



**Contamination chimique de l'estuaire de
la Gironde et des cours d'eau latéraux à
forts enjeux du SAGE Estuaire**

Rapport de mission

Avril 2017

Cette opération a bénéficié du soutien financier de



Résumé.....	5
I. Introduction.....	7
A. Le SAGE « estuaire de la Gironde »	7
B. Les pollutions chimiques	8
1. Origine des micropolluants.....	9
(a) Eléments traces métalliques (ETM) :	9
(b) Composés traces organiques (CTO) :	10
2. La directive cadre sur l'eau	10
C. Estuaire de la Gironde	15
II. Démarche, cadre et objectifs de l'étude	21
A. Etude des contaminations en éléments traces métalliques.....	21
1. Cadmium.....	22
2. Cuivre.....	23
3. Zinc	23
4. Argent	24
5. Chrome	25
6. Mercure.....	25
7. Plomb.....	26
8. Nickel	26
9. Arsenic	27
10. Organométalliques	28
B. Etude des contaminations par des composés organiques et approches écotoxicologiques associées	30
1. Pesticides.....	31
2. Médicaments	32
3. HAP	33
4. PCB	34
5. Polluants émergents.....	35
(a) PolyBromoDiphénylEthers (PBDE)	35
(b) Les retardateurs de flamme bromés non PBDE.....	36
(c) Composés perfluorés (PFC).....	36
(d) Musk synthétiques	36
III. Réseaux de mesures.....	38
A. Travaux de recherche (Projet ETIAGE)	38

B.	Agence de l'eau	44
C.	Réseaux complémentaires.....	46
1.	Conseils départementaux	46
(a)	Gironde.....	46
(b)	Charente Maritime	48
D.	Récapitulatif des points de suivis des pollutions chimiques des eaux concernant cette étude	50
E.	IFREMER (Réseau ROCCH)	51
IV.	Analyse des données et listes de molécules prioritaires.....	52
A.	Estuaire de la Gironde	52
1.	Pesticides	52
2.	Les pharmaceutiques.....	60
3.	Filtres UV.....	66
(a)	Liste des pharmaceutiques à suivre	68
4.	Plastifiants.....	70
5.	Produits de soins corporels.....	71
6.	Les perfluorés.....	72
7.	Les éléments traces métalliques	74
(a)	ETM dans l'estuaire de la Gironde	74
(b)	Liste des ETM à suivre	77
B.	Les cours d'eau à forts enjeux	78
1.	Chenal du Gua	78
2.	Chenal du Guy	80
3.	Jalle du Breuil	83
4.	Jalle de Blanquefort (Jalle de Martignas).....	83
5.	Jalle de Castelnau	88
6.	Jalle du Nord ou Horte.....	91
7.	La Berle	92
8.	Livenne.....	92
V.	Conclusions et préconisations	96
VI.	Références	98

Résumé :

Le présent rapport, élaboré par le SMIDDEST pour le compte de la CLE du SAGE « Estuaire de la Gironde et milieux associés » de novembre 2016 à avril 2017, synthétise les connaissances disponibles concernant la pollution chimique de l'estuaire de la Gironde et de huit de ses cours d'eau latéraux (identifiés dans le SAGE pour leurs enjeux forts d'un point de vue écologique). La grande majorité des données disponibles (rapports, thèses...) a été collectée et synthétisée. De nombreuses discussions se sont tenues parallèlement avec les experts locaux du sujet. Le projet, pour lequel un chargé de mission (Monsieur Jérémie PAROT) a été recruté spécifiquement, a bénéficié d'une participation financière de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne et du Conseil Départemental de la Gironde. Il a été suivi par le groupe d'experts « Pollutions Chimiques » du SAGE qui s'est réuni à deux reprises pendant la mission (novembre 2016 et avril 2017), il a été présenté en décembre 2016 lors de la CLE du SAGE puis lors d'une réunion spéciale de la CLE (fin mars 2017). Les discussions tenues lors de ces réunions ont permis de faire connaître le travail et de l'enrichir.

L'analyse des études de la recherche universitaire bordelaise et de l'IFREMER et des suivis mis en œuvre par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne et les conseils départementaux de la Charente-Maritime et de la Gironde a permis de définir trois grandes classes prioritaires de molécules sur le territoire : les éléments traces métalliques, les pesticides et les pharmaceutiques.

Les 4 éléments traces métalliques les plus problématiques sont le cadmium, l'arsenic, le cuivre et le zinc, que ce soit pour les cours d'eau latéraux ou l'estuaire. Par ailleurs, certains éléments comme l'argent et les tributyl-étains nécessitent un approfondissement des connaissances.

En ce qui concerne les composés organiques, les pesticides constituent une classe de molécules problématique pour le territoire et ceci peut être directement relié aux usages agricoles de tout le bassin versant. Pour certaines classes et substances et à des périodes spécifiques, des valeurs élevées peuvent être rencontrées.

De très nombreux composés pharmaceutiques sont présents dans l'estuaire de la Gironde et dans les cours d'eau latéraux. Les concentrations observées peuvent être problématiques, notamment dans certains cours d'eau où les rejets des STEP peuvent à certains moments de l'année représenter une grande part du débit.

Pour ce qui est des polluants émergents, il est difficile de conclure étant donné le manque de données. Mais, au vu de quelques travaux sur ce sujet, les émergents comme les plastifiants, les retardateurs de flamme et les musk synthétiques sont bien présents dans les mollusques de l'estuaire avec pour certains des concentrations potentiellement problématiques.

Le présent travail, associé aux discussions avec les experts des domaines concernés, permet de conclure qu'il est aujourd'hui capital de mieux renseigner les pollutions chimiques à l'échelle du territoire avec, en fonction des secteurs (estuaire ou cours d'eau latéraux), des actions distinctes à conduire.

Au niveau des cours d'eau latéraux, il paraît important de mieux organiser le réseau d'acteurs via la création d'un groupe de travail spécifique. Les objectifs sont d'homogénéiser les points de mesure, les fréquences, les périodes de suivis, les listes de molécules, de créer une base de données et d'aider à interpréter les résultats.

En ce qui concerne l'estuaire de la Gironde, l'absence de réseau de surveillance intégrant l'ensemble des classes de molécules constitue un véritable manque. Ainsi, il est préconisé le lancement, avec les scientifiques, d'un projet ambitieux permettant de mieux caractériser les pollutions chimiques dans l'estuaire. Les objectifs seront d'intégrer un maximum de classes de substances pour l'étude de la colonne d'eau mais également le niveau d'imprégnation des organismes, de créer un groupe de travail regroupant l'ensemble des acteurs de ces thématiques afin de sensibiliser les acteurs et usagers.

La poursuite immédiate du travail va être prise en charge par le SMIDDEST dans le cadre de l'animation générale du SAGE, elle va consister à réunir les deux groupes de travail et monter le projet global qui pourrait, sous réserve de validation, être porté par le SMIDDEST pour le compte de la CLE du SAGE. Ce projet global peut être élaboré de différentes manières, il devrait, pour être pertinent, avoir une durée minimum de 2 à 3 ans et intégrer une animation spécifique.

I. Introduction

La réflexion du SAGE sur les pollutions chimiques s'insère dans un cadre réglementaire défini en particulier par la circulaire RSDE (04/02/02 et 05/01/09), la circulaire du 7 mai 2007 et le SDAGE, qui identifient un certain nombre de substances dangereuses. Or, toutes les molécules visées par la réglementation et les objectifs associés, en termes de qualité de l'eau (NQE_p) et de réduction des rejets, ne répondent pas nécessairement aux enjeux locaux du SAGE. De plus, les connaissances sur le niveau de contamination des affluents et de l'estuaire sont encore aujourd'hui limitées. Ainsi, l'objectif du SAGE sur l'enjeu "pollutions chimiques" va-t-il être d'organiser l'appropriation locale des objectifs sur les pollutions chimiques pour la réduction de l'impact de ces substances sur les secteurs les plus sensibles. Pour cela, il est nécessaire :

1. de définir les substances à étudier ;
2. d'identifier les réseaux de mesures ;
3. de caractériser le niveau de pollutions chimiques de l'estuaire de la Gironde et de ces affluents à forts enjeux ;
4. de donner des préconisations pour les années à venir.

NB: le chapitre "pollutions chimiques" du SAGE concerne les micropolluants organiques et les éléments traces métalliques. Les paramètres physico-chimiques ne sont pas concernés et ne seront pas évoqués dans le présent document.

A. Le SAGE « estuaire de la Gironde »

Instauré par la loi sur l'eau du 3 janvier 1992, puis précisé dans la loi sur l'eau et les milieux aquatiques du 30 décembre 2006 (LEMA), le Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) est un outil de planification destiné à promouvoir une gestion concertée, équilibrée et durable de la ressource en eau et des milieux aquatiques. Il fixe les objectifs généraux d'utilisation, de mise en valeur et de protection quantitative et qualitative des ressources en eau et des milieux aquatiques, à l'échelle d'un territoire cohérent au niveau hydrographique.

La démarche est fondée sur une large concertation avec les acteurs locaux, en vue d'aboutir à des objectifs communs et partagés. Ces acteurs sont réunis au sein de la Commission Locale de l'Eau (CLE), composée d'élus, d'usagers et des services de l'Etat.

L'estuaire de la Gironde, qui est le plus vaste et qui a été le moins industrialisé des grands estuaires français, a la chance d'abriter sur ses rives, à côté d'une économie industrielle, énergétique et portuaire, un environnement encore naturel regroupant une économie agricole et de pêche, et une importante biodiversité.

Toutefois, une dégradation progressive de cet environnement est observée depuis quelques années, sans qu'en soient connues les causes exactes. Le challenge auquel sont confrontés les acteurs locaux est d'arriver à créer pour cet espace une vision commune à moyen terme, et une politique partagée de développement durable.

Pour répondre à ces enjeux le SAGE est apparu comme l'outil favorisant l'émergence d'une telle politique dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, hypothèse qui a été retenue dès 2003 par le Syndicat Mixte pour le Développement Durable de l'Estuaire de la Gironde (SMIDDEST) et l'ensemble des collectivités.

Après 3 années de débats et de procédure, le SAGE "Estuaire de la Gironde et milieux associés" a donc été lancé en 2006 sur la base d'un espace de 3 800 km² recouvrant 185 communes (142 communes de Gironde et 43 communes de Charente-Maritime (Figure 1)).

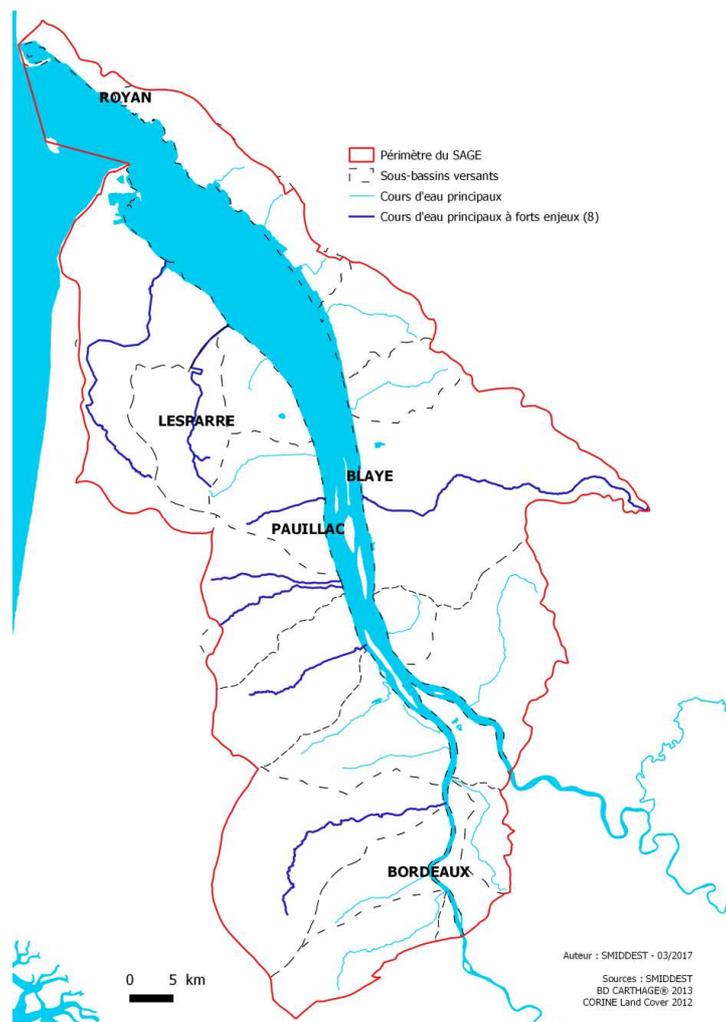


Figure 1: Périmètre du SAGE estuaire de la Gironde

B. Les pollutions chimiques

Les Eaux Résiduaire Urbaines (ERU) sont des eaux usées de provenances diverses, telles que l'activité domestique, l'activité industrielle, l'activité hospitalière ainsi que les précipitations dans le cas des réseaux unitaires (par opposition aux réseaux de collecte séparatifs). Dans les ERU, différentes formes de pollutions sont identifiées et doivent être traitées dans les stations d'épuration. On distingue plusieurs formes de pollution : les matières carbonées, azotées et phosphorées, ainsi que les pollutions liées aux micropolluants minéraux et organiques. En effet, les activités domestiques, industrielles, agricoles ou médicales entraînent le rejet dans les eaux usées de

nombreuses substances chimiques vers les stations d'épuration. Ces substances sont rejetées pour la plupart à de faibles concentrations, d'où le terme de « micropolluants » (concentrations de l'ordre du ng/L au µg/L). Les micropolluants sont ainsi définis comme des molécules minérales ou organiques, issues de l'agriculture, de la chimie ou de l'industrie, qui peuvent avoir, au-delà d'un certain seuil, des impacts négatifs sur les écosystèmes et l'environnement. En outre, on distingue les polluants réglementés et, par opposition, les polluants émergents (non réglementés en France à ce jour). En plus de ces ERU gérées par les stations d'épurations, une grande partie des eaux agricoles sont encore directement rejetées dans l'environnement et malgré de nettes avancées en termes d'assainissements individuels et collectifs il reste de nombreux points de rejets directs non traités.

1. Origine des micropolluants

(a) *Éléments traces métalliques (ETM) :*

On parle d'éléments traces lorsque la teneur d'un élément dans la croûte terrestre est inférieure à un pour mille. Cette notion est à distinguer de celle de micro-élément qui caractérise un élément dont la concentration moyenne dans les organismes vivants est inférieure à 100 mg/kg de matière sèche. Ainsi, certains éléments majeurs vis-à-vis de la croûte terrestre se comportent comme des micro-éléments vis-à-vis des êtres vivants (ex : fer, manganèse) (ADEME, 1995). La fonction métal caractérise les éléments minéraux qui, sous forme ionique, manifestent une grande affinité pour les groupes hydroxyles de l'eau avec lesquels ils vont se lier. L'expression « métaux lourds » est fréquemment employée pour désigner les micropolluants minéraux. Elle englobe cependant à la fois des métaux et des métalloïdes ainsi que des éléments de masse volumique supérieure à 6 g/mL (ADEME, 1995).

Les ETM (également dénommés éléments traces minéraux) regroupent donc :

- des oligoéléments (métaux ou non) indispensables à faibles doses aux organismes vivants : cuivre (Cu), zinc (Zn), bore (B), manganèse (Mn), fer (Fe), nickel (Ni), vanadium (V), molybdène (Mo), chrome (Cr), étain (Sn), arsenic (As)...
- des métaux lourds pour lesquels n'a pas été identifié de rôle positif pour l'activité biologique : le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd).

Beaucoup de métaux comme le cadmium, le chrome, le cuivre, le fer, le plomb, le manganèse, le mercure, le nickel et le zinc sont présents naturellement à l'état de traces dans les eaux. La plupart de ces éléments (cadmium, plomb, mercure, nickel) sont classés comme substances polluantes prioritaires dans la directive cadre sur l'eau 2000/60/CE du 23 octobre 2000. Mais la majorité d'entre eux constitue également des éléments essentiels pour la croissance biologique et l'absence de quantités suffisantes peut limiter la croissance de certains organismes, comme les algues. A l'inverse, en quantités excessives et selon les formes chimiques sous lesquelles ils se trouvent, leur toxicité peut poser des problèmes sanitaires et limiter les usages de la ressource en eau. Il est donc nécessaire de mesurer et contrôler les concentrations de ces substances.

Les eaux usées urbaines contiennent des micropolluants métalliques dans des concentrations très supérieures à celles habituellement rencontrées dans les eaux claires (eau potable, eaux souterraines, de surface). Ils proviennent à la fois d'une utilisation domestique et d'un apport dû au lessivage de surfaces imperméabilisées, exposées à la pollution atmosphérique, par les eaux de

ruissellement (eaux pluviales, eaux de lavage). Les micropolluants métalliques les plus présents dans les eaux usées sont le fer, le zinc, le manganèse, le cuivre et le nickel. Viennent ensuite le chrome, le plomb et le cadmium.

(b) Composés traces organiques (CTO) :

Les Composés Traces Organiques sont des composés organiques présents en très faibles quantités mais qui présentent un risque écotoxicologique important. Ils sont aussi appelés xénobiotiques, micropolluants organiques ou encore polluants organiques persistants (POP). Les CTO regroupent de nombreuses familles de composés tels que les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), les PCB (polychlorobiphényles), les pesticides, les biocides, les dérivés de détergents, plastifiants, hormones naturelles et synthétiques, etc., mais aussi les résidus de médicaments autrement appelés composés ou produits pharmaceutiques.

Depuis plus de 50 ans, la production de composés chimiques organiques pour l'industrie ou l'usage domestique ne cesse d'augmenter. En plus des pesticides, les résidus de médicaments et de substances pharmaceutiques sont de plus en plus étudiés. Ils sont considérés comme des polluants émergents, résidus d'utilisation de produits chimiques présents dans l'environnement, non encore règlementés, mais sur lesquels l'attention scientifique et publique se focalisent. Cette préoccupation nouvelle est liée à deux phénomènes majeurs : d'une part, l'émergence d'outils analytiques modernes capables de mesurer des concentrations en molécules médicamenteuses à des niveaux de plus en plus faibles et, d'autre part, l'apport de preuves scientifiques d'effets biologiques même à de très faibles doses. Des traces de ces résidus sont alors retrouvées et quantifiées dans différents compartiments aquatiques liés au cycle de l'eau : les eaux usées urbaines, les effluents d'entrée et de sortie de stations d'épuration, les eaux souterraines et les sédiments notamment.

De nos jours, plus de 100 000 substances chimiques sont répertoriées en Europe, dont plus de 30 000 sont produites en quantité supérieure à la tonne. Parmi elles, les composés pharmaceutiques sont au cœur des préoccupations depuis quelques années et ont d'ailleurs été identifiées comme des contaminants émergents pour l'environnement. La médecine fait de nombreux progrès grâce aux médicaments dont les substances actives en constante évolution permettent de traiter toujours plus de maladies humaines ou animales. Les composés pharmaceutiques issus de la médecine humaine et animale représentent plus de 4000 molécules. Après avoir été consommés, les composés actifs ne sont souvent que partiellement métabolisés et sont ensuite excrétés via les urines ou les fèces. Ainsi les effluents hospitaliers, domestiques ou industriels acheminés dans les stations d'épuration constituent un point de dissémination.

2. La directive cadre sur l'eau

Depuis les années 1970, la politique publique de l'eau s'inscrit dans un cadre de l'union européenne étant donné que la qualité de l'eau a toujours été une préoccupation pour l'Europe. La législation communautaire s'est tout d'abord intéressée aux usages de l'eau (eau potable, baignade, pisciculture, conchyliculture), puis dans un deuxième temps à la réduction des pollutions (eaux usées, nitrates d'origine agricole). La législation européenne comprend aujourd'hui environ une trentaine de directives sur l'eau.

La Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) du 23 octobre 2000 (directive 2000/60) a été mise en place pour apporter une cohérence en termes de législation, avec une politique communautaire globale pour l'eau. Elle a introduit une évolution majeure dans la politique de l'eau à l'aide de la

définition d'objectifs de résultat de bonne qualité de l'ensemble des masses d'eau du territoire (cours d'eau, eaux souterraines, plans d'eau, eaux côtières, eaux de transition) à l'échéance de 2015, éventuellement reportable en 2021 voire en 2027 au regard de l'inertie des milieux naturels et de l'importance des investissements à réaliser. Elle définit un cadre légal pour la gestion et la protection des eaux à l'aide d'un découpage par grand bassin hydrographique sur le plan européen avec une perspective de développement durable.

La DCE fixe plusieurs objectifs pour la préservation et la restauration de l'état des eaux superficielles (eaux douces et eaux côtières) et pour les eaux souterraines :

- la non-dégradation des ressources et des milieux ;
- le bon état des masses d'eau, sauf dérogation motivée ;
- la réduction des pollutions liées aux substances ;
- le respect de normes dans les zones protégées.

De plus, pour l'ensemble des états membre, la DCE fixe, à l'aide de 4 documents, une méthode de travail basée sur :

- l'état des lieux : il permet d'identifier les problématiques à traiter ;
- le plan de gestion : il correspond au SDAGE qui fixe les objectifs environnementaux ;
- le programme de mesure : il définit les actions qui vont permettre d'atteindre les objectifs ;
- le programme de surveillance : il assure le suivi de l'atteinte des objectifs fixés.

La DCE a également défini une méthode et un échéancier pour que sa mise en œuvre soit cohérente à l'échelle de l'Union Européenne. Elle demande ainsi de mettre en place un programme de surveillance de la qualité des masses d'eau, qui se traduit en France par :

- un Réseau de Référence Pérenne (RRP), qui permet de conforter la connaissance des conditions de référence, et prendre en compte les changements à long terme des conditions naturelles, notamment les changements climatiques, pour la définition du bon état écologique de la DCE;
- un Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS), destiné à donner l'image de l'état général des eaux, notamment à l'échelle du district et de ses sous unités. Il suit une logique de « suivi des milieux aquatiques » et non pas une logique de « suivi de flux polluants » ou de « suivi d'impacts d'altérations »;
- un Réseau de Contrôle additionnel (RCA), mis en place sur certaines masses d'eau en lien avec des zones protégées : points de captage d'eau potable en eau de surface, masses d'eau comprenant des zones d'habitats et de protection d'espèces lorsqu'elles sont identifiées comme risquant de ne pas répondre aux objectifs environnementaux visés à l'article 4 de la directive cadre sur l'eau;
- un Réseau de Contrôle d'Enquête (RCE), destiné à apporter les informations pour identifier les mesures nécessaires à la réalisation des objectifs environnementaux et les mesures pour remédier aux effets de pollutions accidentelles. Il est mis en place lorsque les raisons de tout excédent sont inconnues, pour déterminer les causes pour lesquelles une masse d'eau n'atteint pas les objectifs environnementaux (lorsqu'un contrôle opérationnel n'a pas encore été mis en place) et pour suivre les pollutions accidentelles ;

- un Réseau de Contrôle Opérationnel (RCO), destiné à évaluer l'état de toutes les masses d'eau identifiées comme risquant de ne pas atteindre les objectifs environnementaux de la DCE. Ces contrôles visent aussi à suivre l'évolution de l'état de ces masses d'eau (toujours selon une logique de suivi de milieu aquatique), suite aux actions mises en place dans le cadre des programmes de mesures.

De nombreux acteurs agissent et participent à la politique publique de l'eau : l'Etat et les services déconcentrés (DDT(M) et DREAL), les comités de bassin et les agences de l'eau, l'Onema, les collectivités locales, les associations pour l'environnement, les usagers, les entreprises privées, etc. Tous ces acteurs exercent leurs compétences à des échelles de gestion administrative (commune, intercommunalité, département, région, Etat, Europe) ou à des échelles de gestion et de planification dédiée à l'eau (bassin, sous-bassin).

Pour assurer les différents types de contrôle du programme de surveillance, un réseau de sites (pérennes pour le contrôle de surveillance) répartis sur l'ensemble du territoire (métropole et outre-mer) a été mis en place afin de disposer d'un suivi des milieux aquatiques sur le long terme, notamment pour évaluer les conséquences des modifications des conditions naturelles (le changement climatique, par exemple) et des activités anthropiques.

