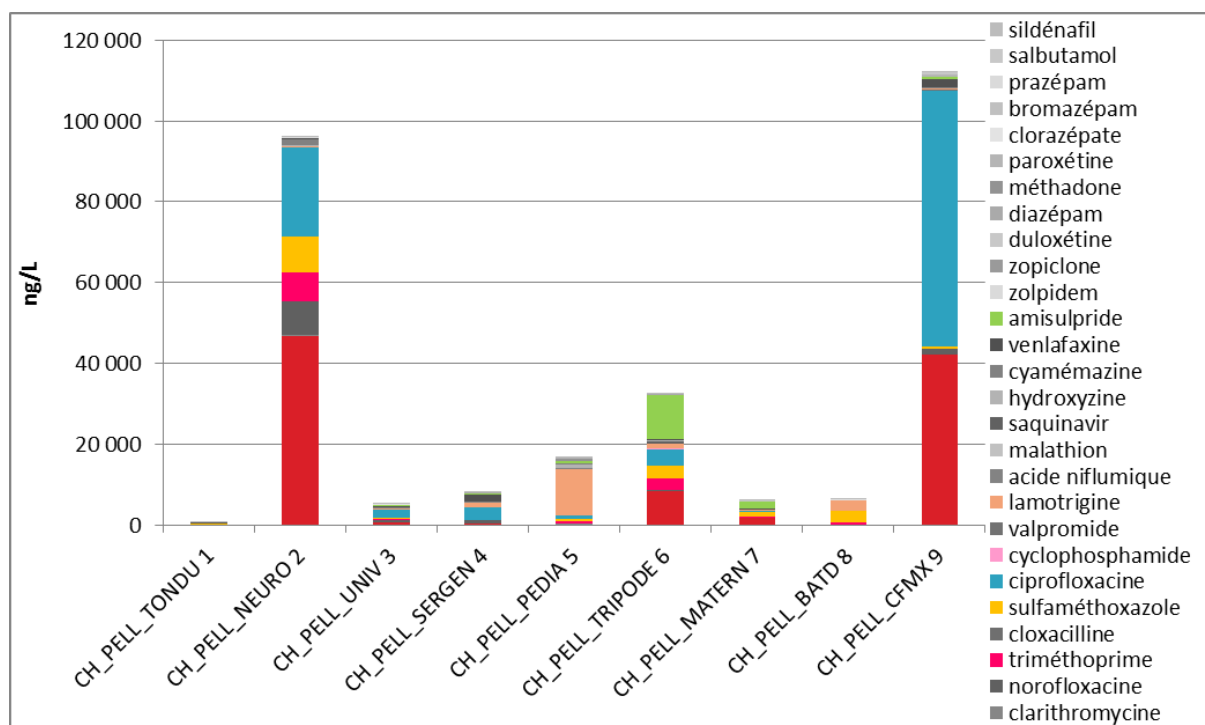


Figure 233. Concentrations (ng/L) pour les 28 nouveaux composés pharmaceutiques pour les 9 services du CHU obtenues par la moyenne des 2 campagnes pour la phase dissoute

3. Analyse haute fréquence de l'effluent provenant du bâtiment Tripode

Afin d'étudier la variabilité intra-journalière, des prélèvements haute fréquence ont été effectués au niveau de la sortie du bâtiment Tripode, qui est le bâtiment qui contribue le plus fortement au débit de sortie du centre hospitalier. Pour cela, des échantillons ont été prélevés les 22/23 septembre 2016, toutes les heures pendant 24 heures. Le Tableau 41 répertorie les échantillons prélevés ainsi que les débits associés.

Matrice	Code échantillon	date de récupération	Description	Type de prélèvement	Durée	Débits (L/Evenement)
Eaux Usées CHU	CH-Pell-Tripode-HauteF-1	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 15h30	1h00	25 200
	CH-Pell-Tripode-HauteF-2	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 16h30	1h00	25 300
	CH-Pell-Tripode-HauteF-3	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 17h30	1h00	25 300
	CH-Pell-Tripode-HauteF-4	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 18h30	1h00	23 700
	CH-Pell-Tripode-HauteF-5	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 19h30	1h00	20 600
	CH-Pell-Tripode-HauteF-6	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 20h30	1h00	18 900
	CH-Pell-Tripode-HauteF-7	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 21h30	1h00	13 080
	CH-Pell-Tripode-HauteF-8	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 22h30	1h00	11 270
	CH-Pell-Tripode-HauteF-9	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 23h30	1h00	12 600
	CH-Pell-Tripode-HauteF-10	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 0h30	1h00	12 920
	CH-Pell-Tripode-HauteF-11	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 1h30	1h00	11 450
	CH-Pell-Tripode-HauteF-12	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 2h30	1h00	8 750
	CH-Pell-Tripode-HauteF-13	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 3h30	1h00	6 930
	CH-Pell-Tripode-HauteF-14	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 4h30	1h00	9 540
	CH-Pell-Tripode-HauteF-15	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 5h30	1h00	10 100
	CH-Pell-Tripode-HauteF-16	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 6h30	1h00	15 400
	CH-Pell-Tripode-HauteF-17	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 7h30	1h00	21 700
	CH-Pell-Tripode-HauteF-18	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 8h30	1h00	27 500
	CH-Pell-Tripode-HauteF-19	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 9h30	1h00	31900
	CH-Pell-Tripode-HauteF-20	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 10h30	1h00	
	CH-Pell-Tripode-HauteF-21	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 11h30	1h00	
	CH-Pell-Tripode-HauteF-22	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 12h30	1h00	
	CH-Pell-Tripode-HauteF-23	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 13h30	1h00	
	CH-Pell-Tripode-HauteF-24	22/09/2016	Tripode haute fréquence (medical divers + labo analyse + stérilisation + cuisines)	ponctuel, 900 mL toutes les heures, prélèvement à 14h30	1h00	

Tableau 41. Prélèvements CHU Haute fréquence

Etant donné le nombre important d'échantillons, seuls 8 traceurs ont été sélectionnés en raison de leur occurrence dans les effluents provenant de Tripode lors des précédentes campagnes, soit en raison de leur présence dans les cours d'eau. Le Tableau 42 présente pour chacun de ces 8 traceurs le nombre d'échantillons ayant donné un résultat > LQ par rapport au nombre d'échantillons ayant pu être quantifié et la LQ associée.

		Phase dissoute		
		NB >LQ	NB ech. Quanti. (/24)	LQ (ng/L)
antiépileptique	carbamazépine	24	24	1
antibiotique	ciprofloxacine	24	24	40
anticancéreux	cyclophosphamide	19	24	3
antiépileptique	gabapentine	24	24	40
antibiotique	ofloxacine	24	24	10
anxiolytique	oxazépam	24	24	5
analgésique	paracétamol	24	24	40
antiarythmique	sotalol	24	24	25

Tableau 42. Nombre d'échantillons ayant donné un résultat supérieur à la LQ (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons ayant pu être quantifiés (NB ech. Quanti) et limite de quantification (LQ) associée, pour les 8 composés ayant été recherchés

Sur les 8 traceurs sélectionnés, 7 ont été quantifiés dans les 24 échantillons ce qui souligne leur pertinence pour le suivi d'effluents hospitaliers. Le cyclophosphamide a été quantifié dans 19 échantillons, ce qui est également un fort taux de détection. Le paracétamol est le composé quantifié aux plus fortes concentrations (161-5 252 µg/L) (Figure 234). L'ofloxacine, la gabapentine, la ciprofloxacine et le sotalol ont des concentrations comprises entre 0.3 et 75 µg/L. Enfin la carbamazépine, l'oxazépam et le cyclophosphamide ont des concentrations comprises entre 0,05 et 2.6 µg/L. Les niveaux de concentration observés lors de la « campagne haute fréquence » sont en accord avec ceux observés lors des campagnes précédentes, ce qui témoigne d'une constance des niveaux retrouvés.

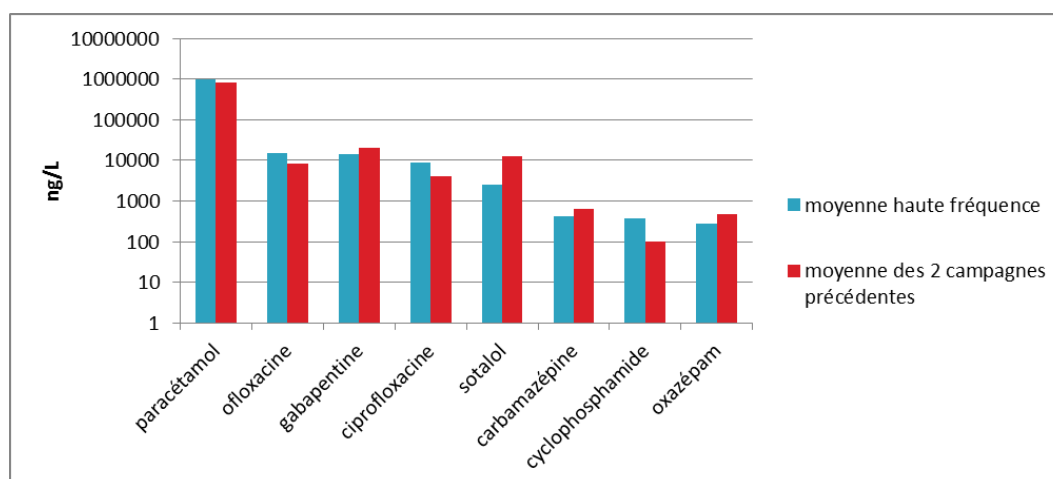


Figure 234. Comparaison des concentrations (ng/L) obtenues pour la moyenne des échantillons prélevés par haute fréquence avec la moyenne des 2 campagnes précédentes (novembre 2014 et juin 2015)

En ce qui concerne l'évolution horaire des concentrations, il est difficile de tirer des tendances. Beaucoup de composés présentent un pic à 21:30, mais chacun des composés évolue de manière différente. Ce résultat peut d'expliquer par le fait que l'activité hospitalière est « continue ».

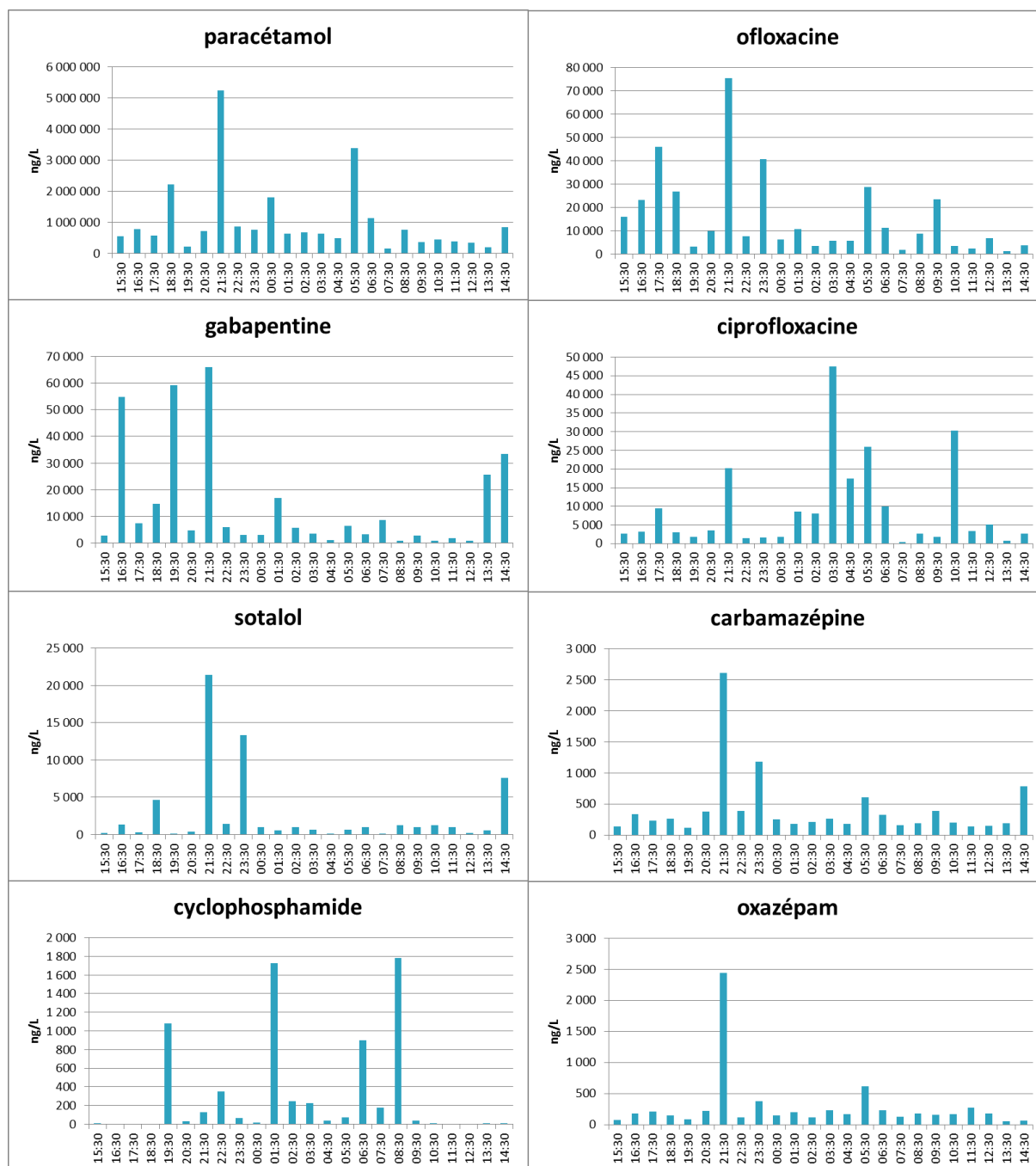


Figure 235. Evolution des concentrations (ng/L) au cours des 24 heures du suivi haute fréquence pour le paracétamol, l'ofloxacine, la gabapentine, la ciprofloxacine, le sotalol, la carbamazépine, le cyclophosphamide et l'oxazépam

c. Eaux Usées Domestiques (EU Dom)

1. Profil de contamination général

Les différentes classes de molécules recherchées dans les eaux usées domestiques sont : les médicaments (36 composés), les pesticides (31 composés), les alkylphénols (2 composés), les BTEX (4 composés), les polychlorobiphényles (PCB, 9 composés), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP, 11 composés), les phtalates (1 composé), les plastifiants (1 composé), les filtres UV (6 composés), les parabènes (8 composés), les alkyl perfluorés (PFAS, 17 composés) et les biocides (2 composés). Les molécules analysées dans les eaux usées domestiques sont répertoriées dans le Tableau 43.

Pour tous les points de prélèvement les échantillons ont été moyennés sur 24h. Les débits ainsi que les valeurs de MES par point sont détaillés dans le Tableau 44. Lorsque cela a été possible, le LyRe a fourni les valeurs de MES mesurées durant le prélèvement afin que tous les partenaires travaillent avec des données homogènes. En l'absence d'information, les valeurs de MES utilisées sont celles obtenues par le LPTC au moment de la filtration. Le calcul des flux a été fait en prenant en compte la concentration en ng/L et les débits journaliers observés en L/Jour.

Tableau 43. Nombre d'échantillons quantifiés (NB>LQ) par rapport au nombre d'échantillons analysés (Nb éch.) et limite de quantification (LQ) des molécules organiques étudiées dans les eaux usées domestiques

		Phase dissoute		
		Nb > LQ	Nb éch.	LQ (ng/L)
PESTICIDES	Acétochlore ESA	0	16	9,0
PESTICIDES	AMPA	16	16	35,0
PESTICIDES	Atrazine	0	16	5,0
PESTICIDES	Atrazine-2-hydroxy	0	16	4,0
PESTICIDES	Atrazine-désoxypropyl (DIA)	0	16	28,0
PESTICIDES	Atrazine-déséthyl (DEA)	0	16	15,0
PESTICIDES	Azoxystrobine	8	16	3,0
PESTICIDES	Carbendazime	15	16	7,0
PESTICIDES	DICPMU	1	16	15,0
PESTICIDES	Diazinon	7	16	1,0
PESTICIDES	Diflufenican	0	16	3,0
PESTICIDES	Diuron	8	16	2,0
PESTICIDES	DMSA	16	16	3,0
PESTICIDES	DMST	9	16	1,0
PESTICIDES	Famoxadone	0	16	52,0
PESTICIDES	Fipronil	16	16	1,0
PESTICIDES	Fipronil-déséthyl	6	16	1,0
PESTICIDES	Fipronil-sulfide	4	16	1,0
PESTICIDES	Fipronil-sulfone	16	16	1,0
PESTICIDES	Glyphosate	16	16	5,0
PESTICIDES	Hexazinone	0	16	2,0
PESTICIDES	Hydroxy-simazine	0	16	5,0
PESTICIDES	Imidaclopride	13	16	6,0
PESTICIDES	Métolachlore	0	16	3,0
PESTICIDES	Métolachlore ESA	0	16	27,0
PESTICIDES	Métolachlore OXA	0	16	12,0
PESTICIDES	Propiconazole	3	16	5,0
PESTICIDES	Simazine	0	16	23,0
PESTICIDES	Terbutylazine-déséthyl	0	16	5,0
PESTICIDES	Terbutryne	15	16	1,0
PHARMACEUTIQUES	Abacavir	0	16	30,0
PHARMACEUTIQUES	Acébutolol	10	16	10,0
PHARMACEUTIQUES	Acide 4-chlorobenzoïque	5	16	90,0
PHARMACEUTIQUES	Acide clofibrique	0	16	30,0
PHARMACEUTIQUES	Acide fenofibrique	14	16	10,0
PHARMACEUTIQUES	Acide salicylique	16	16	40,0
PHARMACEUTIQUES	Amitriptyline	1	16	25,0
PHARMACEUTIQUES	Aténolol	9	16	50,0
PHARMACEUTIQUES	Atorvastatine	10	16	100
PHARMACEUTIQUES	Bézafibrate	0	16	50,0
PHARMACEUTIQUES	Bisoprolol	15	16	10,0
PHARMACEUTIQUES	Caféine	16	16	50,0
PHARMACEUTIQUES	Carbamazépine	7	16	10,0
PHARMACEUTIQUES	Cétirizine	16	16	40,0
PHARMACEUTIQUES	Clopidogrel	5	16	30,0
PHARMACEUTIQUES	Diclofenac	16	16	40,0
PHARMACEUTIQUES	Disopyramide	2	16	12,0
PHARMACEUTIQUES	Gabapentine	3	16	100
PHARMACEUTIQUES	Gemfibrozil	1	16	15,0
PHARMACEUTIQUES	Hydroxy-ibuprofène	16	16	30,0
PHARMACEUTIQUES	Ibuprofène	16	16	50,0
PHARMACEUTIQUES	Kétoprofène	16	16	18,0
PHARMACEUTIQUES	Lamivudine	0	16	25,0
PHARMACEUTIQUES	Lévétracétam	0	16	30,0
PHARMACEUTIQUES	Losartan	5	16	50,0
PHARMACEUTIQUES	Méprobamate	0	16	50,0
PHARMACEUTIQUES	Métoprolol	5	16	30,0
PHARMACEUTIQUES	Naproxène	13	16	25,0
PHARMACEUTIQUES	Nevirapine	1	16	30,0
PHARMACEUTIQUES	Oxazepam	15	16	10,0
PHARMACEUTIQUES	Paracétamol	16	16	100
PHARMACEUTIQUES	Primidone	0	16	50,0
PHARMACEUTIQUES	Propranolol	9	16	50,0
PHARMACEUTIQUES	Ritonavir	0	16	40,0
PHARMACEUTIQUES	Sotalol	12	16	40,0
PHARMACEUTIQUES	Théophylline	16	16	50,0
PCB	PCB 101	14	16	0,6
PCB	PCB 118	5	16	0,4
PCB	PCB 138	15	16	0,3
PCB	PCB 153	10	16	0,2
PCB	PCB 180	12	16	0,1
PCB	PCB 28	9	16	0,4
PCB	PCB 50	14	16	0,3
PCB	PCB 52	16	16	0,5
AKP	Nonylphénol	16	16	35,0
AKP	Octylphénol	12	16	10,0
BTEX	Benzène	2	16	40,0
BTEX	Ethylbenzène	16	16	3,0
BTEX	Toluène	16	16	10,0
BTEX	Xylènes	16	16	5,0
PHALATES	DEHP	16	16	30,0
HAP	Acénaphthène	16	16	1,5
HAP	Acénaphthylène	16	16	1,0
HAP	Anthracène	16	16	0,5
HAP	Benzo[a]anthracène	0	16	2,0
HAP	Benzo[a]pyrène	2	16	2,0
HAP	Benzo[b,h,j]fluoranthène	4	16	1,5
HAP	Benzo[g,h,i]pérylène	0	16	3,0
HAP	Chrysène + Triphénylène	7	16	0,5
HAP	Fluoranthène	16	16	1,0
HAP	Fluorène	16	16	0,8
HAP	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0	16	3,0
HAP	Naphtalène	16	16	5,0
HAP	Phénanthrène	16	16	0,5
HAP	Pyrène	16	16	1,0
PLASTIFIANTS	BPA	16	16	8,0
FUV	4MBC	3	16	10,0
FUV	Avobenzone	14	16	15,0
FUV	EHMC	16	16	25,0
FUV	Octocrylène	16	16	27,5
FUV	ODPABA	8	16	0,9
FUV	Oxybenzone	16	16	3,5
PARABÈNES	Benzyl-parabène	1	16	0,7
PARABÈNES	Butyl-parabène	16	16	2,6
PARABÈNES	Ethyl-parabène	16	16	4,9
PARABÈNES	Isobutyl-parabène	9	16	1,9
PARABÈNES	Isopropyl-parabène	0	16	5,0
PARABÈNES	Méthyl-parabène	16	16	10,0
PARABÈNES	Pentyl-parabène	0	16	0,5
PARABÈNES	Propyl-parabène	16	16	4,5
PFAS	6:2 FTSA	16	16	0,05
PFAS	8:2 FTSA	16	16	0,01
PFAS	EtFOSAA	0	16	0,1
PFAS	FOSA	1	16	0,2
PFAS	FOSAA	0	16	0,03
PFAS	MeFOSAA	1	16	0,2
PFAS	PFBA	0	16	1,8
PFAS	PFBS	15	16	0,2
PFAS	PFDA	6	16	0,6
PFAS	PFHpA	4	16	1,0
PFAS	PFHps	0	16	0,03
PFAS	PFHxA	0	16	0,6
PFAS	PFHxs	16	16	0,08
PFAS	PFNA	7	16	0,3
PFAS	PFQA	15	16	0,6
PFAS	PFOS	16	16	0,4
PFAS	PFPeA	0	16	0,5
PFAS	PFTrA	16	16	3,1
BIOCIDES	Triclosan	16	16	3,1

Tableau 44. Caractéristiques des prélèvements d'eaux usées domestiques

Matrice	Code échantillon	date de récupération	Type de prélèvement	Durée	Débits (L/l)	Teneur en MES (g/l)	Provenance données MES
EU domestiques	EUDom-Hil-LAVI-1	28/06/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	94 469	0,50	LyRE
	EUDom-Hil-ASCOT-1	28/06/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	29 709	0,59	LyRE
	EUDom-Sab-LORM-1	28/06/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	14 419	1,01	LyRE
	EUDom-Cant-SOUR-1	28/06/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	11 796	0,30	LyRE
	EUDom-Cant-MAI-1	28/06/2015	punctuel à 12h, mélasse - préleveur bouché	5 min	pb débitmètre	8,43	LyRE
	EUDom-Cant-DORE-1	28/06/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	21 268	0,28	LyRE
	EUDom-Cant-GENE-1	28/06/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	26 118	0,39	LyRE
	EUDom-Fargue-NEUV-1	28/06/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	21 797	0,73	LyRE
	EUDom-Hil-LAVI-2	03/12/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	18 886	0,76	LyRE
	EUDom-Hil-ASCOT-2	03/12/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	25 517	1,16	LyRE
	EUDom-Sab-LORM-2	03/12/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	14 510	1,48	LyRE
	EUDom-Cant-SOUR-2	03/12/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	10 552	0,55	LyRE
	EUDom-Cant-MAI-2	03/12/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	pb enregistrement	0,60	LyRE
	EUDom-Cant-DORE-2	03/12/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	22 708	0,45	LyRE
	EUDom-Cant-GENE-2	03/12/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	24 380	0,34	LyRE
	EUDom-Fargue-NEUV-2	03/12/2015	moyen, asservi au temps (60 mL toutes les 10 min.)	24h	28 232	0,37	LyRE

Le profil général de la contamination des eaux usées en phase totale (dissoute + particulaire) est présenté dans la Figure 45 en concentration ($\mu\text{g/L}$) et dans la Figure 237 en flux (g/jour). Les données concernant les débits relatifs aux prélèvements du point EUdom-Cant-MAI n'étant pas disponibles, le calcul de flux n'a pas pu être réalisé (Figure 237). Les concentrations totales s'échelonnent entre 300 et 1 350 $\mu\text{g/L}$. En termes de flux, les valeurs sont relativement constantes, aux alentours d'une vingtaine de g/jour , excepté pour le point EUdom-Hil-LAVI de la première campagne qui atteint un flux de près de 100 g/jour . Ceci peut s'expliquer par les forts débits mesurés au cours de cette campagne (Tableau 44).