Le 24 août 2013, l'Union Européenne a modifié la DCE en ajoutant 12 substances prioritaires à surveiller dans le cadre de l'évaluation de l'état chimique des eaux de surface (directive 2013/39/UE). Et un arrêté publié du 29 septembre 2015 vient transposer cette directive en France et ainsi conduire à une liste de 45 substances prioritaires à suivre (Tableau 1).

Malgré la pertinence de cette liste de molécules à suivre, il est évident qu'elle reste perfectible étant donné qu'il manque certaines classes de molécules ou substances reconnues comme problématiques pour les eaux de surface françaises. Il serait par exemple pertinent d'ajouter des substances pharmaceutiques (carbamazépine, oxazépam ou gabapentine, etc) ainsi que des polluants émergents comme les bisphénols ou phtalates.

Tableau 1: Liste des substances DCE

Numéro	Numéro CAS	Numéro UE	Nom des substances prioritaires	Identifiée comme substance dangereuse prioritaire	NQE -MA Eaux de surface intérieures (µg/L)	NQE -CMA Eaux de surface intérieures (µg/L)	NQE -MA Autres eaux de surface (µg/L)	NQE -CMA Autres eaux de surface (µg/L)
1	15972-60-8	240-110-8	Alachlore		0,25	0,7	0,25	0,7
2	120-12-7	204-371-1	Anthracène	X	0,1	0,1	0,1	0,1
3	1912-24-9	217-617-8	Atrazine		0,6	2	0,6	2
4	71-43-2	200-753-7	Benzène		10	50	8	50
5	-	-	Diphényléthers bromés	X	cf. EQS biota	0,14	cf. EQS biota	0,014
6	7440-43-9	231-152-8	Cadmium	X	≤ 0,08 (Class 1) 0,08 (Class 2) 0,09 (Class 3) 0,15 (Class 4) 0,25 (Class 5)	≤ 0,45 (Class 1) 0,45 (Class 2) 0,6 (Class 3) 0,9 (Class 4) 1,5 (Class 5)	0,2	≤ 0,45 (Class 1) 0,45 (Class 2) 0,6 (Class 3) 0,9 (Class 4) 1,5 (Class 5)
7	85535-84-8	287-476-5	Chloroalcanes, C10-13	X	0,41	1,4	0,41	1,4
8	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos		0,1	0,3	0,1	0,3
9	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)		0,033	0,1	0,033	0,1
10	107-06-2	203-458-1	1,2-dichloroéthane		10	Non applicable	10	Non applicable
11	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane		20	Non applicable	20	Non applicable
12	117-81-7	204-211-0	Di(2-ethylhexyle)phthalate (DEHP)	X	1,3	Non applicable	1,3	Non applicable
13	330-54-1	206-354-4	Diuron		0,2	1,8	0,2	1,8
14	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	X	0,005	0,01	0,0005	0,004
15	206-44-0	205-912-4	Fluoranthène		0,0063	0,12	0,0063	0,12
16	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène	X	cf. EQS biota	0,05	cf. EQS biota	0,05
17	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène	X	cf. EQS biota	0,6	cf. EQS biota	0,6
18	608-73-1	210-168-9	Hexachlorocyclohexane	X	0,02	0,04	0,002	0,02
19	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon		0,32	1	0,32	1
20	7439-92-1	231-100-4	Plomb		1,2	14	1,3	14

21	7439-97-6	231-106-7	Mercuré	X	cf. EQS biota	0,07	cf. EQS biota	0,07
22	91-20-3	202-049-5	Naphtalène		2	130	2	130
23	7440-02-0	231-111-4	Nickel		4	34	8,6	34
24	-	-	Nonylphénols	X	0,33	2	0,33	2
25	-	-	Octylphénols		0,122	Non applicable	0,0122	Non applicable
26	608-93-5	210-172-0	Pentachlorobenzène	X	0,007	Non applicable	0,0007	Non applicable
27	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol		0,35	1	0,35	1
28	-	-	HAP	X				
29	122-34-9	204-535-2	Simazine		1	4	1	4
30	-	-	Composés du tributylétain	X	0,0002	0,0015	0,0002	0,0015
31	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzène		0,4	Non applicable	0,4	Non applicable
32	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (chloroforme)					
33	1582-09-8	216-428-8	Trifluraline	X	0,03	Non applicable	0,03	Non applicable
34	115-32-2	204-082-0	Dicofol	X	0,0013	Données insuffisantes	0,000032	Données insuffisantes
35	1763-23-1	217-179-8	Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés (perfluorooctanesulfonate PFOS)	X	0,00065	36	0,00013	7,2
36	124495-18-7	-	Quinoxylène	X	0,152	2,7	0,0152	0,54
37	-	-	Dioxines et ses dérivés	X	cf. EQS biota	Non applicable	cf. EQS biota	Non applicable
38	74070-46-5	277-704-1	Aclonifène		0,12	0,12	0,012	0,012
39	42576-02-3	255-894-7	Bifénox		0,0125	0,04	0,00125	0,004
40	28159-98-0	248-872-3	Cybutryne		0,0025	0,016	0,0025	0,016
41	52315-07-8	257-842-9	Cyperméthrine		0,00008	0,0006	0,000008	0,00006
42	62-73-7	200-547-7	Dichlorvos		0,00058	0,0007	0,000058	0,00007
43	-	-	Hexabromocyclododécane (HBCDD)	X	0,0016	0,5	0,0008	0,05
44	76-44-8/1024-57-3	200-962-3/213-831-0	Heptachlore et époxyde d'heptachlore	X	0,00000021	0,0003	0,00000001	0,00003
45	886-50-0	212-950-5	Terbutryne		0,065	0,34	0,0065	0,034

C. Estuaire de la Gironde

La Gironde est, par sa superficie d'environ 630 km², le plus grand estuaire de France et d'Europe occidentale. D'une longueur de 75 km, cet estuaire est formé par la confluence au Bec d'Ambès d'un fleuve (la Garonne 575 km) et d'une rivière (la Dordogne 472 km), qui drainent des bassins versants de 56 000 km² et 24 000 km² respectivement. Les distances longitudinales sur l'estuaire sont comptées en points kilométriques (PK), l'origine étant le pont de pierre de Bordeaux. L'estuaire peut être divisé en quatre zones :

- l'estuaire fluvial, à l'amont du bec d'Ambès et jusqu'à la limite de la marée dynamique (limite d'inversion du courant) ;
- l'estuaire amont, s'étendant de Saint-Christoly (PK 65) au bec d'Ambès, caractérisé par de nombreuses îles et barres sableuses formant des chenaux anastomosés ;
- l'estuaire aval, de Saint-Christoly à l'embouchure présente deux chenaux séparés par une ligne de bancs et de hauts-fonds ;
- l'embouchure (pK 100), sous l'influence combinée de la houle et des courants de marée.

L'hydrologie fluviale présente des débits très variables selon la saison et les événements climatiques (allant de 120 m³.s⁻¹ à plus de 3000 m³.s⁻¹) avec un débit moyen journalier à La Réole de 593 m³.s⁻¹ pour la Garonne et 331 m³.s⁻¹ pour la Dordogne. Les apports dans l'estuaire de la Garonne et de la Dordogne représentent respectivement 70% et 30%. Les forts débits sont source d'apports de matières importants pouvant représenter jusqu'à 2.5 tonnes par an mais ils peuvent être contrariés par les effets de marées. La marée est un phénomène oscillatoire de transgression (flot ou marée montante) et de régression (jusant ou marée descendante) des eaux marines. Le mélange des masses d'eau douce et marine induit des différences de densité dans la colonne d'eau. Ainsi l'estuaire est caractérisé par une circulation résiduelle avec un écoulement des eaux marines au fond et des eaux douces en surface. La convergence des vitesses des circulations résiduelles associée au piégeage des matières en suspension vers le fond entraîne et favorise la formation du bouchon vaseux par effets de densité et de la marée dynamique. Les eaux de l'estuaire résultant du mélange d'eaux d'origine marine et fluviale, de nombreux paramètres abiotiques varient au cours de la marée et selon le coefficient et la saison (salinité, température, oxygène, pH et turbidité).

Le système fluvio-estuarien de la Gironde est soumis à de fortes pressions anthropiques (réceptacles des pollutions des bassins versants, dragage et immersion de sédiments, refroidissement de la centrale nucléaire, navigation, aménagements des berges, urbanisation, etc) en constante évolution, ce qui est voué à continuer et à évoluer. Il est important de prendre en compte l'effet du changement climatique avec une augmentation de la température de l'eau de l'estuaire de plus de 1°C en 30 ans et, depuis 2003, une succession d'années particulièrement sèches engendrant des débits fluviaux très faibles.

Ainsi, aujourd'hui, les changements globaux dans l'estuaire de la Gironde se traduisent principalement par deux phénomènes : augmentation de la température de l'eau et une baisse des débits influençant de nombreux processus.

De plus l'estuaire de la Gironde est caractérisé par la présence d'une zone de forte turbidité communément appelée le bouchon vaseux où la concentration en particules dépasse plusieurs

centaines de mg.L^{-1} . La position du bouchon vaseux dans l'estuaire est variable au cours de l'année mais aussi d'une année sur l'autre, car elle dépend du débit fluvial.

Aujourd'hui les $\frac{3}{4}$ du territoire de l'estuaire sont occupés par de la forêt et de l'agriculture (Chambre d'agriculture Gironde 2014). La viticulture est prédominante, en termes de nombre d'exploitations et de surface agricole avec 50 % des surfaces cultivées ($\approx 120\ 000$ ha), suivie par la culture de céréales ($\approx 47\ 000$ ha) (principalement le maïs).

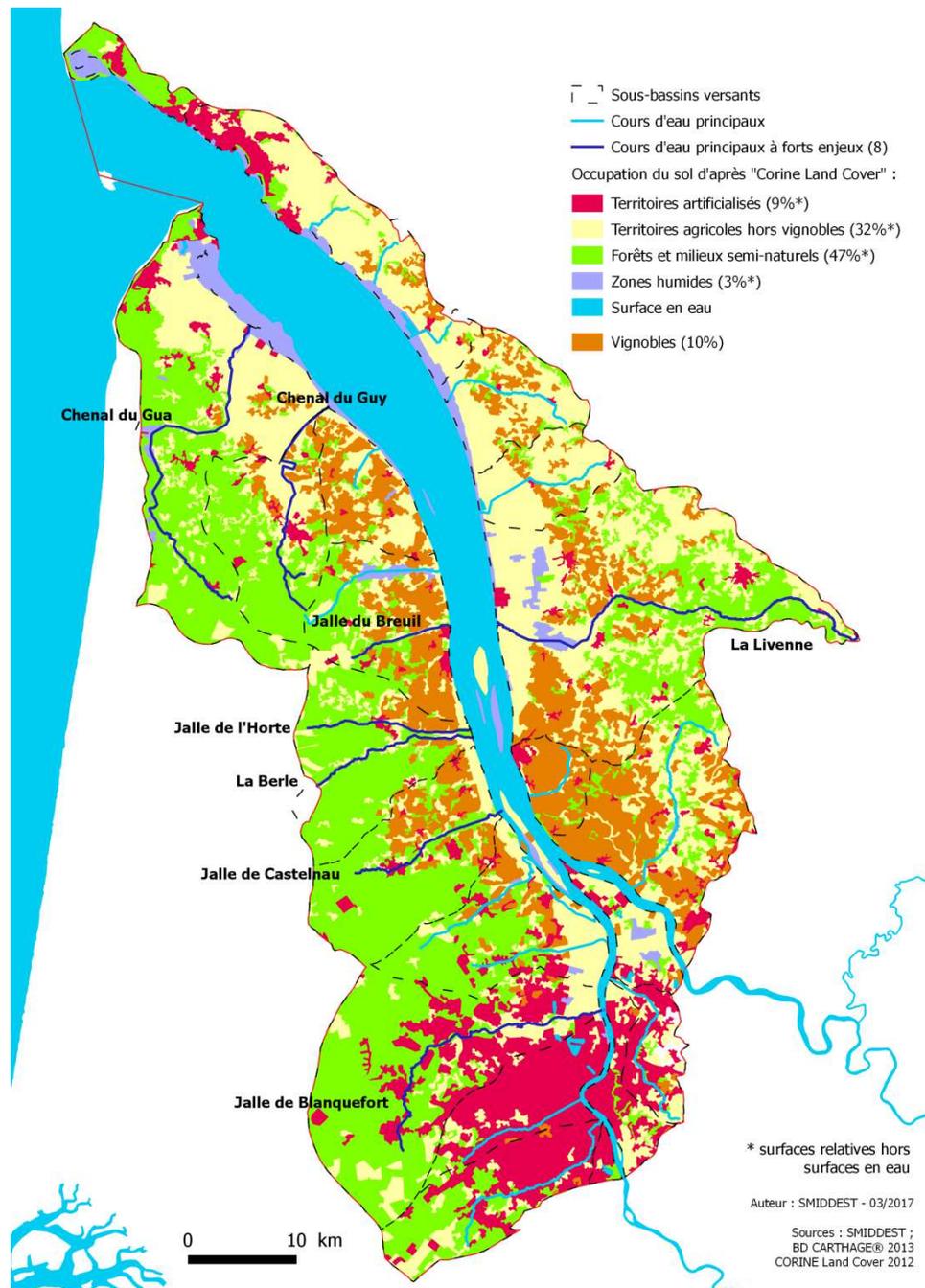


Figure 2: Carte de l'occupation du sol (Corine Land Cover 2012) sur le périmètre du SAGE estuaire de la Gironde

Sur le périmètre du SAGE estuaire (Figure 2), l'occupation du sol est très clairement dominée par les forêts et milieux semi-naturels (47%) et les territoires agricoles (43% dont 10 de vignobles) et enfin

les zones artificialisées (9%), le milieu urbain (Figure 2). Les pressions agricoles et urbaines sont donc bien présentes.

A l'échelle plus globale, le bassin Adour-Garonne est majoritairement rural marqué par les cultures céréalières et maraîchères (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2013a ; Figure 3). Ce bassin versant est aujourd'hui couvert à plus de 50% de zones agricoles (Figure 3). Les filières viticoles, arboricoles et « grandes cultures » représentent les grandes filières agricoles en Aquitaine et sont considérées comme particulièrement « consommatrices » en produits phytosanitaires (Ministère de l'Agriculture de l'Agroalimentaire et de la Forêt 2012).

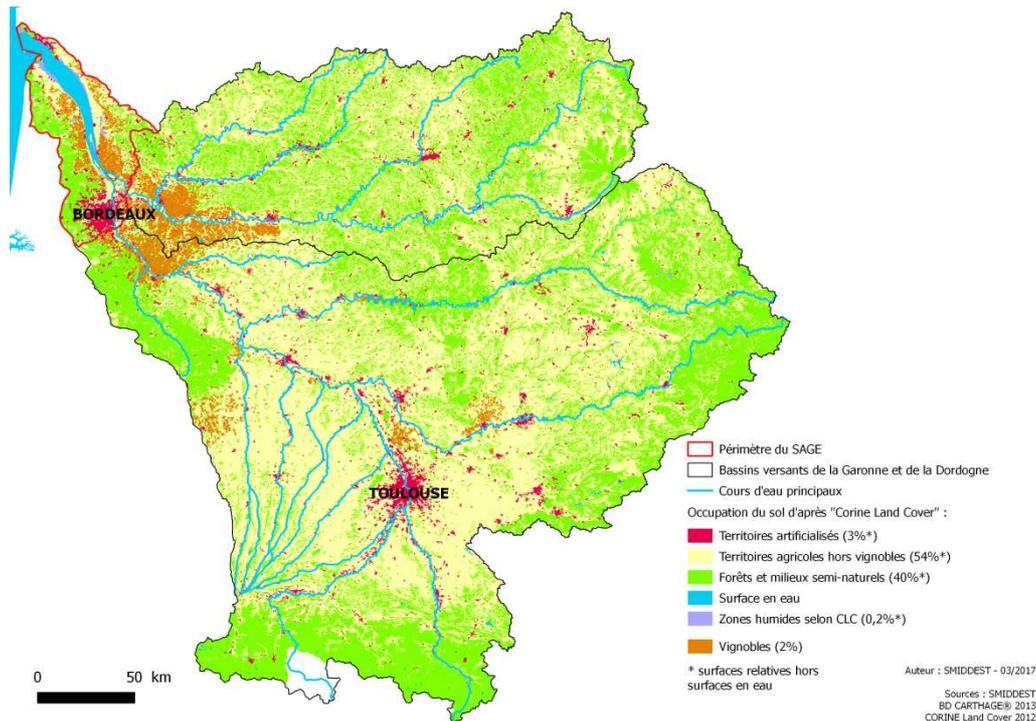


Figure 3: Carte du bassin versant de la Garonne et de la Dordogne avec l'occupation du sol (Corine Land Cover 2012)

Pour information, les 10 substances actives les plus vendues en 2012 pour le bassin Adour-Garonne sont le glyphosate, le soufre pour pulvérisation, le fosetyl-aluminium, le folpel, le métham sodium, le S-métolachlore, le mancozèbe, l'acétochlore, le soufre sublimé et le sulfate de cuivre. A noter que ces 10 substances actives représentent à elles seules 60 % des ventes sur les 427 substances vendues (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2014). La Figure 4 présente la répartition des ventes de produits phytosanitaires par département pour le bassin Adour-Garonne.

Les substances phytosanitaires vendues en 2012 sont très majoritairement des fongicides (55%), puis des herbicides (39%) ce qui reflète très clairement la prédominance de la viticulture (Figure 5).

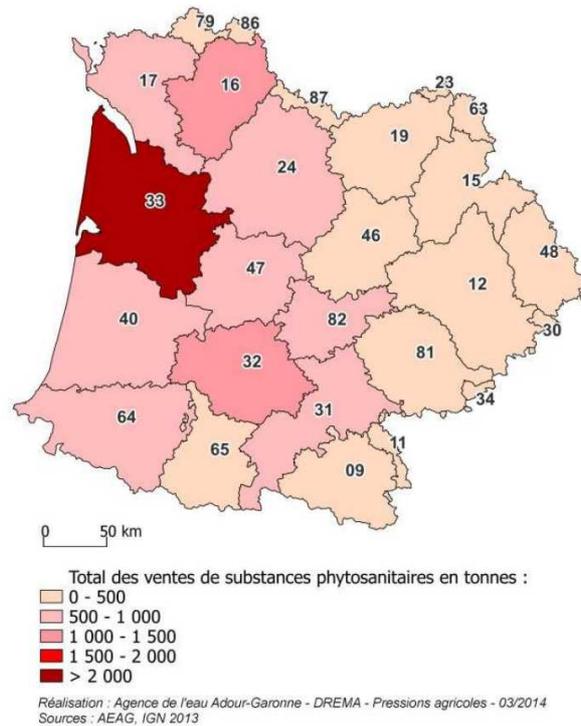


Figure 4: Répartition des ventes de produits phytosanitaires sur le bassin Adour-Garonne (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2014)

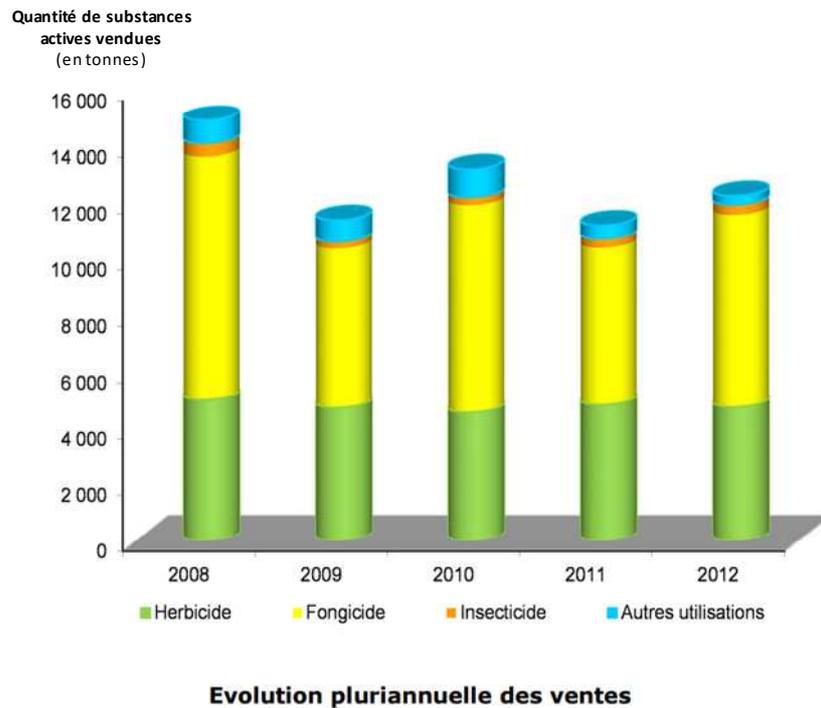


Figure 5: Evolution des ventes par type de produits phytosanitaires pour le bassin Adour Garonne (Agence Adour-Garonne 2014)

A côté de ces pressions agricoles, l'estuaire de la Gironde est également le réceptacle final des pressions urbaines. La population du bassin versant de l'estuaire de la Gironde, la Dordogne et la

Garonne dépasse les 5 millions d'habitants. La ville de Bordeaux compte aujourd'hui environ 250 000 habitants, et environ 1 million d'habitants pour son aire urbaine, ce qui en fait la 5^{ème} de France. Ainsi les différentes activités humaines entraînent une forte pression anthropique sur l'estuaire de la Gironde. Un des principaux vecteurs de cette pression anthropique sont les stations d'épuration. A l'heure actuelle sur l'ensemble du territoire du SAGE 98 stations d'épuration sont en fonctionnement (Figure 6).

Pour l'entretien des parcs et jardins de la ville de Bordeaux, les herbicides ont été supprimés depuis 2010 mais l'utilisation de biocides reste autorisée. Pour les particuliers, les pesticides restent utilisés que ce soit pour le jardinage, la lutte contre les insectes ou encore les traitements antiparasitaires vétérinaires pour les animaux de compagnie. De plus il est important de noter que pour le bassin Adour-Garonne les ventes de produits estampillés « Emploi autorisé pour les jardins » ont baissé de 40 % entre 2008 et 2012 (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2014).

L'estuaire de la Gironde est donc caractérisé par une dualité des pressions, anthropiques et agricoles.

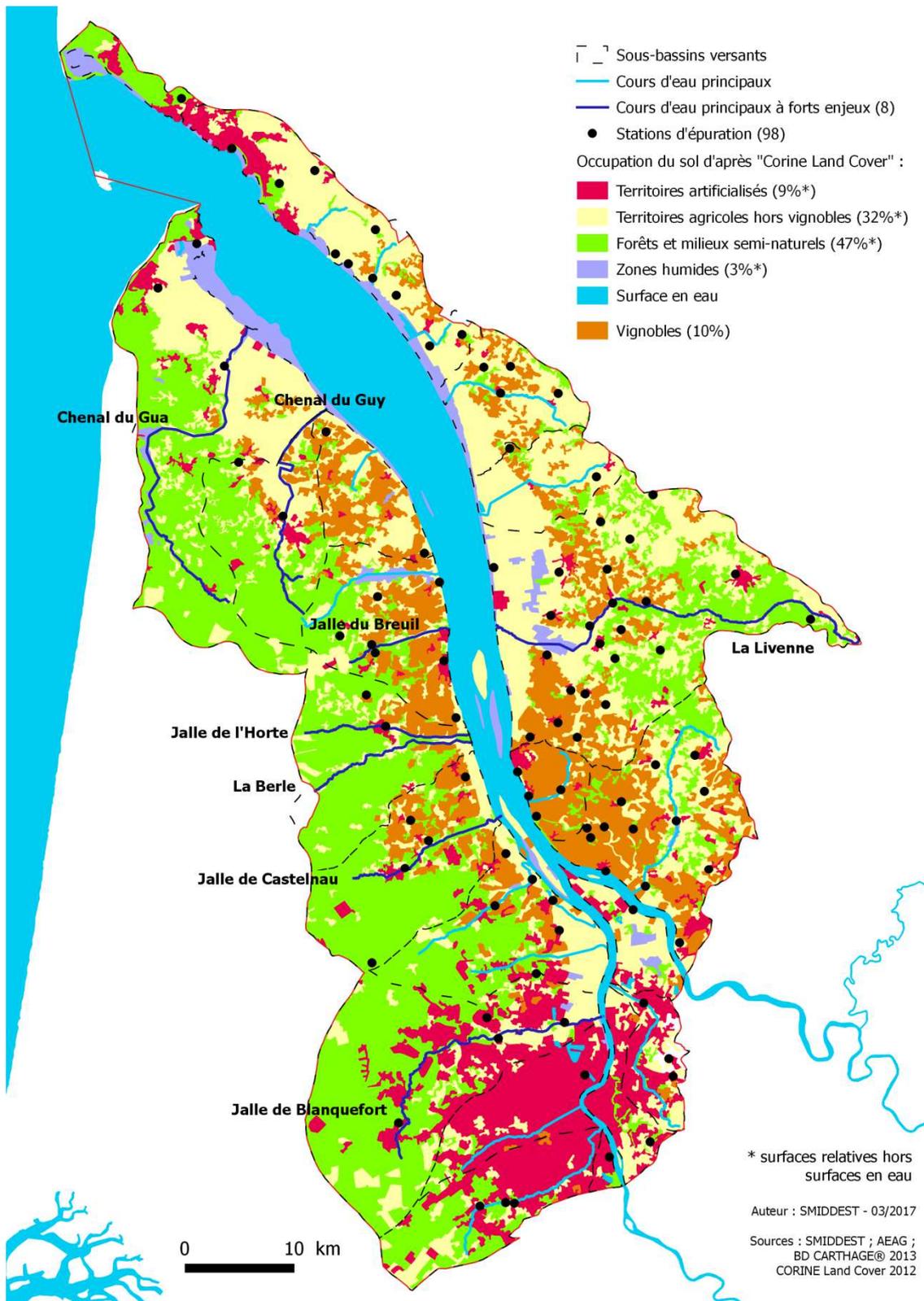


Figure 6: Carte de l'occupation du sol (Corine Land Cover 2012) et des stations d'épurations sur le périmètre du SAGE estuaire de la Gironde

II. Démarche, cadre et objectifs de l'étude

A. Etude des contaminations en éléments traces métalliques

Une grande partie de ces travaux a été menée conjointement avec les équipes TGM "Transferts Géochimiques des Métaux à l'interface continent océan" et EA "Ecotoxicologie Aquatique" de l'université Bordeaux.

Les connaissances sur la contamination et l'impact écotoxicologique par les ETM sont riches sur l'estuaire en raison des pollutions historiques en provenance du Riou Mort et des enjeux ostréicoles importants en aval de l'estuaire. La diminution des ressources halieutiques, le mauvais état sanitaire de certaines espèces et la présence du bouchon vaseux sont également deux raisons expliquant la richesse des programmes de recherches des dernières années concernant les contaminations métalliques. Compte tenu de ces enjeux, entre 2002 et 2010, l'Agence de l'Eau Adour-Garonne a financé un vaste programme d'études dénommé "Défi cadmium" dont la synthèse finale a été rendue récemment.

Les flux de cadmium transitant le long du continuum Lot-Garonne-Estuaire sont désormais connus avec une certaine précision, ainsi que les paramètres principaux responsables des variations interannuelles significatives qui peuvent être enregistrées. En effet, si la tendance des dernières années est à une baisse progressive des flux de cadmium parvenant à l'estuaire, la remobilisation du cadmium contenu historiquement dans les sédiments peut encore être importante lors de crues significatives, comme cela a pu être observé en 2003. Hors période exceptionnelle de crue ou de remontée saline très en amont (qui entraîne une accentuation de la redissolution du cadmium dans l'eau), la tendance générale est à la baisse des teneurs en cadmium dans tous les compartiments environnementaux de l'estuaire (à l'exception des sédiments profonds) y compris dans les huîtres, ce qui laisse présager d'un avenir plus optimiste à moyen terme concernant les potentialités de grossissement des huîtres dans les marais du Nord Médoc. Des études ont été menées par les équipes TGM et EA de Bordeaux 1 à ce sujet et se poursuivent. Des travaux visant à quantifier les flux d'autres métaux en provenance de l'amont ont également été menés.

Concernant le volet écotoxicologique, beaucoup de travaux ont été menés sur les bivalves et principalement les huîtres vis-à-vis du cadmium. Egalement, les anguilles ont fait l'objet d'études poussées sur leur sensibilité aux métaux. Actuellement, des efforts significatifs sont portés sur une méthodologie de caractérisation/différenciation de l'impact respectif des polluants contenus dans un cocktail sur l'anguille via une approche génétique. Ceci passe par le séquençage préalable de l'ARN messager et un traitement statistique de 1000 gènes qui répondent le plus aux paramètres étudiés et dont la fonction est connue. Avec cet outil, la réponse ADN pourrait être corrélée à la physiologie et à l'historique. Ces travaux sont importants car ils tendent à donner des informations fiables sur les effets d'un contaminant dans un mélange de contaminants, pour une espèce donnée. Si d'autres espèces doivent être étudiées, tout le séquençage génétique, travail considérable, doit être fait au préalable. L'importance d'autres paramètres, tel que le taux d'oxygène, est également étudiée.

Concernant les contaminants métalliques prioritaires sur le territoire du SAGE, il apparaît d'ores et déjà que le Cadmium, le Mercure et le Zinc mais aussi le Cuivre (traitement de la vigne sur les bassins versants) seront des paramètres à suivre de près. Egalement, le nickel, l'argent, l'aluminium, le chrome, les organoétains et les platinoïdes apparaissent, dans le cadre des travaux en cours menés par les équipes TGM et EA, comme des contaminants émergents pour lesquels il conviendra d'approfondir les connaissances à l'avenir.

Les métaux représentent environ 75 % des éléments connus. Ils sont caractérisés par leur résistance, leur malléabilité et leur capacité à conduire l'électricité et la chaleur, qui les rendent essentiels dans la vie quotidienne. La croissance de la population et de l'économie mondiale entraînent une augmentation concomitante de la demande en métaux. Cette augmentation pourrait provoquer des dommages écologiques durables et dévastateurs si elle n'était pas parallèlement associée au développement de remédiations spécifiques s'appuyant sur des résultats statistiques significatifs. Des pressions importantes s'exercent en particulier sur la qualité des eaux côtières, plus de 40 % des populations urbaines vivant à moins de 100 kilomètres d'une côte.

A Bordeaux, les apports métalliques urbains via les stations d'épuration peuvent augmenter de manière significative les concentrations en métaux et les flux dans l'estuaire fluvial de la Gironde, et affecter la qualité de l'eau avant de se retrouver dans les pertuis charentais.

1. Cadmium

Le cadmium est principalement utilisé dans le traitement de surface, dans les industries électriques et électroniques ainsi que dans la production de pigments colorés pour les matières plastiques. De plus dans l'environnement le cadmium peut résulter de la combustion du pétrole ainsi que de l'utilisation de certains engrais chimiques.

Le durcissement des réglementations de l'usage du cadmium associé à l'arrêt de certaines activités polluantes a entraîné une baisse globale du niveau de contamination des milieux par le cadmium. Il a des taux de bioaccumulation bien différents selon les espèces (ratio moule/huitre 2,3).

Depuis des décennies, les plus fortes concentrations de cadmium sont retrouvées dans l'estuaire de la Gironde en raison des apports des sédiments fluviaux du Lot, contaminés par les anciens rejets industriels de Decazeville mais également de la remise en suspension des sédiments contaminés de l'estuaire lui-même que ce soit par le bouchon vaseux ou bien les dragages. Cette contamination historique représente environ 17 fois la médiane nationale au niveau du point de « La fosse », 9 fois à « Pontailac » ou bien 4 fois à « La Palmyre ».

Le cadmium a des effets majeurs à des doses sublétales à moyen et long terme chez les poissons. Plus spécifiquement au niveau des lipides pouvant entraîner une impossibilité pour l'anguille européen de réaliser sa migration de reproduction.

Il est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces (cadmiage), dans la fabrication d'accumulateurs électriques (oxyde de cadmium), de pigments (chlorure, sulfate et sulfure de cadmium), de stabilisants pour matières plastiques (chlorure de cadmium) et dans certains alliages.

2. Cuivre

Le cuivre est principalement utilisé dans l'industrie mais également comme algicides et dans les peintures antisalissure notamment depuis l'interdiction du TBT mais également en agriculture (sulfate de cuivre). La conductibilité électrique et thermique du cuivre fait qu'il est l'un des métaux les plus employés par l'Homme. Il est notamment utilisé sous différentes formes : acétate de cuivre (catalyseur, pigments, fongicide, insecticide), chlorure cuivrique (catalyseur, désodorisant, encres, raffinage des métaux...), oxyde cuivrique (pigments, peintures anti-salissures des bateaux, insecticide, catalyseur...), sulfate de cuivre (« bouillie bordelaise », antiseptique, pigments...) etc... Ses origines anthropiques sont liées à l'industrie métallurgique, l'industrie du bois, l'incinération des ordures ménagères, la combustion du charbon, la fabrication de fertilisants. Plus spécifiquement, sa présence dans l'eau dépend de l'érosion des sols par les cours d'eau et de son utilisation sous-forme de sulfate de cuivre (bouillie bordelaise).

Pour de nombreux êtres vivants, et notamment les mollusques, le cuivre est un élément essentiel du métabolisme.

Le cuivre peut induire chez les poissons une immunodépression en diminuant la réponse des chémorécepteurs, une augmentation du rythme operculaire et de la respiration, une réduction de l'alimentation et des pertes de poids chez la carpe et la truite notamment (Elie et Girard, 2009). Il présente cependant une toxicité avérée s'il est présent en excès dans la cellule, notamment par sa capacité à catalyser la production d'EROs par la réaction de Fenton.

Il n'a pas de réglementation par l'UE. Des seuils ont cependant été établis par l'UE pour la qualité des eaux de consommation en accord avec les recommandations de l'OMS : 2 mg Cu/L.

Selon les études toxicologiques réalisées, l'INERIS a estimé une $PNEC_{\text{eau douce}}$ de 1,6 $\mu\text{g Cu/L}$ et une $PNEC_{\text{eau marine}}$ de 0,8 $\mu\text{g Cu/L}$.

3. Zinc

Le zinc présente des utilisations assez proches de celles du cadmium auxquelles il faut ajouter les peintures antirouille et l'industrie pharmaceutique entre autres. Il est peu toxique pour l'Homme mais peut engendrer des perturbations de croissances aux stades larvaires des huitres. Les sources en zinc dans les milieux aquatiques sont diverses avec une part industrielles/urbaines mais aussi agricole étant donné qu'il est présent dans de nombreux engrais phosphatés.

Il est très utilisé dans nos sociétés sous différentes formes : chlorure de zinc (fonderie, soudure, agents conducteurs, synthèse de médicaments, teintures...); distéarate de zinc (stabilisant PVC, lubrifiant, caoutchouc, papier, textile, cosmétique...); oxyde de zinc (caoutchouc, verre, céramiques, médicaments...); phosphate de zinc (pigment anticorrosion); sulfate de zinc (fertilisants, pesticides, médicaments...).

Les sources d'exposition naturelles sont similaires à celles du cadmium. Trois types d'activités anthropiques sont cependant à l'origine de sa présence dans les milieux naturels : les sources minières et industrielles (raffinage, constructions de toitures, pigments, plastiques...); les épandages

agricoles (alimentation des animaux) ; les activités urbaines et le trafic routier (érosion des éléments riches en zinc). Ce métal présente également un intérêt dans l'étude des écosystèmes aquatiques de par son utilisation dans la confection d'anodes sacrificielles dans la fabrication des bateaux.

Il s'agit d'un des métaux essentiels les plus importants, pour l'Homme son rôle est avéré dans le fonctionnement d'environ 200 enzymes. Il est impliqué dans la lutte contre le stress oxydant, et des carences peuvent mener à diverses pathologies (retards de croissance, perturbation de la réponse immunitaire etc...). Les concentrations rencontrées habituellement dans les eaux de boissons ne posant pas de problème toxicologiques et l'Europe n'a pas mis en place de réglementation. L'INERIS propose cependant, au regard des études écotoxicologiques déjà menées, une PNEC dans le compartiment aquatique de 8,6 µg Zn/L.

Le zinc présente des cinétiques de bioaccumulation bien différentes selon les espèces, notamment pour les bivalves (moule et l'huître).

A une échelle locale, la concentration en zinc de la Gironde est 2 fois supérieure à la médiane nationale.

4. Argent

L'argent est un métal, de formule chimique Ag et de numéro CAS 7440-22-4. Le nano-argent se définit comme un matériau composé de particules d'argent de dimensions comprises entre 1 et 100 nm.

La production mondiale d'argent augmente chaque année pour répondre à la demande. Les secteurs d'utilisation de l'argent sont très variés : monnaie, électricité et électronique, bijouterie, alliage, photographie (en déclin). Le nano-argent présente aussi une grande variété d'utilisations : biocide, textile, électronique et électroménager, emballages alimentaires et traitement de l'eau. Des traces d'argent sont également utilisées dans les cosmétiques et également comme additifs alimentaires.

Il est difficile d'évaluer les rejets d'argent et de nano-argent dans l'environnement, du fait du peu de mesures réalisées. L'usage de l'argent pour la photographie tend à diminuer avec le passage au numérique. Des alternatives au nano-argent utilisé en tant que biocide existent dans les domaines du textile et des emballages alimentaires. Ces nano-argent sont également utilisés dans le domaine médical, du textile, de l'électronique/ électroménager, de l'emballage alimentaire, des cosmétiques, du traitement des eaux de la peinture (film et vernis). La réduction des émissions passe notamment par le traitement des effluents dans les STEP, la réduction des émissions industrielles pendant le raffinage, le recyclage des matériaux photographiques et le recyclage des cartes électroniques.

Rejets dans l'environnement :

L'argent d'origine humaine en milieu aquatique provient du lessivage des sols modifiés par l'homme, de la corrosion des équipements industriels et des rejets atmosphériques issus de la combustion des déchets urbains. La contamination par les rejets de l'industrie photographique tend à devenir minoritaire, du fait de la diminution considérable de l'activité argentique et de la généralisation du traitement des effluents (thiosulfate d'argent) avant rejet.

Dans le cadre du projet AMPERES33, l'argent a été quantifié dans plus de 70 % des eaux usées brutes des STEP étudiées. Les concentrations moyennes en argent sont comprises entre 1 et 10 µg/L.

L'argent a été quantifié dans 30 à 70 % des eaux traitées secondaires à des concentrations comprises entre 0,1 et 1 µg/L et dans moins de 30 % des eaux traitées tertiaires à des concentrations comprises entre 0,01 et 0,1 µg/L.

L'argent est quantifié dans plus de 70 % des boues d'épuration à des concentrations comprises entre 10 et 100 µg/L.

Il semblerait donc que l'argent soit très significativement transféré vers les boues. Toutefois ces apports n'auraient qu'une influence marginale sur la teneur en argent des sols superficiels, dont la teneur en argent semble expliquée par la géologie.

5. Chrome

Le chrome entre dans la composition d'aciers inoxydables, d'aciers spéciaux et d'alliages. Il améliore la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion. Le chromate de sodium est principalement employé dans la fabrication d'autres composés de chrome.

Principales sources d'exposition :

Le chrome est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Il s'agit d'un élément largement distribué dans la croûte terrestre. Le principal minéral de chrome s'appelle la chromite (FeCr_2O_4). Le chrome est principalement concentré dans les roches. Seuls les composés trivalents (chrome III) et hexavalents (chrome VI) sont détectés dans l'environnement en quantités significatives. Dans les sols, le chrome issu de la roche-mère est principalement sous forme trivalente. La thermodynamique indique que le chrome VI peut exister de manière naturelle dans les sols. Le chrome hexavalent est la plupart du temps introduit dans l'environnement par les activités industrielles.

Les principales sources d'émission de chrome dans l'atmosphère sont l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Le transport par le vent des poussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome constituent d'autres sources d'émission atmosphérique. Dans l'air, les composés de chrome sont présents sous forme de fines particules qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques. Les précipitations de pluie et de neige favorisent le processus de dépôt et l'entraînement dans les eaux de ruissellement.

Les eaux provenant des installations de chromage peuvent contenir du chrome VI. Le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et pigments peuvent également libérer du chrome III et du chrome VI dans les cours d'eau. La majeure partie du chrome présent dans les sols ne se dissout pas facilement dans l'eau. La faible fraction soluble se propage en profondeur vers les eaux souterraines.

6. Mercur

Le mercure élémentaire est un métal liquide à température ambiante. Il intervient au cours de plusieurs types de procédés industriels (peintures, batteries, industries chimiques, etc....) mais on le retrouve aussi dans les amalgames dentaires ainsi qu'en faible quantité dans les ampoules à

économie d'énergie. La principale source dans l'environnement provient du dégazage de l'écorce terrestre. Il existe deux grands types de sels : les sels inorganiques (chlorure mercurique, chlorure mercureux, etc...) et les sels organiques (méthylmercure, etc...).

Certains composés du mercure sont classés parmi les substances reprotoxiques et mutagènes pour les deux classifications issues de la directive 67/548/CEE et du CLP.

Le mercure provient de gisements souterrains situés à des profondeurs comprises entre quelques mètres et 700 mètres. Le minerai, encore appelé cinabre (sulfure naturel de mercure), est extrait par des techniques minières classiques, puis broyé et grillé dans un four. Le mercure, libéré sous forme vapeur, est recueilli par condensation.

Le mercure est utilisé dans diverses activités industrielles. Sur la base des réponses à un questionnaire de l'OCDE, les consommations de mercure se répartissaient de la manière suivante entre 1988 et 1992 :

- batteries électriques 25 %,
- équipements électriques et équipements de mesure 16 %,
- industrie chimique 28 %,
- peintures 10 %,
- amalgames dentaires 7 %,
- autres applications (usage destiné aux laboratoires...) 14 %.

7. Plomb

Le plomb est un élément naturel mais rarement sous forme libre. Il existe majoritairement sous forme inorganique, par opposition à sa forme organique. Il est principalement utilisé dans les batteries automobiles, mais également dans les pigments, les munitions, les alliages, l'enrobage de câbles, la protection contre les rayonnements, la soudure... et anciennement dans les carburants et les peintures.

Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques, ils proviennent d'abord des industries d'extraction, de première et deuxième fusion du plomb. Les concentrations ubiquitaires sont dans l'air de l'ordre de $0,03 \text{ ng.m}^{-3}$, dans les eaux de 1 à $10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les eaux douces de surface, inférieures à 50 ng.L^{-1} pour les eaux de mer et inférieures à $3 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les eaux de pluie.

Les composés du plomb sont généralement classés reprotoxiques, nocifs par inhalation et dangereux pour l'environnement (Règlement (CE) n° 1272/2008).

8. Nickel

Le nickel est obtenu principalement à partir de minerais de nickel sulfures (pyrrhotite nickelifèreuse, pentlandite, chalcopyrite) dans lesquels sont également présents le fer et le cuivre.

Le nickel est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est associé au cuivre, au fer et au manganèse pour fabriquer du monel, au fer et au chrome pour donner des aciers inoxydables et du chromel, à l'aluminium, au chrome et au soufre pour obtenir l'alumel.

Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux utilisés par exemple dans la fabrication de pièces de monnaie, d'outils, d'ustensiles de cuisine... Il est associé au cuivre et au zinc pour fabriquer du maillechort. Il est utilisé dans les batteries alcalines nickel-cadmium, dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques et comme catalyseur en chimie organique. Ses sels sont employés en solution pour le nickelage électrolytique.

Le nickel représente 0,8 à 0,9 % de la croûte terrestre. Il est présent dans divers minerais : la chalcopryrite, la pentlandite, la garniérite et secondairement la niccolite et la millerite. Les principales sources anthropiques sont la combustion de charbon ou de fuel, l'incinération des déchets, l'épandage des boues d'épuration, l'extraction et la production de nickel, la fabrication de l'acier, le nickelage et les fonderies de plomb.

Les composés du nickel sont présents sous forme particulière dans l'atmosphère, excepté le nickel tétracarbonyle qu'on trouve exclusivement en phase vapeur. Le nickel est un des constituants des poussières en suspension dans l'atmosphère. Sa concentration est de l'ordre de 0,03 % (en relation avec la composition de la croûte terrestre).

Le nickel est en cours d'évaluation au sein de l'Union Européenne dans le cadre du règlement CEE 793/93 sur l'évaluation des risques des substances existantes. Les premiers résultats présents dans l'Évaluation des risques (CE, 2002b) mettent en évidence une faible bioconcentration du nickel chez les différentes espèces testées et le fait qu'apparemment le nickel ne se bio-amplifierait pas le long de la chaîne trophique. Cependant, les études portant sur la bio-accumulation du nickel chez les organismes sont généralement limitées à des courtes durées d'exposition (rien n'indique qu'un équilibre ait été atteint) ou à des études de terrain (concentrations mesurées dans l'environnement et durée d'exposition la plupart du temps inconnues).

9. Arsenic

L'arsenic est présent dans la nature, en particulier dans les roches, celles-ci renfermant plus de 99 % de l'arsenic présent dans la croûte terrestre sous forme de minerais. La majeure partie de l'arsenic atmosphérique d'origine anthropique provient des fumées émanant des industries de production d'As₂O₃ et de la combustion de produits fossiles (charbons, pétroles, huiles, minerais de plomb, zinc, cuivre et or), contenant un pourcentage important d'arsenic.

Des sources naturelles d'émission d'arsenic existent telles que l'activité volcanique et les feux de forêts. L'arsenic et ses composés minéraux ont de très nombreuses applications industrielles ou agricoles.

L'arsenic et ses composés minéraux ont de très nombreuses applications industrielles ou agricoles.

La bioaccumulation de l'arsenic varie en fonction des niveaux trophiques : elle est particulièrement importante chez les organismes marins. De par sa nature, il est persistant dans l'environnement.

Les composés de l'arsenic sont généralement classés R23/25 et N, R50/53 et font l'objet d'une classification harmonisée européenne (1272/2008/CE).

De nombreuses données d'écotoxicité chronique sont disponibles (dont 14 NOEC sur des espèces d'eau douce et marines). L'arsenic est très toxique pour les algues (NOEC 24j = 86 µg.L-1), les invertébrés (NOEC21j = 260 µg.L-1) et les poissons (NOEC 6m = 76 µg.L-1).

Aucune donnée n'est disponible pour les organismes benthiques.

10. Organométalliques

Bien que certains de ces composés puissent être produits naturellement par l'action de certaines bactéries (méthylation), leur origine est principalement anthropique. Ils sont essentiellement employés comme pesticides (organo-mercuriels et organo-stanniques), additifs dans les carburants (méthyl- et éthyl-plomb), polymères ou comme catalyseurs. Les organométalliques sont généralement présents à l'état de traces dans l'environnement, et leur toxicité à l'égard des organismes aquatiques dépend de nombreux paramètres (espèce chimique présente, accumulation, organismes exposés, réactivité du composé etc...).

Le tributylétain (TBT) et ses composés (numéro CAS : 688-73-3 ; numéro CAS du tributylétaincation : 36643-28-4) appartiennent à la famille des produits organostanniques.

On retrouve ce composé dans des peintures antisalissure de bateaux, dans des traitements pour la préservation du bois ou de la pierre, des désinfectants, des biocides (fongicides, molluscicides). Cima et collaborateurs rapportent une production en 2003 d'environ 4000 tonnes de TBT (et composés associés) chaque année.

À cause de la réglementation, ou par décision des producteurs, le tributylétain n'entre plus dans la composition :

- Des peintures marines antisalissures
- Des produits de préservation du bois
- comme produit anti-moisissure dans l'industrie du papier, du cuir et du textile et dans les circuits de refroidissement
- comme désinfectant et biocide dans les tours de réfrigération et les centrales électriques, en milieu hospitalier, etc
- comme répulsif pour rongeurs
- comme anti-parasitaire dans la brasserie et la maçonnerie
- dans certains produits grands publics (oreillers anti-allergéniques, aérosols pour les pieds, ...)