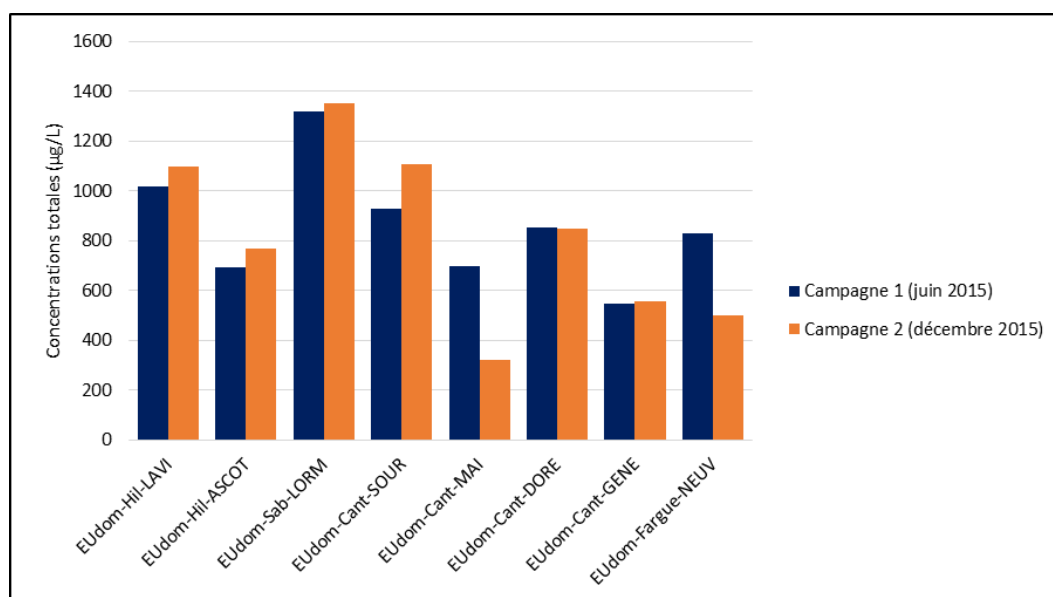


Figure 236. Profil de contamination général des Eaux Usées Domestiques (ng/L) (campagnes 1 et 2) – Phase dissoute + Phase particulaire

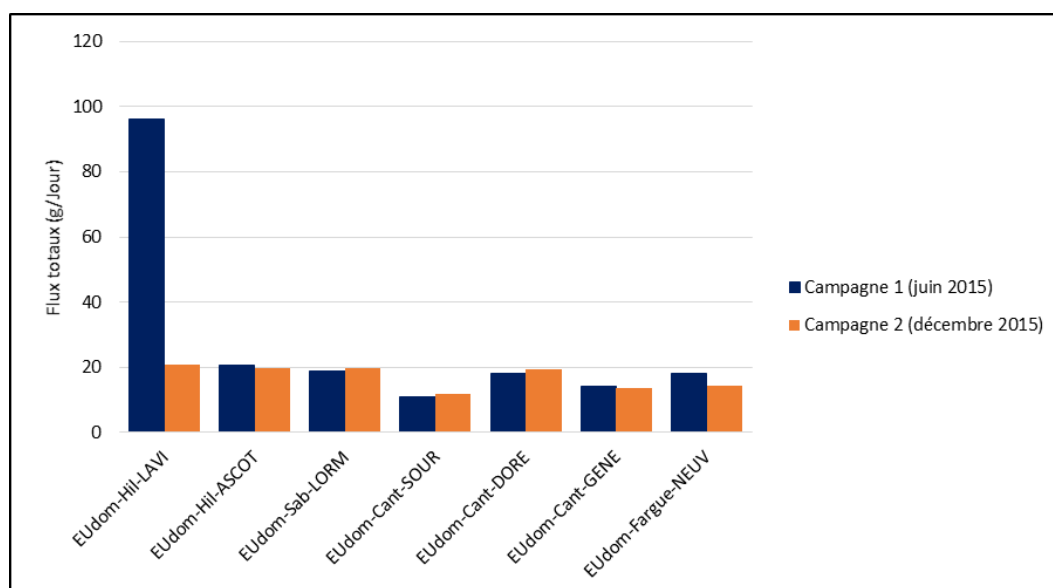
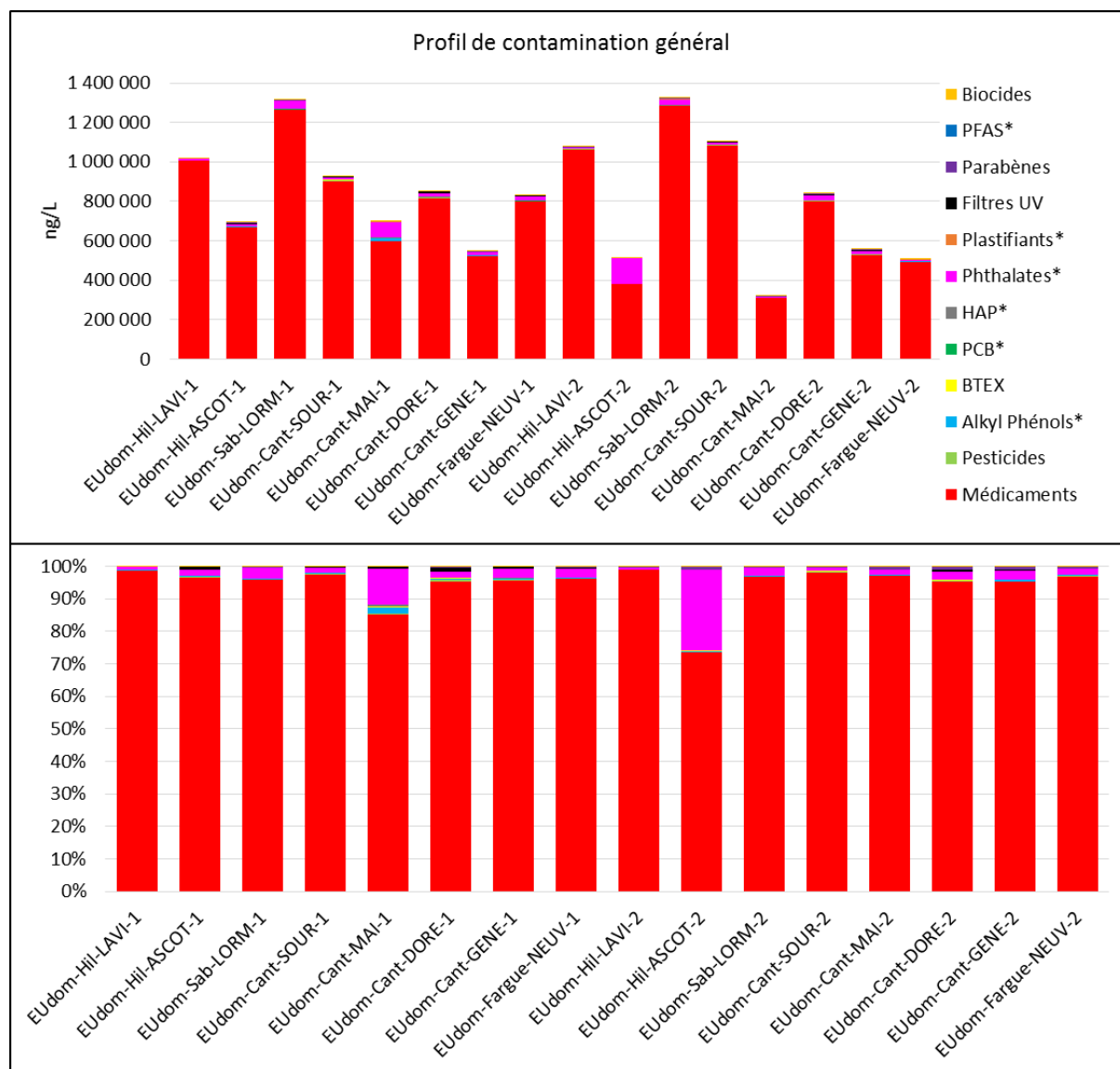


Figure 237. Profil de contamination général des eaux usées exprimé en flux (g/jour/jour) (campagnes 1 et 2) – Phase dissoute + Phase particulaire

La Figure 238 présente la contamination de la phase totale (dissoute + particulaire) des eaux usées domestiques en fonction des différentes classes de molécules. Il apparaît très clairement que la contamination provient essentiellement des pharmaceutiques (en moyenne, 99% de la contamination générale). Ce profil de contamination est le même que ceux retrouvés en entrée des STEU de Bordeaux Métropole. Cependant, le point EUdom-Hil-ASCOT-2 présente un profil de contamination particulier. En effet sa contamination globale provient à 50% des pharmaceutiques et à 50% d'un phtalate, le DEHP. Cette contamination en DEHP provient essentiellement de la phase particulaire, comme l'illustre la Figure 239.



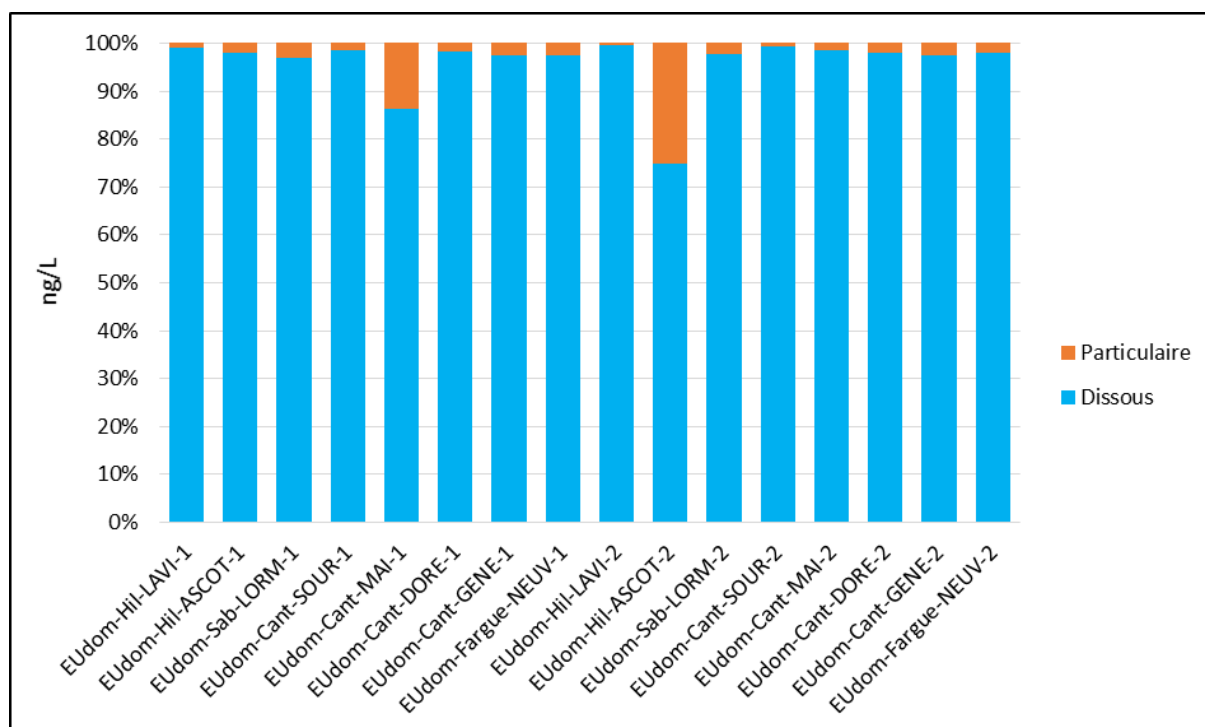


Figure 239. Partition phase dissoute/phase particulaire pour les eaux usées domestiques

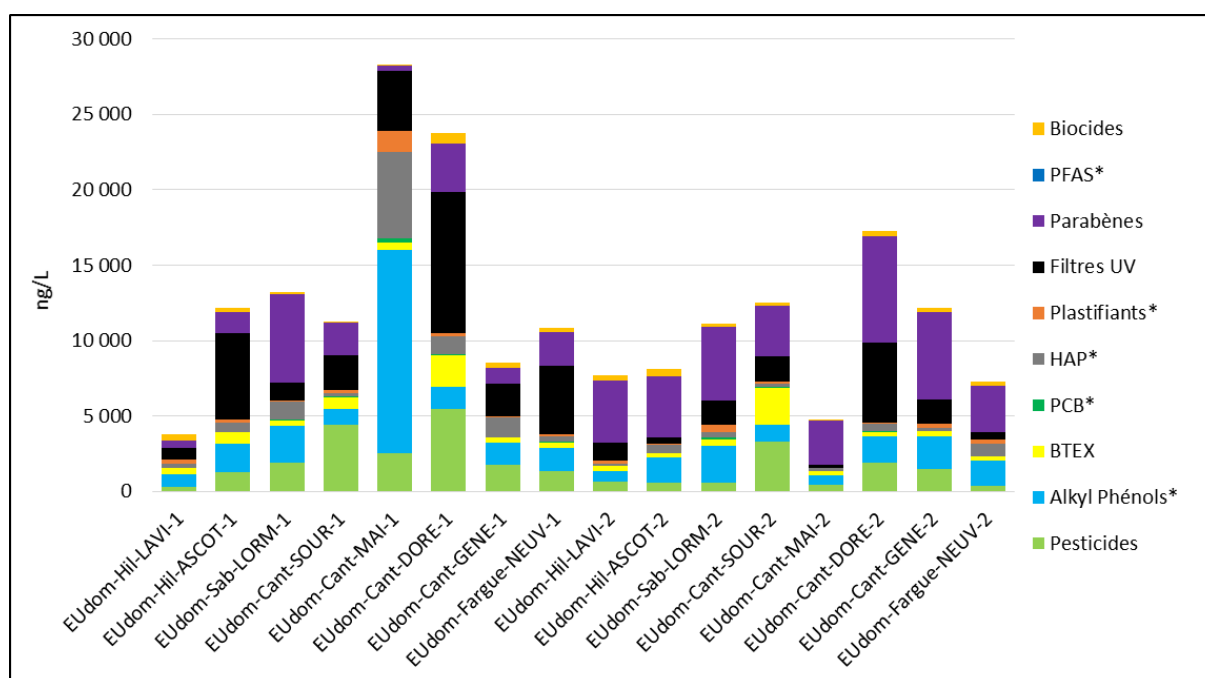


Figure 240. Profil de contamination global des eaux usées domestiques sans l'influence des pharmaceutiques et du DEHP (ng/L) – Phase dissoute + Phase particulaire (* : composés recherchés dans les deux phases)

La Figure 240 présente les concentrations moyennes cumulées par grandes classes de molécules sans l'influence des pharmaceutiques et du DEHP, et ce, pour la fraction totale (phase dissoute + phase particulaire). La contamination moyenne par grande classe de composés est répartie de la façon suivante :

- Parabènes 29%
- Alkylphénols 20%

- Filtres UV 19,4%
- Pesticides 13%
- HAP 6,6%
- BTEX 5,4%
- Biocides 2,8% (à noter qu'à ce jour, seul le triclosan a été étudié pour les raisons détaillées dans la partie Chlorhexidine)
- Plastifiants (BPA) 2,5%
- PCB 0,6%
- PFAS 0,1%

Les composés majoritairement présents dans les eaux usées domestiques après les pharmaceutiques et les phtalates sont donc les parabènes, les alkylphénols et les filtres UV. Ce résultat n'a rien de surprenant étant donné que ces classes de composés entrent dans la composition de nombreux produits d'entretien ou de soins corporels.

2. Pharmaceutiques

Les composés pharmaceutiques sont les marqueurs majoritairement présents dans les eaux usées domestiques. Leur présence en grande quantité a été démontrée au cours des deux campagnes de prélèvement, dans tous les points (Figure 241). Globalement, sur les 36 molécules recherchées, 7 n'ont jamais été quantifiées (abacavir, bézafibrate, lamivudine, méprobamate, primidone, ritonavir et acide clofibrique) et 9 ont au contraire été quantifiées dans l'ensemble des échantillons (caféine, cétérizine, paracétamol, théophylline, diclofénac, ibuprofène, hydroxy-ibuprofène, kétoprofène et acide salicylique). Les concentrations cumulées de la première campagne sont assez homogènes entre les différents points de prélèvement et sont comprises entre 521 et 1 261 µg/L, la plus forte concentration étant obtenue pour EUdom-Sab-LORM-1. Les concentrations cumulées obtenues pour la deuxième campagne sont plus hétérogènes et comprises entre 310 et 1 283 µg/L, avec toujours un maximum obtenu pour EUdom-Sab-LORM-2 et un minimum obtenu pour les échantillons EUdom-Hil-ASCOT-2 et EUdom-Cant-MAI-2. EUdom-Sab-LORM correspond à un habitat collectif de centre-ville (niveau de vie non élevé), EUdom-Hil-ASCOT à des maisons individuelles de périphérie (niveau de vie élevé) et EUdom-Cant-MAI à des maisons situées en centre-ville (niveau de vie moyen).

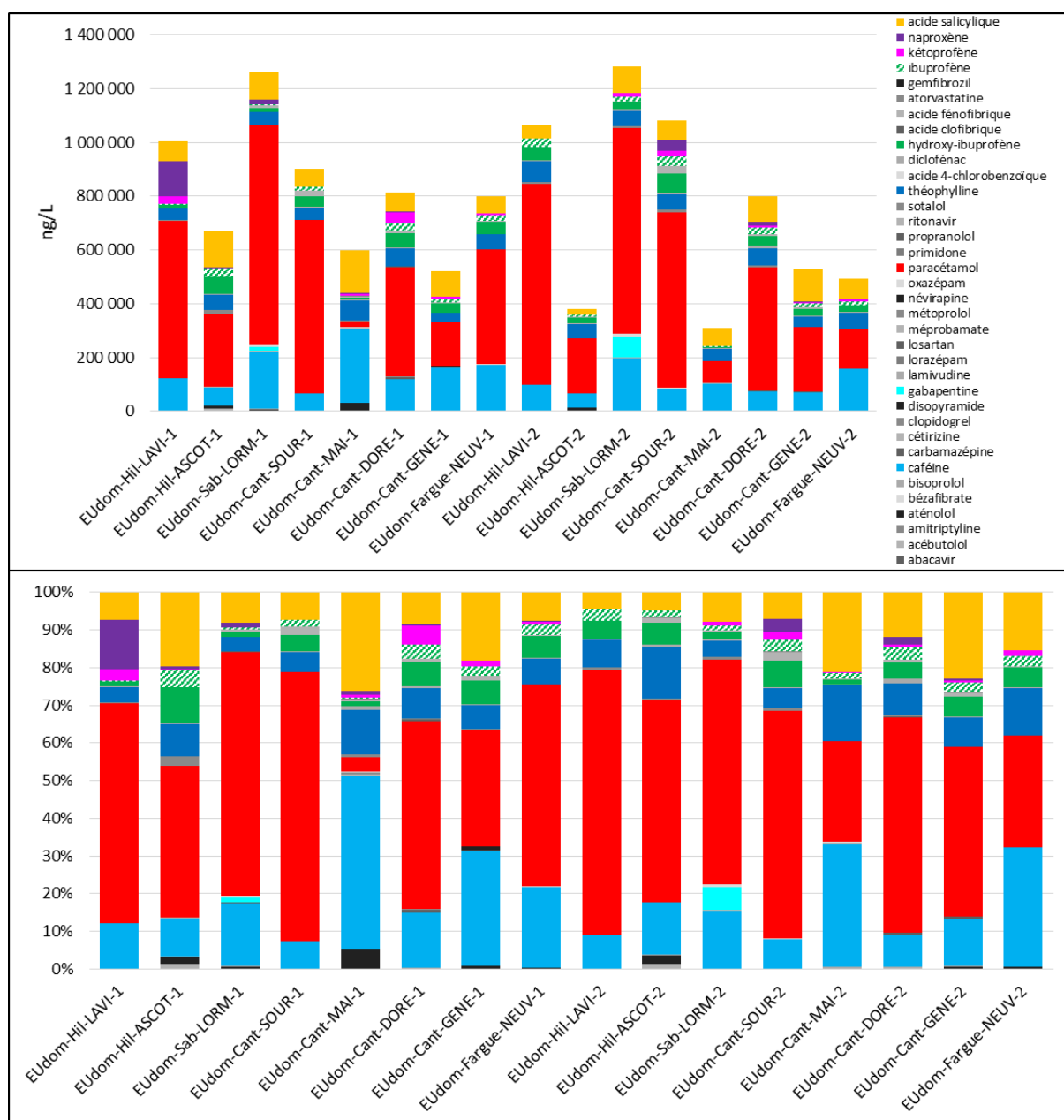


Figure 241. Concentration (ng/L) des composés pharmaceutiques dans les eaux usées domestiques

Le paracétamol est présent en concentrations comprises entre 22 et 816 $\mu\text{g/L}$ (Figure 242). Il s'agit du composé le plus retrouvé dans les eaux usées domestiques, puisqu'il représente en moyenne 48 % de la contamination globale en composés pharmaceutiques. Il y a cependant une spécificité pour l'échantillon EUdom-Cant-MAI-1 où le paracétamol ne représente que 4 % de la contamination globale en pharmaceutiques. Cependant, l'échantillon EUdom-Cant-MAI-1 est particulier puisqu'il s'agit d'un prélèvement ponctuel effectué à 12h, contrairement aux autres qui sont des échantillons moyennés 24h (à cause d'un problème de préleveur). Cette prédominance du paracétamol semble cohérente, en effet le paracétamol est la molécule pharmaceutique la plus consommée par les ménages français, avec 500 millions de boîtes vendues par an (Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé, 2014).

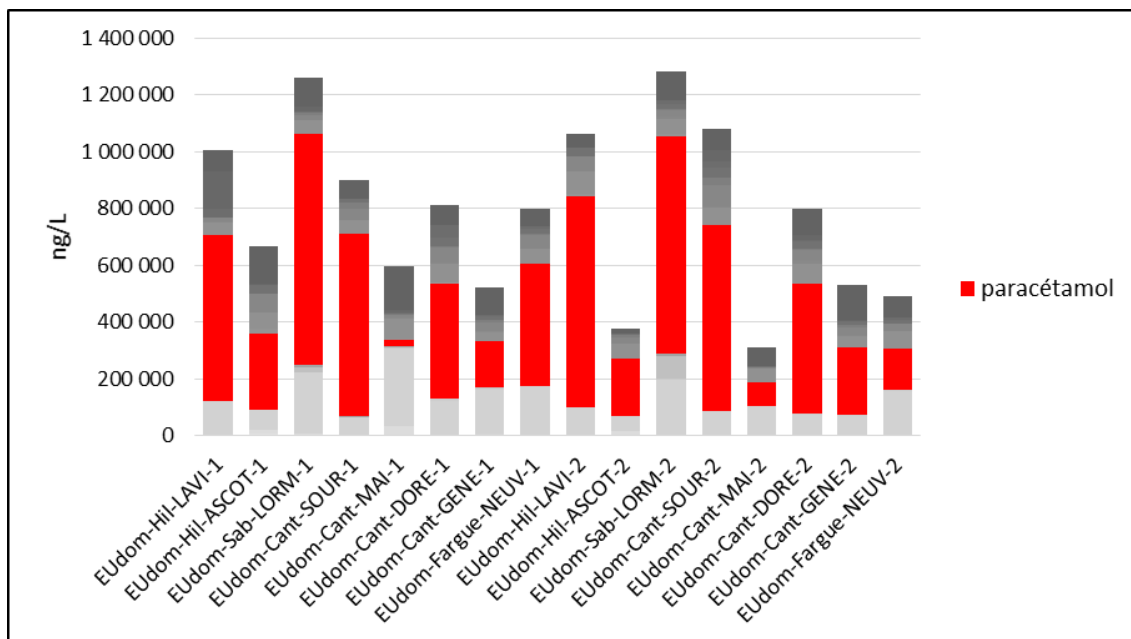


Figure 242. Profil de contamination des eaux usées domestiques par le Paracétamol (ng/L)

La caféine et la théophylline sont également retrouvées en fortes concentrations, respectivement comprises entre 52-272 µg/L et 33-79 µg/L (Figure 243). A elles deux elles représentent entre 13 et 58 % de la contamination globale des effluents en pharmaceutiques.

La caféine et la théophylline peuvent être utilisées à des fins thérapeutiques mais sont surtout des traceurs de vie humaine. Les ménages français en consomment de grandes quantités car ce sont des molécules présentes dans le café, le thé ou encore dans certains sodas, et il est donc normal d'en retrouver de fortes concentrations dans les eaux usées domestiques. Par exemple, 90 % de la population française consomme du café (dont 85 % quotidiennement), avec en moyenne 2 tasses par jour et par personne ("Comité Français du Café - L'économie du café," 2016).

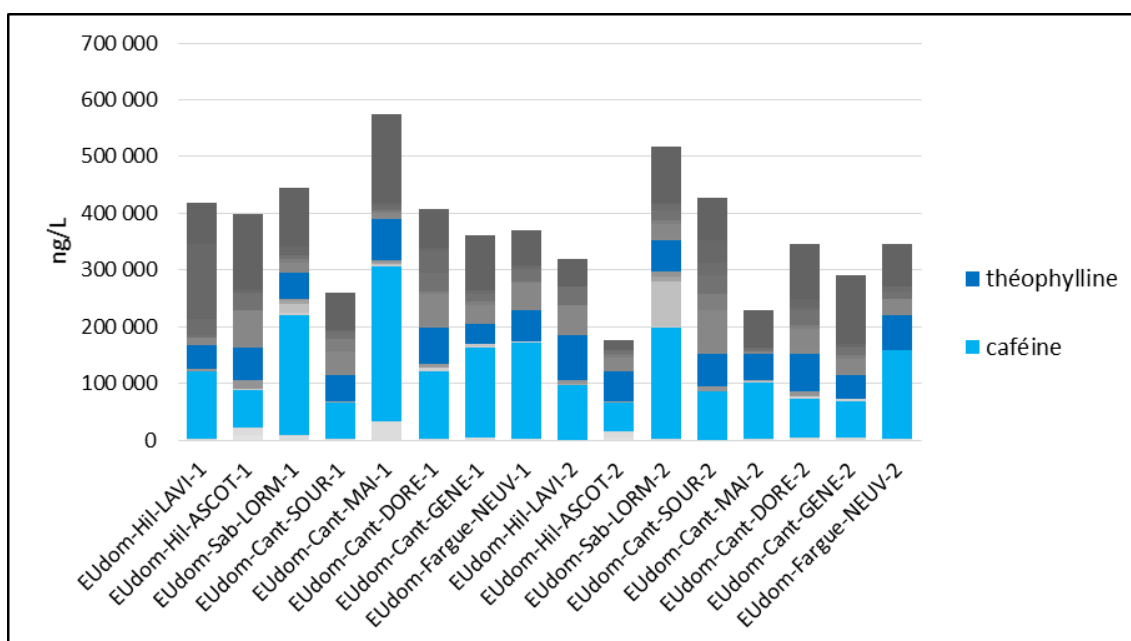


Figure 243. Profil de contamination des eaux usées domestiques par la Caféine et la Théophylline (ng/L)

L'acide salicylique, l'hydroxy-ibuprofène, l'ibuprofène et le kétoprofène sont également parmi les molécules quantifiées aux plus fortes concentrations, qui sont respectivement de 18-156 µg/L, 2-34 µg/L, 4-73 µg/L et 0,08-40 µg/L (Figure 244).

L'acide salicylique est le produit de dégradation de l'aspirine, 7^{ème} substance pharmaceutique active la plus vendue en France (Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé, 2014).

L'ibuprofène est la 2^{ème} substance pharmaceutique active vendue. Elle représente avec le paracétamol et la codéine près de 20% des ventes en officine. La présence de ces composés dans les eaux usées domestiques n'est donc pas surprenante car ce sont des molécules liées à des usages courants.

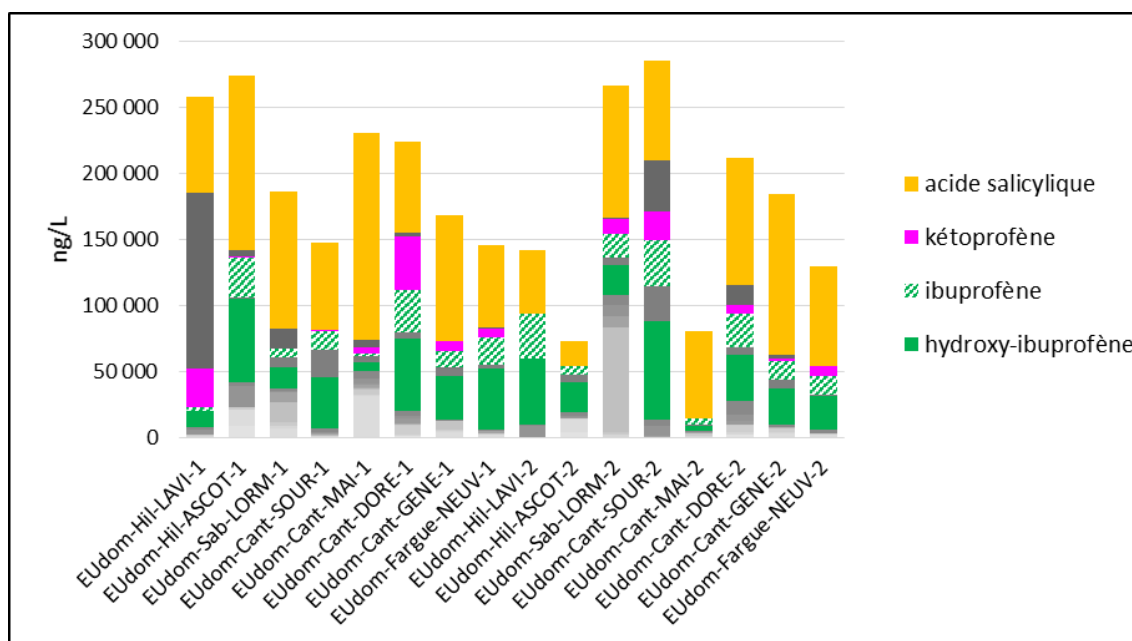


Figure 244. Profil de contamination des eaux usées domestiques par l'Ibuprofène, le Kétoprofène et l'Acide Salicylique (ng/L)

Les différents composés cités précédemment ont été quantifiés dans l'ensemble des échantillons et de manière relativement homogène. D'autres molécules, comme la gabapentine (molécule utilisée en tant qu'antiépileptique ou pour traiter les douleurs neuropathiques) ou le naproxène (anti-inflammatoire non stéroïdien), sont quantifiées en fortes concentrations dans certains échantillons uniquement (Figure 245). La gabapentine n'est par exemple quantifiée que dans les échantillons EUdom-Sab-LORM pour les deux campagnes (16 et 80 µg/L) et dans l'échantillon EUdom-Cant-MAI-1 de la première campagne, mais en faible concentration (0,8 µg/L). De même les concentrations en naproxène ne sont pas homogènes entre les différents échantillons et varient de non quantifié à 132 µg/L. Contrairement aux autres pharmaceutiques cités précédemment, la gabapentine et le naproxène ne sont pas des molécules distribuées sans ordonnance et sont donc distribuées en moins grandes quantités. Il est donc moins probable que ces molécules soient consommées si l'on considère uniquement une faible proportion de la population, comme c'est le cas dans cette étude des eaux usées domestiques puisque les différents points ont été échantillonnés en tête de réseau et ne correspondent qu'à quelques dizaines/centaines de personnes.