Le TBT et ses composés sont des substances prioritaires de l'UE avec une NQE-MA dans les eaux de surfaces de 0,2 ng/L (Parlement européen et Conseil de l'Union Européenne, 2008).

Les produits de dégradation du tributylétain dans l'environnement sont le dibutylétain (DBT) et le monobutylétain (MBT). Ces deux substances sont elles aussi toxiques mais leur toxicité est moindre que celle du TBT.

Le TBT est un composé hautement toxique et qui est potentiellement assimilable par voie dissoute et trophique. Il a été démontré qu'il peut avoir des effets sur de nombreuses espèces : neurotoxicité, stress oxydant, malformations embryonnaires, perturbation de la respiration cellulaire, perturbations de la croissance et stress oxydant, perturbation endocrinienne, etc.

BILAN

Le Tableau 2 résume les principaux ETM à étudier et suivre ainsi que leurs PNEC ou NQE associées. Cette liste est bien évidemment vouée à évoluer notamment pour ce qui est des PNEC et NQE étant donné les recherches actuellement sur la toxicité des contaminants chimiques.

Tableau 2: Tableau récapitulatif des ETM et de leur PNEC ou NQE associées

Élément	PNEC ou NQE (µg/L)
Aluminium	
Argent	
Arsenic	1,37
Cadmium	0,19
Chrome	3,40
Cuivre	1,60
Mercure	0,05
Nickel	4,00
Plomb	1,20
Tributyléthyl étain	0,0002
Zinc	3,1-7,8

B. Etude des contaminations par des composés organiques et approches écotoxicologiques associées

Une très grande partie de ces travaux a été menée, conjointement ou non, par les équipes LTPC "L'équipe de Toxico et de Physico-Chimie de l'environnement" et EA "Ecotoxicologie Aquatique" du laboratoire EPOC de l'université Bordeaux.

L'étude des contaminants organiques en milieu naturel fait face à de nombreuses problématiques nécessitant d'importants travaux préalables pour l'élaboration des méthodes analytiques. En effet, d'une part, le nombre de contaminants organiques présent dans le milieu naturel est de plus en plus élevé et n'est vraisemblablement pas quantifiable (résidus médicamenteux, dérivés pétroliers, produits phytosanitaires et résidus, composés halogénés, alkylphénols, ...). D'autre part, la concentration de chacun des composés présents est souvent très faible, nécessitant des limites de quantification très basses. Le choix des substances à suivre est crucial pour concentrer les efforts sur celles présumées les plus préoccupantes sur l'estuaire. De nombreux travaux ont été menés ces dernières années par le LTPC pour développer:

- des méthodes d'échantillonnage adaptées (capteurs passifs POCIS) aux faibles teneurs d'un mélange de contaminants organiques et reconstituant les conditions d'accumulation des organismes vivants;
- des méthodes d'extraction optimisant la surconcentration de l'échantillon avant analyse;
- des méthodes analytiques avec des limites de détection et de quantification de plus en plus basse;
- la mise en évidence des impacts toxiques dans le milieu naturel par une approche couplant chimie biologie dite de "toxicity identification evaluation (TIE)".

Au cours des dix dernières années et encore à l'heure actuelle d'importants travaux sont menés sur la quantification des substances médicamenteuses, pesticides, perfluorés et autres contaminants émergents dans le continuum Garonne-Estuaire. Il conviendra de voir quelles en sont les conclusions et quelles substances seront à étudier prioritairement dans les organismes vivants pour en dégager des enseignements quant à leur impact et à d'éventuelles mesures de gestion.

1. Pesticides

D'un point de vue purement réglementaire, le mot « pesticide » désigne :

*Les produits phytopharmaceutiques (encadrés par la Directive 91/414/CEE), comprennent « les substances actives (SA) utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes (plantes, animaux, champignons, bactéries) pouvant nuire au développement des cultures ». Ils peuvent donc être utilisés à des fins agricoles ou non. Et la Directive 91/414/CEE de l'Union Européenne a pour objectif de légiférer sur la mise sur le marché, la vente et le suivi post homologation des pesticides.

En Annexe 1 de cette Directive sont données l'ensemble des molécules dont l'utilisation a été autorisée. La législation française n'autorise pas forcément la totalité des substances actives, ainsi les substances autorisées sont répertoriées dans la base e-phy, gérée par le Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt (<http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>) et la base de données de l'ANSES (<https://ephy.anses.fr/>).

Le terme "pesticides" représente par définition deux catégories de produits :

Les biocides, ou désinfectants, définis comme les substances actives ou produits « destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique ».

Les produits phytopharmaceutiques, définis comme les « produits, sous la forme dans laquelle ils sont livrés à l'utilisateur, composés de substances actives, phytoprotecteurs ou synergistes, ou en contenant, et destinés à l'un des usages suivants :

- protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou prévenir l'action de ceux-ci, sauf si ces produits sont censés être utilisés principalement pour des raisons d'hygiène plutôt que pour la protection des végétaux ou des produits végétaux ;
- exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, telles les substances, autres que les substances nutritives, exerçant une action sur leur croissance ;
- assurer la conservation des produits végétaux, pour autant que ces substances ou produits ne fassent pas l'objet de dispositions communautaires particulières concernant les agents conservateurs ;
- détruire les végétaux ou les parties de végétaux indésirables, à l'exception des algues à moins que les produits ne soient appliqués sur le sol ou l'eau pour protéger les végétaux ;
- freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux, à l'exception des algues à moins que les produits ne soient appliqués sur le sol ou l'eau pour protéger les végétaux. »

Le terme "pesticides" est souvent assimilé à des "produits phytopharmaceutiques" ou "phytos".

Il est nécessaire bien distinguer les substances actives des produits :

- les substances actives sont les « substances, y compris les micro-organismes, exerçant une action générale ou spécifique sur les organismes nuisibles ou sur les végétaux, parties de végétaux ou produits végétaux ». Les substances actives sont autorisées au niveau de l'Union européenne.

- les produits sont « les mélanges ou les solutions composés de deux ou plusieurs substances destinés à être utilisés comme produits phytopharmaceutiques ou adjuvants ». Les produits contenant des substances actives autorisées au niveau de l'Union européenne, doivent faire l'objet d'une évaluation et d'une autorisation nationale

Afin d'appréhender au mieux l'étude des pesticides dans l'environnement, il paraît capital d'en connaître les pratiques d'utilisation et de consommation. Le but est de pouvoir cibler les molécules à rechercher. Avec l'entrée en vigueur du plan Ecophyto en 2008, les ventes de produits phytosanitaires par les distributeurs agréés sont maintenant enregistrées dans la BNV-D (Banque Nationale des ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés).

A l'aide de ces informations, l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) a réalisé une analyse des données pour la période 2008-2011 (INERIS 2013b). Ainsi ce rapport montre qu'en 2011, sur les 728 substances actives référencées, 478 ont été vendues en France métropolitaine. Ces substances évoluent au gré de l'innovation et de la réglementation (nouvelles homologations et retraits). Elles présentent des profils multiples (caractéristiques physico-chimiques, mode d'action, période d'application, etc.) et peuvent agir à de très faibles doses. Le nombre de substances actives référencées a augmenté entre 2008 et 2011 mais les quantités ont elle diminué, ce qui reflète une tendance actuelle : l'utilisation de plusieurs molécules sous forme de mélange mais en plus faible dose.

Entre 2010 et 2013, le ministère en charge du développement durable a lancé un plan national d'actions sur quatre ans pour lutter contre la contamination par les micropolluants des milieux aquatiques. Un des objectif (action 16) prévoyait la mise à jour des listes de substances à suivre.

Ainsi comme les pesticides sont susceptibles de migrer vers d'autres milieux lors de leur application, ils font l'objet d'une surveillance régulière dans les cours d'eau. Cette surveillance permet de dresser chaque année un bilan de la présence des pesticides dans les cours d'eau.

2. Médicaments

Les substances pharmaceutiques regroupent différentes classes thérapeutiques (antibiotiques, anti-inflammatoires, antalgiques, psychotropes, bêtabloquants, hypolipémiants, etc) caractérisées par une grande diversité dans leur structure chimique et leurs activités biologiques. En France, l'ordre de grandeur est de 3 000 molécules prescrites en médecine humaine et de 300 molécules liées aux pratiques vétérinaires. Après ingestion par l'Homme ou les animaux, la molécule est rejetée via les urines ou les fèces sous la forme initiale ou sous forme de métabolites. Ces résidus sont rejetés dans l'environnement aquatique, principalement via les effluents traités de station d'épuration des eaux usées qui permettent une élimination plus ou moins complète, fonction de la dégradabilité propre à chaque substance [MEDTL & MTES, 2011], et via le ruissellement ou le lessivage des zones agricoles. A l'échelle d'un bassin versant, les apports en substances pharmaceutiques d'origine humaine sont principalement dus aux zones urbaines et, dans une moindre mesure, aux hôpitaux ; alors que les apports d'origine animale sont liés aux zones d'élevage intensif (aquaculture, élevage porcin, ovin ou aviaire).

3. HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) regroupent de nombreux composés organiques formés de plusieurs noyaux benzéniques condensés. Les HAP existent à l'état naturel dans le pétrole brut : ce sont les hydrocarbures pétrogéniques.

Ils peuvent être libérés directement dans le milieu récepteur par les activités motonautiques (débordement lors du remplissage des réservoirs d'essence, huiles et graisses utilisées pour l'entretien des embases et des moteurs). La présence de composés légers comme le naphthalène ou le fluorène sont plutôt caractéristiques de ces rejets directs dans le milieu. Il est à noter que dans le cas d'une pollution d'origine pétrolière, on trouve également de nombreux composés aromatiques alkylés qui sont spécifiques de cette origine (par exemple naphthalènes alkylés, et phénanthrènes alkylés).

La pyrolyse et la combustion incomplète de matières organiques produit aussi des HAP : les hydrocarbures pyrogéniques. Ces derniers sont issus essentiellement de la combustion incomplète de combustibles fossiles ou plus généralement de composés contenant du carbone et de l'hydrogène. Ils peuvent donc parvenir au milieu aquatique par retombée atmosphérique des composés émis par les moteurs à combustion (circulation automobile, camions, 2 roues et motonautisme 4 temps), par le chauffage (bois, charbon, fuel) et par l'activité industrielle. On considère que la présence de composés HAP de poids intermédiaires ou lourds (chrysène, fluoranthène) caractérise une origine pyrogénique.

La préoccupation essentielle en ce qui concerne les HAP est liée à leurs propriétés cancérigènes, particulièrement pour le benzo(a)pyrène, le benzo(a)anthracène, le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène.

Le Benzo(a)pyrène (B(a)P) est un des HAP les plus toxiques. En effet, il est reconnu comme cancérigène par l'IARC (International Association for Research on Cancer). Ceci est lié à sa capacité à former des adduits avec l'ADN. Il existe plusieurs voies d'activation du B(a)P, mais la plus importante est celle des diols époxydes car elle conduit à la formation d'adduits stables. Le B(a)P va être oxydé par les systèmes enzymatiques du cytochrome P450, pour finalement former un époxyde. Ce dernier produit, le Benzo(a)Pyrène-7,8-dihydrodiol-9,10-époxyde (BPDE), est susceptible de réagir avec l'ADN. Ainsi, la toxicité du benzo(a)pyrène est en partie directement liée au pouvoir cancérigène de l'un de ses métabolites, le BPDE, qui se fixe au niveau de l'ADN des cellules et entraîne des mutations pouvant à terme aboutir au développement de cancers.

Outre leurs propriétés cancérigènes, les HAP présentent un caractère mutagène dépendant de la structure chimique des métabolites formés. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire augmentant ainsi les risques d'infection.

La liste des HAP suivis par Ifremer (depuis 1996, échantillonnage d'huîtres sauvages en novembre) dans le cadre du RNO, puis du ROCCH et enfin de la DCE (depuis 2008) a légèrement évolué au cours du temps, notamment en fonction de la réglementation.

Seuls 13 HAP sont suivis dans le cadre de la DCE (à partir de 2008) :

Acénaphène	Dibenzo(a,h)anthracène
Anthracène	Fluoranthène
Benzo(a)anthracène	Fluorène
Benzo(a)pyrène	Indeno(1,2,3-cd) pyrène
Benzo(b)fluoranthène	Naphtalène
Benzo(k)fluoranthène	Phénanthrène
Benzo(g,h,i)pérylène	Pyrène
Chrysène	

Toutefois, de l'avis des spécialistes, les concentrations mesurées d'un de ces HAP, le naphtalène (composé léger extrêmement volatil), sont sujettes à caution en raison des aléas analytiques liés à sa forte volatilité (contamination croisée possible, perte de composé). Pour cette raison, ce composé n'a pas été (et ne sera pas) pris en compte dans les sommes des HAP.

4. PCB

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des composés aromatiques organochlorés dérivés du biphényle. Ils forment une famille de composés ayant la même structure chimique. Selon le nombre et la position des atomes de chlore, il existe en théorie 209 congénères. Chaque PCB est ainsi usuellement défini par un numéro entre 1 et 209, selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Les 209 congénères de PCB sont répartis selon 2 catégories (PCB de type dioxine (PCB dioxin-like- PCB-DL) et les autres PCB (PCB Non dioxin Like- PCB-NDL)) établies en prenant en compte uniquement les effets tératogènes des PCB.

En 1982, 7 PCB (appelés PCB indicateurs) parmi les 209 congénères ont été sélectionnés par la Commission Européenne comme étant les composés à rechercher en priorité dans les analyses de matrices organiques (sédiment, sang, chair, graisse) du fait de leur persistance et de leur abondance dans l'environnement ainsi que de leurs propriétés toxicologiques. Ces « PCB indicateurs » représentent près de 80 % des PCB totaux : le plus souvent les 118, 138, 153 et 180 mais aussi les 28, 52 et 101 (tous sauf le PCB 118 sont des PCB-NDL). Le Tableau 1 ci-après présente les PCB de type dioxine ainsi que les « PCB indicateurs ».

La NQE provisoire des PCB (dont les PCT) pour les eaux de surface intérieures, de transition, marines intérieures et territoriales est fixée à 0,001 µg/L.

Les PCB sont des composés persistants dont les propriétés physico-chimiques varient selon le nombre et la position des atomes de carbone. De manière générale, ces propriétés évoluent avec le

degré de chloration, qui augmente leur stabilité. Ainsi, les molécules les plus chlorées sont les plus stables physico-chimiquement et ne sont pas biodégradables.

Aujourd'hui, en France, les PCB ne sont plus utilisés.

Du fait de leurs caractéristiques physico-chimiques particulièrement recherchées (inflammabilité, stabilité thermique et chimique, faible tension de vapeur, constante diélectrique élevée), les PCB ont été employés dans différents domaines.

5. Polluants émergents

(a) *PolyBromoDiphénylEthers (PBDE)*

Les PBDE sont des retardateurs de flamme bromés utilisés principalement pour leurs propriétés ignifugeantes dans les plastiques, textiles, électronique, équipements domestiques. Ils regroupent au total 209 congénères théoriques substitués par 1 à 10 atomes de brome.

Le décabromodiphényléther (DeBDE) est un constituant de la famille des polybromodiphényléthers (PBDE) qui regroupe toutes les molécules possédant une structure identique d'oxyde de bisphényle mais dont le nombre d'atomes de brome substitués diffère ($n=1-10$). Il est utilisé comme retardateur de flamme. La principale utilisation du DeBDE est dans le polystyrène haute densité utilisé dans les télévisions. Il est également utilisé en grandes quantités dans les polymères des équipements électriques et électroniques. Le reste du DeBDE consommé est utilisé dans les textiles ignifuges (moquettes, meubles, tapisseries) mais pas pour les vêtements.

La présence du DeBDE dans l'environnement est avant tout d'origine anthropique. De par ses propriétés, une molécule lipophile, très peu soluble dans l'eau, ils ont une forte tendance à s'adsorber sur des particules. On les retrouve dans de nombreuses rivières, des lacs et dans des sédiments de la plupart des estuaires.

Les pentabromodiphényléthers (pentaBDE) ont été très largement utilisés en tant que retardateurs de flamme et incorporés dans certains produits de consommation. Ces produits sont difficilement contrôlables et demeurent des sources importantes de pentaBDE dans l'environnement. Le pentaBDE peut être libéré dans l'environnement :

- pendant la fabrication du produit commercial
- pendant la fabrication d'articles traités au pentaBDE
- pendant l'utilisation de ces articles
- lors de l'élimination de ces articles comme déchets.

En revanche, les pentaBDE pourraient être aussi un sous-produit de dégradation d'autres PBDE (comme les hexa, hepta, nona, octo et décaBDE) dans l'environnement.

Quant aux autres usages (les textiles, les composants électriques et électroniques, les matériaux de construction, les véhicules, les avions, les conditionnements, les huiles de forage liquides et les

produits à base de caoutchouc), l'information est très limitée et ne permet pas d'en tirer des conclusions.

La toxicité du pentaBDE a été mise en évidence et il a notamment des effets sur les organismes aquatiques et les mammifères au niveau de :

- La reproduction
- Le développement cérébral
- Les hormones thyroïdiennes.

(b) Les retardateurs de flamme bromés non PBDE

Le BTBPE, produit depuis les années 1970, est utilisé aujourd'hui en remplacement de certains PBDE. Il est utilisé en additif dans le polystyrène, le polycarbonate, les thermoplastiques, élastomères, polyesters, adhésifs, revêtements et textiles.

Le DBDPE a été introduit au début des années 1990 comme alternatif au BDE-209 dans les plastiques et les textiles. Il est utilisé dans les polymères, les résines, les câbles et les élastomères.

L'HBB a été utilisé dans la fabrication de papier, bois, textiles, plastiques et objets électroniques au Japon, où il est actuellement utilisé à des volumes très faibles. La dégradation thermique du mélange technique decaBDE et la pyrolyse des PBDE peuvent également constituer des sources d'HBB dans l'environnement.

L'hexabromocyclododécane (HBCD) est un retardateur de flamme bromé utilisé principalement dans les mousses d'isolation thermique et dans les textiles.

Ce composé représente le second plus important retardateur de flamme bromé utilisé en Europe, avec 9500 tonnes utilisées pour l'année 2001. Il n'existe pas à ce jour de réglementation sur sa production ni son utilisation. Les quantités totales utilisées mondialement ont augmenté entre 2001 et 2002/2003. Depuis juin 2008, ce composé est soumis à la législation REACH.

(c) Composés perfluorés (PFC)

Les composés perfluorés (PFC) sont des contaminants chimiques d'origine anthropique utilisés depuis plusieurs décennies dans des applications industrielles et domestiques pour leurs propriétés de surfactants et en tant qu'additifs lors de la production de polymères fluorés. Les PFC incluent des centaines de composés chimiques dont les plus étudiés sont les PFSA (perfluorosulfonates), dont le PFOS, et les PFCA (acides perfluorocarboxyliques). Ces composés sont toxiques, très résistants à la dégradation, et se bioaccumulent dans les organismes et au sein des réseaux trophiques. Ils ont été détectés dans l'environnement à une échelle mondiale. Pour ces raisons, le PFOS et ses sels ont été inclus à la liste des POP de la Convention de Stockholm depuis mai 2009. Il fait également partie de la liste des substances prioritaires d'OSPAR.

(d) Musk synthétiques

Les muscs synthétiques correspondent à une classe de substances organiques semi-volatiles et odorantes utilisées en parfumerie dans plusieurs produits de consommation tels que les

cosmétiques, les détergents, les adoucissants, lessives et autres produits d'entretien ménager. Ces composés de faible coût sont employés en remplacement des muscs naturels d'origine animale. Ils permettent également, pour certains, d'améliorer l'équilibre et la tenue des parfums. Les muscs synthétiques se répartissent en trois familles : les muscs nitrés ; les muscs polycycliques et les muscs macrocycliques.

Les muscs sont transportés dans l'environnement marin essentiellement par les eaux usées et les rejets des stations d'épuration (STEP).

III. Réseaux de mesures

A. Travaux de recherche (Projet ETIAGE)

Le projet ETIAGE (Etude Intégrée de l'effet des Apports amont et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne) visait, de manière générale, à évaluer l'impact des rejets de la CUB sur le fonctionnement de la Garonne estuarienne.

Ainsi les gestionnaires de la qualité des eaux de la Gironde, la Communauté Urbaine de Bordeaux et de l'Agence de l'Eau, les opérateurs techniques et les scientifiques, qui sont confrontés à des enjeux de préservation de la qualité des eaux, ont lancé en 2012 le projet ETIAGE.

Dans ce contexte, les problèmes principaux en lien avec les rejets de l'agglomération bordelaise, et qui ont justifié le programme de recherche ETIAGE sont :

- une sous-oxygénation locale des eaux dans la partie fluviale de l'estuaire, pouvant engendrer des phénomènes épisodiques d'anoxie,
- une contamination polymétallique, dont le cadmium est l'élément le plus étudié en raison de la pollution historique du site métallurgique de Decazeville (Aveyron), mais qui concerne aussi Zn, Cu, As et Hg, affectant les populations biologiques et ayant des incidences socio-économiques,
- des teneurs en micro-polluants organiques (pesticides, médicaments,...) parfois préoccupantes, notamment pour des polluants émergents.

Dans le but d'améliorer les connaissances et la compréhension des processus mais également pour identifier et proposer des solutions de gestion, le projet de recherche ETIAGE avait pour volonté de répondre à différentes questions :

- que représentent les apports des effluents de la Communauté Urbaine de Bordeaux (CUB) par rapport à ceux venant de l'amont ?
- quels rôles jouent le bouchon vaseux et la stagnation résiduelle des eaux au niveau de l'estuaire fluvial amont (Bordeaux) en période d'étiage estival sur le devenir des effluents ?
- à quels moments et jusqu'où s'étend l'impact de ces effluents sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne ?
- quelles sont les incidences des effluents sur les populations biologiques en place ou migratoires dans la Garonne estuarienne ?
- quelle tendance évolutive va connaître l'oxygénation des eaux ?
- quel sera l'impact sur le comportement des polluants métalliques, des micro-polluants organiques et des populations biologiques ?
- quelles recommandations de gestion des effluents pourraient être préconisées ?

La présence dans les eaux de surface de différentes familles de micropolluants organiques mise en évidence pour l'estuaire de la Seine (résultats du programme Seine-Aval), ainsi que le peu de données existantes sur l'estuaire de la Gironde, ont justifié les travaux sur la caractérisation et flux des contaminants organiques classiques et émergents dans les eaux de la Garonne à Bordeaux.

Ces travaux du projet ETIAGE, ont en partie été réalisés dans le cadre des thèses :

- Yann Aminot : Étude de l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV (2013)
- Justine Cruz : 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 (2015)
- Julie Pedelucq : Étude la présence, du devenir et de l'impact des psychotropes dans la Garonne estuarienne (France) et le fleuve Saint Laurent (Québec, Canada) (2016)

Ce projet a ainsi suivi les rejets des deux principales stations d'épurations de Bordeaux ainsi que 6 points de prélèvement entre l'estuaire de la Gironde (Pauillac), la Garonne (Bordeaux, Bègles, Cadaujac et St-Macaire) et la Dordogne (Libourne).



(i) Molécules suivies

Au total, plus de 100 substances ont été suivies dans ce projet (cf : Tableau 3, Tableau 4, Tableau 5).