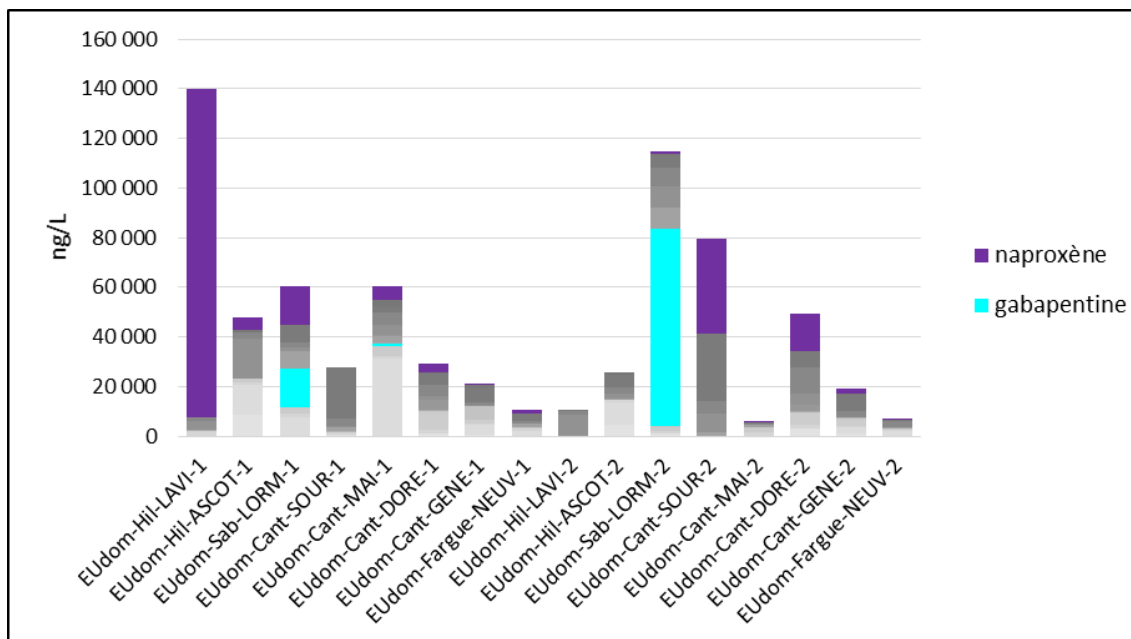


Figure 245. Profil de contamination des eaux usées domestiques par le Naproxène et la Gabapentine (ng/L)

Si les concentrations donnent déjà beaucoup d'indications, c'est l'approche par flux qui va permettre de comparer les apports. Globalement, ils sont compris entre 10 et 20 g/jour, hormis pour EUdom-Hil-LAVI-1 où le flux est de 95 g/jour (Figure 246), en raison d'un débit particulièrement important ($94 \text{ m}^3/\text{j}$, contre 5 fois moins lors de la deuxième campagne). Ainsi l'approche par flux lisse les différences qui avaient été observées par les concentrations (concentrations plus importantes pour EUdom-Sab-LORM et plus faibles pour EUdom-Hil-ASCOT et EUdom-Cant-MAI lors de la 2^{ème} campagne) et il ne semble pas y avoir d'apport préférentiel par rapport au type d'habitation (situation géographique, niveau de vie). Néanmoins, il serait intéressant de creuser davantage la cause de l'apport important du point EUdom-Hil-LAVI-1 (notamment la différence de débit entre les deux campagnes).

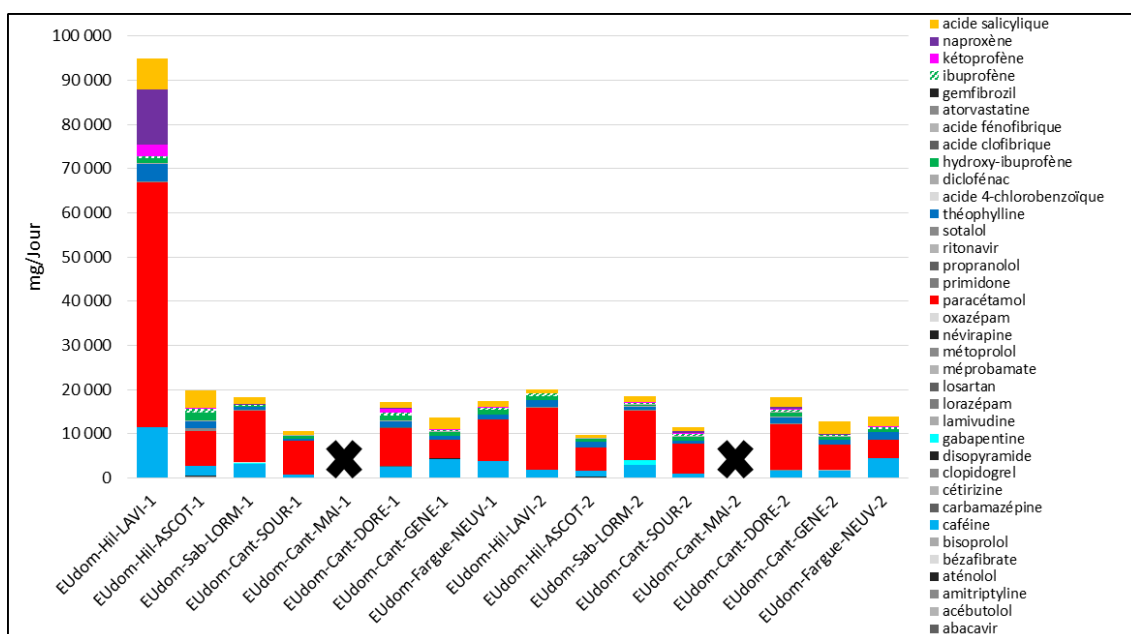


Figure 246. Flux (mg/jour) de composés pharmaceutiques dans les eaux usées domestiques

Il peut être intéressant de vérifier si ces apports mesurés sont en accord avec ceux attendus. En effet, le débit peut permettre d'extrapoler un nombre de personnes en considérant une consommation de 150 L d'eau par jour et par personne, ce qui dans le cas de cette étude donne une moyenne de 140 personnes par site (en excluant la donnée pour EUdom-Hil-LAVI-1, qui correspondrait à 630 personnes). Pour la caféine par exemple, en considérant une moyenne de 2 tasses par jour et par personne et une teneur en caféine en moyenne de 80 mg par tasse ("Comité Français du Café - L'économie du café," 2016), les apports par site seraient de l'ordre de 22 400 mg/jour pour 140 personnes. En revanche, seule une fraction de la caféine est excrétée sous forme inchangée car elle est fortement métabolisée. La littérature donne des taux d'excrétion de la caféine sous forme inchangée qui varient de 0,5-3 % inchangée (McArdle et al., 2004) à 10 % (Chabaud, 2010), ce qui correspond à des apports compris entre 112-2 240 mg/jour. Le flux moyen mesuré en caféine de 2 355 mg/jour est donc cohérent, bien que situé dans la fourchette haute (et donc pour le taux d'excrétion de 10 %). Dans ce calcul la part de café (ou autre boisson contenant de la caféine) qui peut être directement jeté à l'évier (qui ne contient que de la caféine non métabolisée) n'est pas prise en compte.

A l'inverse il peut être intéressant de calculer le nombre de personnes prenant un traitement donné. Le paracétamol peut par exemple être pris jusqu'à 3 g par jour, 4 g en cas de douleurs intenses (Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé, 2016) : une moyenne de 2 g par jour et par personne pendant un traitement peut donc être estimée. La littérature donne des facteurs d'excrétion sous forme inchangée très variables pour le paracétamol, compris entre 2 et 85 % (Verlicchi and Zambello, 2016), soit des apports journaliers compris entre 40 et 1700 mg pour une personne sous traitement. Les apports mesurés en paracétamol sont (hormis pour EUdom-Hil-LAVI-1) compris entre 752 et 4 398 mg/jour, soit en moyenne 206 personnes sous traitement si l'on considère un facteur d'excrétion de 2 %, et 5 pour un facteur d'excrétion de 85 %. Le nombre moyen de personnes approximé par les débits étant de 170, la seconde hypothèse paraît la plus vraisemblable (en moyenne 3 personnes sur 100 prenant du paracétamol). De même, en considérant la posologie de la gabapentine (900-3 600 mg/jour) et le fait qu'elle n'est pas métabolisée (Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé, 2016), il est possible de dire que les deux flux mesurés à EUdom-Sab-LORM (227 et 1156 g/jour) peuvent être induits par la prise de gabapentine d'un seul individu. Ceci illustre bien que l'approche « source » permet de mettre en avant certaines spécificités, qui sont lissées lorsque l'on considère un panel plus important de la population, en étudiant les stations d'épuration par exemple.

A notre connaissance, aucune donnée n'est disponible sur la présence de pharmaceutiques dans des effluents strictement domestiques. Cependant, cette source domestique est indirectement caractérisée *via* l'étude de traitement des eaux « municipales » (Sim et al., 2011; Verlicchi et al., 2013). Deux des stations de traitement des eaux usées (STEU) qui traitent les effluents domestiques (stations Cantinolle et Louis Fargue) ont déjà été étudiés (Granger et al., 2016). Pour ces deux stations, les 10 molécules quantifiées aux plus fortes concentrations en entrée sont les mêmes : acide fénofibrique (métabolite du fénofibrate un agent hypolipémiant), acide salicylique, caféine, gabapentine, ibuprofène et hydroxy-ibuprofène, kétoprofène, naproxène, paracétamol et théophylline. En moyenne, pour les 8 effluents domestiques utilisés, les 10 molécules quantifiées aux plus fortes concentrations sont également celles-ci. En termes d'apport, les eaux usées domestiques ont donc la même empreinte que les effluents d'entrée de STEU ce qui est logique. A rappeler cependant que prises une par une les eaux usées domestiques montrent certaines différences, comme par exemple la gabapentine qui n'est quantifiée en fortes concentrations que pour le point EUdom-Sab-LORM. De plus, des molécules quantifiées en moyenne en concentrations supérieures à 100 ng/L aux stations Cantinolle et Louis Fargue n'ont jamais été quantifiées dans les eaux usées domestiques. Il s'agit de 3

antiviraux (abacavir, lamivudine, ritonavir) et de 2 agents hypolipémiant (bézafibrate et gemfibrozil) qui comme la gabapentine sont des médicaments soumis à prescription et moins distribués que d'autres molécules.

En moyenne, pour les 36 composés étudiés, la STEU Cantinolle reçoit 4 834 g/jour et la STEU Louis Fargue reçoit 19 082 g/jour. Les 3 effluents domestiques qui sont reliés à la STEU Cantinolle, EUdom-Cant-DORE, EUdom-Cant-SOUR et EUdom-Cant-GENE (EUdom-Cant-MAI n'a pas pu être compté les flux n'ont pas pu être déterminés) apportent chacun en moyenne 11, 18 et 13 g/jour, respectivement, soit 0,87% du flux au total. L'effluent qui est traité à la station Louis Fargue apporte 16 g/jour, soit 0,08%. Ces apports peuvent sembler négligeables, mais ils sont de l'ordre de la contribution des débits : respectivement 0,50% pour les effluents rejoignant Cantinolle et 0,04% pour l'effluent rejoignant Louis Fargue. En effet, les prélèvements ont été faits en tête de réseau et ne s'intéressent qu'à une petite proportion des apports globaux qui comprennent en fait un bien plus grand nombre de zones domestiques. Ainsi, les apports domestiques peuvent constituer la part majoritaire des apports en composés pharmaceutiques en station d'épuration (Kümmerer and Henninger, 2003; Le Corre et al., 2012). Ce résultat ne semble pas étonnant puisque qu'un grand nombre de médicaments sont consommés dans les foyers, que ce soit par automédication, prescription d'un médecin de ville ou même par prescription à l'hôpital en ambulatoire. La question de la part des apports hospitaliers par rapports à ceux domestiques est d'ailleurs fréquemment discutée dans la littérature (Herrmann et al., 2015; Ort et al., 2010; Partner et al., 2012; Santos et al., 2013; Verlicchi et al., 2012). Il apparaît que la notion de contribution dépend de la taille de la structure hospitalière considérée mais dépend surtout des molécules d'intérêt. D'ailleurs dans le cadre du Plan Micropolluant les apports du CHU Pellegrin ont déjà été étudiés (cf. Eaux Usées du groupe hospitalier Pellegrin (EU CHU)). Pour les 36 composés étudiés, le CHU rejette 988 g/jour, dont 694 g de paracétamol ce qui est 50-100 fois plus que les zones domestiques considérées, ce qui est normal en termes de nombre de personnes impliquées. En effet, étant donné leur nombre, les ménages domestiques peuvent être les principaux contributeurs en composés pharmaceutiques pour les STEU. De plus, les concentrations globales en pharmaceutiques observées pour les eaux usées domestiques (310-1 300 µg/L) sont du même ordre de grandeur que celles observées pour les effluents hospitaliers (100-2 000 µg/L). Elles sont également du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les effluents industriels étudiés dans le cadre du plan micropolluants (200-850 µg/L).

3. Pesticides

Une autre classe de composés détectée systématiquement dans les échantillons d'eaux usées domestiques est le groupe des pesticides (Figure 240), avec 16 molécules quantifiées sur les 31 recherchées (AMPA, azoxystrobine, carbendazime, DCPMU, diazinon, diuron, DMSA, DMST, fipronil, fipronil desulfinyl, fipronil sulfide, fipronil sulfone, glyphosate, imidaclopride, propiconazole, et terbutryne). Les concentrations totales vont de 200 ng/L à 5 500 ng/L au cours des deux campagnes de prélèvement, avec des concentrations généralement plus importantes sur la campagne réalisée en juin que sur celle conduite en décembre, à priori en lien avec les périodes de traitement des molécules considérées.

A l'heure actuelle, sur le territoire français, les pesticides sont régis au niveau législatif par 4 textes différents selon l'usage qui en est fait : (1) l'usage agricole regroupé sous le terme de phytopharmaceutiques avec la réglementation (CE) 1107/2009, (2) l'usage médical de certaines substances actives avec la directive 2004/27/CE, qui règlement les usages antiparasitaires humains, (3) l'usage antiparasitaire vétérinaire avec la directive 2004/28/CE, pour l'usage de molécules actives dans un cadre de traitement vétérinaire à visée de consommation humaine, et enfin (4) l'usage biocide avec la directive biocide 98/8/CE et qui traite d'autres usages comme par exemple les désinfectants, les antiparasitaires ou encore les produits de protection de matériaux ou de surfaces. Il faut ajouter à cela

les molécules qui sont interdites sur le territoire mais qui vont pouvoir être retrouvées dans les eaux naturelles ou les effluents urbains du fait d'anciens usages ou d'usages frauduleux.

Les molécules retrouvées dans les effluents domestiques sont soit : (1) des molécules à usage biocide strict, c'est-à-dire actuellement interdites à l'agriculture, soit (2) des molécules à usage mixte, utilisées aussi bien en agriculture que pour d'autres usages, soit (3) des molécules aujourd'hui interdites d'usages. Le glyphosate est le seul phytopharmaceutique strict (4) retrouvé dans les réseaux d'assainissement.

Les profils de contaminations sont relativement constants entre les différents sites de prélèvements et sont caractérisés par une forte présence en glyphosate ainsi qu'en acide aminométhylphosphonique (ou AMPA) un de ses principaux produits de dégradation (Figure 247). Ces deux molécules expliquent généralement à elles seules plus de 70% de la contamination observée dans les différents effluents domestiques, avec des concentrations en AMPA 2 à 13 fois supérieures à celles du principe actif. Le glyphosate est un herbicide polaire très largement utilisé sur la région aquitaine, aussi bien en agriculture que par les particuliers : c'est l'herbicide le plus utilisé au niveau mondial. Bien que l'AMPA soit issu de la dégradation du glyphosate, il est également généré par la dégradation de certaines lessives (Jaworska et al., 2002) ce qui complexifie la compréhension des mécanismes régissant son devenir dans les différents milieux étudiés.

Le profil de contamination de EUdom-Cant-SOUR est différent des autres sites étudiés, avec une empreinte en imidaclopride très marquée : 2 840 ng/L contre en moyenne 20 ng/L sur les autres sites toutes campagnes confondues (Figure 248). Aujourd'hui interdit en agriculture, cet insecticide est classé parmi les biocides (TP18 = insecticide pour le traitement des nuisibles). Il est entre autre employé par les particuliers dans le cadre de traitements anti-fourmis, anti-pucerons ou pour le traitement anti-puces des animaux domestiques. A titre informatif, l'imidaclopride est retrouvé à plus de 130 ng/L en entrée de la station de traitement des eaux usées de Cantinolle (Plan Micropolluant). Ce résultat est cohérent avec des études conduites aux USA (Sadaria et al., 2016) ou en Espagne (Campo et al., 2013).

Le fipronil, un autre biocide PT18, est également retrouvé en quantités non négligeables dans les effluents domestiques étudiés (de 2 à 140 ng/L). En effet, ce composé possède une toxicité intrinsèque relativement basse, avec une concentration prédite sans effet (PNEC) dans les eaux naturelles de l'ordre de 0,8 ng/L. A titre de comparaison, les concentrations retrouvées en STEU sont de 40 ng/L sur la station de traitement des eaux usées de Cantinolle, soit du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans des stations de traitement en Californie avec 40-120 ng/L (Sadaria et al., 2016; Weston and Lydy, 2014). Cet insecticide est principalement employé en tant que traitement anti fourmis, anti-puces pour animaux domestiques ou encore en tant qu'anti-termite pour le traitement des habitations.

L'ensemble des rejets domestiques vont finalement se mélanger aux autres effluents urbains (hospitaliers, industriels, pluviaux, etc.) afin de former l'effluent d'entrée de la station de traitement. Les profils de contamination observés pour les eaux usées domestiques ressemblent assez fortement aux profils retrouvés en entrée de STEU avec une signature marquée par l'AMPA, le fipronil, le glyphosate et l'imidaclopride. Cela semble indiquer que la contamination retrouvée en entrée de STEU est directement liée aux entrants domestiques, donc aux habitudes d'utilisations humaines.

Les flux moyen en imidaclopride (4 mg/jour) et en fipronil (1,1 mg/jour) dans les eaux domestiques sont plus faibles que ceux retrouvés en aval de zones industrielles d'importance (respectivement 115 et 1 mg/jour). Cependant il faut aussi considérer le fait que les zones industrielles sont moins représentées sur le territoire, et qu'elles somment également des effluents urbains.

Il semble y avoir une contamination globale du réseau d'assainissement pour ces 2 molécules actives, qui indiquerait des usages globaux. Les prélèvements ayant été réalisés par temps sec, les apports ne peuvent provenir d'un lessivage des sols suite à un traitement anti-termite. La thèse d'une introduction de ces substances actives dans le réseau du fait des usages vétérinaires est donc avancée : il y aurait transfert vers le réseau soit (1) directement suite au nettoyage d'un animal traité avec ces molécules, soit (2) indirectement suite au transfert de l'animal traité vers l'homme puis nettoyage

(machine à laver, douche, etc.). En effet, 50% des foyers français possèderaient au moins 1 animal de compagnie, avec 21% de chats et 13% de chiens (Sofres, 2014), ce qui permettrait une introduction des antiparasitaires de façon très globale sur le territoire. Des travaux récents envisagent également cette hypothèse pour ces 2 traitement antipuces vétérinaires emblématiques (Sadaria et al., 2016) suite à leur présence dans les réseaux d'assainissements et les STEP Californiennes.

Concernant les autres biocides retrouvés dans le réseau d'assainissement domestique, ils pourraient également être introduits dans le réseau par transfert direct ou indirect suite à leur utilisation. La carbendazime par exemple (10-150 ng/L) peut être utilisée lors de la synthèse de papiers afin d'en augmenter la résistance face à la moisissure (biocide BT7/9/10). Elle est notamment incorporée lors de la fabrication de certains papiers toilettes, ce qui pourrait expliquer sa présence dans le réseau d'assainissement et en STEU (30 ng/L).

Les effluents domestiques ont donc un profil de contamination très différent des effluents industriels étudiés dans le cadre du Plan Micropolluant, mais étant plus largement présents sur le territoire, ils contribuent de façon majeure au profil de contamination observé en STEU. La principale différence reste la très faible proportion de diuron quantifiée dans ces effluents (1-2%) comparé à la STEU (15-20%), alors qu'il représente entre 5-50% des pesticides retrouvés selon les effluents de zones industrielles analysées. Toutefois les effluents industriels n'expliquent qu'une petite partie des apports et il doit certainement exister une source en diuron sur le réseau d'assainissement, mais qui reste non identifiée à ce jour. Ce biocide utilisé dans le traitement de couches de surfaces (peintures) est vraisemblablement apporté en STEU suite à un ruissellement sur une surface traitée au cours de précipitations, et une hypothèse serait un apport vers la STEU par les eaux de pluies du fait d'une portion unitaire du réseau d'assainissement, un stockage provisoire sous forme de dépôt et un apport progressif par lessivage de ce dépôt par les eaux usées en temps sec.

Il est également important de mentionner le fait que les stations de traitements des eaux usées actuelles ne sont pas dimensionnées pour traiter les micropolluants organiques (Choubert et al., 2012; Köck-Schulmeyer et al., 2013), et les taux d'abattelements calculés sur la station de Cantinolle sont de l'ordre de 10%, avec des taux d'abattement respectifs de 9% et -5% pour le fipronil et l'imidaclopride, ce qui revient à rejeter des flux importants vers le milieu récepteur (cf. Evaluation de l'efficacité des traitements (eaux et boues)). Le glyphosate est mieux traité par la station avec un taux d'abattement de l'ordre de 65%, cependant la dégradation de cette molécule peut entraîner la génération d'AMPA qui est suspecté d'être aussi toxique que la molécule mère, et pour lequel le taux d'abattement en STEU est négligeable voire nul (Choubert et al., 2012).

Cela conduit donc à rejeter directement dans le milieu la charge contaminant, avec un risque potentiel pour le milieu récepteur, surtout localement autour du lieu de rejet.

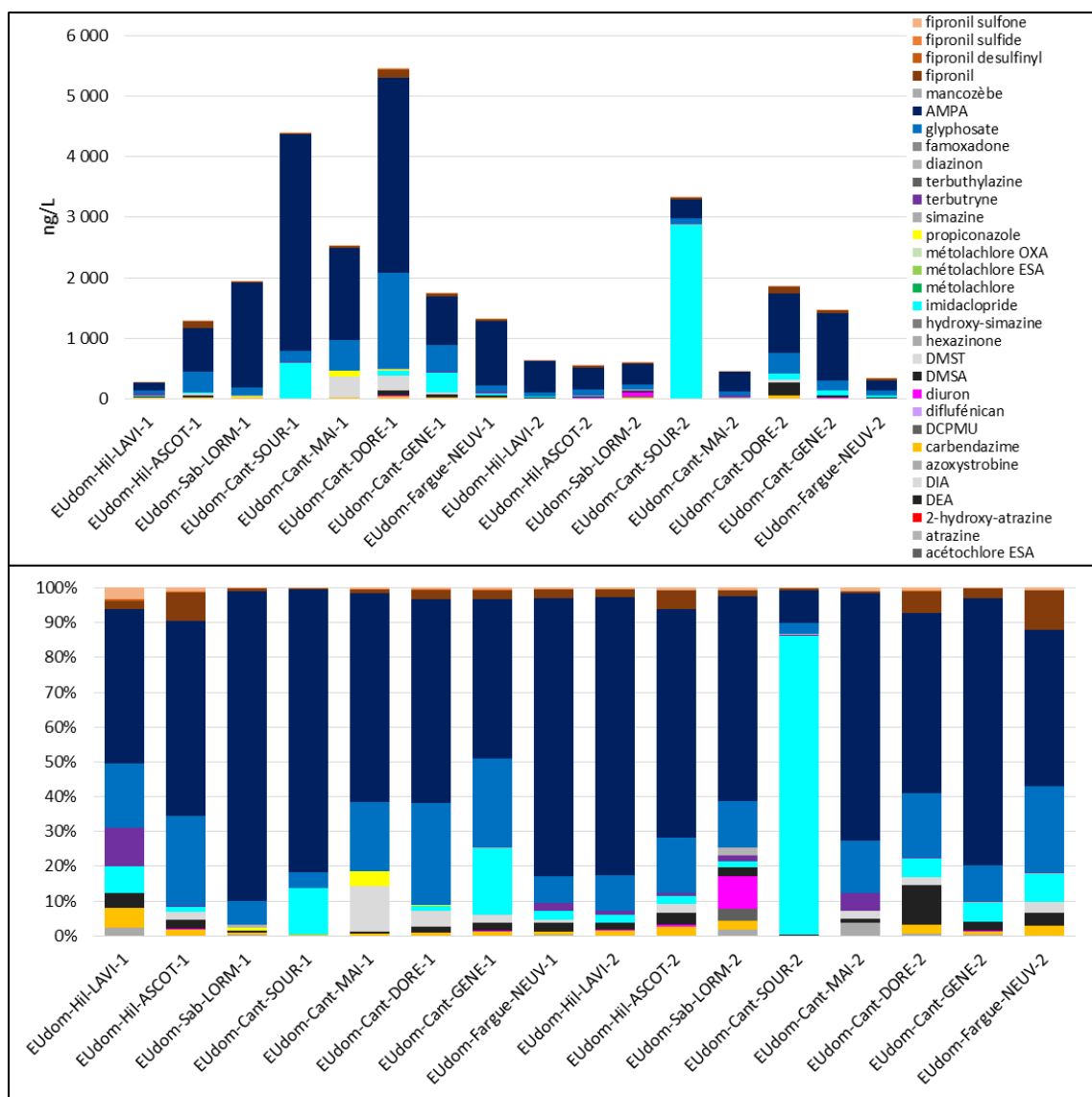


Figure 247. Profil de contamination des eaux usées domestiques par les pesticides (ng/L)

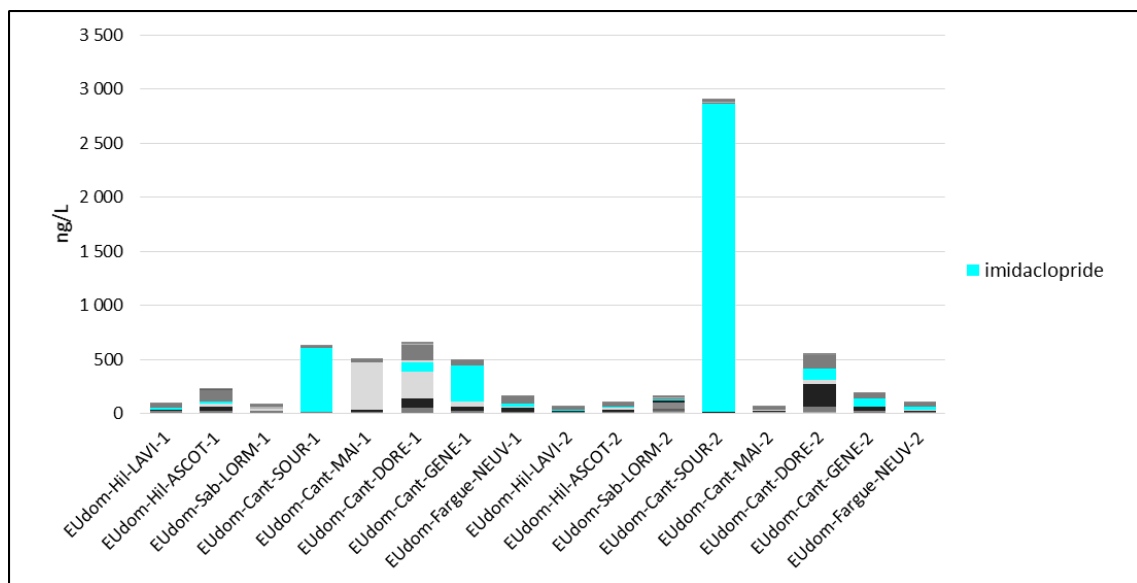


Figure 248. Profil de contamination par l'imidaclopride (ng/L)