Tableau 3: Liste des pesticides suivis dans le cadre du projet ETIAGE (source Cruz 2015)

	No. CAS	Classe	Inscription Annexe I de la directive 91/414/CEE	Autorisée en France (OUI/NON, date d'interdiction)	Type d'usage en France
6-deisopropyl atrazine (DIA)	1007-28-9	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
chlortoluron	15545-48-9	herbicide	OUI	NON	interdit
cyromazine	66215-27-8	insecticide	OUI	OUI	agriculture
deethylatrazine (DEA)	6190-65-4	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
diflufenican	83164-33-4	herbicide	OUI	OUI	mixte
dimétachlore	50563-36-5	herbicide	OUI	OUI	agriculture
1-(2,4 dichlorophényl)-urée (DCPU)	5428-50-2	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
1-(3,4 dichlorophényl)-urée (DCPU)	155998	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée (DCPMU)	3567-62-2	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
acétochlore	34256-82-1	herbicide	NON	NON (juin 2013)	interdit
acétochlore t-oxalinic acide (OA)	194992-44-4	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
acétochlore t-sulfonique acide (ESA)	947601-84-5	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
alachlore	15972-60-8	herbicide	NON	NON (18 juin 2008)	interdit
améthryne	834-12-8	herbicide	NON	NON	interdit
atrazine	1912-24-9	herbicide	NON	NON (30 juin 2003)	interdit
atrazine 2 hydroxy	2163-68-0	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
azoxystrobine	131860-33-8	fongicide	OUI	OUI	agriculture
carbendazime	10605-21-7	fongicide	OUI (restrictions)	NON	interdit
carbétamide	16118-49-3	herbicide	OUI	OUI	agriculture
carbosulfan	55285-14-8	insecticide	NON	NON	interdit
chlorsulfuron	64902-72-3	herbicide	OUI	OUI	agriculture
cyanazine	21725-46-2	herbicide	NON	NON	interdit
diméthylaminosulfanilide (DMSA)	4710-17-2	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
diuron	330-54-1	herbicide	OUI	NON	(présent dans les peintures)
flazasulfuron	104040-78-0	herbicide	OUI	OUI	agriculture
fluazifop-p-butyl	79241-46-6	herbicide	OUI	OUI	agriculture
fludioxonil	131341-86-1	fongicide	OUI	OUI	agriculture
flusilazole	85509-19-9	fongicide	NON	NON	interdit
hexazinone	51235-04-2	herbicide	NON	NON	interdit
hydroxysimazine	255613	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
imidaclopride	138261-41-3	insecticide	OUI	OUI	mixte
irgarol	28159-98-0	herbicide	x	x	antifouling
isoproturon	34123-59-6	herbicide	OUI	OUI	agriculture
linuron	330-55-2	herbicide	OUI	OUI	agriculture
métazachlore	67129-08-2	herbicide	OUI	OUI	agriculture
methiocarb	2032-65-7	insecticide	OUI	OUI	agriculture
métolachlore		herbicide	OUI	NON	agriculture

métolachlore éthane sulfonique acide (ESA)	171118-09-5	métabolite	x pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
métolachlore oxalinic acide (OA)	152019-73-3	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
metoxuron	19937-59-8	herbicide	NON	NON	interdit
metsulfuron-methyl	74223-64-6	herbicide	OUI	OUI	agriculture
N,N-dimethyl-N'-p-tolysulphamide (DMST)	66840-71-9	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
nicosulfuron	111991-09-4	herbicide	OUI	OUI	agriculture
prometryne	7287-19-6	herbicide	NON	NON	interdit
propachlore	1918-16-7	herbicide	NON	NON	interdit
propazine	139-40-2	herbicide	NON	NON	interdit
propiconazole	60207-90-1	fongicide	OUI	OUI	mixte
prosulfuron	94125-34-5	herbicide	OUI	OUI	agriculture
pymethroline	123312-89-0	insecticide	OUI	OUI	mixte
quizalofop-ethyl	76578-14-8	herbicide	NON	NON	interdit
S-métolachlore	51218-45-2	herbicide	OUI	OUI	agriculture
simazine	122-34-9	herbicide	NON	NON	interdit
terbuthylazine	5915-41-3	herbicide	OUI	NON	interdit
terbutryne	886-50-0	herbicide	NON	NON	interdit
terbutylazine desethylé	30125-63-4	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet
thiaméthoxam	153719-23-4	insecticide	OUI	OUI	mixte

Tableau 4: Liste des pharmaceutiques suivis dans le cadre du projet ETIAGE (source Aminot 2013)

Famille	Analyte	Famille	Analyte
Antirétroviraux	abacavir	β -bloquants	acébutolol
Antirétroviraux	indinavir	β -bloquants	aténolol
Antirétroviraux	lamivudine	β -bloquants	bisoprolol
Antirétroviraux	nelfinavir	β -bloquants	métoprolol
Antirétroviraux	névirapine	β -bloquants	propranolol
Antirétroviraux	ritonavir	β -bloquants	sotalol
Antirétroviraux	saquinavir	β -bloquants	timolol
Antirétroviraux	zidovudine	Antidépresseurs	amitriptyline
Psycholeptiques	alprazolam	Antidépresseurs	doxépine
Psycholeptiques	bromazépam	Antidépresseurs	fluoxétine
Psycholeptiques	clonazépam	Antidépresseurs	imipramine
Psycholeptiques	diazépam	Anticonvulsivants	carbamazépine
Psycholeptiques	lorazépam	Anticonvulsivants	primidone
Psycholeptiques	méprobamate	Antihistaminiques	cétirizine
Psycholeptiques	nordiazépam	Antihistaminiques	ranitidine
Psycholeptiques	oxazépam	Autres	caféine
Analgésiques	2-hydroxy-ibuprofène	Autres	clenbuterol
Analgésiques	diclofénac	Autres	clopidogrel
Analgésiques	ibuprofène	Autres	disopyramide
Analgésiques	kétoprofène	Autres	losartan
Analgésiques	naproxène	Autres	salbutamol
Analgésiques	paracétamol	Autres	sildénafil
Hypolipidémiant	acide 4-chlorobenzoïque	Autres	terbutaline
Hypolipidémiant	acide clofibrique	Autres	théophylline
Hypolipidémiant	acide fénofibrique		
Hypolipidémiant	atorvastatine		
Hypolipidémiant	bézafibrate		
Hypolipidémiant	gemfibrozil		
Hypolipidémiant	pravastatine		

Tableau 5: Liste des éléments traces métalliques suivis dans le cadre du projet ETIAGE (source Deycard 2015)

Symbole	Nom
As	Arsenic
Cd	Cadmium
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
Hg	Mercure
Mo	Molybdène
Ni	Nickel
Pb	Plomb
Sb	Antimoine
Th	Thorium
U	Uranium
V	Vanadium
Zn	Zinc

B. Agence de l'eau

La qualité de l'eau des principales rivières du bassin Adour-Garonne est régulièrement mesurée dans le cadre de réseaux mis en place depuis 1971.

Pour répondre au besoin de contrôle exigé par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), ces réseaux ont évolué vers le réseau de surveillance de la qualité des cours d'eau du bassin Adour Garonne.

Les rôles et responsabilités des acteurs (services de l'Etat et ses établissements publics) intervenant dans les réseaux de surveillance sont définis dans le Schéma national des données sur l'eau (SNDE), approuvé par l'arrêté du 26 juillet 2010. Le secrétariat technique de bassin est considéré comme le responsable du pilotage et les responsables sont :

- les services de l'Etat (DREAL, SCHAPI), pour les suivis quantitatifs des eaux continentales,
- l'ONEMA, pour les suivis des poissons et hydromorphologie des Eaux de surface continentales,
- l'Agence de l'eau, pour les suivis de la qualité physico-chimique et biologique des eaux continentales et du littoral.

Et pour les prélèvements et analyses, cette surveillance s'appuie sur :

- des équipes en régie des services de l'Etat (DREAL) et de l'ONEMA,
- des opérateurs de l'Etat (BRGM, IRSTEA, IFREMER...),
- des prestataires privés et laboratoires publics par appels d'offres, sous maîtrise d'ouvrage Agence de l'eau et ONEMA ,
- des partenaires (conseils départementaux, syndicats mixtes, EPTB, parcs naturels régionaux, fédérations de pêche...), maîtres d'ouvrage de réseaux complémentaires.

Ces données d'état concernent les milieux aquatiques superficiels (cours d'eau et plans d'eau), souterrains (systèmes aquifères superficiels ou profonds) et maritimes (Eaux côtières ou de transition), et couvrent autant les aspects :

- qualitatifs avec la caractérisation des milieux (physico-chimie et Hydromorphologie) et des organismes qu'ils abritent (microbiologie, biologie, et vie piscicole),
- quantitatifs avec les débits des cours d'eau (ou des sources) et niveaux des nappes souterraines.

De plus pour répondre aux demandes de la DCE, les réseaux de suivi actuels ont été adaptés et complétés, notamment du point de vue de la répartition des points de mesure et des paramètres biologiques ou des micropolluants.

Dans le périmètre du SAGE estuaire de la Gironde, l'agence de l'eau suit un seul point dans l'estuaire de la Gironde en aval de Bordeaux (Saint-Louis-de-Montferrand) depuis 1971. De plus pour les cours d'eau latéraux à forts enjeux, trois des 9 rivières sont suivis :

- Livenne
- Jalle de Blanquefort
- Jalle de Castelnaud

Liste de molécules

La liste des substances suivies par l'agence de l'eau reprend la liste DCE et est complétée en fonction des possibilités des laboratoires d'analyse et des problématiques potentiellement ciblées sur l'ensemble du territoire.

Il est important de noter que les limites de détection et quantification des analyses de l'AEAG sont relativement haute en comparaison avec les analyses des réseaux départementaux et de la recherche ce qui constitue un frein à l'utilisation complète de ces résultats.

C. Réseaux complémentaires

1. Conseils départementaux

(a) Gironde

En décembre 2003, face au constat du faible niveau de connaissance de la qualité des cours d'eau en Gironde, l'Assemblée départementale a validé le principe d'un suivi de la qualité sur 15 cours d'eau. Les premières campagnes se sont déroulées en février 2005, le réseau complémentaire départemental en est donc à 11 ans de fonctionnement.

Les objectifs pour le département étaient donc d'améliorer la connaissance sur la qualité des milieux aquatiques, suivre l'évolution qualitative et quantitative du patrimoine aquatique girondin afin de mieux connaître l'effet de la politique départementale sur l'eau (aide à l'assainissement, à l'agriculture...) et à terme de mettre en place des mesures correctives afin d'améliorer la qualité des ressources superficielles et l'habitat des milieux et participer à l'élaboration des programmes d'actions du PDM (Plan Départemental de Mesures).

Puis en 2012, le département a mis en place un premier suivi directement orienté sur les pollutions chimiques avec des analyses de micropolluants (produits phytosanitaires, métaux lourds et autres molécules complexes) à l'aide de deux campagnes de mesures sur 13 stations du RCD.

En 2015, le réseau RCD est composé de 25 points de mesures qualité. Le Département assure également depuis 2009 la maîtrise d'ouvrage pour une partie du RCO sur 5 stations qualité (Deyre, Bourdillot, Isle, Beuve, Hure). Ce suivi départemental est donc porté globalement à 30 stations de mesure.

2012 : 15 points de mesures de qualité (2 campagnes)

2013 : 13 points de mesures de qualité (3 campagnes)

2014 : 15 points de mesures de qualité (2 campagnes)

2015 : 25 points de mesures de qualité (1 campagne)

(i) Carte

La Figure 7 représente le réseau de surveillance du département de la Gironde permettant d'obtenir des informations sur certains des cours d'eau à forts enjeux du SAGE estuaire de la Gironde (Chenal du Guâ et Chenal du Guy).

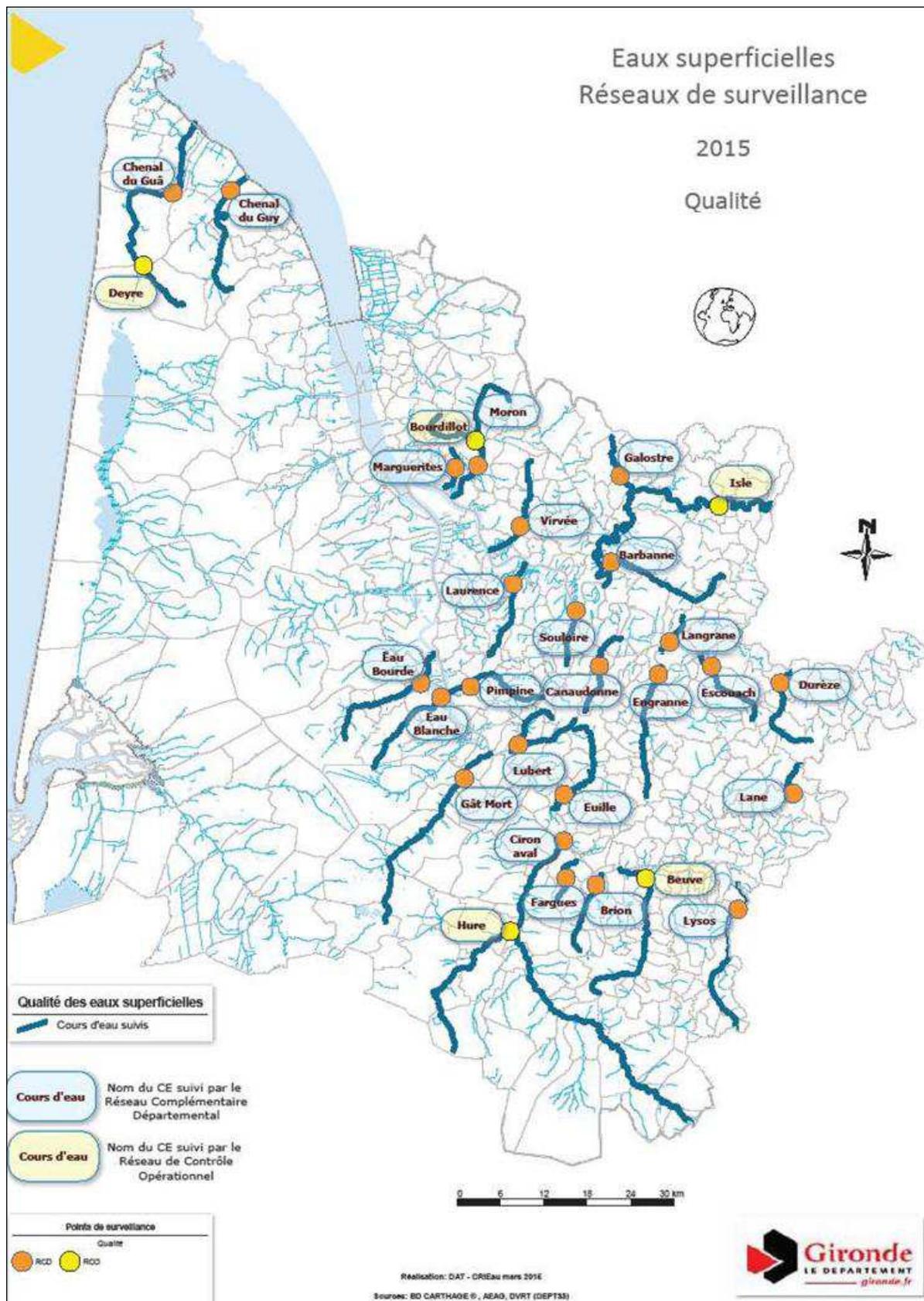


Figure 7: Carte du réseau de surveillance des pollutions chimiques du département de la Gironde (source CD33)

(ii) *Liste de molécules*

La liste de molécules recherchées a évolué au fil des années afin des possibilités des laboratoires d'analyse et de mieux répondre aux pollutions potentielles.

En 2016, 291 substances ont été suivies :

Médicaments	16
Métaux	8
PCB	8
HAP	20
Pesticides	239

(b) *Charente Maritime*

Le Conseil Départemental de la Charente-Maritime a décidé par délibérations en date du 19 décembre 2008 et du 18 décembre 2009 de prendre la compétence sur le Réseau de Contrôle Opérationnel des agences de l'eau sur l'ensemble de son territoire.

En 2011, le département a décidé de compléter les réseaux existants des agences de l'eau par la mise en place d'un réseau départemental de suivi de la qualité des rivières (RCD 17) avec une soixantaine de points. Ces points reprennent en grande partie les points du réseau de mesures de la qualité des eaux douces mis en place par la Direction Départementale de l'Équipement (DDE) de la Charente-Maritime et la Délégation Inter-Service de l'Eau (DISE), sur les rivières structurantes du territoire. La localisation des points ainsi que les molécules à suivre a fait l'objet d'un travail préparatoire associant les services des Agences de l'eau et du Département ainsi que d'autres partenaires (DDTM, ONEMA, fédération de pêche, syndicats hydraulique...).

(i) *Carte*

Sur le territoire du SAGE et dans le cadre des cours d'eau à forts enjeux, 4 points sont suivis sur le bassin versant de la Livenne et 1 point sur le Taillon (Figure 8).

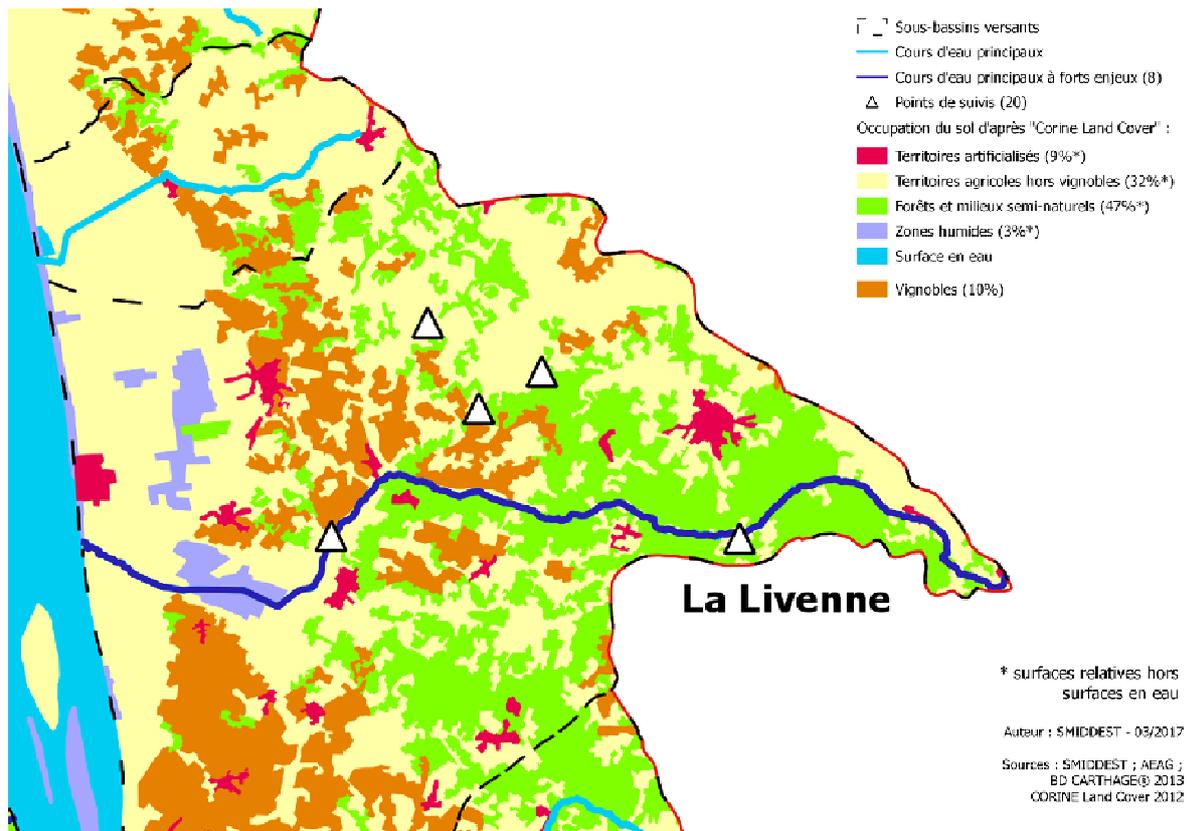


Figure 8: Carte du réseau de surveillance des pollutions chimiques de la Livenne (source CD17)

(ii) *Liste de molécules*

Le département de la Charente Maritime a choisi de se concentrer sur une problématique associée à la forte empreinte agricole de ce département, les pesticides. La liste de molécules recherchées comprend aujourd'hui 214 substances dont des pesticides, PCB et des plastifiants.

D. Récapitulatif des points de suivis des pollutions chimiques des eaux concernant cette étude

Sur le territoire et les cours d'eau à forts enjeux ciblés dans cette étude, la Figure 9 montre les points de suivi actuel (14) de l'agence de l'eau, le département de la Gironde et de la Charente-Maritime sur les cours d'eau à forts enjeux du SAGE estuaire de la Gironde.

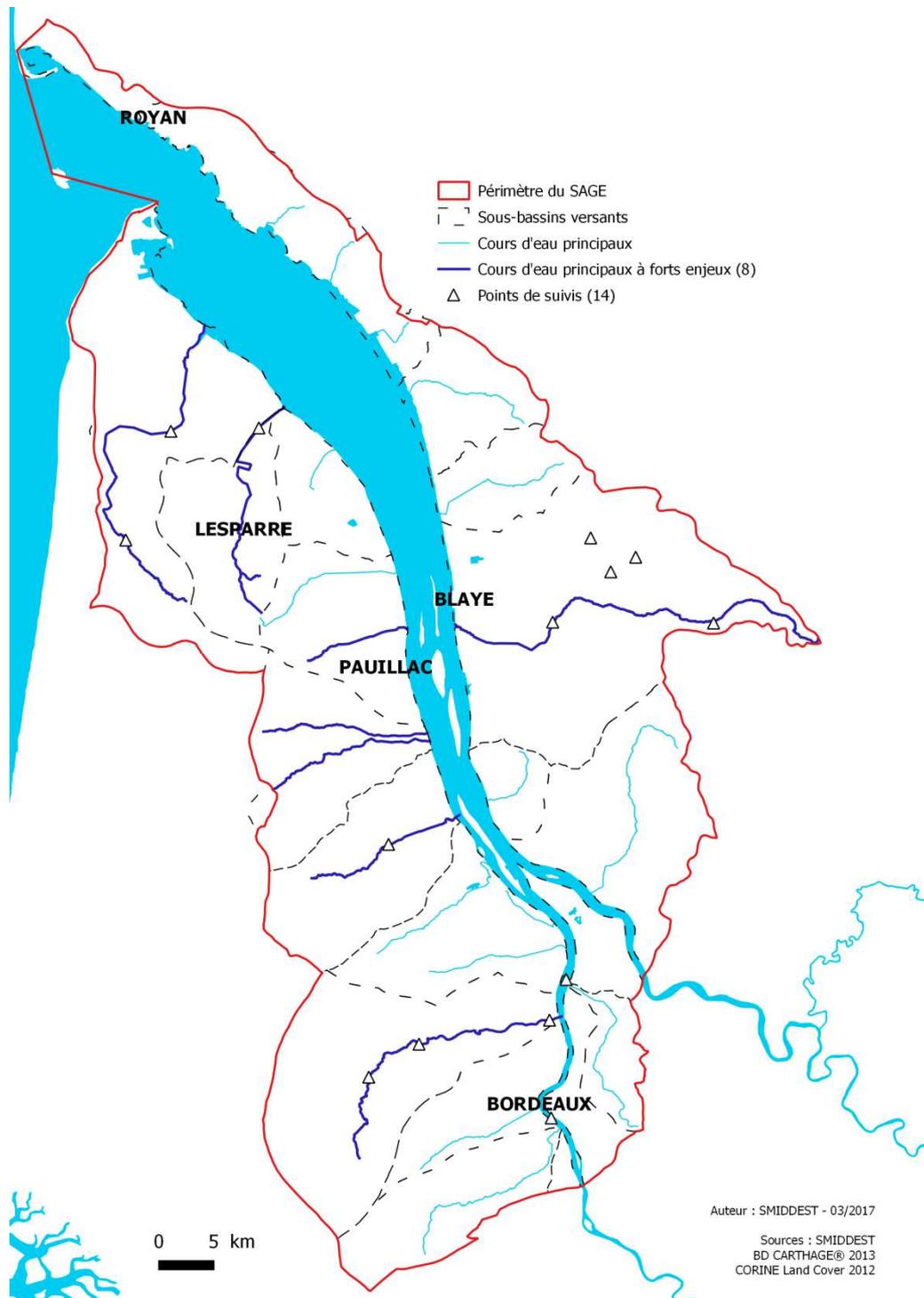


Figure 9: Carte des points de suivi de la pollution chimique sur les cours d'eau à forts enjeux du territoire du SAGE

E. IFREMER (Réseau ROCCH)

A partir de 2008, le Réseau d'Observation de la Contamination Chimique du littoral (ROCCH), a pris la suite du Réseau National d'Observation, qui existait depuis 1974. Il a pour objectif de répondre aux obligations nationales, communautaires et internationales de surveillance chimique : application de la DCE (Directive cadre sur l'Eau), conventions OSPAR (OSlow PARis) et de Barcelone. De plus, le ROCCH réalise les suivis chimiques des zones de productions conchylicoles.

A l'heure actuelle le suivi, sur les trois matrices (eau, sédiment et coquillages) porte sur les trois métaux réglementés (Cadmium, plomb et mercure), les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) représentés par le benzo(a)pyrène, et enfin les dioxines et PCB (PolyChloroBiphényles) de type dioxine (PCBdl). Associé à ça, la surveillance DCE, OSPAR et Barcelone porte sur les 41 substances prioritaires DCE et les substances obligatoires des conventions internationales.

La matrice sédiment est suivie lors de campagnes menées tous les six ans alors que la surveillance de l'eau se fait dans le cadre de la DCE, une fois par mois pendant un an tous les six ans.

Le suivi dans les coquillages se fait :

- en février, sur toutes les zones classées « surveillance sanitaire » et sur les espèces réellement exploitées.
- en novembre, sur les points DCE et OSPAR pour être en conformité avec les lignes directrices de cette convention internationale

Le suivi ROCCH permet d'avoir des informations sur la présence de certains contaminants, notamment les éléments traces métalliques, dans les coquillages et en particulier ceux exploités.

Dans le cadre de cette étude, trois points de suivis (La Fosse, Pontailiac et La Palmyre) à l'embouchure de l'estuaire de la Gironde permettent de renseigner la contamination des huîtres pour les substances prioritaires de la DCE (Figure 10).

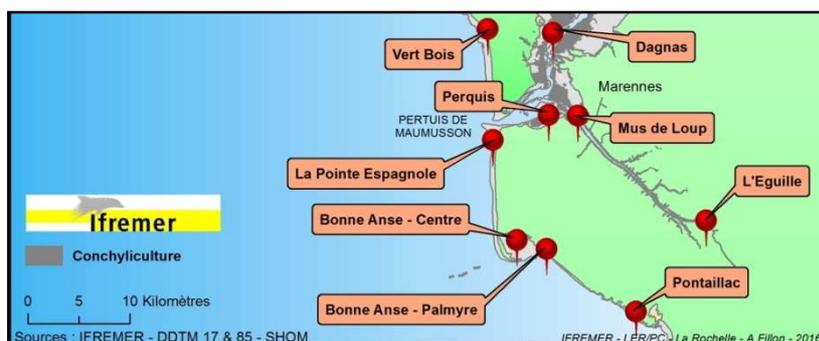


Figure 10: Réseau de surveillance ROCCH de la contamination chimique (source IFREMER)

IV. Analyse des données et listes de molécules prioritaires

A. Estuaire de la Gironde

1. Pesticides

Dans le cadre du programme de Recherche ETIAGE et de la thèse de Justine Cruz (2015), il a donc été entrepris de rechercher des pesticides dans les effluents d'entrée et de sortie des 2 principales stations d'épuration bordelaises et d'étudier leur présence dans l'estuaire de la Gironde. L'objectif était de mettre en avant les molécules d'intérêt pour l'étude de la contamination en pesticides de l'estuaire de la Gironde en se basant sur des critères de fréquences de détection et de niveaux de concentration. De février 2012 à septembre 2013, plus de 50 molécules ont été recherchées dans des échantillons d'eau provenant de 6 sites de l'estuaire (Pauillac, Bordeaux, Bègles, Cadaujac, Saint-Macaire et Libourne) qui ont été échantillonnés mensuellement.

Les fréquences de quantification de chaque molécule par site sont présentées Tableau 6. Sur les 55 pesticides recherchés, 20 ne sont jamais quantifiés sur l'ensemble de la campagne (14 prélèvements sauf pour Libourne, 13 prélèvements). Ces 20 molécules comportent aussi bien des pesticides potentiellement utilisés au moment de l'échantillonnage (chlorsulfuron, flazasulfuron, methiocarb...) que des molécules interdites (alachlore, propachlore, propazine...) ou des métabolites (124 DCPU, 134 DCPU, DMSA...). Cinq molécules (acétochlore ESA, atrazine-2-hydroxy, imidaclopride, métolachlore ESA et terbutryne) sont quantifiées dans 100% des échantillons et 13 molécules comme par exemple l'isoproturon, le métazachlore ou le diuron ont été quantifiées à plus de 60 %. Les fréquences de quantification ne permettent pas de discriminer les différents sites entre eux.

Tableau 6: Fréquences de quantification des pesticides dans l'estuaire de la Gironde

	Pauillac	Bordeaux	Bègles	Cadaujac	Saint-Macaire	Libourne
acétochlore ESA	100%	100%	100%	100%	100%	100%
atrazine-2-hydroxy	100%	100%	100%	100%	100%	100%
imidaclopride	100%	100%	100%	100%	100%	100%
métolachlore ESA	100%	100%	100%	100%	100%	100%
terbutryne	93%	100%	100%	100%	100%	100%
isoproturon	100%	100%	100%	100%	100%	85%
métazachlore	100%	100%	100%	100%	100%	77%
métolachlore OA	100%	100%	100%	100%	93%	69%
thiamétoxam	100%	93%	93%	86%	100%	77%
diuron	86%	100%	100%	100%	71%	62%
DEA	57%	93%	86%	93%	93%	85%
carbendazime	71%	93%	93%	93%	86%	69%
hexazinone	64%	86%	79%	100%	64%	31%
métolachlore	50%	71%	86%	79%	86%	31%
chlorotoluron	64%	79%	71%	71%	71%	31%
terbutylazine	64%	64%	64%	64%	57%	69%
DIA	29%	71%	71%	79%	64%	69%
azoxystrobine	57%	71%	79%	71%	71%	8%
diflufénican	29%	57%	64%	64%	57%	62%
irgarol	86%	71%	50%	50%	36%	23%
carbetamide	50%	50%	43%	64%	57%	38%
acétochlore OA	43%	57%	50%	71%	57%	15%
promethryn	79%	64%	57%	43%	29%	0%
nicosulfuron	29%	50%	50%	21%	36%	15%
atrazine	14%	43%	21%	50%	36%	0%
acétochlore	21%	21%	0%	21%	43%	23%
carbofuran	14%	14%	21%	29%	29%	8%
amétryne	14%	21%	14%	14%	21%	8%
simazine	7%	29%	0%	29%	14%	8%
hydroxy simazine	14%	7%	7%	7%	7%	0%
propiconazole	0%	14%	14%	7%	7%	0%
metsulfuron-methyl	7%	7%	7%	7%	7%	0%
fluazifop-p-butyl	0%	7%	7%	0%	0%	8%
terbutylazine desethyl	7%	0%	7%	7%	0%	0%
DMST	0%	7%	7%	0%	0%	0%
124 DCPU	0%	0%	0%	0%	0%	0%
134 DCPU	0%	0%	0%	0%	0%	0%
1343 DCPMU	0%	0%	0%	0%	0%	0%
alachlore	0%	0%	0%	0%	0%	0%
carbosulfan	0%	0%	0%	0%	0%	0%
chlorsulfuron	0%	0%	0%	0%	0%	0%
cyanazine	0%	0%	0%	0%	0%	0%
cyromazine	0%	0%	0%	0%	0%	0%
dimétachlore	0%	0%	0%	0%	0%	0%
DMSA	0%	0%	0%	0%	0%	0%
flazasulfuron	0%	0%	0%	0%	0%	0%
flusilazole	0%	0%	0%	0%	0%	0%
linuron	0%	0%	0%	0%	0%	0%
methiocarb	0%	0%	0%	0%	0%	0%
metoxuron	0%	0%	0%	0%	0%	0%
propachlor	0%	0%	0%	0%	0%	0%
propazine	0%	0%	0%	0%	0%	0%
prosulfuron	0%	0%	0%	0%	0%	0%
pymethrozine	0%	0%	0%	0%	0%	0%
quizalofop-ethyl	0%	0%	0%	0%	0%	0%

Tableau 7: Moyenne et écart type des concentrations (ng.L⁻¹) aux différents sites de février 2012 à février 2013 (Source Cruz 2015)

	Paulliac		Bordeaux		Bègles		Cadaujac		Saint-Macaire		Libourne	
	moy.	e.t.	moy.	e.t.	moy.	e.t.	moy.	e.t.	moy.	e.t.	moy.	e.t.
métolachlore	188,7	283,8	73,2	125,2	61,2	118,9	70,7	124,1	56,8	103,3	18,7	17,8
métolachlore ESA	69,9	60,7	83,2	51,5	77,2	41,8	98,9	58,6	75,3	51,5	21,7	8,7
métolachlore OA	50	52,9	53,1	46,7	51	45,1	69,3	68	46,6	42,9	15,7	8,2
acétochlore ESA	23,3	20,4	26	17,2	26,2	18,5	29,7	19,9	21,5	15,2	10	5,2
acétochlore OA	47,8	49,6	19,4	12,9	<LQ	-	16,9	9,2	9,6	9,1	3,5	1,3
thiaméthoxam	23	23,6	17,5	13,3	18,7	14	16	10,6	15,8	11,8	9,8	3,5
propiconazole	14,3	33,5	8,3	17,7	8	17,3	10,5	21,6	8,4	16,7	1,2	1,2
DEA	<LQ	-	8,6	5,2	8,2	0	9,5	-	6,7	-	<LQ	-
chlorotoluron	5,5	1	5	0,9	5	1	5,7	1,4	5,4	1,2	8,9	2,9
atrazine 2 hydroxy	6,2	9,7	5,7	6,8	6,9	7,4	6,4	6,4	6	5,4	3,9	5,4
imidaclopride	7,1	5,9	6,2	4,3	5,9	3,7	6,9	6	4,9	3,4	3,3	0,8
nicosulfuron	5,6	6,4	6,9	4,3	6	5,1	6,5	6,5	5,7	5,6	3,3	1,8
atrazine	3,9	2,8	3,9	5,9	4,7	7,5	10,4	13	6,4	9,9	1,9	0,8
diuron	3,7	1,1	3	0,4	3,3	0,4	3,6	1,2	3,3	0,8	<LQ	-
carbendazime	3	1,1	4,9	2,9	3,5	1,8	3,2	1,4	2,8	0,6	2,3	0,5
carbetamide	3,2	2,7	3,5	2,7	3,3	2,6	3,8	3,3	2,8	1,9	1,5	0,5
simazine	2	1,4	2,3	1,1	2,9	1,7	3	3,5	3,2	2,3	3,8	3,3
terbutylazine desethyl	5,3	-	2,2	0,3	<LQ	-	2,9	0,9	1,8	0	2	-
met sulfuron-methyl	2,5	-	<LQ	-	2,3	-	2,3	-	<LQ	-	<LQ	-
DIA	1,6	-	1,8	-	2,8	-	3,3	-	2	-	<LQ	-
isoproturon	2,2	0,4	2,3	0,6	2,3	0,5	2,3	0,7	2	0,5	2,4	0,7
DMST	1,4	1,5	2,5	4,5	2,1	3,1	2,3	3,2	2,9	4,6	1	2,6
hydroxy simazine	<LQ	-	0,9	-	2,9	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
diffufénican	2,3	0,3	1,7	-	1,7	-	1,9	-	1,4	-	<LQ	-
métazachlore	1,4	0,7	1	0,4	0,9	0,2	1,1	0,5	1,1	0,4	1,1	0,2
azoxystrobine	0,7	0,8	1,1	0,7	1,1	0,7	1,2	0,7	1,4	0,7	0,2	0,1
carbofuran	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7	0,6	0,9	1	1,3	1,3	0,3	-
terbutylazine	1,9	1,4	0,7	0	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3	0,1	-
fluazifop-p-butyl	0,8	0,7	0,6	0,2	0,6	0,2	0,7	0,5	0,5	0,2	0,5	0,2
hexazinone	<LQ	-	0,7	-	0,6	-	<LQ	-	<LQ	-	0,5	-
terbutryne	0,5	0,2	0,4	0,1	0,4	0,1	1,1	1,4	0,3	0,2	0,5	0,5
prométryne	0,4	0,1	0,9	0,4	0,5	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	0,4	0,6
irgarol	0,3	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	<LQ	-
amétryne	0,2	0,1	0,6	0,5	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
124 DCPU	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1	-
134 DCPU	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
1343 DCPMU	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
alachlore	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
carbosulfan	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
chlorsulfuron	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
cyanazine	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
cyromazine	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
dimétachlore	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
DMSA	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
flazasulfuron	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
flusilazole	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
linuron	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
methiocarb	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
metoxuron	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
propachlor	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
propazine	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
prosulfuron	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
pyméthrozine	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
quiazolofop-ethyl	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-

Les concentrations moyennes en pesticides observées sur les 6 sites dans l'estuaire, la Garonne et la Dordogne pendant toute la période d'échantillonnage (Tableau 7) montrent que la gamme s'étend du dixième de ng.L^{-1} à la centaine de ng.L^{-1} . Ainsi sur les 35 pesticides quantifiés, seulement 4 (S-métolachlore, métolachlore ESA et OA, acétochlore ESA) dépassent les 20 ng.L^{-1} de concentration moyenne sur toute la période et pour tous les sites. La somme des concentrations moyennes de toutes les molécules recherchées ne dépassent pas 500 ng.L^{-1} pour chaque site. Cependant, la somme des concentrations mensuelles de toutes les molécules recherchées peut dépasser le $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figure 11). Ainsi en mai 2012, la concentration cumulée des 57 pesticides à Bordeaux dépasse $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ alors qu'à Pauillac cette valeur est encore plus grande avec une concentration cumulée de $1,6 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces chiffres traduisent tout d'abord la forte saisonnalité des concentrations en pesticides dans l'estuaire de la Gironde et les apports de la Garonne et la Dordogne.

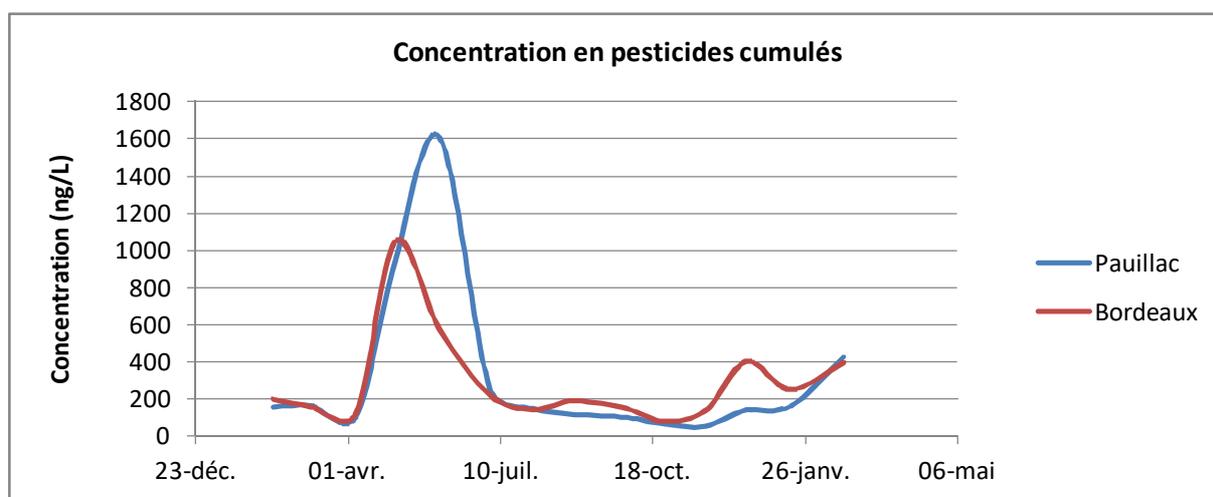


Figure 11: Concentration cumulée des 57 pesticides suivis à Pauillac et Bordeaux entre février 2012 et février 2013

Alors que le glyphosate et son métabolite l'AMPA sont les molécules les plus souvent quantifiées dans les cours d'eau de France métropolitaine en 2011 (Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie 2013), ils n'ont pas été suivis dans cette étude.

La prédominance des herbicides de la maïsiculture, entre autres, S-métolachlore et acétochlore (et métabolites) reflètent les chiffres de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2012) qui indiquent que les 3 herbicides les plus vendus sont le glyphosate, le S-métolachlore et l'acétochlore.

Parmi les 10 molécules les plus quantifiées dans cette étude, 4 sont des produits de dégradation du S-métolachlore et de l'acétochlore ce qui confirme l'importance de prendre en compte les produits de dégradation dans les suivis de pollutions chimiques d'un système.

La prise en compte des 5 molécules les plus détectées avec les 5 les plus fortement quantifiées amène à une liste de 8 molécules (acétochlore, acétochlore ESA, atrazine-2-hydroxy, imidaclopride, S-métolachlore, métolachlore ESA, métolachlore OA et terbutryne). Ces 8 molécules apparaissent comme les plus pertinents à suivre pour décrire la contamination de l'estuaire de la Gironde par les pesticides. De plus, les pratiques agricoles du bassin versant confortent cette liste. Cependant il est important de noter que dans cette étude les fongicides, largement utilisés pour la viticulture, n'ont pas été suivis. A noter également qu'il peut être intéressant de prendre en compte des molécules qui

sont interdites depuis de nombreuses années car elles peuvent être présentes en concentrations certes faibles mais tout de même souvent détectées (comme par exemple le diuron). Elles sont considérées comme les traceurs d'anciens usages.

L'évolution des concentrations en S-métolachlore et ses métabolites à Pauillac, Bordeaux et Libourne permet de discerner les apports de la Garonne et de la Dordogne dans l'estuaire et ainsi avoir une idée des apports amonts par rapport aux apports latéraux. Il est cependant complexe, voir impossible, de connaître le comportement et l'évolution de ces molécules une fois dans l'estuaire et notamment l'effet de la marée et du bouchon vaseux.

L'étude des concentrations dans la Garonne et la Dordogne illustre que les concentrations en S-métolachlore à Bordeaux et Libourne évoluent de la même manière, avec une concentration maximale le 02 mai 2012 alors qu'à Pauillac la concentration maximale est obtenue le 31 mai 2012 (Figure 12). Les ordres de grandeur sont de 400 ng.L⁻¹ à Bordeaux dans la Garonne, de 50 ng.L⁻¹ à Libourne dans la Dordogne et de 800 ng.L⁻¹ à Pauillac dans l'estuaire. Ce pic maximum survient au moment de l'application du S-métolachlore qui est appliqué en prélevée des cultures (principalement du maïs), c'est-à-dire entre avril et juin. Durant cette même période, les métabolites du S-métolachlore) sont également observés à des concentrations de 250 à 350 ng.L⁻¹ pour Bordeaux et Pauillac et de 50 ng.L⁻¹ pour Libourne. De plus il est important de noter que ces métabolites sont retrouvés tout au long de l'année et notamment de décembre 2012 à février 2013.

L'étude des concentrations mensuelles pour chaque pesticide entre février 2012 et septembre 2013 montre une forte saisonnalité en fonction des pesticides, qui peut être mis en lien avec les usages et pratiques notamment agricole. Durant les périodes d'épandages en herbicides, notamment, d'avril à juin, les concentrations peuvent être multipliées par 10 par rapport à la moyenne annuelle.

L'évolution des concentrations en acétochlore et ses métabolites (acétochlore OA et ESA) présente les mêmes tendances que le S-métolachlore. Cependant les gammes de concentrations observées sont plus faibles, avec un maximum en acétochlore de 100 ng.L⁻¹ et un maximum en métabolites de 160 ng.L⁻¹ à Pauillac. Pour les autres molécules d'intérêt, les gammes de concentrations sont nettement inférieures avec des concentrations maximales observées de l'ordre de 25 ng.L⁻¹, 12 ng.L⁻¹ et 2,5 ng.L⁻¹ pour l'atrazine-2-hydroxy, le diuron et la terbutryne respectivement.

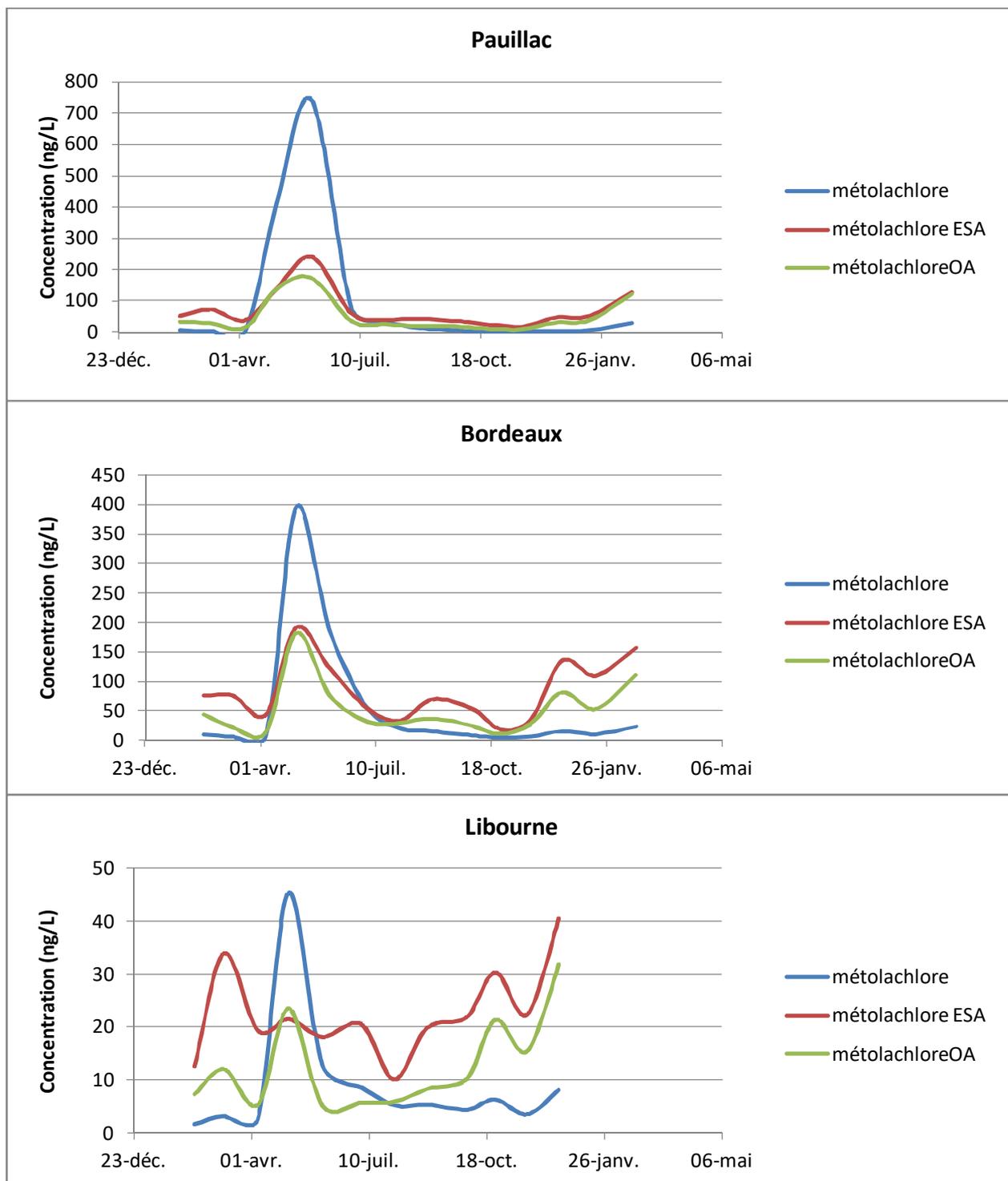


Figure 12: Concentration en métolachlore et ses métabolites à Pauillac, Bordeaux et Libourne entre février 2012 et février 2013

Le diuron et la terbutryne qui sont des molécules interdites respectivement depuis 2008 et 2003 (et donc à priori non appliquées) et l'atrazine-2-hydroxy qui est un métabolite de l'atrazine, molécule également interdite depuis 2001 ont quand même été quantifiés à des concentrations de l'ordre de 1 - 20 ng.L⁻¹ ce qui est le témoin d'une contamination diffuse.