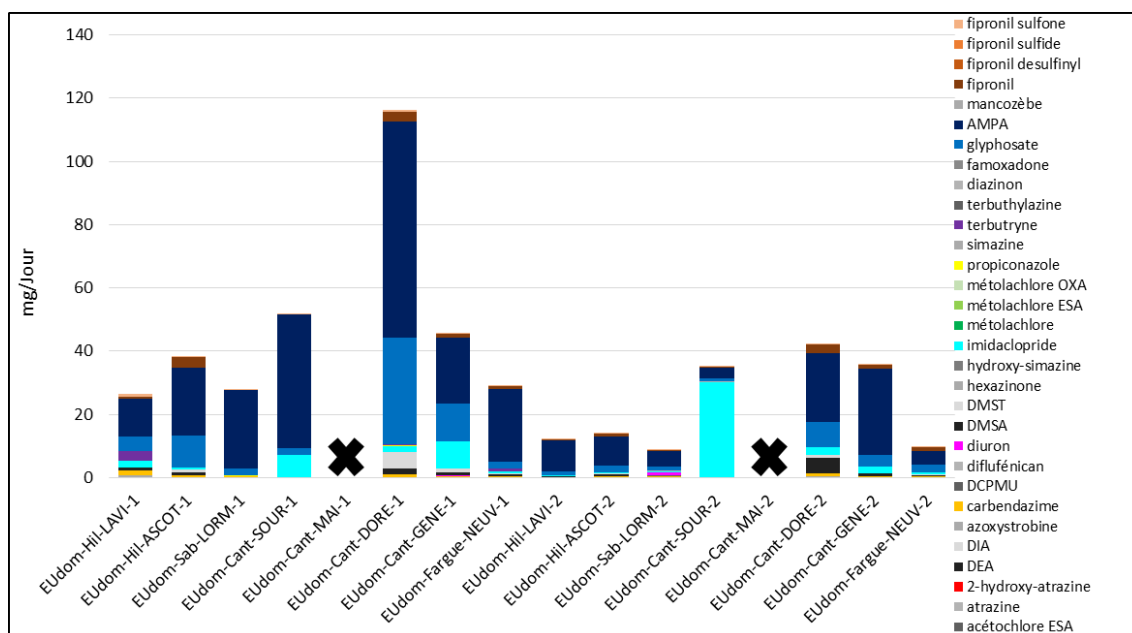


Figure 249. Flux (mg/jour/jour) de pesticides dans les eaux usées domestiques

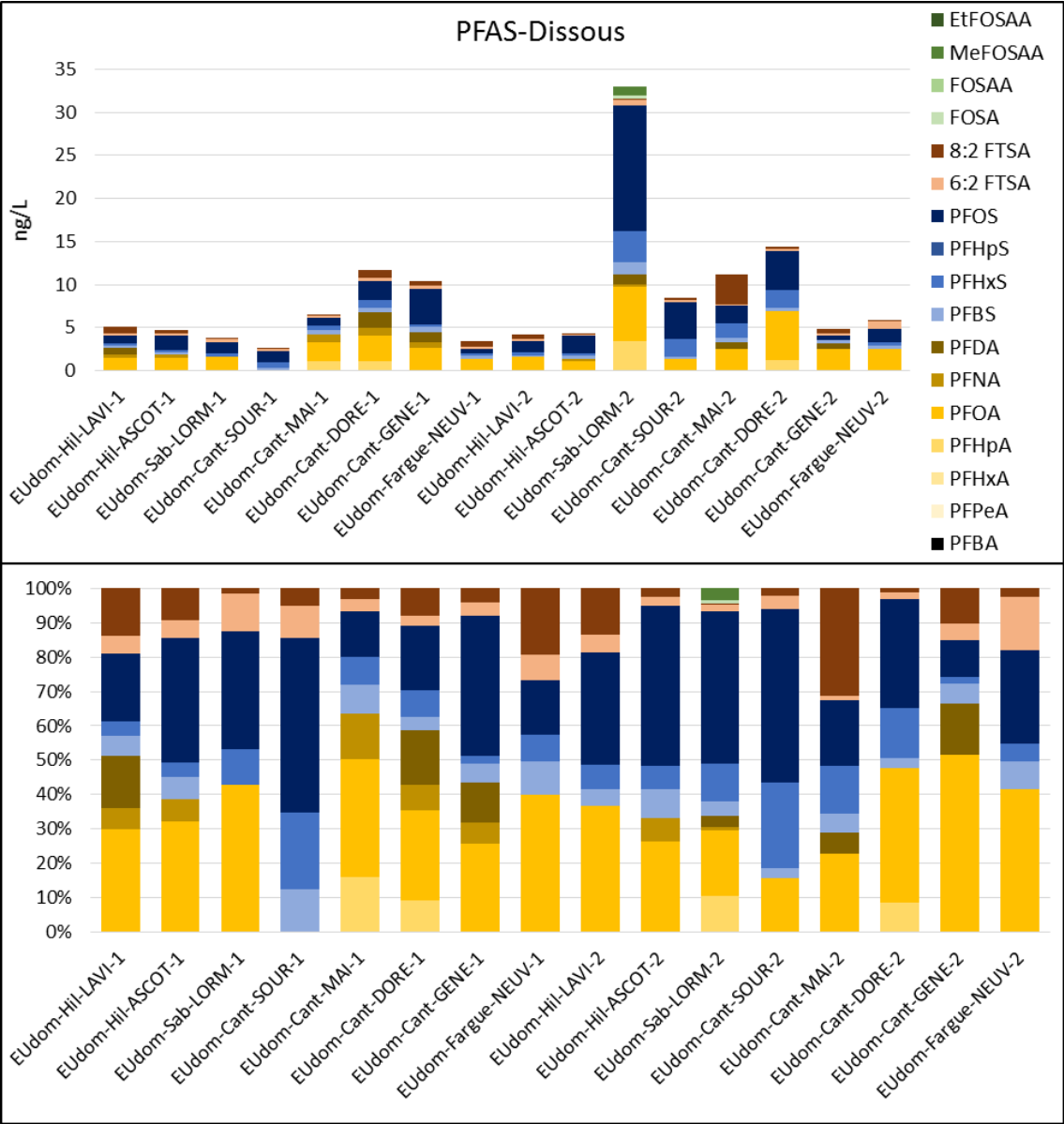
4. PFAS

Sur les deux campagnes de prélèvements d'eaux usées domestiques réalisées, 17 PFAS ont été analysés dans les phases dissoutes et particulières.

Dans la phase dissoute, 4 étaient systématiquement retrouvés à des niveaux supérieurs aux limites de quantification (PFHxS, PFOS, 6:2 FTSA et 8:2 FTSA), 7 étaient quantifiées au moins une fois (PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFBS, FOSA et MeFOSAA), et 6 n'ont jamais été retrouvées (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpS, FOSAA, et EtFOSAA). La somme des concentrations en phase dissoute était relativement homogène d'un site à l'autre lors de la première campagne avec des niveaux cumulés allant de 2,6 à 11,7 ng/L (Figure 250). Une variabilité spatiale plus importante (Σ PFAS = 4,3 et 33 ng/L) a été observée lors de la 2^{ème} campagne, du fait notamment de niveaux multipliés par 10 au point LORM entre les 2 campagnes. Le profil moléculaire est dominé sur tous les sites par le PFOS ou le PFOA (lorsque celui-ci est retrouvé), avec des concentrations respectives de 0,5-14,6 ng/L et <LQ-6,3 ng/L et des abondances relatives variables en fonction du site (10,6-50,6 % et <LQ-51,5 % respectivement pour le PFOS et PFOA) (Figure 250).

Ces résultats sont cohérents avec ceux reportés par de nombreux auteurs pour des entrées de station d'épuration au bassin versant majoritairement caractérisé par des activités urbaines sans l'influence d'activités industrielles (Ahrens et al., 2009; Becker et al., 2008). Quelques différences sont observées par rapport aux entrées des 2 principales stations d'épuration de l'agglomération de Bordeaux étudiées dans le cadre du programme ETIAGE (2012), pour lesquelles le niveau globale était plus élevé ($67,7 \pm 14,9$ ng/L pour Clos de Hilde et $109,8 \pm 26,4$ ng/L pour Louis Fargue). Le profil de contamination était plus largement dominé par les PFSA et notamment le PFOS, ce dernier représentant en moyenne à lui seul 46% à 54% de la Σ PFAS. Le PFOA ne représentait pas plus de 10% du profil et, contrairement aux eaux usées domestiques, les PFCAs avec moins de 6 carbones perfluorés (PFBA, PFPeA et PFHxA) étaient quantifiés. Leur présence en entrée de STEU et absence dans les eaux usées domestiques pourrait s'expliquer par la dégradation de précurseurs, identifiés (ex 6:2 FTSA et 8:2 FTSA) ou non, au cours de l'acheminement des eaux usées vers les stations d'épuration. En effet, les acides perfluoro phosphodi-esters, les perfluoroalkyl sulfonamides et les fluorotélomères sont susceptibles d'être dégradés en PFCA et/ou PFSA via des processus d'oxydation ou microbiologiques (Houtz et al., 2016; Liu and Mejia Avendaño, 2013). Dans le cas de systèmes unitaires, certains apports peuvent, en outre, être liés aux eaux pluviales, comme observé précédemment, ce

qui peut être une des raisons de la présence des PFCA à chaîne courte en entrée de station d'épuration alors qu'ils ne sont pas détectés dans les eaux usées domestiques.



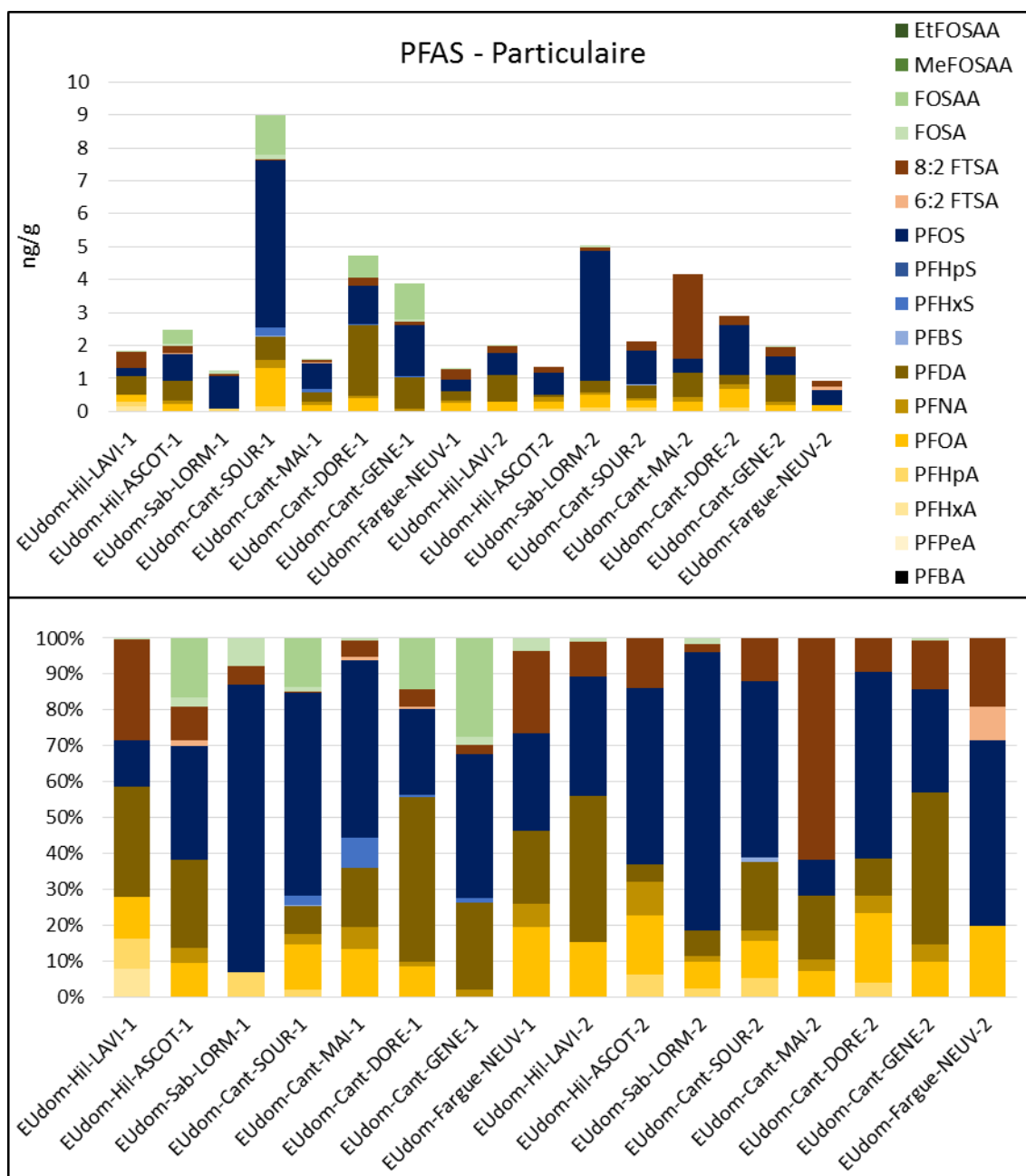


Figure 251. Concentrations (ng/g) et profils de contamination par les PFAS – Phase Particulaire

Dans la phase particulaire, seul le PFOS et le 8:2 FTSA ont été quantifiés systématiquement. Les autres composés présents en phase dissoute, ont également été quantifiés au moins une fois. Le FOSAA a été quantifié dans certains échantillons de la campagne 1 alors que sa présence n'avait pas été mise en évidence en phase dissoute. La somme des PFAS varient de 1 à 9 ng/g en fonction des points et des campagnes de prélèvement (Figure 251). Le PFOS domine bien souvent le profil moléculaire. Comparé à la phase dissoute, et comme vu dans les cas précédents, la proportion des chaînes les plus longues dans la phase particulaire croît au détriment des chaînes les plus courtes.

De part des teneurs en MES globalement élevées dans les eaux usées domestiques (0,28 à 8,43 g/L), la teneur en PFAS dans les particules peut représenter une part non négligeable de la teneur totale. En effet, celle-ci varie de 0,24 à 13,1 ng/L représentant 6 à 67% (pour le point le plus chargé en MES) de la teneur totale (Figure 253).

Les flux en PFAS estimés dans les eaux usées domestiques varient de 62 à 569 µg/jour en fonction du site et de la campagne d'échantillonnage (Figure 252). Les flux les plus élevés ont été

mesurés aux points LAVI et LORM (campagne 2). Ces deux sites présentent également les plus fortes variabilités temporelles en termes de flux (569 et 109 µg/jour pour LAVI et 72 et 587 µg/jour pour LORM pour les campagnes 1 et 2 respectivement), du fait de débits (pour LAVI) ou teneurs (pour LORM) fortement variables entre les 2 campagnes.

Ces flux sont bien inférieurs à ceux mesurés pour les médicaments par exemple (g/jour/gjour). Toutefois, ces substances, en particulier les PFCA et PFSA, présentent un caractère persistant aux processus de biodégradation et d'oxydation utilisés en stations d'épuration (comme en témoignent les résultats du programme ETIAGE), ces dernières qui constituent alors des apports continus vers les eaux de surface.

Sur la base d'études évaluant l'exposition humaine aux PFAS, visant in fine à expliquer de fortes teneurs en PFOA retrouvées dans le sérum humain, il est possible d'identifier certaines pratiques susceptibles d'être responsables de rejets en PFAS dans les eaux usées domestiques. Par exemple, la présence de PFOA a pu déjà être associée à l'utilisation de poêles aux revêtements antiadhésifs de type téflon (ou PFTE) (Stahl et al., 2011). De par son caractère Persistant, Bioaccumulable et Toxique, des textes réglementaires à l'échelle européenne et aux Etats-Unis restreignent désormais les utilisations de ce composé (EChA, 2015 et US-EPA, 2006). Certains précurseurs comme les alcools fluorotélomères, les perfluoroalkyl sulfonamides ou encore les perfluoroalkyl phospho diesters sont incorporés dans des polymères utilisés pour les emballages alimentaires (D'eon et al., 2009). Les fluorotélomères, comme le 6:2 FTSA, entre dans la composition de composés plus complexes, eux-mêmes utilisés pour le traitement de textiles ou tapis en tant qu'imperméabilisants ou dans des produits d'entretien ménagers (l'industriel américain 3M a longtemps utilisé des substances à base de PFOS dans les produits ScotchgardTM avant d'accepter l'arrêt de la production de ce type de substances en 2000) (Prevedouros et al., 2006).

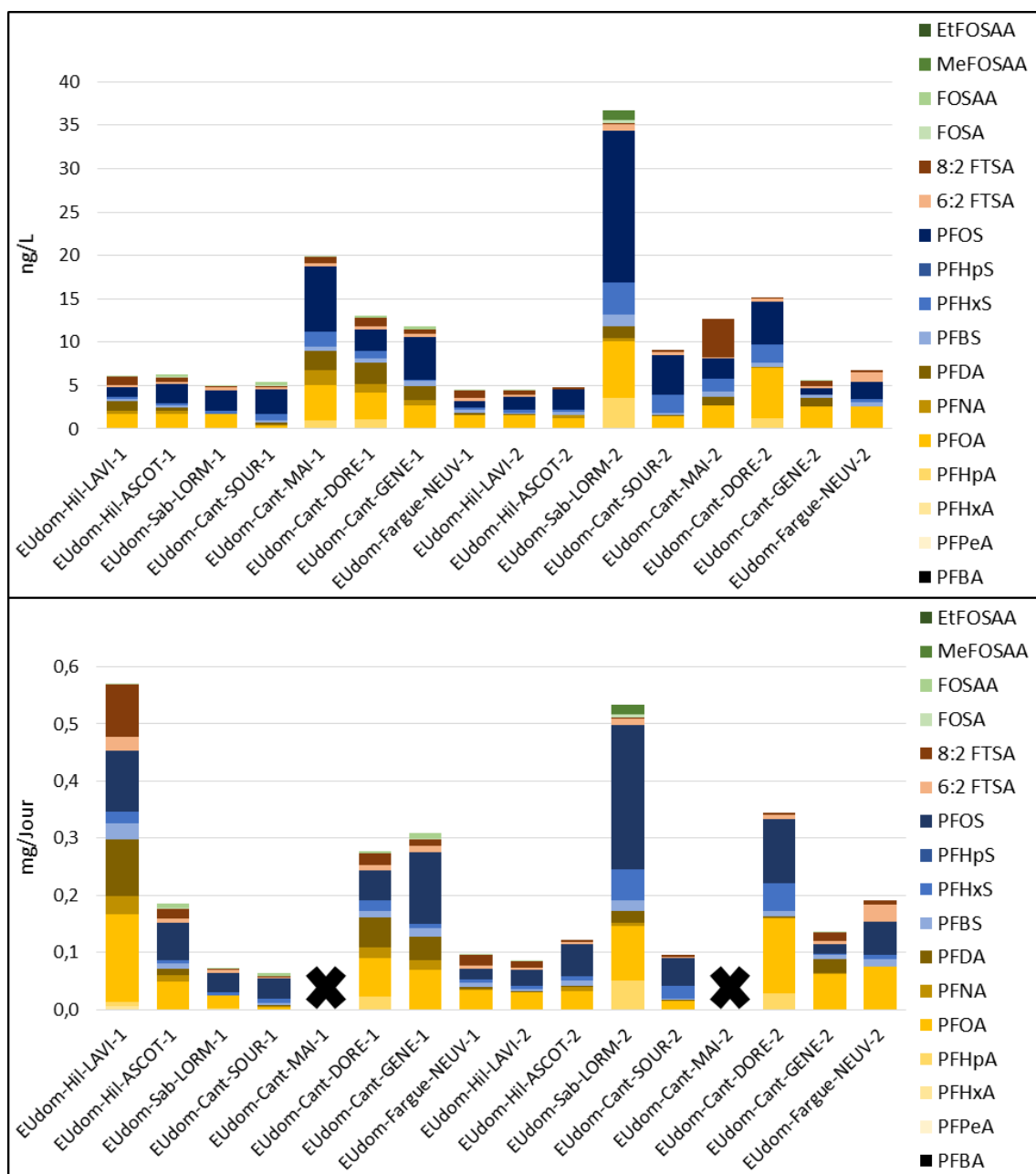


Figure 252. Concentration totale (ng/L) et flux totaux (mg/jour/jour) des PFAS dans les eaux usées domestiques – Phase dissoute + Phase particulaire

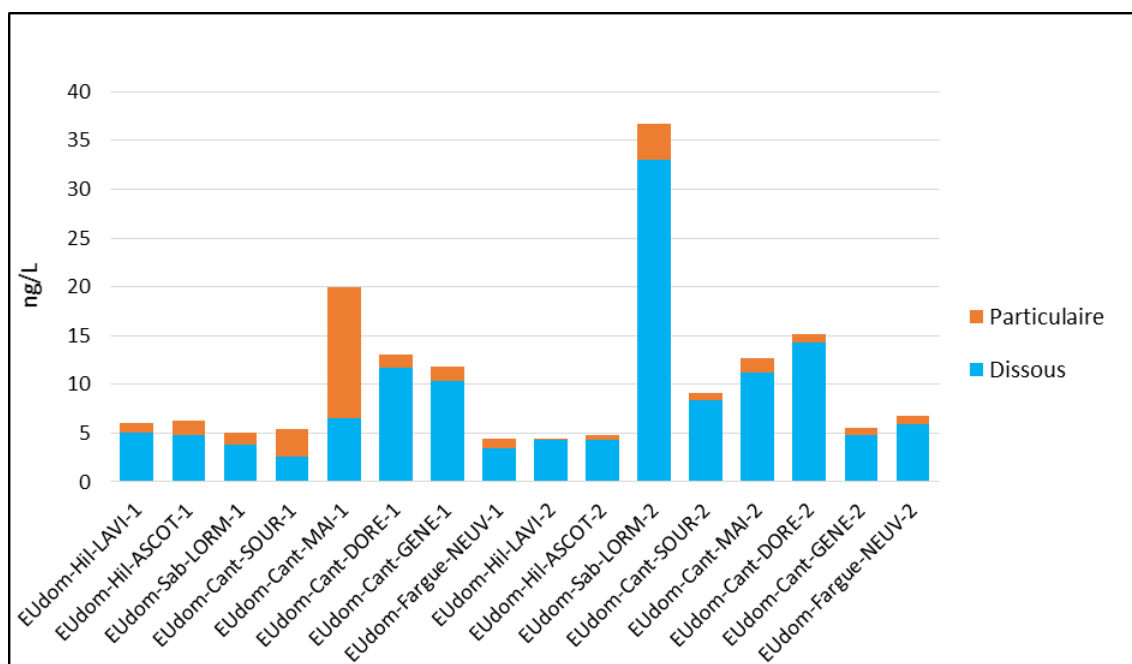


Figure 253. Contamination totale des eaux usées domestiques par les PFAS (ng/L). Partition phase dissoute/phase particulaire

5. Filtres UV

Les filtres UV organiques sont retrouvés en grandes quantités dans les eaux usées domestiques (Figure 254). Parmi les 6 composés analysés, 1 n'a jamais été détecté (ODPABA), 1 a été détecté au moins une fois (4MBC) et 4 ont systématiquement été détectés (oxybenzone, avobenzène, octocrylène et EHMC). La concentration cumulée des filtres UV varie entre 800 et 9 200ng/L pour la première campagne (Juin 2015) et entre 200 et 5 200ng/L pour la seconde campagne (Décembre 2015). Le composé majoritairement présent sur les deux campagnes est l'octocrylène. Il est cependant détecté en plus petite quantité en hiver. Sa concentration moyenne passe de 2 527 ng/L en été à 787 ng/L en hiver. Seul l'EHMC voit sa concentration moyenne augmenter en hiver en passant de 114 ng/L à 362 ng/L. Une étude récente menée par Chisvert *et al.* (Chisvert et al., 2013) prouve que les filtres UV tels que l'EHMC, le 4-MBC, l'oxybenzone et l'octocrylène sont détectés de façon régulière tout au long de l'année à cause de leur utilisation dans les déodorants, les produits après rasage, les crèmes de jours et également les baumes à lèvres. Une autre étude a également mis en évidence l'effet de la saisonnalité dans la concentration des filtres UV en entrée de STEU (Li et al., 2007). L'EHMC est la molécule la moins soumise à la saisonnalité contrairement à l'octocrylène et l'oxybenzone. Ce résultat rejoint ceux obtenus par Y. Aminot pour le suivi des filtres UV en entrée et en sortie de la STEU Clos de Hilde (Aminot, 2013).

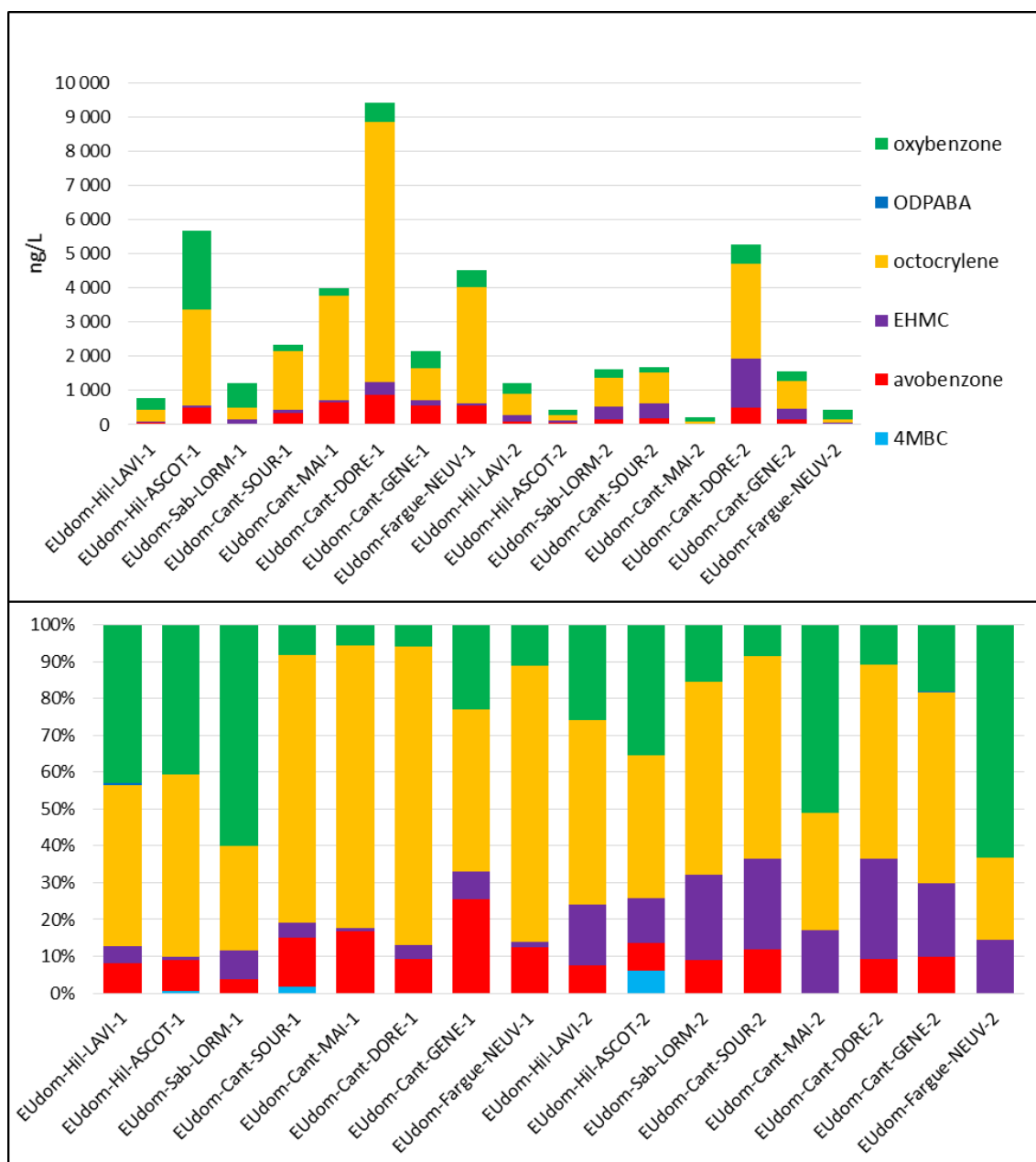


Figure 254. Contamination des eaux usées domestiques par les filtres UV (ng/L)

6. Bisphénol A

Le bisphénol A est présent dans les eaux usées domestiques à des concentrations totales (phase dissoute + phase particulaire) s'échelonnant de 37 à 1 354 ng/L (Figure 255). Ces disparités proviennent essentiellement de la phase particulaire. En effet, les teneurs variables en MES (Tableau 44) et les effets matriciels rencontrés sur certains échantillons induit une grande variabilité dans les concentrations obtenues (<LQ à 1 334 ng/L). Concernant la phase dissoute les résultats obtenus sont beaucoup plus homogènes avec des concentrations allant de 19 à 212 ng/L.