Ces molécules présentent tout de même des tendances temporelles, notamment pour l'atrazine-2-hydroxy avec des concentrations maximales observées en mai 2012 et en février 2013 (Figure 13), sans explication clairement identifiée.

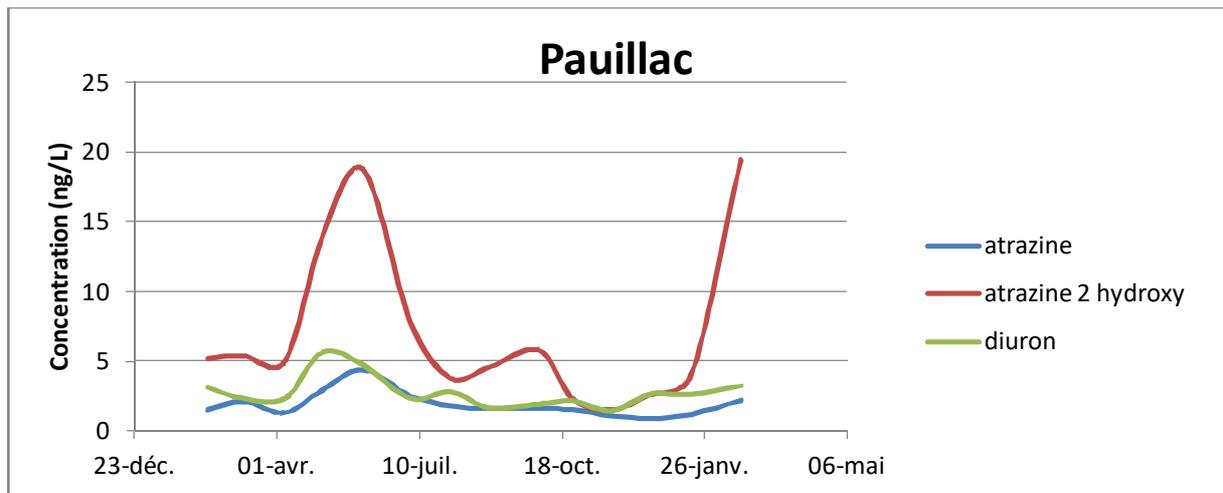


Figure 13: Concentration en atrazine, atrazine-2-hydroxy et diuron à Pauillac entre février 2012 et février 2013

De plus, au cours de cette étude un pesticide a été spécialement suivi en raison de son usage majoritairement urbain (donc passage dans les STEP) mais également en raison de sa très faible PNEC (concentration prédite sans effet ; $0,77 \text{ ng.L}^{-1}$) dans la Garonne estuarienne. Les résultats pour le fipronil, utilisé majoritairement en milieu urbain (présence en station d'épuration), mettent en évidence des concentrations supérieures à la PNEC à certaines périodes. Cette approche sur un pesticide spécifique du milieu urbain montre bien l'importance d'intégrer toutes les sources de pesticides.

Cette étude apporte beaucoup d'éléments de connaissances sur les pesticides dans l'estuaire de la Gironde notamment sur l'importance de prendre en compte les usages et pratiques agricoles du territoire mais également les sources urbaines. Les deux pesticides les plus retrouvés dans les eaux de l'estuaire, de la Garonne et de la Dordogne sont donc le métolachlore, l'acétochlore et leurs métabolites, qui font partie des pesticides les plus vendus sur le bassin versant Adour Garonne.

Cependant, ces travaux ne permettent pas de connaître le niveau de concentration (contamination) et donc du potentiel impact du pesticide le plus retrouvé dans les eaux de surface en France métropolitaine, le glyphosate et son métabolite l'AMPA.

Le suivi mené au cours du projet ETIAGE représente aujourd'hui notre principale source de connaissance sur la présence en pesticides dans l'estuaire de la Gironde. Il permet de réaliser une première priorisation des molécules à suivre mais ne permet pas d'avoir une vision complète de la réalité de la pollution en pesticides car ce suivi est de trop courte durée et il ne prend pas en compte toutes les molécules. Il est clair que le glyphosate et son métabolite l'AMPA ainsi que des fongicides de la viticulture doivent impérativement être suivis pour avoir un regard plus complet.

(i) Pesticides à suivre dans l'estuaire

Dans cette catégorie d'usage, on compte des substances actives utilisées comme biocides et comme produits phytosanitaires (double usage), des substances utilisées uniquement comme pesticides (herbicides, fongicides et insecticides) et des substances utilisées uniquement comme biocides

A l'aide des études réalisées sur la Garonne et des molécules utilisées, une liste de substances prioritaires à suivre dans l'estuaire de la Gironde est proposée en Tableau 8.

Tableau 8: Liste des pesticides prioritaires à suivre dans l'estuaire de la Gironde

Molécules	Familles	Autres
Aminotriazole	Herbicide	
AMPA	Métabolite	
Atrazine	Herbicide	
Atrazine desethyl	Métabolite	
Azoxystrobine	Fongicide	
Bromoxynil	Herbicide	
Carbendazime	Biocide	
Carbofuran	Insecticide	Interdit
Deltamethrin	Insecticide	
Dicamba	Herbicide	
Dichlorodiphenyldichloroethane - o,p' (2,4'-DDD)(mitotane)	Insecticide Métabolite DDT	Usage vétérinaire et humain Produit pharmaceutique
Dichlorodiphenyldichloroethylene - o,p' (2,4'-DDE)	Insecticide Métabolite DDT	
Dimethoate	Insecticide	
Diuron	Herbicide	Uniquement usages: anti-algue, anti-mousse et anti-fouling
Fenpropidine	Fongicide	
Fipronil	Insecticide	
Flusilazole	Fongicide	
Glyphosate	Herbicide	
Imidaclopride	Insecticide	
Iprodione	Fongicide	
Lambda cyhalothrine	Insecticide	
Malathion	Insecticide	
Metazachlore	Insecticide	
Metazachlore ESA	Métabolite	
Metazachlore OA	Métabolite	
Métolachlore (S-métolachlore)	Herbicide	
Métolachlore ESA	Métabolite	
Métolachlore OA	Métabolite	
Pendimethalin	Herbicide	
Permethrin	Insecticide	
Propyzamide	Herbicide	
Thiaméthoxam	Insecticide	
Prométryne	Insecticide	Interdit

2. Les pharmaceutiques

Au cours du projet de recherche ETIAGE et dans le cadre de la thèse de Yann Aminot, les niveaux de concentrations en médicaments dans la Gironde ont été étudiés. Un suivi mensuel réalisé par échantillonnages ponctuel et passif sur 18 mois sur les 6 sites (Saint Macaire et Libourne pour la Dordogne, Cadaujac, Bègles et Bordeaux pour la Garonne et Pauillac pour l'estuaire) nous permet d'avoir des informations sur le niveau de contamination pour chaque point de prélèvement et chaque molécule.

Les taux de détection par molécule sont donnés pour les 91 échantillons du suivi estuaire (Tableau 9). Au final, 5 molécules (oxazépam, acébutolol, carbamazépine, cétirizine, disopyramide) sont détectées systématiquement dans tous les échantillons, 17 sont détectées dans plus de 75% des cas, 26 sont détectées dans moins de 25% des échantillons parmi lesquelles 17 ne l'ont jamais été.

Tableau 9: Taux de détection des molécules relevés sur les 91 échantillons d'eau de la Gironde. Le taux exprime le pourcentage du nombre d'échantillons dans lesquels la molécule est détectée.

Molécules	Taux de détection (%)	Molécules	Taux de détection (%)
Oxazépam	100	Ritonavir	16
Acébutolol	100	Lorazépam	16
Carbamazépine	100	Ranitidine	13
Cétirizine	100	Lamivudine	12
Disopyramide	100	Pravastatine	9
Sotalol	98	Névirapine	7
Théophylline	97	Sildénafil	5
Diclofénac	91	Timolol	3
Caféine	90	Amitriptyline	2
Losartan	90	Indinavir	0
Méprobamate	85	Nelfinavir	0
Clopidogrel	82	Saquinavir	0
Abacavir	80	Zidovudine	0
Bézafibrate	79	Bromazépam	0
Propranolol	79	Alprazolam	0
Naproxène	76	Diazépam	0
Aténolol	75	Clonazépam	0
Acide fénofibrique	74	Acide 4-chlorobenzoïque	0
Bisoprolol	71	Acide clofibrique	0
Gemfibrozil	69	Atorvastatine	0
Nordiazépam	61	Imipramine	0
Kétoprofène	61	Doxépine	0
Paracétamol	55	Fluoxétine	0
Hydroxy-ibuprofène	51	Clenbuterol	0
Métoprolol	50	Salbutamol	0
Ibuprofène	47	Terbutaline	0
Primidone	42		

La comparaison des taux de détection entre les 6 sites montre que Bordeaux avec 24 molécules détectées dans plus de 70 % des échantillons présente les taux de détection les plus élevés alors que Pauillac est le site aux plus faibles taux de détection avec 8 molécules entrant dans cette catégorie.

Les concentrations médianes retrouvées (Tableau 10) vont de la limite de détection à près de 100 ng.L⁻¹ en fonction des molécules. Il est possible de réaliser un classement des molécules par gammes de concentration médiane sur toute la période d'étude :

> 10 ng.L ⁻¹ (8) :	caféine, théophylline, paracétamol, kétoprofène, oxazépam, hydroxy-ibuprofène, sotalol, carbamazépine
1 à 10 ng.L ⁻¹ (17) :	diclofénac, ibuprofène, pravastatine, primidone, cétirizine, acébutolol, naproxène, acide fénofibrique, aténolol, méprobamate, lamivudine, lorazépam, bézafibrate, losartan, propranolol, disopyramide, ranitidine
< 1 ng.L ⁻¹ (11) :	bisoprolol, métoprolol, gemfibrozil, abacavir, nordiazépam, clopidogrel, ritonavir, névirapine, amitriptyline, sildénafil, timolol
Non détectées (17) :	indinavir, nelfinavir, saquinavir, zidovudine, bromazépam, alprazolam, diazépam, clonazépam, acide 4-chlorobenzoïque, acide clofibrique, atorvastatine, imipramine, doxépine, fluoxétine, clenbuterol, salbutamol, terbutaline

Une analyse de la variabilité pour les 6 sites sur les 17 molécules les plus détectées (supérieurs à 75% des échantillons) montre que les concentrations sont toujours minimales à Pauillac et maximales à Bordeaux. Alors que les 4 autres points de prélèvement (Bègles, Cadaujac, Saint Macaire et Libourne) ont des concentrations relativement homogènes, hormis pour l'oxazépam et la théophylline. En revanche à Bordeaux, les concentrations médianes en abacavir, aténolol, bézafibrate, caféine, diclofénac, naproxène, sotalol et théophylline sont largement supérieures par rapport aux autres points sur la Garonne et la Dordogne.

Ces résultats sont le reflet direct de l'influence des STEP sur la présence de ces médicaments dans le milieu naturel et donc le reflet des consommations de l'Homme. La métropole Bordelaise représente la source majoritaire en raison de son bassin de population. Cependant il est difficile de quantifier ou représenter la part des apports des STEP de Bordeaux sur les autres points de prélèvements.

La comparaison des taux de détection et concentrations en médicaments des rejets de STEP bordelaise avec les 6 points suivis dans la Dordogne, la Garonne et l'estuaire de la Gironde apporte des éléments en termes de sources de ces médicaments. Cette comparaison n'est valable que pour cette étude et dans ces conditions car les taux de détection et concentrations sont dépendants des variables environnementales (débits des cours d'eau, météo) mais surtout de l'efficacité des traitements des eaux.

Tableau 10: Concentrations (ng.L⁻¹) mesurées lors du suivi de l'estuaire de 56 médicaments au cours du projet ETIAGE (Thèse Yann Aminot 2013)

Molécules	Pauillac			Libourne			Bordeaux			Bègles			Cadaujac			St-Macaire		
	moyenne ± écart-type	1er quartile	3ème quartile	moyenne ± écart-type	1er quartile	3ème quartile	moyenne ± écart-type	1er quartile	3ème quartile	moyenne ± écart-type	1er quartile	3ème quartile	moyenne ± écart-type	1er quartile	3ème quartile	moyenne ± écart-type	1er quartile	3ème quartile
abacavir	0,2 ± 0,1	0,1	0,3	0,2 ± 0,2	0,1	0,3	2,3 ± 1	1,5	2,9	0,7 ± 0,4	0,3	1,1	0,5 ± 0,4	0,2	0,8	0,3 ± 0,2	0,2	0,3
ac-4-chlorobenzoïque	ND	ND	ND															
acébutolol	2 ± 0,6	1,6	2,3	2,8 ± 1,3	2,2	3,2	6,6 ± 2,8	4,3	9,1	4 ± 1,6	2,9	4,8	4,4 ± 1,5	3,2	5,2	5,6 ± 2,3	3,9	6,4
acide-dofibrique	ND	ND	ND															
acide-fénofibrique	2,5 ± 1,7	1,5	3	1,9 ± 1,5	1,4	2,1	27 ± 37,7	11,1	30,5	3,5 ± 2,6	1	5,3	2,6 ± 2,8	0,5	4,3	1,4 ± 1,1	0,6	2,05
alprazolam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	0,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
amitriptyline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,3 ± 0,1	0,2	0,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
aténolol	1,2 ± 0,5	0,9	1,3	2 ± 1,5	1	2,1	6,9 ± 4	4,1	9,1	2,8 ± 1,9	1,2	3,6	2,7 ± 2	1,6	2,8	3,4 ± 1,4	2,2	4,1
atorvastatine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,2	0,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
bézafibrate	0,9 ± 0,5	0,5	1	2,2 ± 1,4	1,5	2,9	4,4 ± 2,8	2,2	6	2 ± 1,5	1	2,5	2,4 ± 1,8	1,1	3,4	1,8 ± 1,1	1	2,6
bisoprolol	0,3 ± 0,2	0,2	0,4	0,6 ± 0,3	0,4	0,7	1,9 ± 0,9	1,3	2,7	0,8 ± 0,7	0,3	1,1	1 ± 0,6	0,5	1,5	1 ± 0,5	0,6	1,1
bromazépam	ND	ND	ND															
caféine	33,1 ± 21,2	22,4	46,4	108,7 ± 68	61	133,2	149,2 ± 84,1	100,1	174,6	99,3 ± 60,9	60,4	103,6	109,8 ± 90,6	61,2	121	103,6 ± 43,4	85,6	122,2
carbamazépine	7,9 ± 3,6	6	11,2	8,9 ± 4,1	4,9	12,2	17,9 ± 7,3	14	22,4	14 ± 7,2	10,2	17,6	13 ± 5,9	8,8	16,3	12,1 ± 7	7,3	14,2
cétirizine	1,5 ± 1	0,6	2,2	2,7 ± 1,6	1,6	3,6	5,6 ± 2,4	3,8	7	4,1 ± 2	2,1	5,7	4,4 ± 2,3	2,6	6,2	6,6 ± 3,1	4,8	9,7
clenbuterol	ND	ND	ND															
clonazépam	ND	ND	ND															
clopidogrel	0,4 ± 0,3	0,2	0,6	0,2 ± 0,1	0,1	0,3	1,4 ± 2,1	0,6	1,2	0,5 ± 0,3	0,3	0,7	0,4 ± 0,2	0,2	0,5	0,4 ± 0,3	0,3	0,5
diazépam	ND	ND	ND	ND	2,6	2,6	ND	ND	ND									
diclofénac	11,2 ± 8,6	4,8	18,6	7,7 ± 6,5	3	10,4	14,4 ± 5,7	11	18,4	11,3 ± 5,8	7,1	14	7,6 ± 5,3	4,8	10,6	8,6 ± 6,1	5,2	9,9
disopyramide	1,3 ± 0,8	0,8	1,6	1,2 ± 0,7	0,7	1,6	1,7 ± 1,1	1	2	1,1 ± 0,6	0,5	1,4	1,2 ± 0,6	1	1,6	1,2 ± 0,7	0,7	2
doxépine	ND	ND	ND															
fluoxétine	ND	ND	ND	ND	1,6	1,6												
gemfibrozil	0,3 ± 0,4	0,2	0,5	0,5 ± 0,3	0,3	0,6	1,6 ± 1,2	0,8	2,3	0,9 ± 0,6	0,4	1,2	0,7 ± 0,8	0,3	0,6	0,9 ± 0,4	0,4	1,15
hydroxy-ibuprofène	ND	2,6	2,6	10,6 ± 5,4	7,7	11,6	70,1 ± 46,2	32	104,3	18,6 ± 13,5	11	22,4	18 ± 13,6	8,7	24,9	13,4 ± 7,7	9,4	20,2
ibuprofène	ND	0,9	0,9	4,7 ± 2,9	2,4	6,8	27,6 ± 20,7	15,4	35,6	9,4 ± 7,4	5,1	11,1	8,6 ± 10,4	2,1	9,8	5,5 ± 2,6	3,8	6,8
imipramine	ND	ND	ND	ND	0,4	0,4												
indinavir	ND	ND	ND	ND	0,4	0,4												
kétoprofène	38 ± 47,4	6,2	53,9	144,2 ± 264,9	27,7	73,9	ND	ND	ND	31,7 ± 37,4	7	35,8	50,1 ± 48,3	16,7	74,5	25,3 ± 12,1	14	35,6

Molécules	Pauillac			Libourne			Bordeaux			Bègles			Cadaujac			St-Macaire		
	moyenne ± écart- type	1er quartile	3ème quartile															
lamivudine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,6 ± 1,2	1,6	3,4	ND	1	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
lorazépam	1,2 ± 0,2	1,1	1,3	5,9 ± 3,5	3,8	7	1,6 ± 0,5	1,3	1,8	1,4 ± 0,6	1,2	1,6	ND	1,3	1,3	2,3 ± 0,6	2	2,5
losartan	0,9 ± 0,7	0,4	1,2	0,8 ± 0,6	0,4	1,2	3 ± 1,8	1,9	3,6	1,4 ± 0,8	0,8	2	1,4 ± 0,8	0,7	2	1,8 ± 1	1	2,5
méprobamate	1,4 ± 0,8	0,8	2	1,3 ± 0,8	0,7	1,5	6,4 ± 6,1	2	8	4,8 ± 4,1	1,3	6,3	2,5 ± 1,7	1	4,3	5,6 ± 5,8	1,6	7,45
métoprolol	ND	0,4	0,4	0,9 ± 0,3	0,7	0,9	0,9 ± 0,3	0,8	1,1	0,7 ± 0,3	0,5	0,9	0,8 ± 0,3	0,5	1	0,9 ± 0,3	0,6	1
naproxène	1,7 ± 1,3	1,2	2,5	2,1 ± 1,2	1,4	2,3	13,7 ± 7,8	8	17	4,1 ± 2,9	2,2	4,7	2,9 ± 2,9	1,1	4,4	3 ± 1,6	1,6	4
nelfinavir	ND	ND	ND															
névirapine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,5 ± 0,4	0,3	0,7	ND	1	1	ND	0,2	0,2	ND	0,1	0,1
nordiazépam	0,3 ± 0	0,2	0,3	0,3 ± 0,2	0,2	0,3	0,6 ± 0,3	0,5	0,8	0,6 ± 0,3	0,3	0,8	0,5 ± 0,2	0,3	0,6	0,6 ± 0,3	0,4	1
oxazépam	12 ± 4,5	9,8	15,8	12,5 ± 4,5	9,1	16,5	29,5 ± 9,4	26,9	34,7	23,8 ± 9	20,8	29,9	22,8 ± 8,5	18,4	27,9	21,5 ± 10,1	16,8	26
paracétamol	11,3 ± 4,8	9,8	14,1	54 ± 25,5	39,4	57,8	198,6 ± 393,5	25,9	105	48,9 ± 42	14,6	76,4	45,9 ± 33,2	34,1	64,9	395,1 ± 1035,5	15,3	103,5
pravastatine	ND	ND	ND	ND	5,4	5,4	8,8 ± 8,6	5	9,9	15,4 ± 15,6	9,9	20,9	ND	ND	ND	ND	4,4	4,4
primidone	4,8 ± 2,8	4	6,3	7,5 ± 5,8	3,2	11,9	6,7 ± 4,6	3,5	9,2	6,9 ± 4,4	4,2	8,5	5,3 ± 3,1	2,7	7,7	5 ± 2	3,7	6,2
propranolol	0,6 ± 0,4	0,3	0,6	1,7 ± 1,8	0,8	1,4	2 ± 0,8	1,4	2,4	1,1 ± 0,5	0,9	1,3	1,2 ± 0,6	0,9	1,7	1,9 ± 0,9	1	2,65
ranitidine	ND	0,6	0,6	ND	0,2	0,2	1,7 ± 0,5	1,5	1,8	2 ± 1,5	1	2,5	ND	0,8	0,8	2 ± 1,7	1	2,5
ritonavir	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,5 ± 0,2	0,4	0,5	0,2 ± 0,1	0,1	0,2	ND	0,1	0,1	0,4 ± 0,4	0,2	0,6
salbutamol	ND	ND	ND															
saquinavir	ND	ND	ND															
sildénafil	ND	0,3	0,3	ND	0,2	0,2	ND	0,2	0,2	ND	ND	ND	ND	0,3	0,3	ND	0,2	0,2
sotalol	6,3 ± 3,8	3,5	9,8	13,7 ± 8,1	7,5	19,5	24,7 ± 9,2	16,5	31,7	15,6 ± 6,1	11	19,8	14,7 ± 7,1	7,1	20,9	13,8 ± 6,7	7,2	18,5
terbutaline	ND	ND	ND															
théophylline	18,3 ± 12,3	9,3	21,6	53,2 ± 40	30,8	51,3	146,7 ± 120,1	58,2	180,4	80,4 ± 58	40,4	104,2	46,1 ± 22,5	29	55,7	75,7 ± 89,8	34	86,5
timolol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	0,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,3 ± 0,2	0,2	0,3
zidovudine	ND	ND	ND															

Il en ressort que l'apport des STEP est majoritaire pour plus de la moitié des molécules suivies, avec par exemple un facteur 10 pour le losartan ou l'abacavir. Ces résultats expliquent les faibles corrélations inter-sites pour les molécules les plus dégradables et leurs concentrations marquées à Bordeaux : l'abacavir et l'acide fénofibrique y sont plus concentrés car apportés localement en majorité. En revanche, l'oxazépam et la carbamazépine, d'apport majoritairement amont, ne présentent pas ces spécificités.

Il est donc possible de définir la « source » de certaines molécules :

- Apport majoritairement par les STEP :

Losartan, abacavir, acide fénofibrique, naproxène, bisoprolol, ritonavir

- Apport majoritairement par l'amont :

Paracétamol, caféine, primidine, lorazépam, théophylline, diazépam, clopigorel, carbamazépine, oxazépam, nordiazépam

Médicaments et phase particulaire :

Les médicaments ont plutôt tendance à être hydrophile et donc à rester dans la phase dissoute, cependant certains ont tout de même un comportement hydrophobe et peuvent se retrouver dans la phase particulaire.

Dans l'étude réalisée en 2012 dans le cadre de la thèse de Yann Aminot (2013) sur la présence et la concentration en médicaments sur la phase particulaire et dissoute de 18 échantillons d'eau de l'estuaire de la Gironde sur les 6 sites précédemment cités (Pauillac, Bordeaux, Bègles, Cadaujac, Saint-Macaire et Libourne), l'étendue des concentrations moyennes va de la limite de détection à près de 3 ng.g^{-1} . Chaque site a été prélevé trois fois en 2012 (31 juillet, 28 août et 1 octobre). Dans les 18 échantillons de particules, 16 molécules ont été détectées au moins une fois et 6 systématiquement (acebutolol, oxazepam, disopyramide, propranolol, carbamazépine et cétirizine).

Les profils des concentrations moyennes mesurées en phases particulaire et dissoute lors de ces 3 campagnes suivent les mêmes évolutions avec un maximum à Bordeaux dans les deux cas. En dépit des faibles concentrations sur les particules, la forte teneur en MES (due au bouchon vaseux entre autres) engendre une proportion élevée de molécules dans l'eau. La distribution de cette proportion suit celle des MES, avec un maximum au niveau de Bordeaux et un minimum à Saint-Macaire. Les valeurs atteintes à Bordeaux pour les 6 molécules systématiquement détectées sont présentées dans le Tableau 11.