Un document publié par l'INERIS concernant les données technico-économiques sur les substances chimiques en France s'est intéressé au BPA (ChemSec, 2014). Il présente un résumé de plusieurs études menées dans le but d'étudier les sources introduisant le BPA dans le milieu naturel. Il est montré que les sources domestiques sont négligeables par rapport aux sources industrielles. Les teneurs en BPA retrouvées dans la phase dissoute d'une entrée de station d'épuration ont été étudiées

(Fürhacker et al., 2000). Les valeurs moyennes de BPA dans les eaux usées domestiques variaient entre <LQ et 250 ng/L. Les résultats obtenus dans les eaux usées domestiques REGARD sont donc en adéquation avec ceux présentés dans la littérature.

Si l'on raisonne en termes de flux total (phase dissoute + phase particulaire), les apports en BPA dans les eaux usées domestiques varient entre 1 et 26 mg/jour, l'apport maximum étant observé dans le point EUdom-Hil-LAVI-1 (Figure 256). Ce résultat n'a rien d'étonnant compte tenu des forts débits observés au niveau de ce point de prélèvement (Tableau 44).

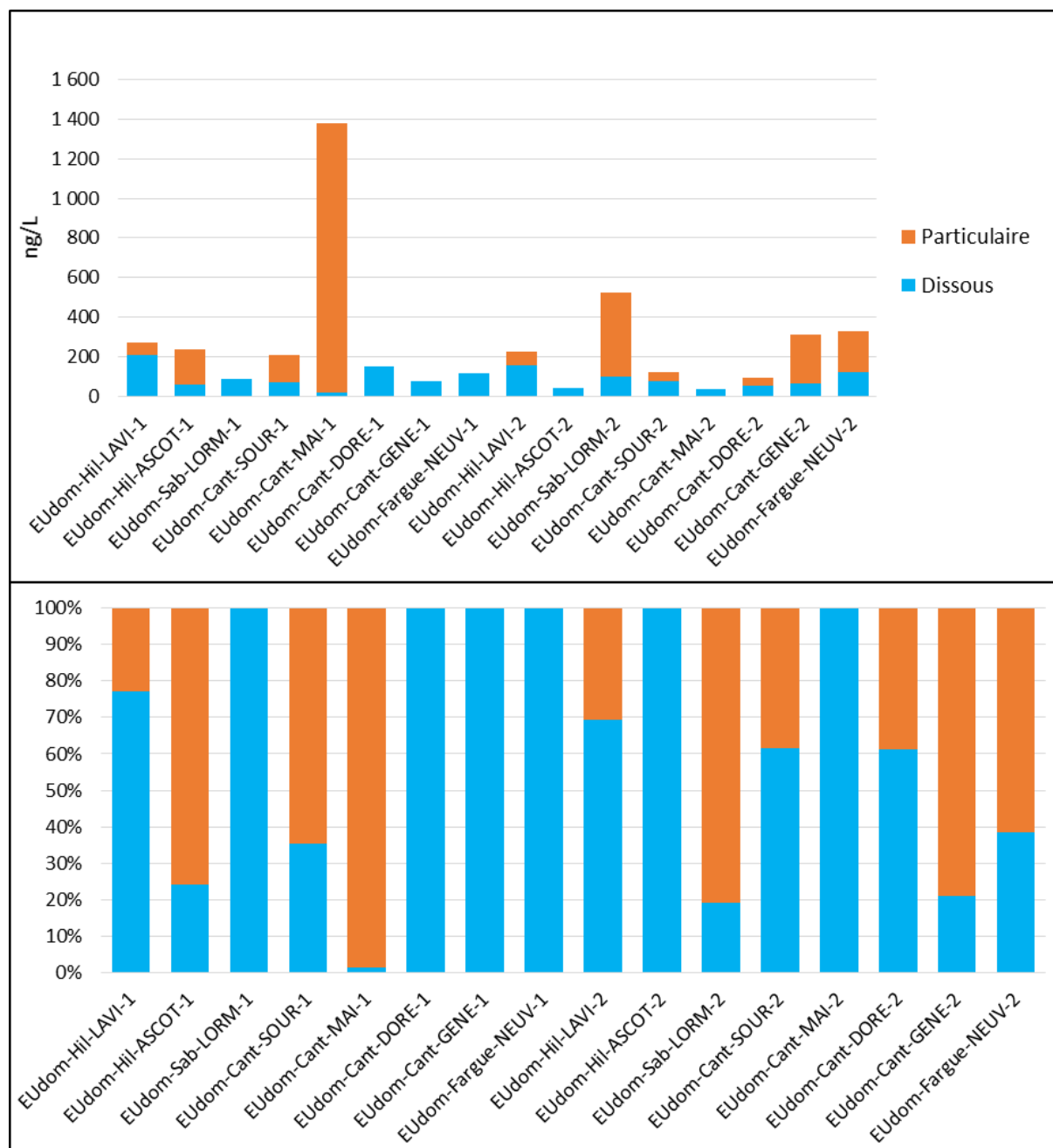


Figure 255. Concentration totale en BPA (ng/L) dans les eaux usées domestiques (phase dissoute + phase particulaire)

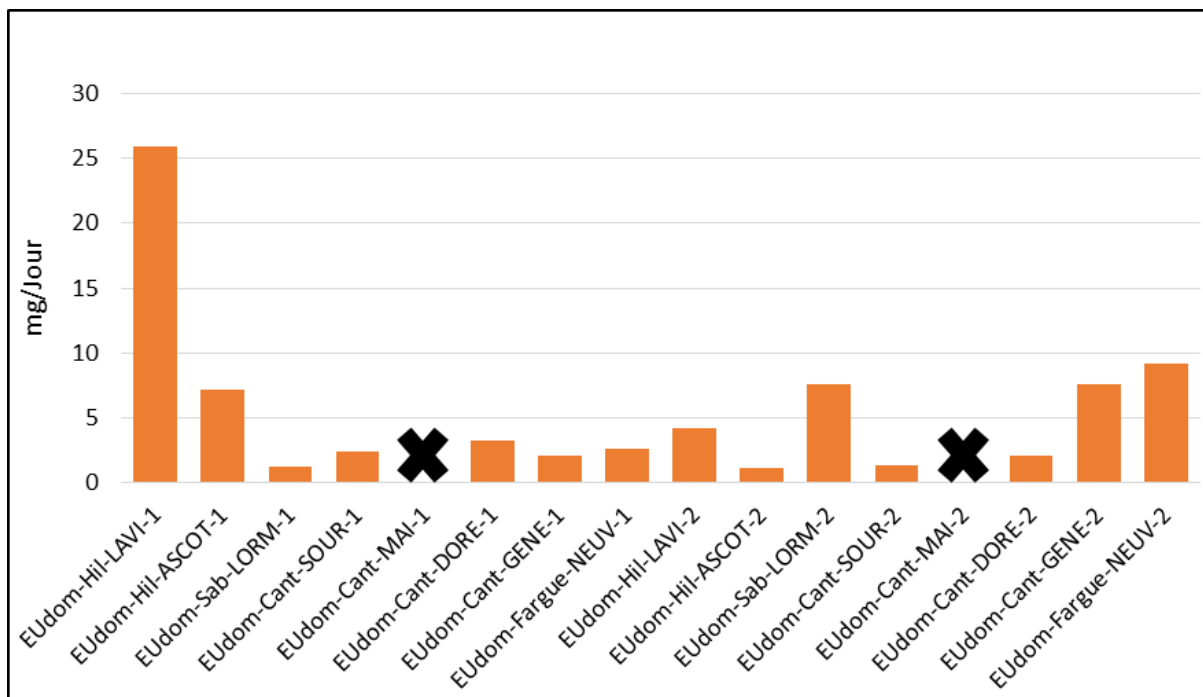


Figure 256. Flux total de BPA dans les eaux usées domestiques (mg/jour/jour) sur la fraction totale (phase dissoute + phase particulaire)

7. Triclosan

Le triclosan est présent dans la phase dissoute des eaux usées domestiques à des concentrations variant de 70 à 680 ng/L (Figure 257). Les résultats obtenus sont homogènes d'une campagne à l'autre. Le triclosan a été dosé dans des STEU françaises dans le cadre du projet AMPERES (Coquery et al., 2011). Il apparaissait que le triclosan était retrouvé dans 30 à 70% des eaux brutes à des concentrations comprises entre 100ng/L et 1µg/L. Les résultats obtenus dans les eaux usées domestiques sont donc cohérents à ceux obtenus en entrée de STEU.

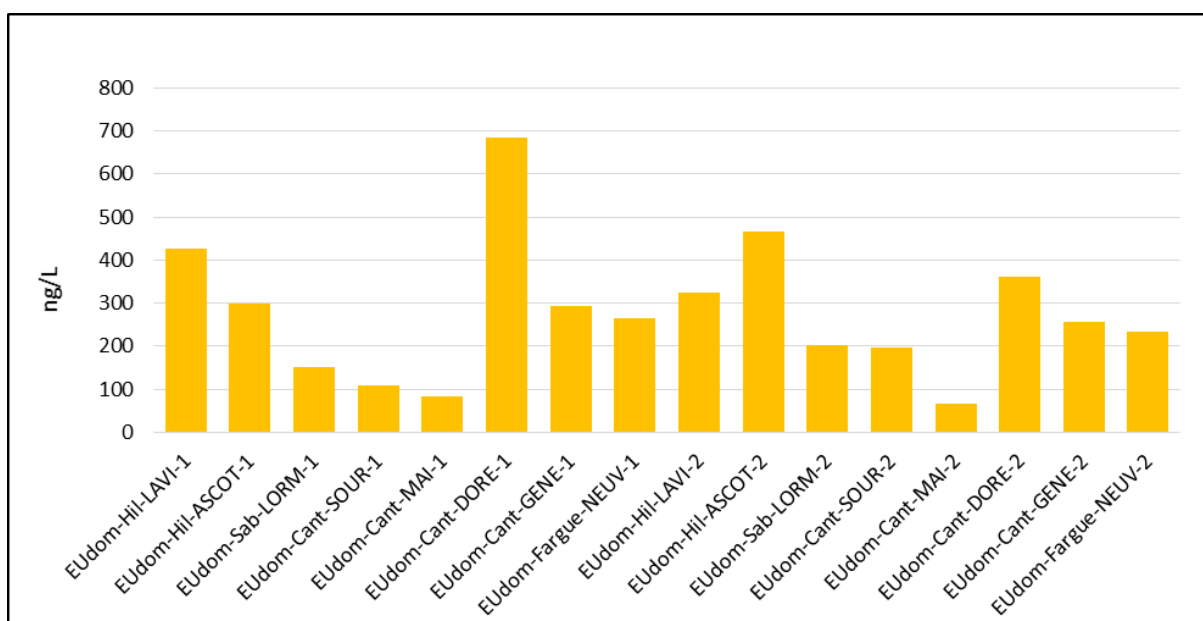


Figure 257. Contamination des eaux usées domestiques par le triclosan (ng/L)

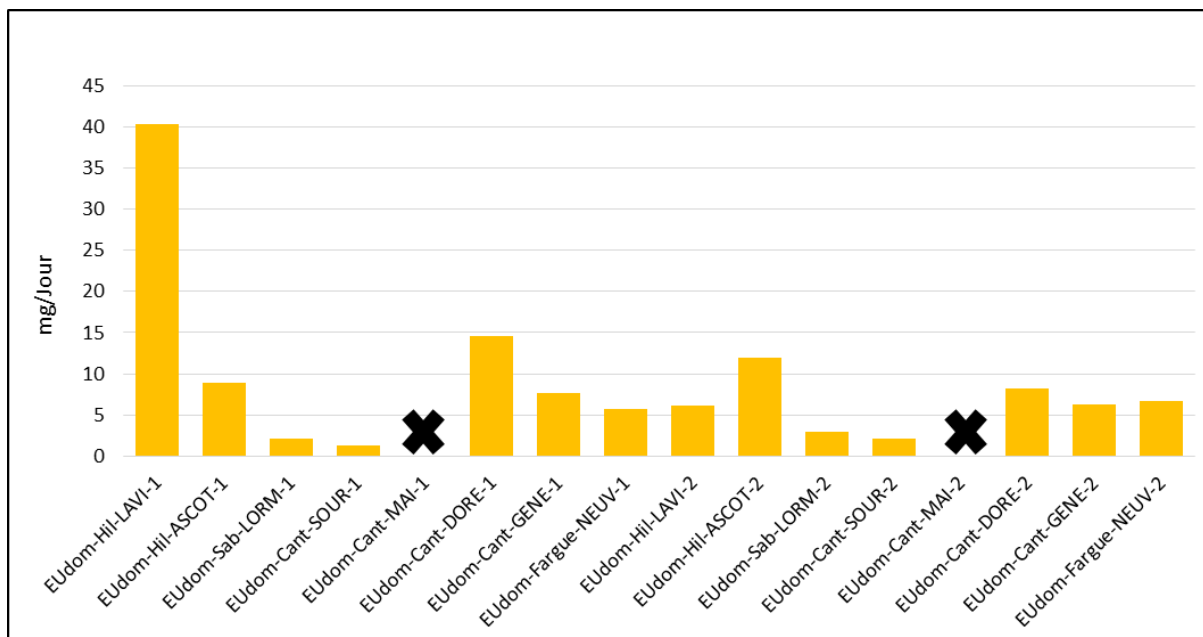


Figure 258. Flux de triclosan (mg/jour/jour) dans les eaux usées domestiques

8. Parabènes

Les concentrations totales en parabènes dans la phase dissoute des eaux usées domestiques varient entre 298,3 ng/L (EUdom-Cant-MAI-1) et 7 092,4 ng/L (EUdom-Cant-DORE-2) (Figure 259). Sur les 8 molécules analysées, 4 sont systématiquement retrouvées : l'éthyl parabène, le méthyl parabène, le butyl parabène et le propyl parabène. L'isobutyl parabène et l'isopropyl parabène n'ont jamais été détectés. Le benzyl parabène n'a été détecté qu'une seule fois sur le point EUdom-Sab-LORM-1. Ces résultats sont en adéquation avec ceux présentés dans la littérature internationale. En effet les parabènes à chaînes courtes (méthyl-, éthyl-, propyl-) sont les plus utilisés dans les crèmes de soin car plus hydrosolubles.

Parmi les nombreuses études réalisées sur l'analyse des parabènes en entrée de station de traitement des eaux usées, toutes tendent à dire que le parabène le plus fréquemment rencontré est le méthyl parabène. En Suisse, les concentrations moyennes de méthyl parabène mesurées en entrée de STEU sont de l'ordre de 724 ng/L (Jonkers et al., 2009) alors qu'en Espagne elles peuvent atteindre 2 920 ng/L (Canosa et al., 2006).

Une saisonnalité semble apparaître lorsque l'on compare les deux campagnes. En effet, lors de la première campagne réalisée en été le parabène majoritaire est le propyl parabène avec des concentrations qui s'échelonnent entre 140,56 et 3 361,8 ng/L. En revanche, lors de la seconde campagne réalisée en hiver le composé majoritairement détecté est le méthyl parabène avec des concentrations qui varient entre 1 517,6 et 3 685,2 ng/L.

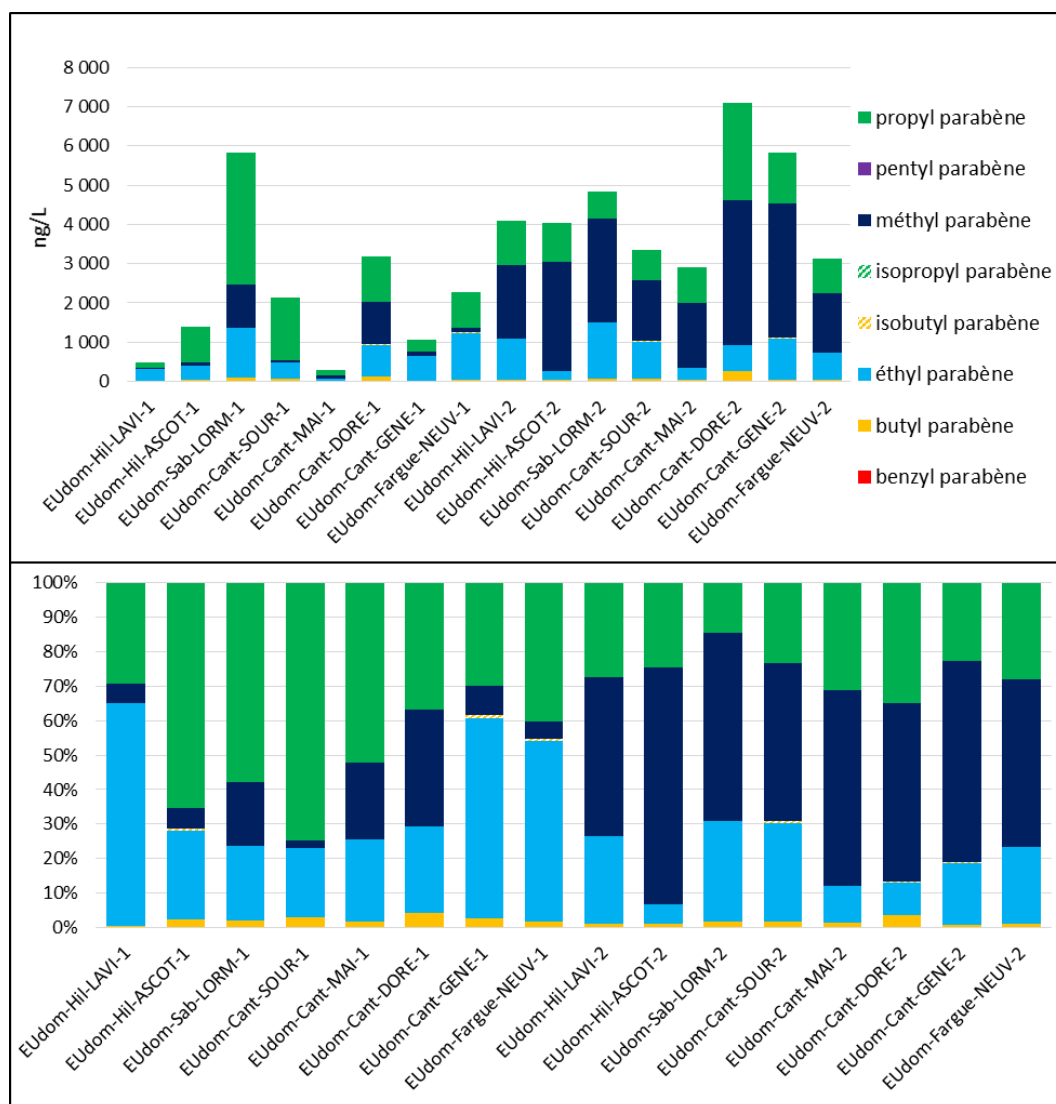


Figure 259. Concentration (ng/L) en Parabènes dans les eaux usées domestiques (phase dissoute)

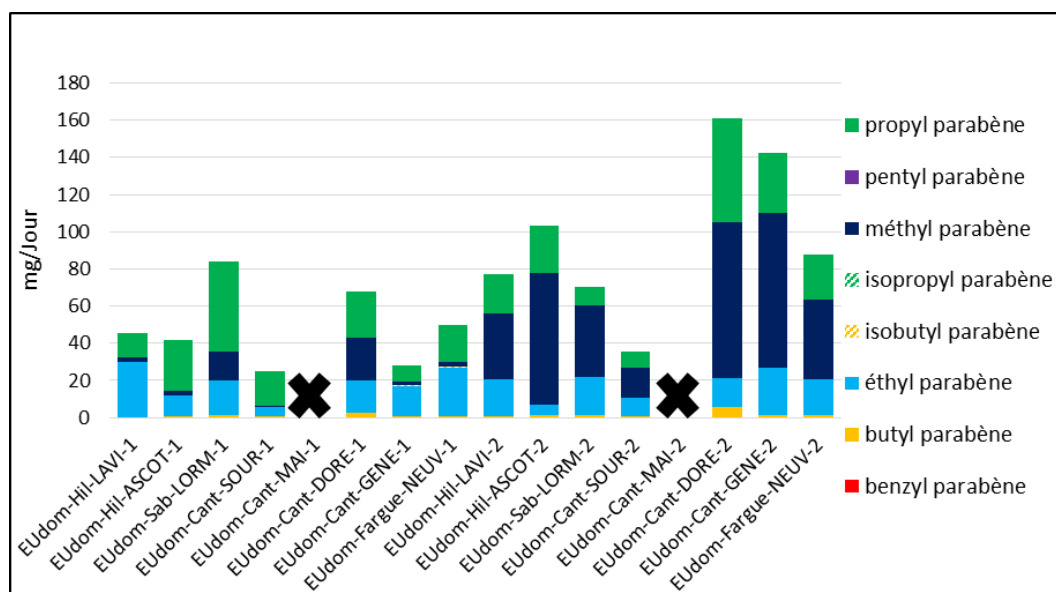


Figure 260. Flux (mg/jour/jour) de Parabènes dans les eaux usées domestiques (phase dissoute)

9. Alkylphénols

Les alkylphénols sont présents dans la phase dissoute des eaux usées domestiques à des concentrations variant de 130 à 550 ng/L (Figure 261). Cependant, la fraction dissoute ne représente qu'une faible proportion de la contamination en alkylphénols des eaux usées domestiques. En effet, les concentrations totales en alkylphénols (prenant en compte la fraction dissoute et la fraction particulaire) dans les eaux usées domestiques s'échelonnent entre 784 ng/L (EUdom-Fargue-NEUV-2) et 13 294 ng/L (EUdom-Cant-MAI-1) (Figure 262), la contamination provenant en grande partie de la phase particulaire. La valeur élevée mesurée au niveau du point EUdom-Cant-MAI-1 peut s'expliquer par une teneur en MES particulièrement élevée (8,4 g/L cf. Tableau 44). Excepté pour le point EUdom-Cant-MAI-1, les concentrations totales en alkylphénols atteignent des valeurs maximales de 4 660 ng/L. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment dans le Plan Micropolluant (cf. Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU)). En effet, les concentrations totales cumulées en alkylphénols en entrée de STEU étaient comprises entre 4 000 et 6 000 ng/L avec un maximum obtenu pour la STEU de Cantinolle.

L'approche par flux, proposés dans la Figure 263, permet une homogénéisation des résultats. Les flux totaux cumulés en phase totale en alkylphénols dans les eaux usées domestiques varient entre 12 et 113 mg/jour. Les flux n'ont pas pu être calculés pour le point MAI (2 campagnes) à cause d'un problème de débitmètre au moment du prélèvement (Tableau 44).

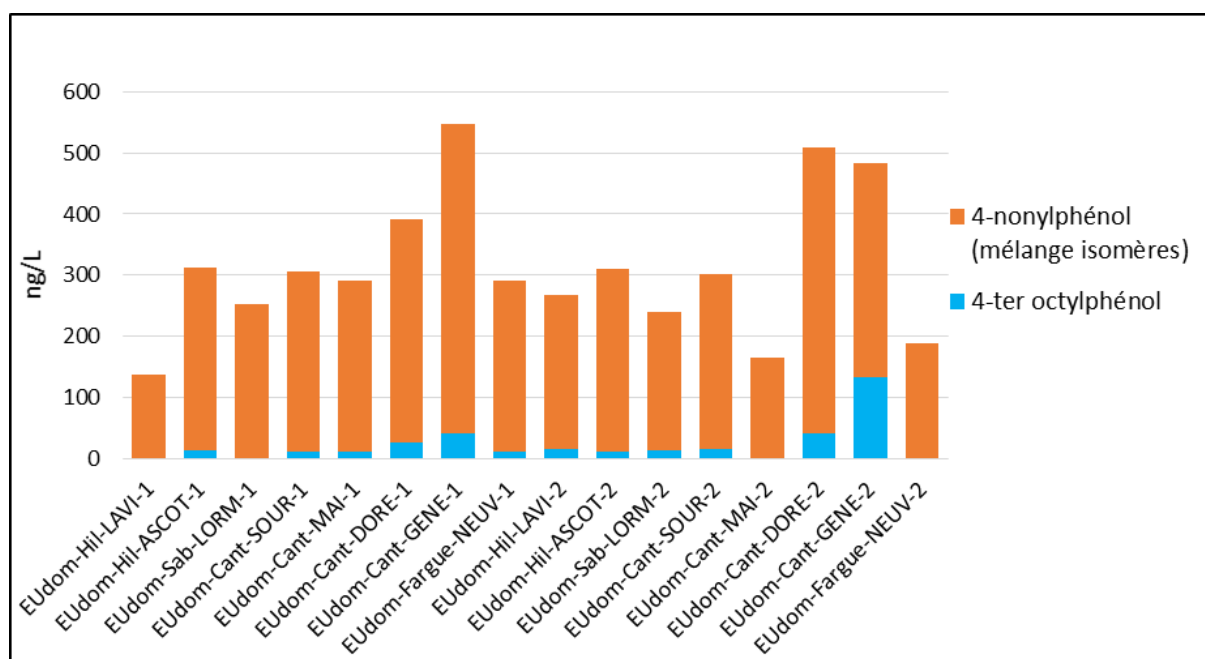


Figure 261. Concentration (ng/L) en alkylphénols dans la phase dissoute des eaux usées domestiques

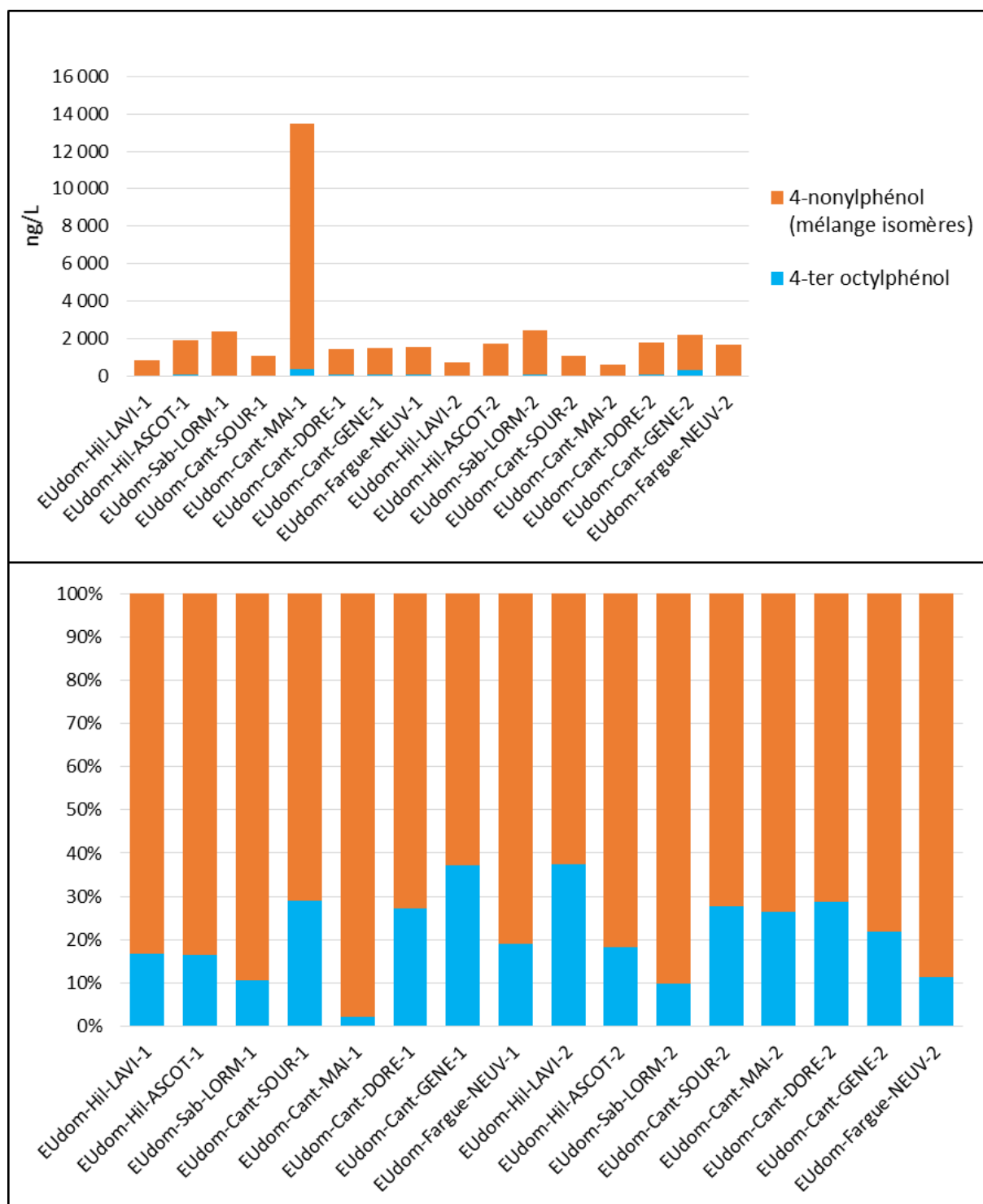


Figure 262. Concentration totale (ng/L) en alkylphénols - Phase dissoute + Phase particulaire

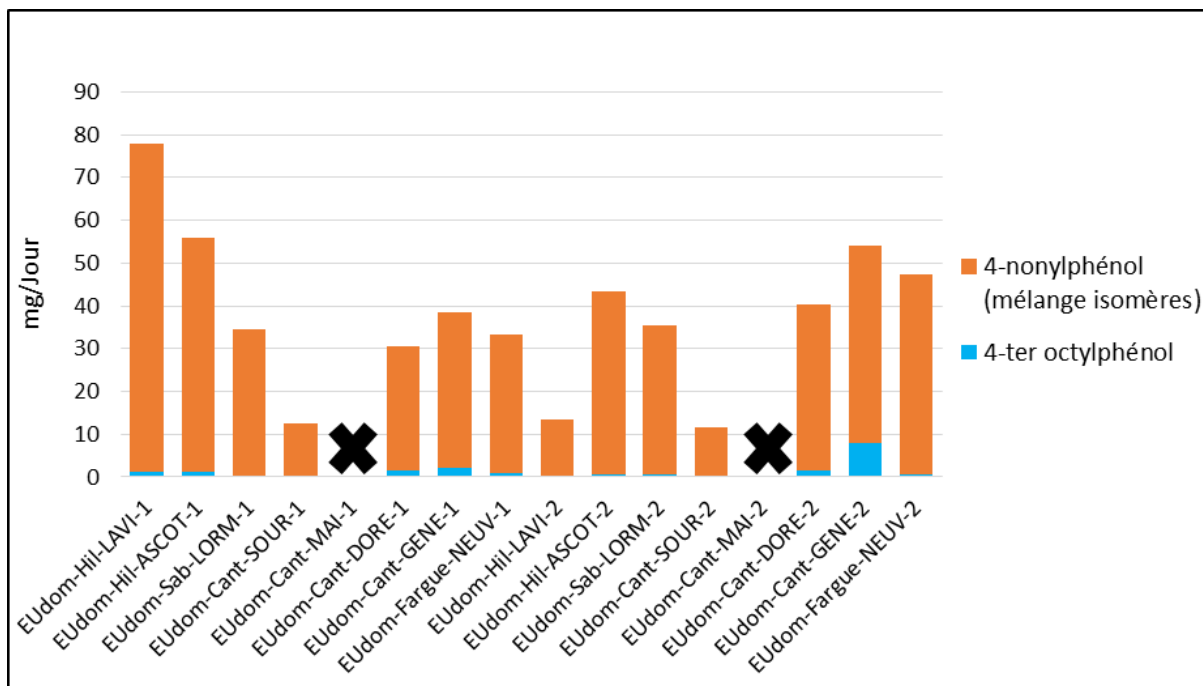


Figure 263. Flux totaux en alkylphénols (mg/jour/jour) - Phase dissoute + Phase particulaire dans les eaux usées domestiques

10. HAP

Les concentrations cumulées en HAP dans la phase dissoute des eaux usées domestiques varient entre 30 et 1 000 ng/L (Figure 264).

14 composés ont été analysés en phase dissoute, 6 n'ont jamais été détectés (benzo(a)anthracène, chrysène + triphénylène, benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3-cd)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène) et 8 ont été systématiquement détectés (naphtalène, acénaphthalène, acénaphthylène, florène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène). Les composés présents aux plus fortes concentrations dans la phase dissoute sont le naphtalène, le phénanthrène et l'acénaphthylène. Ces composés sont les plus solubles et les plus abondants, il n'est donc pas étonnant de les retrouver dans la phase dissoute des eaux usées domestiques. Les HAP ont été analysés en entrée de la STEU de Cantinolle et les 2 composés majoritaires étaient également le naphtalène et de phénanthrène (cf. Stations de traitement des eaux usées (STEU)).

Pour les points EUdom-Sab-LORM-1 et EUdom-Cant-GENE-1, le naphtalène représente à lui seul plus de 95% de la concentration totale en HAP.

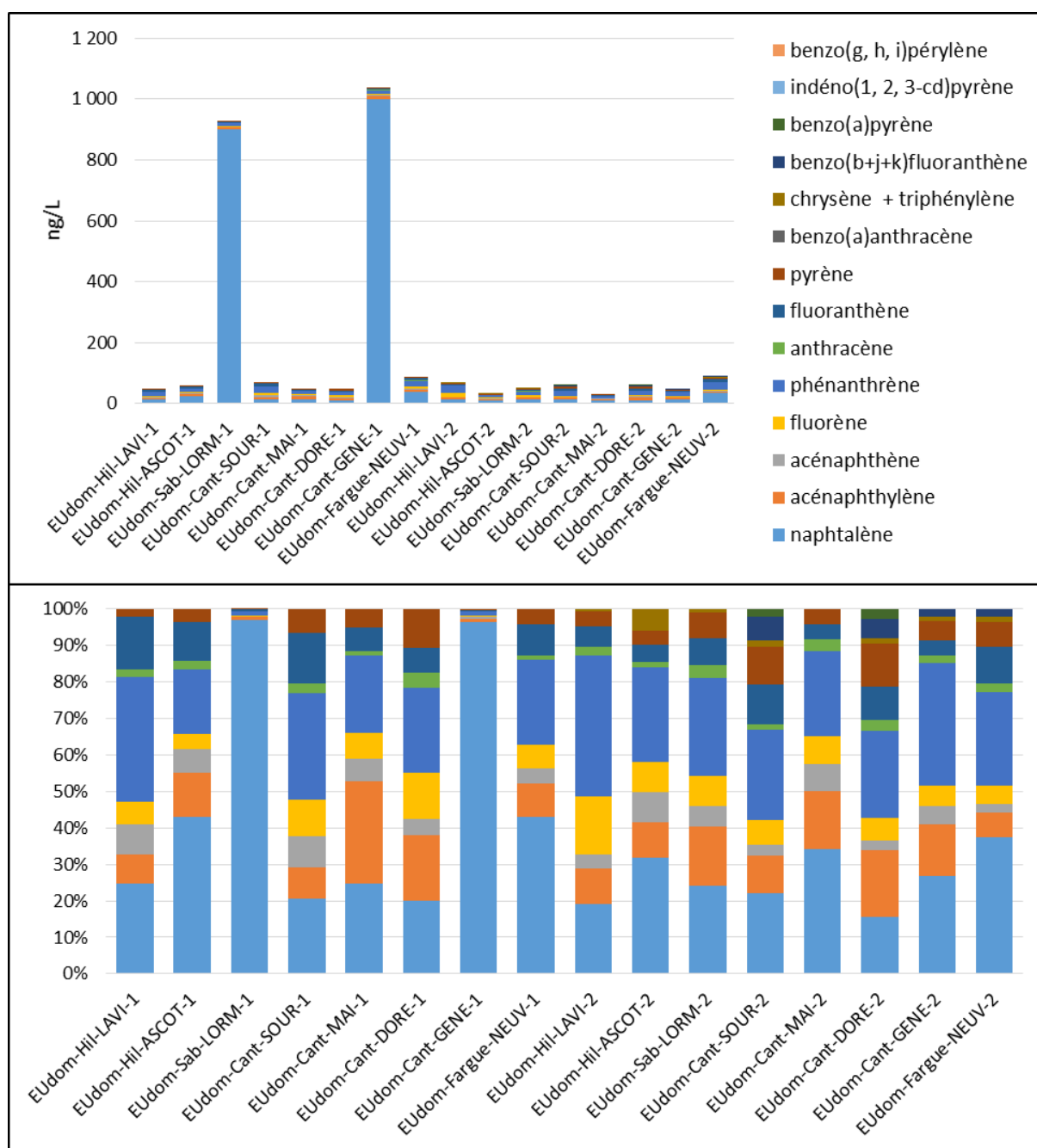


Figure 264. Concentration (ng/L) en HAP dans la phase dissoute des eaux usées domestiques

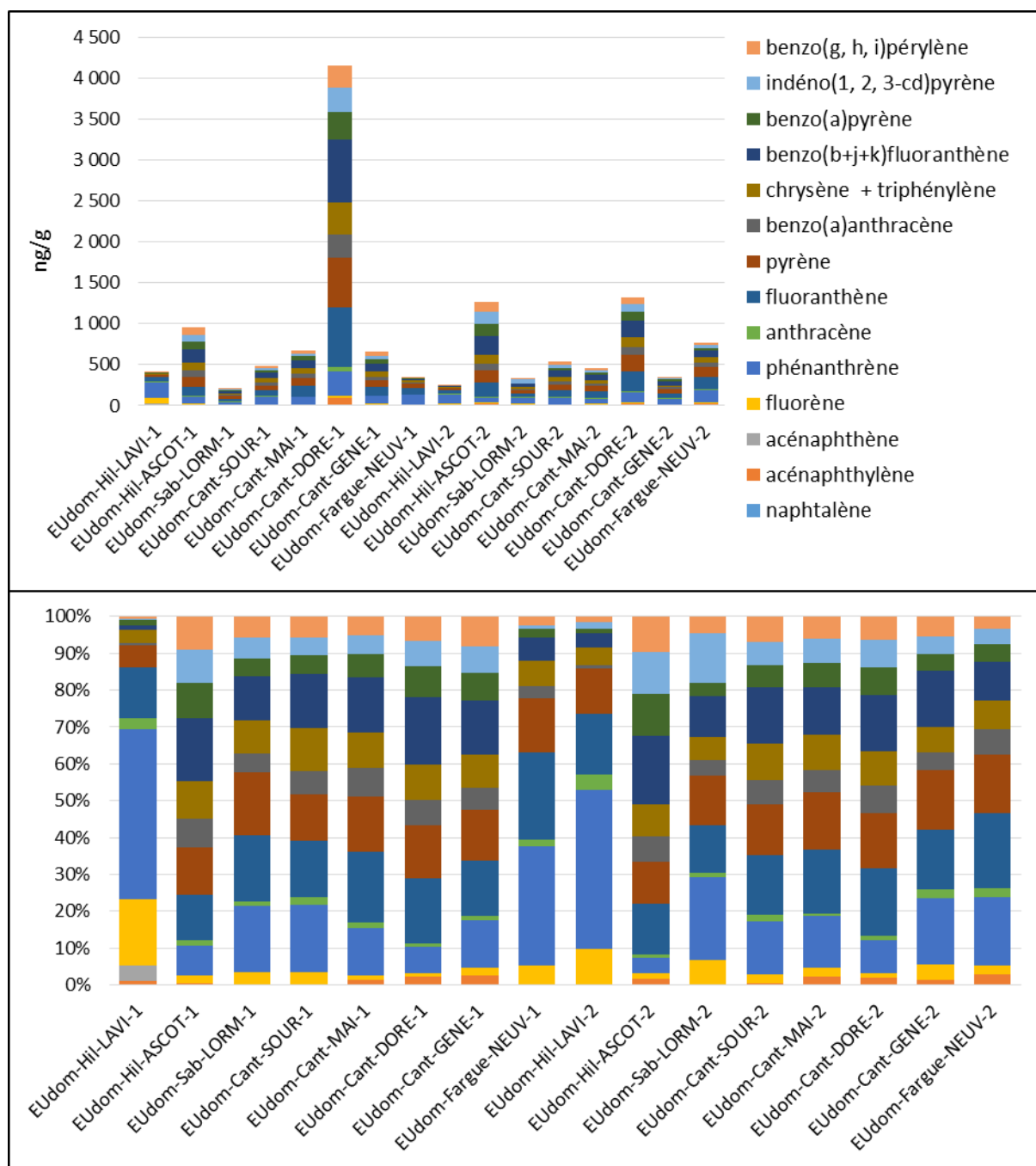


Figure 265. Concentration (ng/g) en HAP dans la phase particulaire des eaux usées domestiques

Dans la phase particulaire des eaux usées domestiques, les HAP sont présents à des concentrations variant entre 250 et 4 200 ng/g. Sur les 14 composés analysés, tous ont été détectés au moins une fois. Le naphtalène n'a pas pu être dosé à cause des effets matriciels trop importants. Les composés majoritairement détectés sont le pyrène (concentration moyenne de 115 ng/g), le phénanthrène (concentration moyenne de 105 ng/g), le fluoranthène (concentration moyenne de 138 ng/g) et le benzo(b+j+k)fluoranthène (concentration moyenne de 125 ng/g). Ce profil est le même que celui déjà observé sur les entrées de STEU Bordelaises (cf. Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU)).

Dans la fraction totale, les concentrations en HAP s'échelonnent entre 165 ng/L (EUdom-Cant-GENE-2) et 5 691 ng/L (EUdom-Cant-MAI-1) (Figure 266). L'approche par flux permet de lisser les écarts existants entre les différents points de prélèvement (Figure 267). L'apport total en HAP dans les eaux

usées domestiques varie entre 2,5 mg/jour (EUdom-Cant-SOUR-1) et 38,38 mg/jour (EUdom-Hil-ASCOT-2).

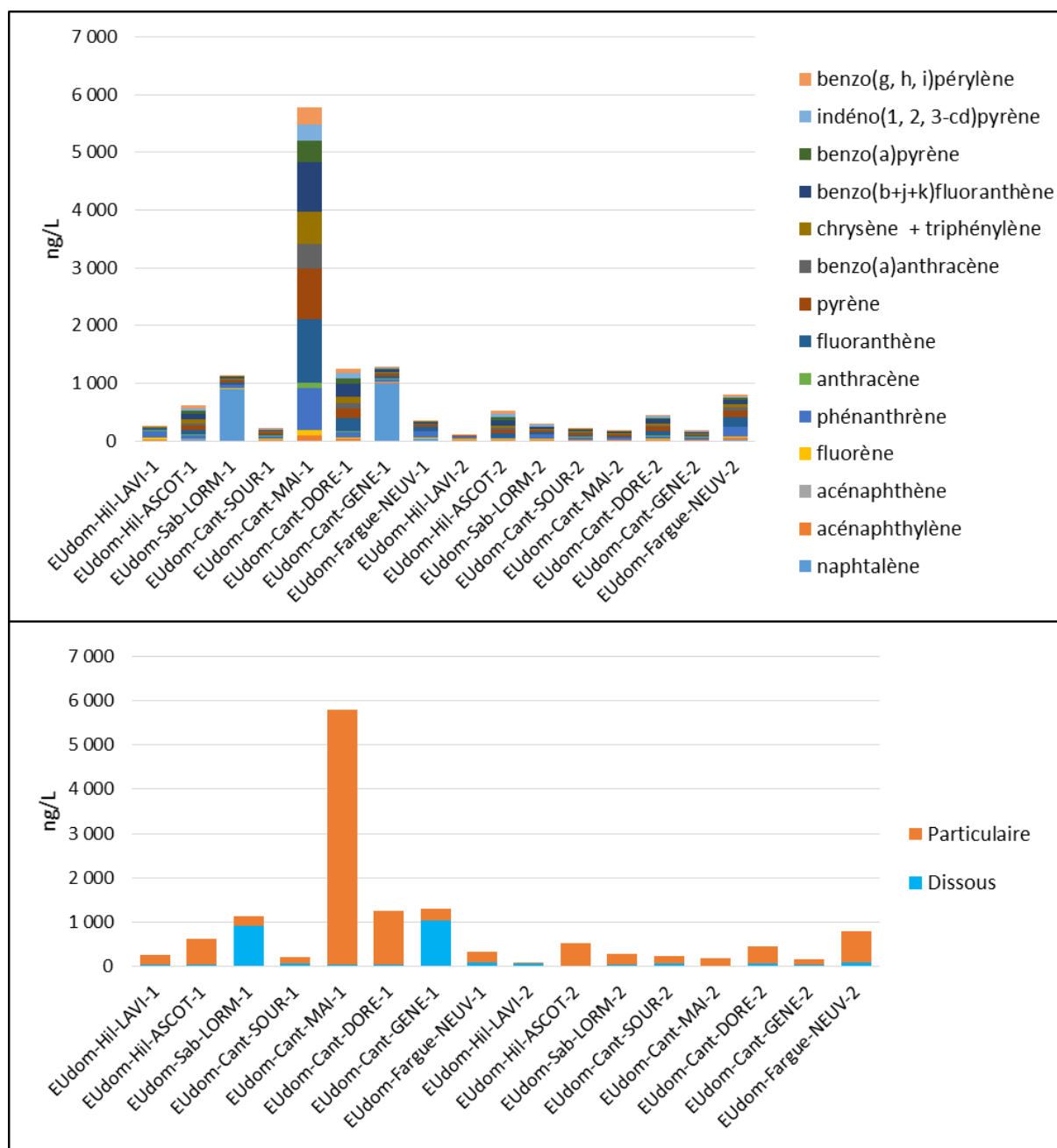


Figure 266. Concentration totale en HAP (ng/L) dans les eaux usées domestiques - Partition phase dissoute/phase particulaire

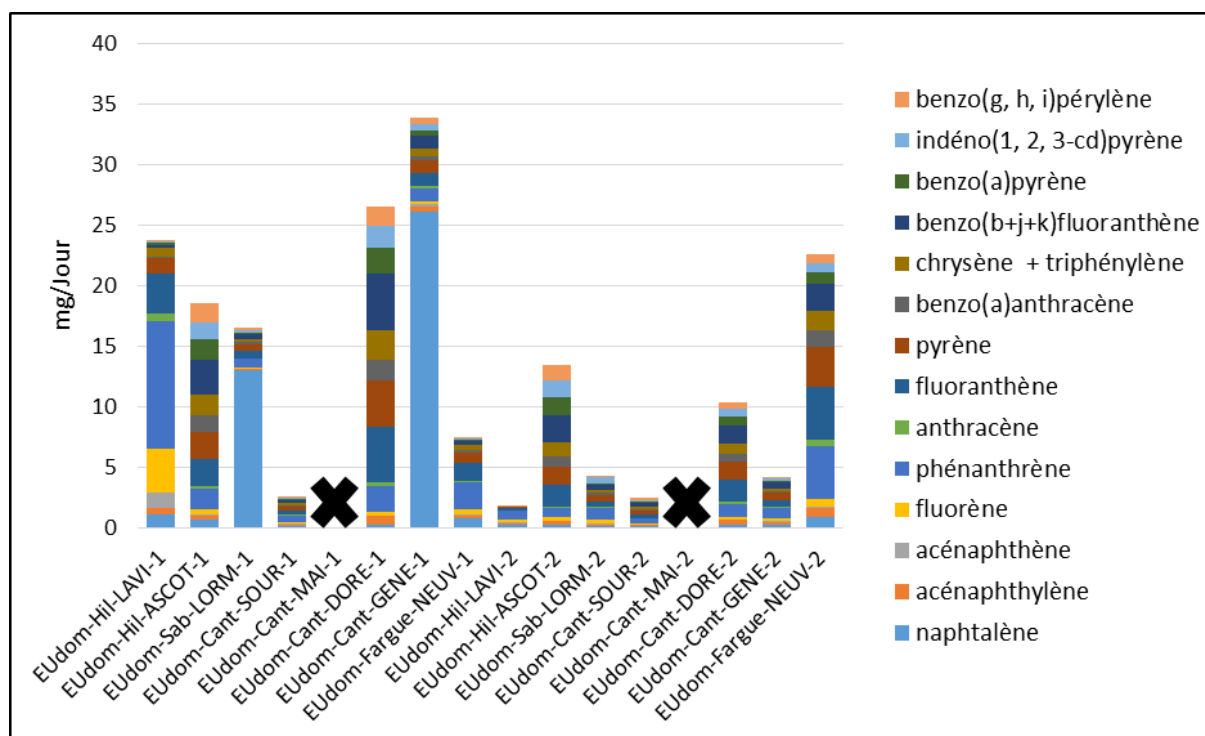


Figure 267. Flux totaux (mg/jour/jour) de HAP dans les Eaux Usées Domestiques

11. Phtalates : DEHP

Les concentrations totales en DEHP sont comprises entre 3 610 et 379 968 ng/L, le maximum étant obtenu pour le point EUdom-Hil-ASCOT-2 (Figure 268). Les différences de concentrations obtenues pour le point EUdom-Hil-ASCOT au cours des deux campagnes (11 108 ng/L et 379 968 ng/L) pourraient signifier qu'il s'agissait d'un apport ponctuel lors de la deuxième campagne de prélèvement et non d'un apport continu en DEHP. Excepté pour le point EUdom-Hil-ASCOT-2, les concentrations obtenues sont en accord avec celles obtenues en entrée des STEU (cf. Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU)). Néanmoins, les campagnes de milieu naturel n'ont jamais mis en évidence la présence significative de DEHP dans la Jalle de Blanquefort (cf. Milieu Naturel).

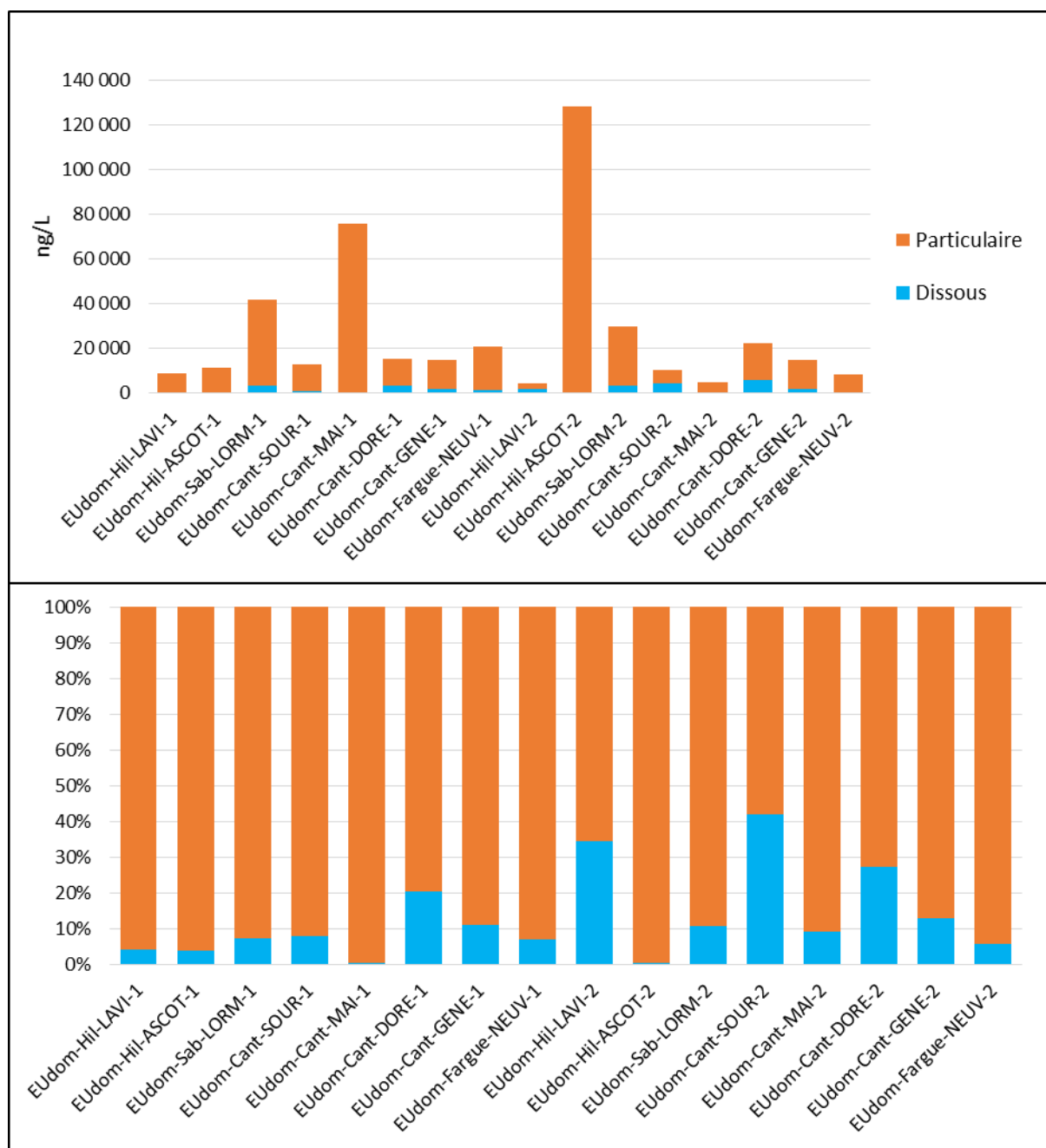


Figure 268. Concentration totale en DEHP (ng/L) - Phase dissoute + Phase particulaire

Le calcul des flux permet de mesurer l'apport de contamination en DEHP par les eaux usées domestiques. Cet apport varie entre 101 et 9 695 mg/jour, le maximum étant obtenu par le point EUdom-Hil-ASCOT-2 (Figure 269).

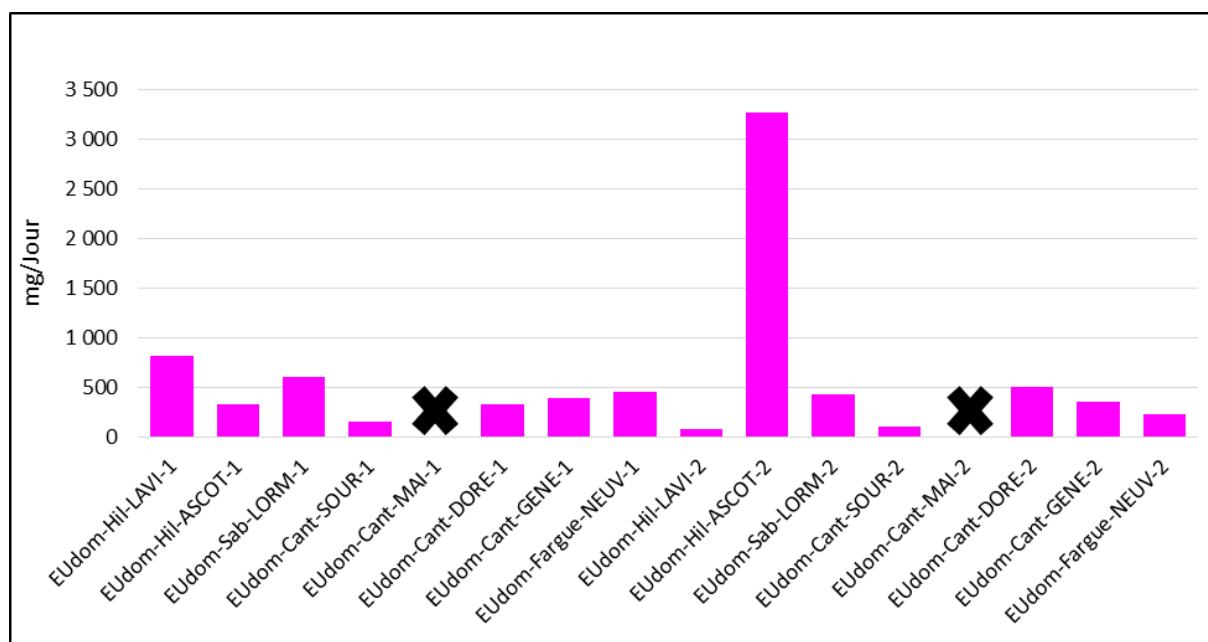


Figure 269. Flux total de DEHP (mg/jour/jour) - Phase dissoute + Phase particulaire

12. Conclusions

Les grandes familles de composés majoritairement présentes dans les eaux usées domestiques sont les pharmaceutiques, le DEHP, les parabènes, les filtres UV, le BPA, le triclosan, les alkylphénols et les pesticides. Au sein de chaque famille des composés se démarquent tout particulièrement.

- Pour les pharmaceutiques, l’empreinte est caractéristique de la présence de paracétamol, de caféine et d’acide salicylique.
- Pour les pesticides, on observe une prédominance du glyphosate et de de son métabolite l’AMPA, puis de pesticides à usage domestique (fipronil, carbendazime, imidaclopride).
- Pour les alkylphénols, le composé majoritairement détecté dans le milieu est le 4-nonylphénol.
- Pour les PFAS, les eaux pluviales zones urbaines sont marquées par la présence majoritaire de PFOS, PFOA et 8:2FTSA.
- Pour les filtres UV, les marqueurs des eaux usées domestiques sont l’octocrylène, l’avobenzone, l’EHMC et l’oxybenzone.
- Pour les parabènes, les molécules majoritairement présentes dans les eaux usées domestiques sont le méthyl- l’éthyl- et le propyl-parabène.
- Le BPA et le triclosan contribuent également, à plus faible proportion, à la contamination des eaux usées domestiques.

VI. Liste des substances traceurs de sources

1. Profil de contamination général

Le profil général de contamination est présenté dans la Figure 270. On peut distinguer 3 sortes de profils en fonction des sources : 1) les eaux usées (EU-DOM, EU-ZI et EU-CHU) ainsi que les entrées de STEU marquées par de fortes concentrations en composés pharmaceutiques, 2) les eaux pluviales (EP-ZU, Exutoires pluviaux et Bois Gramond (y compris pollutogramme) marquées par les pesticides et les HAP, 3) la sortie de STEU et le milieu naturel marqués par les pharmaceutiques et les pesticides. Le phtalate DEHP est un composé ubiquiste présent quelle que soit la source analysée.

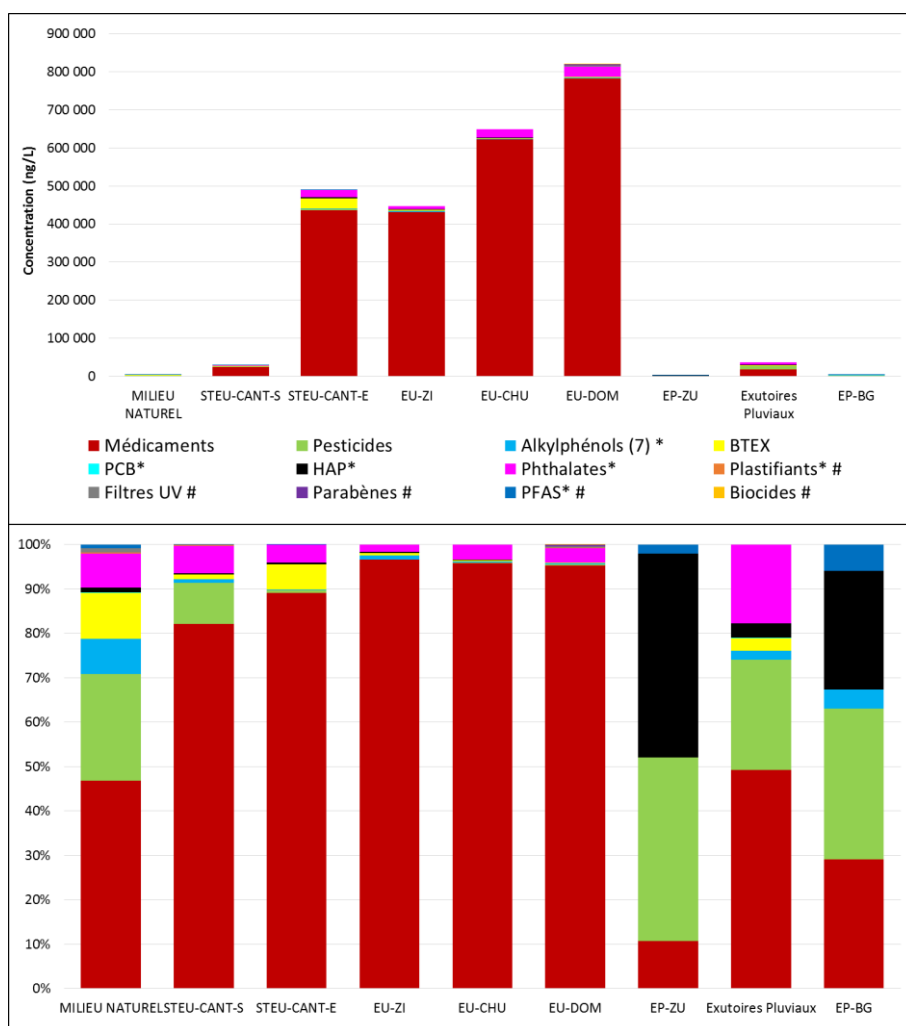


Figure 270. Concentration cumulée (ng/L) pour les grandes classes de composés organiques en fonction des sources obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source. (* : Composés recherchés dans les deux phases, # : Composés non recherchés dans EU-ZI, EU-CHU, EP-ZU et Exutoires pluviaux)

2. Pharmaceutiques

La Figure 271 présente les concentrations en composés pharmaceutiques le long du continuum en fonction des sources analysées. Dans le cas de ces composés, deux groupes se distinguent. Les eaux usées (EU-DOM, EU-ZI et EU-CHU), l'entrée de STEU et les eaux pluviales (EP-ZU, Bois Gramond et Exutoires pluviaux) sont marquées par les composés caractéristiques des eaux usées non traitées : l'acide salicylique, le paracétamol et la caféine. A contrario, le milieu naturel présente la même empreinte que la sortie de STEU à savoir la présence d'acide fénofibrique, de gabapentine, de carbamazépine, de sotalol, d'oxazépam et de diclofénac. En effet, ces composés sont très peu dégradés en STEU et il n'est donc pas étonnant de les retrouver dans le milieu naturel (Tableau 27). Ces composés peuvent donc être considérés comme des traceurs d'eaux usées traitées. On peut également noter la présence d'hydroxy-ibuprofène tout le long du continuum.

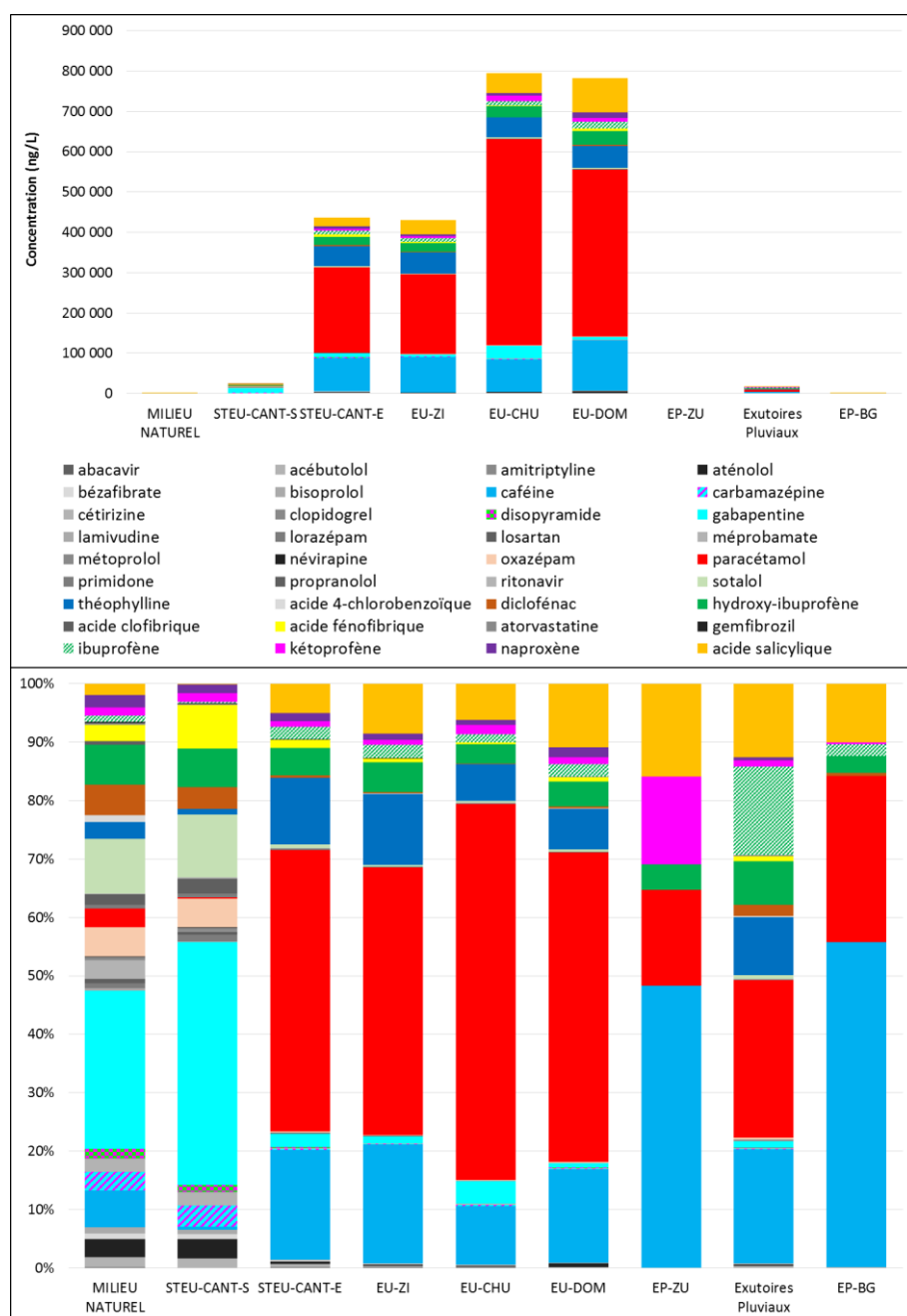


Figure 271. Concentrations cumulées (ng/L) en composés pharmaceutiques, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source

3. Pesticides

La Figure 272 présente les concentrations en pesticides le long du continuum en fonction des sources analysées. Excepté pour les Eaux Usées Zones Industrielles, toutes les sources sont majoritairement marquées par la présence de glyphosate et d'AMPA. Seul le milieu naturel présente un profil légèrement différent avec la présence des marqueurs agricoles (Métolachlore + métabolites).

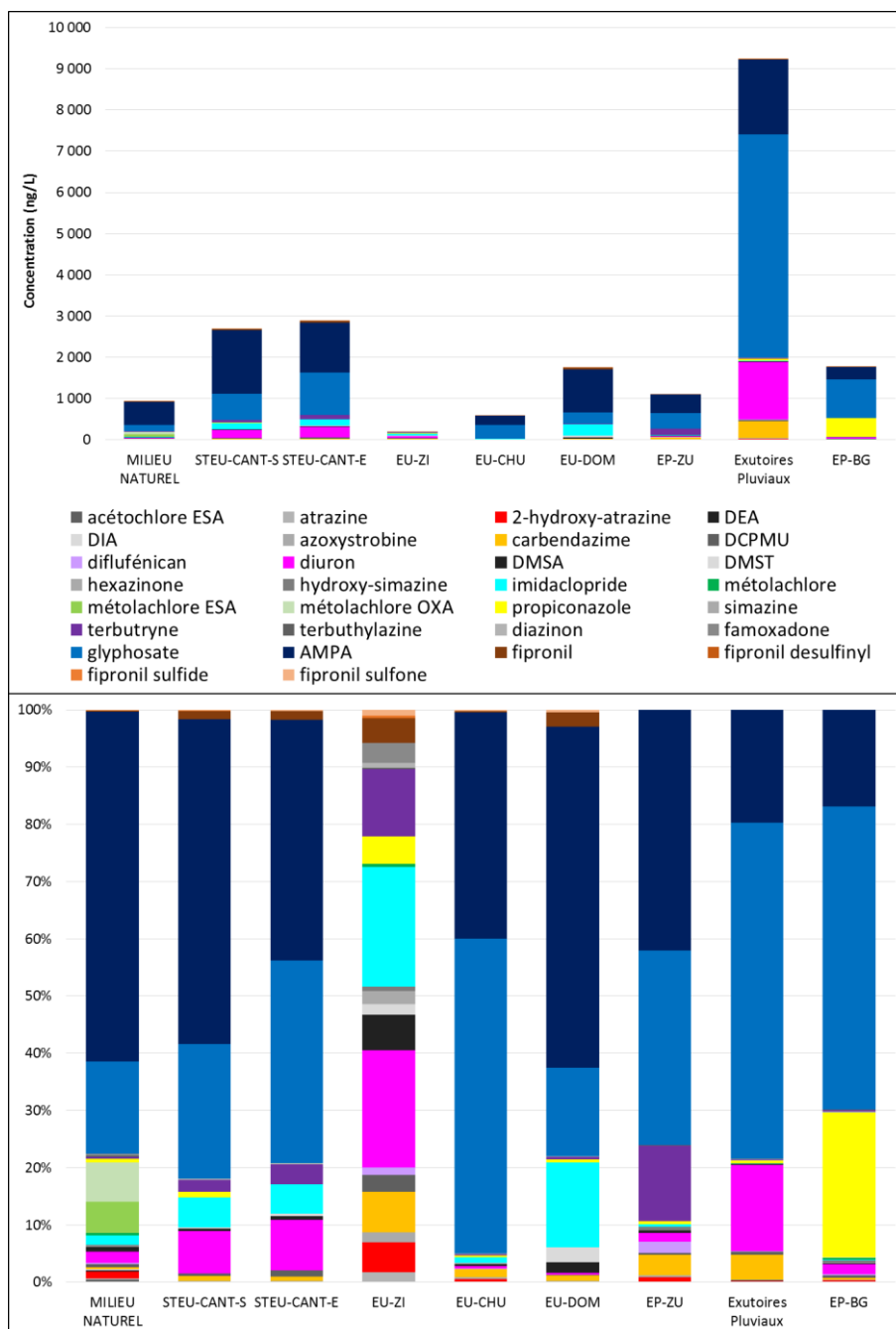


Figure 272. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source

Les concentrations en pesticides sans l'influence du glyphosate et de l'AMPA sont présentées dans la Figure 273. Les eaux usées (domestiques, industrielles et CHU) sont marquées par la présence de pesticides domestiques tels que le fipronil (+ métabolites) et l'imidaclopride. Toutes les eaux pluviales sont marquées par de fortes concentrations en pesticides utilisés pour le traitement des surfaces tels que le propiconazole, le diuron et la terbutryne.

Tous ces composés pesticides sont également retrouvés en entrée de STEU mais aussi en sortie du fait de leur faible taux d'abattement (Tableau 27).

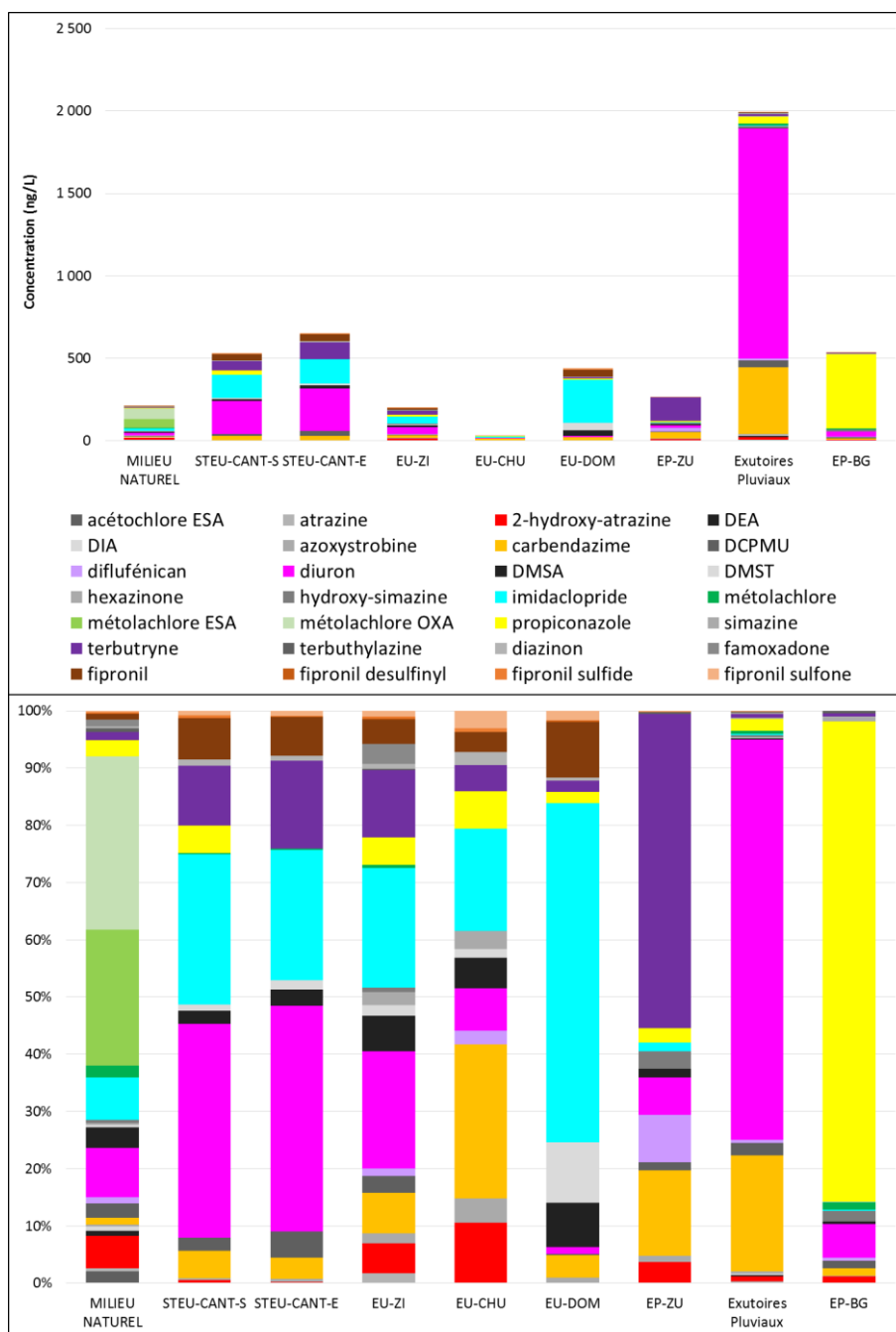


Figure 273. Concentrations cumulées (ng/L) en pesticides sans l'influence du glyphosate et de l'AMPA, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source

4. Alkylphénols

Comme le montre la Figure 274, les alkylphénols sont présents tout le long du continuum, plus particulièrement le 4-nonylphénol. A noter que les alkylphénols n'ont pas été recherchés dans les eaux pluviales zones urbaines.

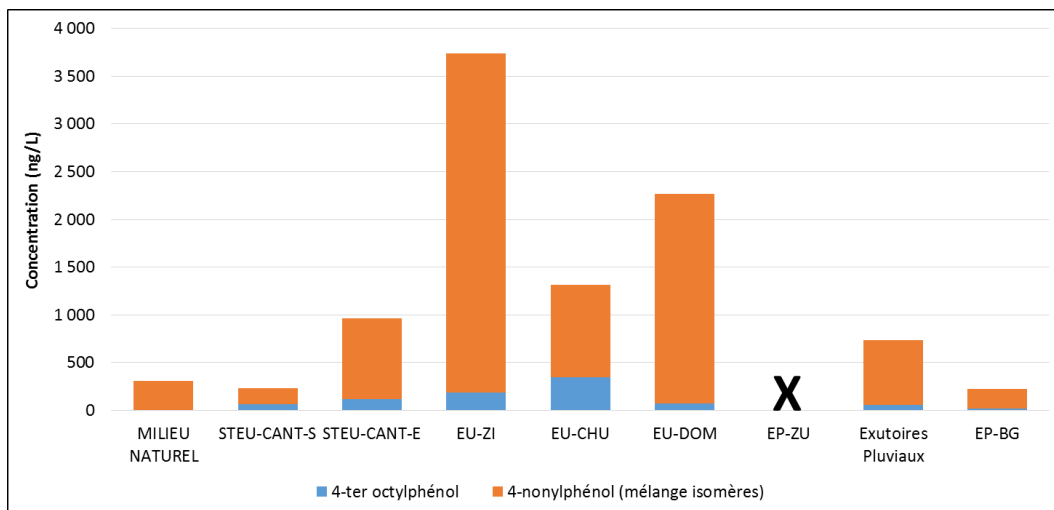


Figure 274. Concentrations cumulées (ng/L) en Alkylphénols, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source – Composés recherchés dans les deux phases (X : composés non recherchés dans cette source)

5. HAP

Les concentrations en HAP sont présentées dans la Figure 274. Ces composés ont été détectés dans les eaux usées comme dans les eaux pluviales et marquent fortement l'entrée de STEU. Cependant, les concentrations relevées dans les eaux pluviales sont plus élevées que celles obtenues dans les eaux usées. Leur présence en entrée de STEU provient donc essentiellement du lessivage par temps pluvieux. Néanmoins, ces composés étant très bien abattus en STEU (Tableau 27), ils ne sont présents qu'à de faibles concentrations en sortie de STEU et dans le milieu naturel.

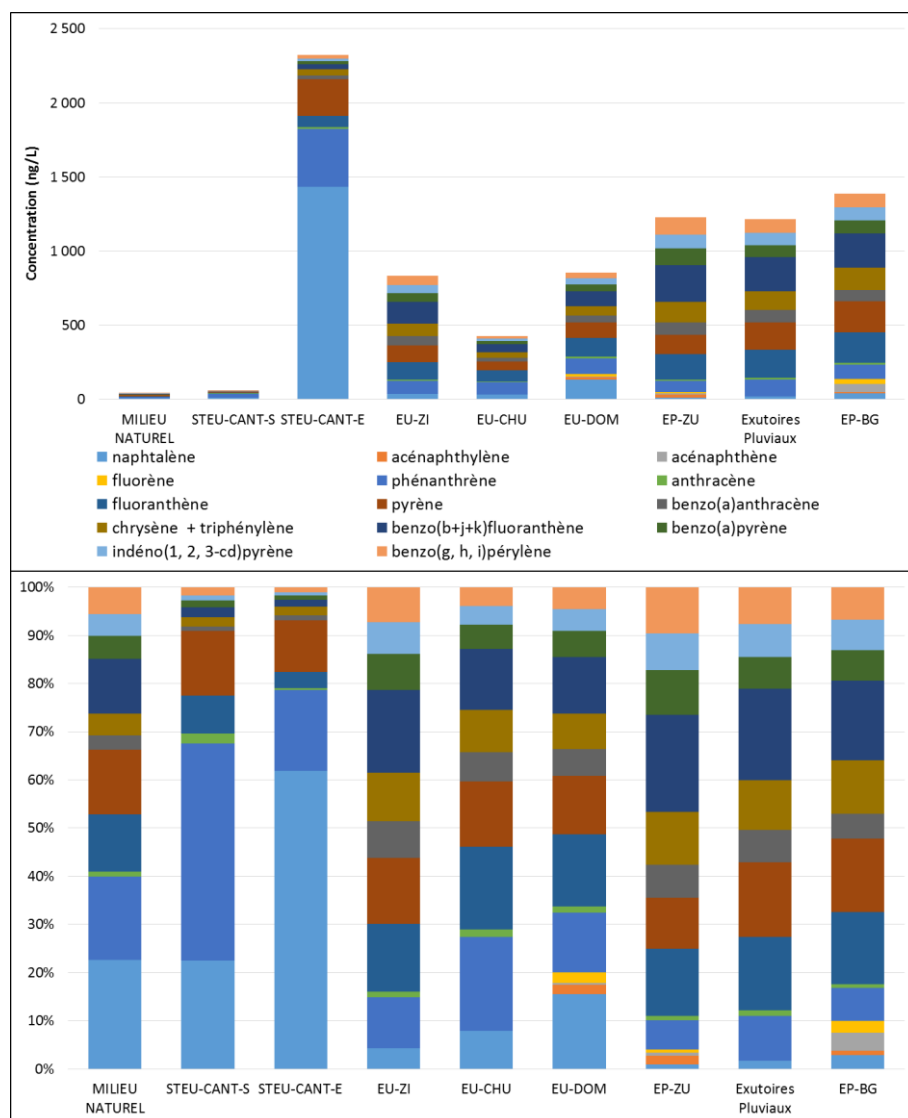


Figure 275. Concentrations cumulées (ng/L) en HAP, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source – Composés recherchés dans les deux phases

6. Phtalates

Le phtalate DEHP n'a pas été recherché dans les eaux usées zones urbaines ni dans Bois Gramond. Néanmoins il est présent dans tout le continuum, y compris en sortie de STEU et dans le milieu naturel, à des concentrations pouvant atteindre 26 000 ng/L pour les eaux usées domestiques.

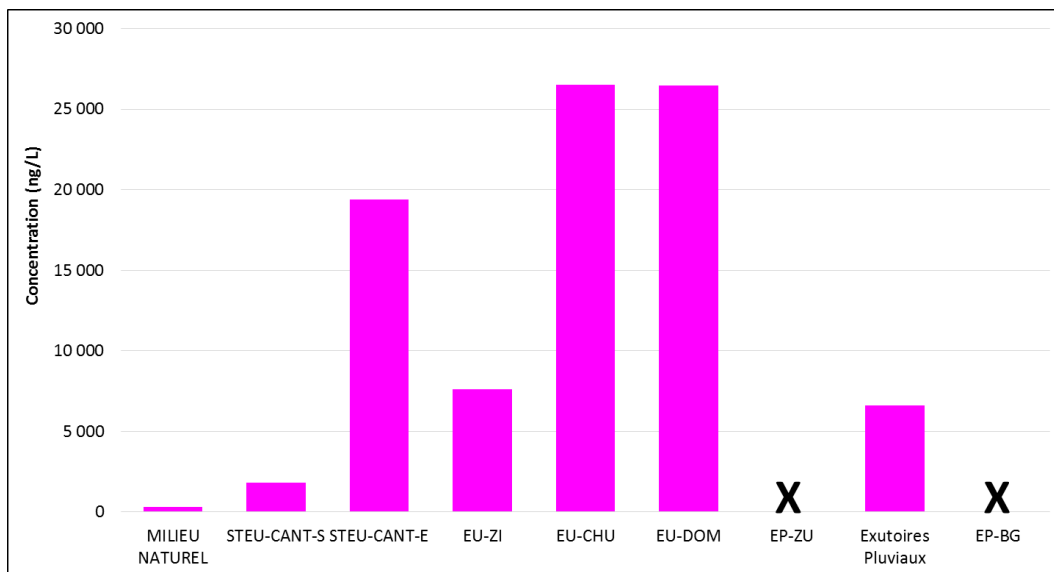


Figure 276. Concentrations cumulées (ng/L) en DEHP, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source – Composé recherché dans les deux phases (X : composé non recherché dans cette source)

7. Bisphénol A

Le Bisphénol A n'a été analysé que dans les eaux usées domestiques, le milieu naturel et la STEU (entrée et sortie). La Figure 277 présente les concentrations dans différentes sources et montre sa présence en sortie de STEU et dans le milieu naturel. N'ayant pas été analysé dans toutes les sources, il est à l'heure actuelle difficile d'établir une origine précise de la contamination.

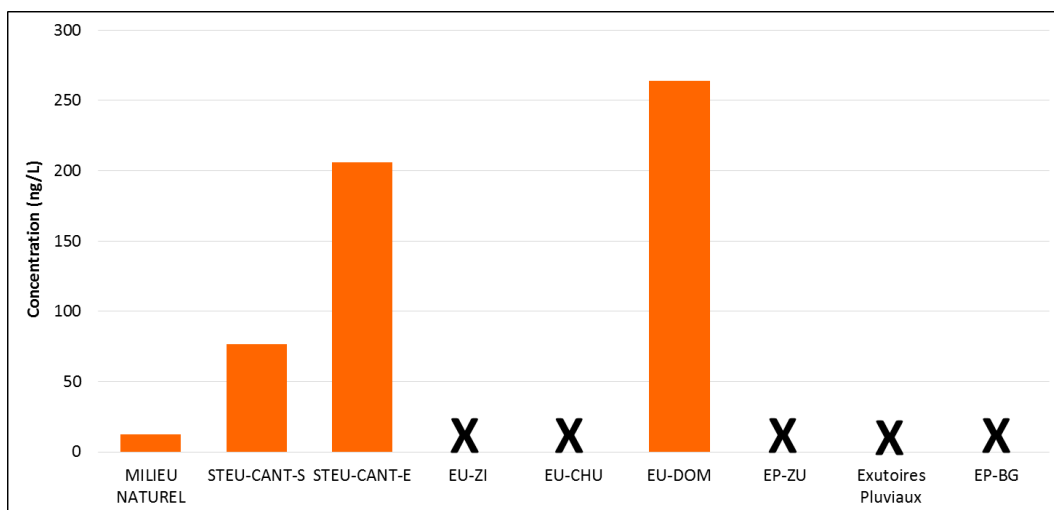


Figure 277. Concentrations cumulées (ng/L) en BPA, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source – Composé recherché dans les deux phases (X : composé non recherché dans cette source)

8. Filtres UV

A l'heure actuelle, les filtres UV ont uniquement été analysés dans les eaux usées domestiques et dans le milieu naturel. Les concentrations obtenues sont présentées dans la Figure 278. N'ayant pas été analysés dans toutes les sources, il est à l'heure actuelle difficile d'établir une origine précise de la contamination.

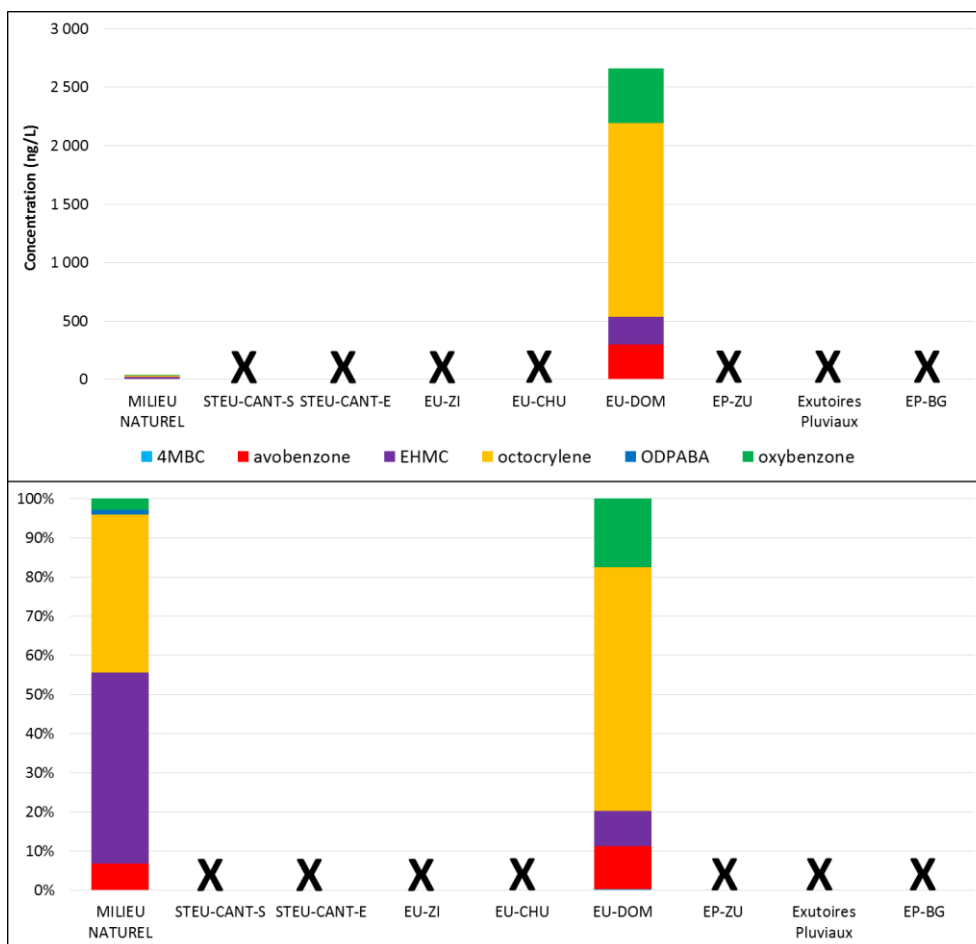


Figure 278. Concentrations cumulées (ng/L) en Filtres UV, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source (X : composés non recherchés dans cette source)

9. PFAS

Les PFAS n'ont pas été recherchés dans les eaux usées zones industrielles, les eaux usées CHU et les exutoires pluviaux. La Figure 279 présente les concentrations obtenues le long du continuum. Il apparaît que 1) les plus fortes concentrations sont retrouvées sur le site de Bois Gramond et 2) les PFAS ne sont pas traités par la STEU et sont présents dans le milieu naturel.

Deux types de profils se dégagent, en effet le site de Bois Gramond est marqué par la présence de 6:2FTSA, de PFPeA et de PFHxA alors que les eaux usées domestiques sont marquées par la présence de PFOS, de 8:2FTSA et de PFOA.

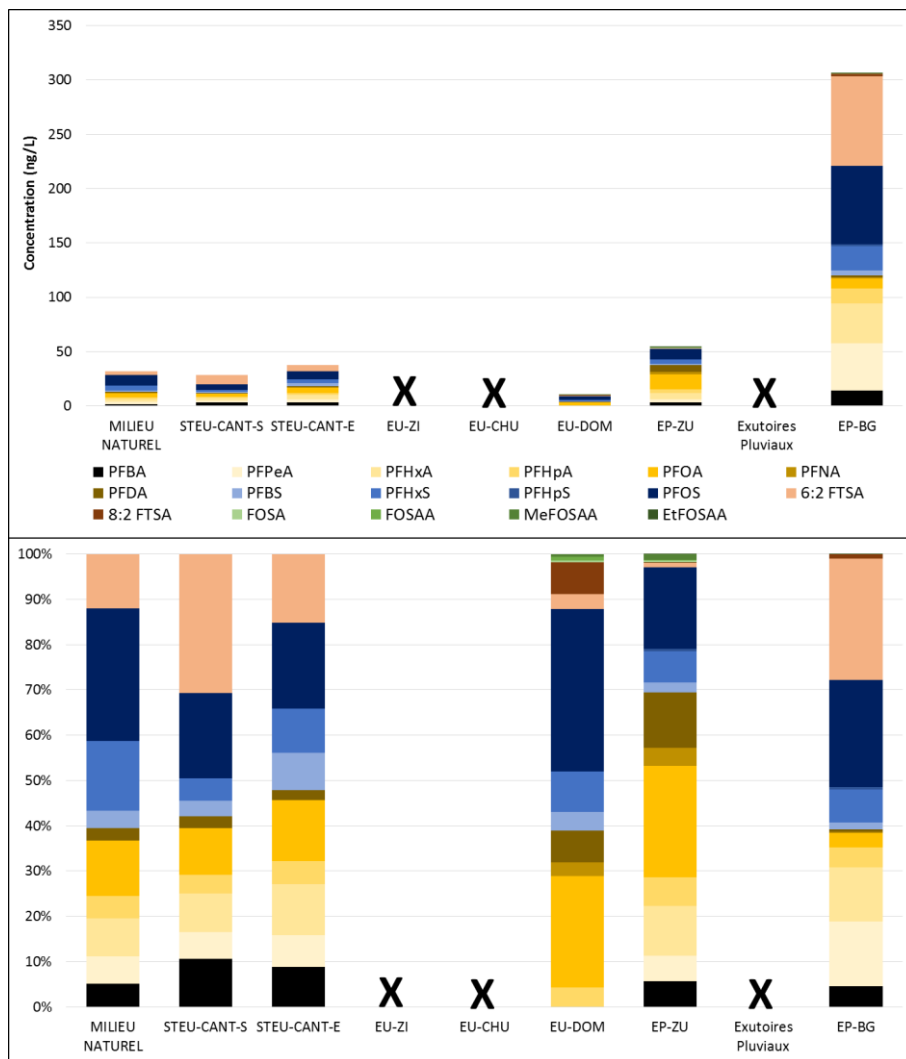


Figure 279. Concentrations cumulées (ng/L) en PFAS, en fonction des sources, obtenues par la moyenne de toutes les campagnes/source – Composés recherchés dans les deux phases (X : composés non recherchés dans cette source)

10. Conclusion

Les analyses menées ont donc permis d'établir, pour chaque source, une liste de molécules d'intérêt répertoriées dans le Tableau 45.

CONTRIBUTION AU SEIN D'UNE MÊME CLASSE DE COMPOSES

	Contribution élevée
	Contribution moyenne
	Contribution faible
	Molécule non recherchée
	Contribution minimale

				STEU		MILIEU NATUREL	
		EAUX USEES	EAUX PLUVIALES	Entrée	Sortie		
Pharmaceutiques	acide fénofibrique						
	caféine						
	carbamazépine						
	diclofénac						
	gabapentine						
	hydroxy-ibuprofène						
	ibuprofène						
	oxazepam						
	paracétamol						
Pesticides	sotalol						
	acide salicylique						
	diuron						
	fipronil + métabolites						
	imidaclopride						
	métolachlore						
	métolachlore ESA						
	métolachlore OXA						
	propiconazole						
Alkylphénols	terbutryne						
	glyphosate						
	AMPA						
	nonylphénol (NP)						
	HAP	anthracène					
		benzo[a]anthracène					
		benzo[a]pyrène					
		benzo[b+j+k]fluoranthène					
		benzo[g,h,i]pérylène					
chrysène + triphénylène							
fluoranthène							
indéno[1,2,3-cd]pyrène							
naphtalène							
phénanthrène							
Phthalates	pyrène						
	DEHP						
Plastifiants	BPA						
Filtres UV	oxybenzone						
	EHMC						
	Octocrylène						
Parabènes	méthylparabène						
	éthylparabène						
	propylparabène						
PFAS	PFHxA						
	PFOA						
	PFOS						
	PFPeA						
	6:2 FTSA						
	8:2 FTSA						
Biocides	triclosan						

Tableau 45. Récapitulatif des molécules présentes dans le milieu naturel et les différentes sources

VII. Conclusion générale

La lutte contre les micropolluants dans les eaux urbaines représente, à l'heure actuelle, un enjeu important et complexe. La première phase du projet de recherche REGARD consistait à caractériser les micropolluants organiques présents dans la Jalle de Blanquefort mais également dans les sources potentielles. A ce titre, un suivi de ces micropolluants a été réalisé tout le long du continuum de la Jalle depuis les sources (pluviale, industrielle, domestique, hospitalière) jusqu'au milieu naturel afin de déterminer des traceurs, le but étant à terme de mettre en place des actions permettant de limiter l'utilisation de certaines molécules.

Références bibliographiques

- Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé, 2016. Répertoire des spécialités pharmaceutiques [WWW Document].
- Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé, 2014. Analyse des ventes de médicaments en France en 2013.
- Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* 13, 20–31. doi:10.1039/C0EM00373E
- Ahrens, L., Felizeter, S., Sturm, R., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2009. Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1326–1333. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.028
- Aminot, Y., 2013. Etude de l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV. Université de Bordeaux 1.
- Azuma, T., Arima, N., Tsukada, A., Hiram, S., Matsuoka, R., Moriwake, R., Ishiuchi, H., Inoyama, T., Teranishi, Y., Yamaoka, M., Mino, Y., Hayashi, T., Fujita, Y., Masada, M., 2016. Detection of pharmaceuticals and phytochemicals together with their metabolites in hospital effluents in Japan, and their contribution to sewage treatment plant influents. *Sci. Total Environ.* 548–549, 189–197. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.12.157
- Azuma, T., Ishiuchi, H., Inoyama, T., Teranishi, Y., Yamaoka, M., Sato, T., Mino, Y., 2015. Occurrence and fate of selected anticancer, antimicrobial, and psychotropic pharmaceuticals in an urban river in a subcatchment of the Yodo River basin, Japan. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 18676–18686. doi:10.1007/s11356-015-5013-6
- Barbosa, A.E., Fernandes, J.N., David, L.M., 2012. Key issues for sustainable urban stormwater management. *Water Res.* 46, 6787–6798. doi:10.1016/j.watres.2012.05.029
- Becker, A.M., Gerstmann, S., Frank, H., 2008. Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution. *Chemosphere* 72, 115–121. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.009
- Birch, H., Mikkelsen, P.S., Jensen, J.K., Lützhøft, H.-C.H., 2011. Micropollutants in stormwater runoff and combined sewer overflow in the Copenhagen area, Denmark. *Water Sci. Technol.* 64, 485 LP-493.
- Bollmann, U.E., Tang, C., Eriksson, E., Jönsson, K., Vollertsen, J., Bester, K., 2014. Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather: Concentrations, mass flows and possible sources. *Water Res.* 60, 64–74. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.014
- Botta, F., 2014. Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises Résultats de l' étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM Rapport final.
- Botta, F., Lavison, G., Couturier, G., Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Fauchon, N., Guery, B., Chevreuil, M., Blanchoud, H., 2009. Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere* 77, 133–139. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.008
- Boyd, G.R., Palmeri, J.M., Zhang, S., Grimm, D.A., 2004. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA. *Sci. Total Environ.* 333, 137–148.

- Buerge, I.J., Buser, H.-R., Poiger, T., Müller, M.D., 2006. Occurrence and Fate of the Cytostatic Drugs Cyclophosphamide and Ifosfamide in Wastewater and Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7242–7250. doi:10.1021/es0609405
- Burkhardt, M., Kupper, T., Hean, S., Haag, S., Schmid, P., Kohler, M., Boiler, M., 2007. Biocides used in building materials and their leaching behavior to sewer systems. *Water Sci. Technol.* 56, 63–67. doi:10.2166/wst.2007.807
- Campo, J., Masiá, A., Blasco, C., Picó, Y., 2013. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *J. Hazard. Mater.* 263, Part, 146–157. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.061
- Canosa, P., Rodríguez, I., Rubí, E., Bollaín, M.H., Cela, R., 2006. Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level. *J. Chromatogr. A* 1124, 3–10. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.045
- Capdeville, M.-J., 2011. Études des cycles biogéochimiques des contaminants organiques dits « émergents » dans les systèmes aquatiques.
- Česen, M., Kosjek, T., Buseti, F., Kompare, B., Heath, E., 2016. Human metabolites and transformation products of cyclophosphamide and ifosfamide: analysis, occurrence and formation during abiotic treatments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 11209–11223. doi:10.1007/s11356-016-6321-1
- Chabaud, M., 2010. La Caféine.
- ChemSec, 2014. Bisphenol A. Bisphenol A 1–77. doi:10.1177/2165079915623790.
- Chisvert, A., Tarazona, I., Salvador, A., 2013. A reliable and environmentally-friendly liquid-chromatographic method for multi-class determination of fat-soluble UV filters in cosmetic products. *Anal. Chim. Acta* 790, 61–67. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.06.032
- Choubert, J.-M., Pomiès, M., Miège, C., Coquery, M., 2012. Élimination Des Micropolluants Par Les Stations D'Épuration Domestiques. *Sci. Eaux Territ.* 9, 6–15.
- Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011. Evaluer les rendements des stations d'épuration - Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Tech. - Sci. - Methodes* 44–62.
- Comité Français du Café - L'économie du café [WWW Document], 2016.
- Coquery, M., Pomies, M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miego, C., Esperanza, M., Soulier, C., Choubert, J.M., 2011. Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Tech. - Sci. - Methodes* 25–43.
- Cruz, J.M., 2015. Etude de la contamination par les pesticides des milieux eau, air et sols : développement de nouveaux outils et application à l'estuaire de la Gironde.
- D'eon, J.C., Crozier, P.W., Furdui, V.I., Reiner, E.J., Libelo, E.L., Mabury, S.A., 2009. Observation of a Commercial Fluorinated Material, the Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters, in Human Sera, Wastewater Treatment Plant Sludge, and Paper Fibers. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4589–4594. doi:10.1021/es900100d
- Daouk, S., Chèvre, N., Vernaz, N., Bonnabry, P., Dayer, P., Daali, Y., Fleury-Souverain, S., 2015.

- Prioritization methodology for the monitoring of active pharmaceutical ingredients in hospital effluents. *J. Environ. Manage.* 160, 324–332. doi:10.1016/j.jenvman.2015.06.037
- Dinh, Q.T., Moreau-Guigon, E., Labadie, P., Alliot, F., Teil, M.-J., Blanchard, M., Chevreuil, M., 2017. Occurrence of antibiotics in rural catchments. *Chemosphere* 168, 483–490. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.10.106
- Dreyer, A., Matthias, V., Weinberg, I., Ebinghaus, R., 2010. Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany. *Environ. Pollut.* 158, 1221–1227. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.030
- Dufour, V., Cruz, J., Chambolle, M., Granger, D., Le Menach, K., Pardon, P., Litrico, X., Budzinski, H., 2015. Étude de la contamination de la masse d'eau en pesticides, comparatif entre prélèvements ponctuels et échantillonnage passif – Applications à des eaux naturelles et à des effluents de zones industrielles de la région bordelaise. *Rev. des Sci. l'eau* 28, 223. doi:10.7202/1034011ar
- Fürhacker, M., Scharf, S., Weber, H., 2000. Bisphenol A: emissions from point sources. *Chemosphere* 41, 751–756. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00466-X
- Gasper, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Kessoo, M.D.K., Saad, M., Schwartz, J.J., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren, C., Millet, M., Barraud, S., Gromaire, M.C., 2014. Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 5267–5281. doi:10.1007/s11356-013-2396-0
- Geara-matta, D., 2013. Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieux urbains denses : comparaison entre Paris et Beyrouth.
- Giokas, D.L., Salvador, A., Chisvert, A., 2007. UV filters: From sunscreens to human body and the environment. *TrAC Trends Anal. Chem.* 26, 360–374. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2007.02.012
- Granger, D., Cruz, J., Capdeville, M.-J., Barrault, J., Carrere, G., Dufour, V., Salles, D., Budzinski, H., Chambolle, M., 2016. Rapport final, phase 1, Plan Micropolluants Bordeaux Métropole. SUEZ-LyRE.
- Helsel, D.R., 2006. Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere* 65, 2434–2439. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.051
- Herrmann, M., Olsson, O., Fiehn, R., Herrel, M., Kümmerer, K., 2015. The significance of different health institutions and their respective contributions of active pharmaceutical ingredients to wastewater. *Environ. Int.* 85, 61–76. doi:10.1016/j.envint.2015.07.020
- Houde, M., Martin, J.W., Letcher, R.J., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2006. Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances : A Review Critical Review Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances : A Review. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3463–3473. doi:10.1021/es052580b
- Houtz, E.F., Sutton, R., Park, J.-S., Sedlak, M., 2016. Poly- and perfluoroalkyl substances in wastewater: Significance of unknown precursors, manufacturing shifts, and likely AFFF impacts. *Water Res.* 95, 142–149. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.055
- Isidori, M., Lavorgna, M., Russo, C., Kundi, M., Žegura, B., Novak, M., Filipič, M., Mišić, M., Knasmueller, S., de Alda, M.L., Barceló, D., Žonja, B., Česen, M., Ščančar, J., Kosjek, T., Heath, E., 2016. Chemical and toxicological characterisation of anticancer drugs in hospital and municipal

- wastewaters from Slovenia and Spain. *Environ. Pollut.* 219, 275–287.
doi:10.1016/j.envpol.2016.10.039
- Jaworska, J., Van Genderen-Takken, H., Hanstveit, A., van de Plassche, E., Feijtel, T., 2002. Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands. *Chemosphere* 47, 655–665. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00328-9
- Jonkers, N., Kohler, H.-P.E., Dammshäuser, A., Giger, W., 2009. Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. *Environ. Pollut.* 157, 714–723.
doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.029
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., Barceló, D., 2013. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Sci. Total Environ.* 458–460, 466–476.
doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.010
- Kovalova, L., Siegrist, H., Singer, H., Wittmer, A., McArdell, C.S., 2012. Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor: Performance and Efficiency for Organic Micropollutant Elimination. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1536–1545. doi:10.1021/es203495d
- Krein, A., Salvia-Castellvi, M., Iffly, J.F., Pfister, L., Hoffmann, L., 2007. The importance of precedent hydro-climatological conditions for the mass transfer of pollutants in separated sewer systems and corresponding tributaries during storm events. *Water. Air. Soil Pollut.* 182, 357–368.
doi:10.1007/s11270-007-9347-7
- Kümmerer, K., Henninger, A., 2003. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. *Clin. Microbiol. Infect.* 9, 1203–1214.
doi:10.1111/j.1469-0691.2003.00739.x
- Labadie, P., Chevreuil, M., 2011. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environ. Pollut.* 159, 391–397. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.039
- Launay, M.A., Dittmer, U., Steinmetz, H., 2016. Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows ??? Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Res.* 104, 82–92. doi:10.1016/j.watres.2016.07.068
- Le Corre, K.S., Ort, C., Kateley, D., Allen, B., Escher, B.I., Keller, J., 2012. Consumption-based approach for assessing the contribution of hospitals towards the load of pharmaceutical residues in municipal wastewater. *Environ. Int.* 45, 99–111. doi:10.1016/j.envint.2012.03.008
- Li, W., Ma, Y., Guo, C., Hu, W., Liu, K., Wang, Y., Zhu, T., 2007. Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. *Water Res.* 41, 3506–3512.
doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.039
- Lind, L., Lind, P.M., 2012. Can persistent organic pollutants and plastic-associated chemicals cause cardiovascular disease? *J. Intern. Med.* 271, 537–553. doi:10.1111/j.1365-2796.2012.02536.x
- Liu, J., Mejia Avendaño, S., 2013. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environ. Int.* 61, 98–114.
doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.08.022
- McArdle, W., Katch, F.I., Katch, V.L., 2004. Nutrition et performances sportives. De Boeck Supérieur.
- Morin, A., 2009. LES SUBSTANCES EMERGENTES DANS L' ENVIRONNEMENT Note de synthèse sur l' état de l' art concernant les produits pharmaceutiques , les cosmétiques et les produits d'

- Munoz, G., 2015. Ecodynamique des composés poly- et perfluoroalkylés dans les écosystèmes aquatiques.
- Ort, C., Lawrence, M.G., Reungoat, J., Eaglesham, G., Carter, S., Keller, J., 2010. Determining the fraction of pharmaceutical residues in wastewater originating from a hospital. *Water Res.* 44, 605–615. doi:10.1016/j.watres.2009.08.002
- Ouest France, 2016. Bordeaux teste la peinture anti-pipi sur les murs.
- Panasiuk, O., Hedström, A., Marsalek, J., Ashley, R.M., Viklander, M., 2015. Contamination of stormwater by wastewater: A review of detection methods. *J. Environ. Manage.* 152, 241–250. doi:10.1016/j.jenvman.2015.01.050
- Partner, P., Salland, W.G., Evenblij, H., Helwig, K., Hunter, C., Jiang, J., MacLachlan, J., McNaughtan, M., Pahl, O., Roberts, J., 2012. Pharmaceutical Input and Elimination from local sources.
- Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., 2006. Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* 40, 32–44. doi:10.1021/es0512475
- Pruss-Ustun, a, Wolf, J., Bos, R., Neira, M., 2016. PREVENTING DISEASE THROUGH HEALTHY ENVIRONMENTS A global assessment of the burden of disease from 147.
- Quoc Tuc, D., Elodie, M.-G., Pierre, L., Fabrice, A., Marie-Jeanne, T., Martine, B., Joelle, E., Marc, C., 2017. Fate of antibiotics from hospital and domestic sources in a sewage network. *Sci. Total Environ.* 575, 758–766. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.09.118
- Sadaria, A.M., Supowit, S.D., Halden, R.U., 2016. Mass Balance Assessment for Six Neonicotinoid Insecticides During Conventional Wastewater and Wetland Treatment: Nationwide Reconnaissance in United States Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 50, 6199–6206. doi:10.1021/acs.est.6b01032
- Santos, L.H.M.L.M., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Delerue-Matos, C., Pena, A., Barceló, D., Montenegro, M.C.B.S.M., 2013. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Sci. Total Environ.* 461–462, 302–316. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.04.077
- Sauvé, S., Aboulfadl, K., Dorner, S., Payment, P., Deschamps, G., Prévost, M., 2012. Fecal coliforms, caffeine and carbamazepine in stormwater collection systems in a large urban area. *Chemosphere* 86, 118–123. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.09.033
- Sghaier, R.B., Net, S., Ghorbel-Abid, I., Bessadok, S., Le Coz, M., Hassan-Chehimi, D.B., Trabelsi-Ayadi, M., Tackx, M., Ouddane, B., 2017. Simultaneous Detection of 13 Endocrine Disrupting Chemicals in Water by a Combination of SPE-BSTFA Derivatization and GC-MS in Transboundary Rivers (France-Belgium). *Water. Air. Soil Pollut.* 228. doi:10.1007/s11270-016-3195-2
- Sidhu, J.P.S., Ahmed, W., Gernjak, W., Aryal, R., McCarthy, D., Palmer, A., Kolotelo, P., Toze, S., 2013. Sewage pollution in urban stormwater runoff as evident from the widespread presence of multiple microbial and chemical source tracking markers. *Sci. Total Environ.* 463–464, 488–496. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.06.020
- Sim, W.-J., Lee, J.-W., Lee, E.-S., Shin, S.-K., Hwang, S.-R., Oh, J.-E., 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere* 82, 179–186. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.10.026
- Sofres, T.N.S., 2014. Nouvelle enquête FACCO / TNS SOFRES : Le chat poursuit sa progression au sein

des foyers français 7–9.

- Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., Lemenach, K., Pardon, P., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M., Martin, S., Bruchet, A., Coquery, M., Budzinski, H., 2011. Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence , partition , devenir en station d' épuración. Tech. - Sci. - Methodes 63–77. doi:10.1051/tsm/201101063
- Stahl, T., Mattern, D., Brunn, H., 2011. Toxicology of perfluorinated compounds. Environ. Sci. Eur. 23, 38. doi:10.1186/2190-4715-23-38
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., 2012. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. Sci. Total Environ. 430, 109–118. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.055
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Jelic, A., Petrović, M., Barceló, D., 2014. Comparison of measured and predicted concentrations of selected pharmaceuticals in wastewater and surface water: A case study of a catchment area in the Po Valley (Italy). Sci. Total Environ. 470–471, 844–854. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.026
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2013. Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed - Analysis of their respective contributions. Sci. Total Environ. 454–455, 411–425. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.03.044
- Verlicchi, P., Zambello, E., 2016. Predicted and measured concentrations of pharmaceuticals in hospital effluents. Examination of the strengths and weaknesses of the two approaches through the analysis of a case study. Sci. Total Environ. 565, 82–94. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.04.165
- Weston, D.P., Lydy, M.J., 2014. Toxicity of the Insecticide Fipronil and Its Degradates to Benthic Macroinvertebrates of Urban Streams. Environ. Sci. Technol. 48, 1290–1297. doi:10.1021/es4045874
- Wilkinson, J.L., Hooda, P.S., Swinden, J., Barker, J., Barton, S., 2017. Spatial distribution of organic contaminants in three rivers of Southern England bound to suspended particulate material and dissolved in water. Sci. Total Environ. 593–594, 487–497. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.167
- Wittmer, I.K., Bader, H.-P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A., Hanke, I., Carlsson, C., Stamm, C., 2010. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. Water Res. 44, 2850–2862. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.030
- Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2012. Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. Water Res. 46, 6683–6692. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.012