Tableau 11: Proportion moyenne de molécules fixées sur les particules à Bordeaux

Molécules	Proportion fixée sur les particules à Bordeaux (%)
oxazépan	15
propranolol	74
acébutolol	64
carbamazépine	7
cétirizine	37
disopyramide	61

Conclusions sur les médicaments dans l'estuaire :

L'étude menée en 2012-2013 dans le cadre du projet de recherche ETIAGE et la thèse de Yann Aminot (2013) apporte de nombreux éléments sur la présence et les concentrations en médicaments dans l'estuaire de la Gironde. Sur les 53 médicaments recherchés, 36 ont été détectés avec des taux de détection maximaux à Bordeaux. Concernant les filtres UV, 5 des 6 molécules ont été détectées dans l'estuaire.

La comparaison des concentrations provenant de l'amont de l'estuaire et de ceux provenant des effluents de l'agglomération bordelaise (STEP) permet d'avoir des idées de la source majoritaire de chaque molécule dans la Gironde. Les STEP sont responsables de l'apport pour plus de la moitié des médicaments, avec pour certaines un facteur 10, losartan ou l'abacavir, alors que l'oxazépan et la carbamazépine proviennent pour plus de 65% de l'amont. Les mesures effectuées pour les filtres UV suggèrent une source amont largement majoritaire.

L'analyse du profil longitudinal de l'estuaire de la Gironde (6 points de prélèvement le long de l'estuaire) montre qu'il y a une dilution progressive par les eaux marines de l'amont vers l'aval lorsque les molécules proviennent majoritairement par l'amont. Pour ce qui est des apports majoritaires par les STEP de l'agglomération bordelaise, les concentrations relevées à Bordeaux peuvent être jusqu'à 5 fois supérieures aux concentrations des 5 autres points (par exemple pour l'abacavir).

L'étude du partage entre les phases dissoute et particulaire montre que jusqu'à 16 médicaments ont été détectés dans les particules avec des concentrations relativement faibles (30 fois inférieures à celles mesurées dans la Jalle de Blanquefort pour l'oxazépan par exemple). Les concentrations en phase particulaire suivent la même évolution longitudinale que celles en phase dissoute.

3. Filtres UV

Les filtres UV sont largement utilisés dans les crèmes solaires et dans presque tous les produits cosmétiques (crèmes de beauté, shampoings, etc.), et on peut également les retrouver comme additifs dans les plastiques et dans les emballages. Leur recherche dans l'environnement a sensiblement augmenté durant les dix dernières années et les conclusions sur leur présence dans les rejets de STEP urbaines et dans les milieux aquatiques (lacs, eaux côtières, fleuves, etc.) avec de possibles effets sur les écosystèmes et sur la santé humaine, permettent de considérer les filtres UV comme une nouvelle catégorie de «contaminants émergents».

En 2013, 6 filtres UV ont fait l'objet de campagnes spécifiques par échantillonnage ponctuel aux points de prélèvement amont La Réole et Pessac-sur-Dordogne, Bègles et Bordeaux les 25/03/13, 08/04/13 et 22/04/13 par le laboratoire EPOC et dans le cadre de la thèse de Yann Aminot (2013).

Les concentrations médianes relevées dans la phase dissoute pour les 5 filtres UV détectés sont présentées dans la Figure 14 et vont de la limite de détection à près de 75 ng.L^{-1} en fonction des molécules. Dans l'estuaire de la Gironde, l'octocrylène, l'EHMC et l'avobenzone sont les plus retrouvés élevées avec des concentrations médianes respectivement à 70 ng.L^{-1} , 20 ng.L^{-1} et 15 ng.L^{-1} et pourraient être suivis afin d'avoir un regard plus complet sur leur présence. De plus, la comparaison des concentrations retrouvées en sortie de STEP avec celle dans l'estuaire indique que l'octocrylène est un composé relativement stable à la différence de l'oxybenzone. De plus, les apports amont représentent, selon les molécules, plus de 20 à 1000 fois les flux des STEP de la métropole bordelaise. Néanmoins, étant donné que les filtres UV sont des composés relativement hydrophobes, ils sont susceptibles de s'absorber sur les particules. De ce fait, pour avoir une vision globale de la pollution en filtres UV dans l'estuaire de la Gironde il est nécessaire de prendre en compte les phases particulaires et dissoutes ainsi que les sédiments.

Les gammes de concentrations obtenues à Bordeaux sont sensiblement les mêmes que sur les 3 points en amont, cependant il est difficile d'en dégager des tendances et conclusions compte tenu du faible nombre d'échantillons étudiés dans ces travaux. Il apparaît tout de même important de prendre en compte cette classe de molécules compte tenu des résultats obtenus dans cette étude de 2013 et également en raison d'un bassin de population présent sur le bassin versant de la Gironde.

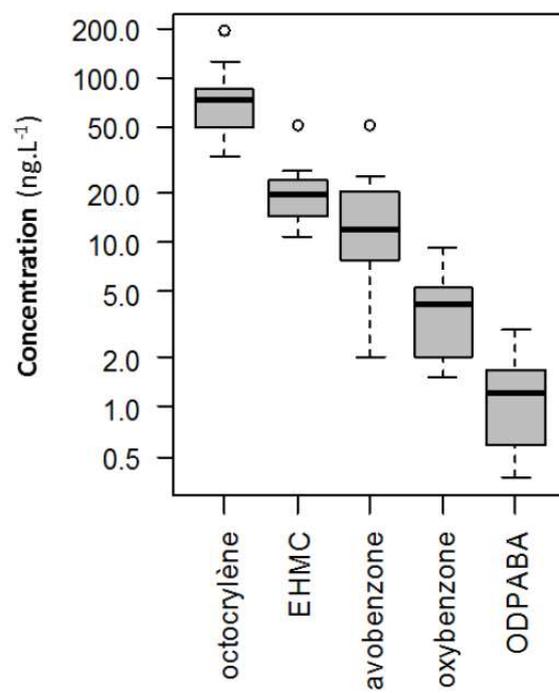


Figure 14: Concentrations mesurées en filtres UV dans l'estuaire (Yann Aminot, 2013)

(a) *Liste des pharmaceutiques à suivre*

A l'aide des résultats de cette étude et des connaissances globales sur la présence des médicaments (notamment l'étude dans les écosystèmes naturels aquatiques), il est possible d'établir une liste des médicaments prioritaires à suivre dans l'estuaire de la Gironde (Tableau 12)

Tableau 12: Liste des médicaments prioritaires à suivre

Molécules	Familles
Cafeine	Stimulant
Theophylline	Bronchodilatateur
Paracetamol	Analgesiques
Ketoprofene	Analgesiques
Oxazepam	Psycholeptiques
Ibuprofene	Analgesiques
Hydroxy-ibuprofene	Analgesiques
Sotalol	Anti-arythmique
Carbamazepine	Anticonvulsivants
Diclofenac	Analgesiques
Sulfamethoxazole	Anti-infectieux
Cyclophosphamide	Anti-cancereux
Clarithromycine	Antibiotiques antibacterien
Acebutolol	B-bloquants
Losartan	Antihypertenseur
Gabapentine	Anti-epileptique, antalgique, co-analgésique
Abacavir	Antiretroviraux
Acide fenofibrique	Hypolipidemiants
Propranolol	B-bloquants
Cetirizine	Antihistaminiques
Meprobamate	Psycholeptiques
Bezafibrate	Hypolipidemiants
Clopidogrel	Antiagregant plaquettaire
Disopyramide	Anti-arythmique
Ofloxacin	Antibiotique

Il est également possible d'établir une liste des filtres UV à suivre (Tableau 13).

Tableau 13: Liste des filtres UV prioritaires à suivre

Molécules	Noms complets
Octocrylène	Octocrylène
EHMC	Ethylhexyl Méthoxycinnamate
Avobenzone	Butyl Méthoxydibenzoylméthane
Oxybenzone	Benzophénone-3
ODPABA	Ethylhexyl Diméthyl Paba

De plus à partir des discussions et entretiens avec le groupe d'experts, il est possible de réaliser des listes de molécules à suivre dans l'estuaire et les cours d'eau latéraux à forts enjeux pour les classes de pharmaceutiques, psychotropes (Tableau 14) et hormones (Tableau 15).

Tableau 14: Liste des psychotropes prioritaires à suivre

Molécules	Familles
Oxazépam	Psycholeptiques
Gabapentine	Anxiolytique
Lévétiracétam	Antiépileptique
Venlafaxine	Psychotrope, Antidépresseurs et Anxiolytiques
Citalopram	Antidépresseur

Tableau 15: Liste des hormones prioritaires à suivre

Molécules	Familles
Estrone	Hormones
- 17α-Ethinylestradiol	Hormones
- β-Estradiol	Hormones

4. Plastifiants

Les phtalates sont utilisés comme plastifiants dans de nombreux articles de large consommation et certains font l'objet de limitations au niveau communautaire, notamment dans les jouets pour enfant ou dans les articles en contact alimentaire. Leur principale toxicité est un effet sur la reproduction (perturbateurs endocriniens) ce qui les rend préoccupants pour la santé humaine mais aussi pour le maintien des populations des écosystèmes.

Au cours de l'étude 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 de l'ONEMA), 5 phtalates et le bisphénol A ont été sélectionnés dans la catégorie d'usage « plastifiants » pour être recherchés. Les fréquences de quantification observées pour les 4 phtalates sont 2 à 3 fois supérieures à celles des programmes de surveillance des agences de l'eau. Pour 3 des 4 phtalates, le diisobutyl phtalate, le diéthyl phtalate et le nbutyl phtalate, et le bisphénol A les fréquences de quantification sont supérieures à 75 %. Les phtalates sont donc définis comme des substances « omniprésentes » dans les eaux de surface française car retrouvées dans toutes les matrices et dans tous les bassins. Pour ce qui du bassin Adour –Garonne, les concentrations maximums retrouvées en diisobutyl phtalate et bisphénol A dépassaient respectivement les 3µg/L et 0,6µg/L soit des valeurs supérieures à la PNEC.

De plus, une étude de l'IFREMER (Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin - EMERGENT-MER) sur la présence de certains polluants émergents dans des mollusques des eaux littorales françaises permet d'avoir une idée du niveau de contaminants des organismes de l'estuaire de la Gironde par rapport aux autres milieux étudiés.

Cette étude avait donc pour but de déterminer les niveaux de contamination de l'environnement marin côtier par des contaminants organiques persistants, bioaccumulables et toxiques. Les contaminants recherchés sont des retardateurs de flamme bromés (RFB) : PBDE (polybromodiphényléthers) et leurs composés de remplacement BTBPE (1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane) et DBDPE (decabromodiphenyl ethane), et HBCD (hexabromocyclododécane), ainsi que des PFC (composés perfluorés). La distribution spatiale de la contamination par ces substances a été étudiée sur les trois façades maritimes métropolitaines dans des mollusques filtreurs (moules et huîtres collectées en 2012).

Les concentrations en PBDE retrouvées dans les mollusques dans l'estuaire de la Gironde étaient parmi les plus hautes de l'ensemble des échantillons de la façade atlantique mais avec tout de même une médiane relativement proche de la médiane de tous les échantillons.

Dans le cas des nouveaux retardateurs de flammes bromés, la concentration médiane en BTBPE est, avec l'estuaire de la Nivelle, la plus élevée de la façade atlantique et de la méditerranée mais presque deux fois plus faible que pour l'estuaire de la Seine. Ensuite pour les DBDPE, la médiane pour l'estuaire de la Gironde est la plus élevée de l'ensemble des sites étudiés avec un maximum en 2012 de 92.4 pg g⁻¹ ps.

Pour les retardateurs de flammes bromés « historiques », la distribution des concentrations en HBB dans les échantillons prélevés en 2011 et 2012 sur les différents sites du littoral est relativement homogène sur les trois façades, ce qui indique une origine diffuse et globale de ce contaminant au niveau national.

Les concentrations en BB-153 dans les échantillons prélevés en 2011 et 2012 sur l'estuaire de la Gironde sont du même ordre de grandeur sur toute la façade atlantique et inférieure aux deux autres façades (Manche et Méditerranée). Et pour la contamination en HBCD dans les échantillons de mollusques sur l'estuaire de la Gironde, la médiane des 4 années suivies est relativement faible en comparaison avec la médiane de tous les échantillons, la différence d'autant plus importante avec la Seine ou le Delta du Rhône.

Dans le cadre de ce projet, deux muscs polycycliques, HHCb et AHTN, ont été étudiés pour la première fois, dans 9 échantillons de mollusques du littoral français, afin d'avoir une idée du niveau d'imprégnation de ces organismes. Les concentrations observées dans l'estuaire de la Gironde pour ces deux molécules sont les plus faibles retrouvées sur l'ensemble du littoral français.

A partir de ces différents travaux et des études sur la présence de ces classes de substances dans les eaux superficielles, il est possible d'émettre une liste des plastifiants et retardateurs de flamme prioritaires à suivre (Tableau 16).

Tableau 16: Liste des plastifiants et retardateurs de flamme prioritaires à suivre

Substances	Famille	PNEC (µg/L)
Bisphénol A	Plastifiants	0,27
Butyl benzyl phtalate	Plastifiants	0,0006
Diéthyl phtalate	Plastifiants	2,5
Diisobutyl phtalate	Plastifiants	1,6
n-Butyl Phtalate	Plastifiants	0,001
BTBPE (1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane)	Retardateur de flamme bromé	-
DBDPE (decabromodiphenyl ethane)	Retardateur de flamme bromé	-

5. Produits de soins corporels

Du fait de leur activité antibactérienne et antifongique, ils sont utilisés comme conservateurs dans de nombreux cosmétiques, produits pharmaceutiques, aliments et boissons. Ils sont présents dans plus de 80% des produits de grande consommation. Parmi les différents parabènes, le méthyl-parabène et le propyl-parabène sont les plus utilisés.

Au cours de l'étude 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 de l'ONEMA), cinq substances présentes dans les formulations des produits

de soins corporels (trois parabènes, le triclosan et le 4-méthylbenzylidène camphor) ont fait partie de cette étude prospective. Trois parabènes, l'éthyl-parabène, le propyl- et le méthyl-parabène, identifiés comme substances d'intérêt émergent à cause de leur utilisation diffuse et de leurs possibles effets comme perturbateurs endocriniens, ont été les substances les plus quantifiées sur la totalité des substances recherchées. Les fréquences de quantification observées dans cette étude sont proches de 100% pour ces 3 substances dans les cours d'eau et dans les plans d'eau. Les concentrations les plus élevées ont été enregistrées pour le méthylparabène.

Etant donné l'importance de ces substances et l'absence de données pour l'estuaire de la Gironde, il paraît important d'intégrer les produits de soins corporels dans une liste de substances à suivre (Tableau 17).

Tableau 17: Liste des produits de soins corporels prioritaires à suivre

Nom	Famille	PNEC (µg/L)
4- Méthylbenzylidène camphor (Adjuvant crème solaire)	Produits de soins corporels	8,36
Ethyl-parabène	Produits de soins corporels	6,8
Méthyl-parabène	Produits de soins corporels	0,001
Propyl-parabène	Produits de soins corporels	0,1
Triclosan (Biocides)	Produits de soins corporels	21,283

6. Les perfluorés

Les alkyls perfluorés constituent un groupe extrêmement complexe, avec plus de 800 substances d'origine exclusivement anthropique utilisées depuis la fin des années 40 dans plus de 200 applications industrielles et domestiques (imperméabilisation de textiles, cuir et emballages, mousses anti-incendie, industrie électronique, synthèse de polymères fluorés, etc.). Concernant leur structure moléculaire les alkyls perfluorés peuvent être classés en trois catégories : les carboxylates (avec comme principal représentant l'acide perfluorooctanoïque, PFOA), les sulfonates (dont le principal représentant est le sulfonate de perfluorooctane, PFOS 22) et les fluoro-télomères. Très persistants et bioaccumulables, les composés perfluorés sont retrouvés dans tous les compartiments de l'environnement et dans la chaîne alimentaire. Leur présence dans l'environnement résulte de leur usage direct ou de la dégradation de leurs très nombreux précurseurs.

Dans le cadre de la thèse de Gabriel Munoz (2015), la présence des perfluorés dans l'estuaire de la Gironde a été étudiée le long d'un transect allant de Bordeaux à la vasière ouest Gironde. Etant donné les très faibles concentrations retrouvées dans cette étude (Tableau 18), cette classe de molécules organiques n'apparaît pas comme prioritaire à l'heure actuelle pour l'estuaire de la Gironde.

Tableau 18: Concentration en acides perfluorés dans l'estuaire de la Gironde (source : Thèse Gabriel Munoz 2015)

	Nom	CAS	Phase dissoute (n=42)		Phase particulaire (n=42)		Sédiments (n=34)	
			Fréquence détection (%)	ng/L	Fréquence détection (%)	ng/g	Fréquence détection (%)	ng/g
PFBA	perfluoro-n-butanoic acid	375-22-4	60	ND*-1,3	7	ND-0,42	6	ND-0,10
PFPeA	perfluoro-n-pentanoic acid	2706-90-3	88	ND-0,96	43	ND-0,29	79	ND-0,31
PFHxA	perfluoro-n-hexanoic acid	307-24-4	93	ND-0,94	26	ND-0,28	74	ND-0,38
PFHpA	perfluoro-n-heptanoic acid	375-85-9	100	0,017-0,52	50	ND-0,57	97	ND-0,32
PFOA	perfluoro-n-octanoic acid	335-67-1	90	ND-0,69	98	ND-2,1	88	ND-0,42
PFNA	perfluoro-n-nonanoic acid	375-95-1	67	ND-0,67	88	ND-0,47	100	0,012-0,17
PFDA	perfluoro-n-decanoic acid	335-76-2	17	ND-0,090	95	ND-1,0	100	0,014-0,37
PFUnDA	perfluoro-n-undecanoic acid	2058-94-8	29	ND-0,037	81	ND-0,29	94	ND-0,23
PFDoDA	perfluoro-n-dodecanoic acid	307-55-1	0	-	71	ND-0,30	91	ND-0,13
PFTTrDA	perfluoro-n-tridecanoic acid	72629-94-8	0	-	36	ND-0,11	71	ND-0,068
PFTeDA	perfluoro-n-tetradecanoic acid	376-06-7	0	-	14	ND-0,074	0	-
PFBS	perfluoro-1-butanésulfonic acid	375-73-5	93	ND-0,85	12	ND-0,020	0	-
PFHxS	perfluoro-1-hexanesulfonic acid	355-46-4	98	ND-1,1	81	ND-0,27	71	ND-0,031
PFHpS	perfluoro-1-heptanesulfonic acid	375-92-8	76	ND-0,071	40	ND-0,053	3	ND-0,0046
Br-PFOS	(cluster of branched PFOS isomers)		100	0,029-1,1	100	0,21-3,4	97	ND-0,055
L-PFOS	n-perfluoro-1-octanesulfonic acid	1763-23-1	95	ND-0,93	100	0,37-4,6	100	ND-0,83
PFDS	perfluoro-1-decanésulfonic acid	355-77-3	0	-	12	ND-0,016	32	ND-0,0092
MeFOSAA	2-(N-methylperfluorooctane sulfonamido) acetic acid	NA	0	-	5	ND-0,031	9	ND-0,083
EtFOSAA	2-(N-ethylperfluorooctane sulfonamido) acetic acid	NA	0	-	14	ND-0,093	26	ND-0,17
FOSA	perfluorooctane sulfonamide	754-91-6	19	ND-0,052	93	ND-0,25	100	0,0020-0,094
MeFOSA	N-methyl perfluorooctane sulfonamide	31506-32-8	26	ND-0,022	10	ND-0,015	0	-
EtFOSA	N-ethyl perfluorooctane sulfonamide	4151-50-2	0	-	2	ND-0,0056	0	-
04:02 FTSA	1H,1H,2H,2H-perfluorohexane sulfonate	414911-30-1	0	-	0	-	0	-
06:02 FTSA	1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonate	425670-75-3	62	ND-0,18	17	ND-0,13	18	ND-0,049
08:02 FTSA	1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonate	481071-78-7	0	-	0	-	3	ND-0,015
06:02 diPAP	Bis-[1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)phosphate	57677-95-9	0	-	24	ND-0,44	21	ND-0,079
08:02 diPAP	Bis-[1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl)phosphate	678-41-1	5	ND-0,26	0	-	9	ND-0,23
ΣPFASs			-	0,077-8,3	-	0,98-10	-	0,11-3,3

7. Les éléments traces métalliques

(a) *ETM dans l'estuaire de la Gironde*

Au cours du projet de recherche ETIAGE et dans le cadre de la thèse de Victoria Deycard (2015), les niveaux de concentrations en éléments traces métallique (ETM) dans la Gironde ont été étudiés au niveau de Bordeaux et La Réole. En plus de ces informations le suivi de l'AEAG à Bordeaux nous permet de compléter les données pour ce qui est des concentrations dans l'eau (dissous et particulaire). Alors que les suivis IFREMER du réseau ROCCH apportent des informations sur les concentrations en ETM dans les huîtres.

Au cours du suivi ETIAGE, sept ETM ont été suivis entre 2012 et 2014 dans les phases dissoute et particulaire (Tableau 19). Parmi ces ETM, trois présentent des moyennes supérieures aux PNEC. La concentration moyenne en Arsenic de $2,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ est supérieure à la PNEC. La concentration moyenne en cuivre à Bordeaux de $1,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ a été très proche de la PNEC ($1,6 \mu\text{g.L}^{-1}$) et la concentration maximale relevée pendant cette période représente plus de 4 fois la PNEC. Pour le zinc la concentration maximale relevée ($7,7 \mu\text{g.L}^{-1}$) a été relativement proche de la PNEC ($7,8 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Tableau 19: Eléments traces métalliques dans les phases dissoutes et particulaires mesurées au cours du projet ETIAGE (source Victoria Deycard 2015)

	Dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$)				Particulaire (mg.kg^{-1})		
	Bordeaux				Bordeaux		
	Moyenne	Min	Max		Moyenne	Min	Max
Arsenic	2,3	1,3	5,3	As	23	18	27
Cadmium	0,02	0,007	0,03	Cd	0,8	0,4	2
Chrome	0,7	0,3	2	Cr	100	84	120
Cuivre	1,3	0,7	2,2	Cu	40	30	60
Nickel	0,4	0,2	0,7	Ni	55	40	115
Plomb	0,06	0,02	0,1	Pb	60	50	90
Zinc	2,5	0,6	7,7	Zn	300	210	500

Les données collectées par l'AEAG (Tableau 20) confortent les résultats obtenus dans le cadre du projet ETIAGE. Ainsi l'arsenic et le cuivre ont des concentrations moyennes supérieures aux PNEC. De plus, les concentrations maximales observées de tous les ETM sauf le plomb dépassent leurs PNEC respectives.

Tableau 20: Eléments traces métalliques dans la phase dissoute (source AEAG)

ETM	Moyenne	Minimum	Maximum	% quantification
Arsenic	3,06	1	14	100%
Cadmium	0,07	0,01	0,31	25%
Chrome	2,01	0,19	14	25%
Cuivre	2,20	0,9	15	75%
Nickel	1,61	0,3	9,2	25%
Plomb	0,84	0,1	1	0%
Zinc	2,18	1	7	82%

De plus suite au déclassement de la masse d'eau sur les organoétains, l'AEAG a lancé une étude entre 2015-2017. Les premiers résultats tendent à montrer que les teneurs dans l'estuaire aval ou centrale sont plus élevées que pour l'estuaire amont, il y aurait donc des apports spécifiques dans ces zones là.

Le suivi du réseau ROCCH permet de compléter les concentrations retrouvées dans les eaux, notamment pour le cuivre et le cadmium.

Entre 1977 et aujourd'hui, les teneurs en cadmium dans les huitres à l'embouchure de l'estuaire de la Gironde ont énormément diminué, cependant les concentrations retrouvées en 2016 à La Fosse de 30 mg/kg, Pontailiac 11,9 mg/kg et La Palmyre 11,7 mg/kg restent encore largement au dessus de la norme de 5 mg/kg (Figure 15).

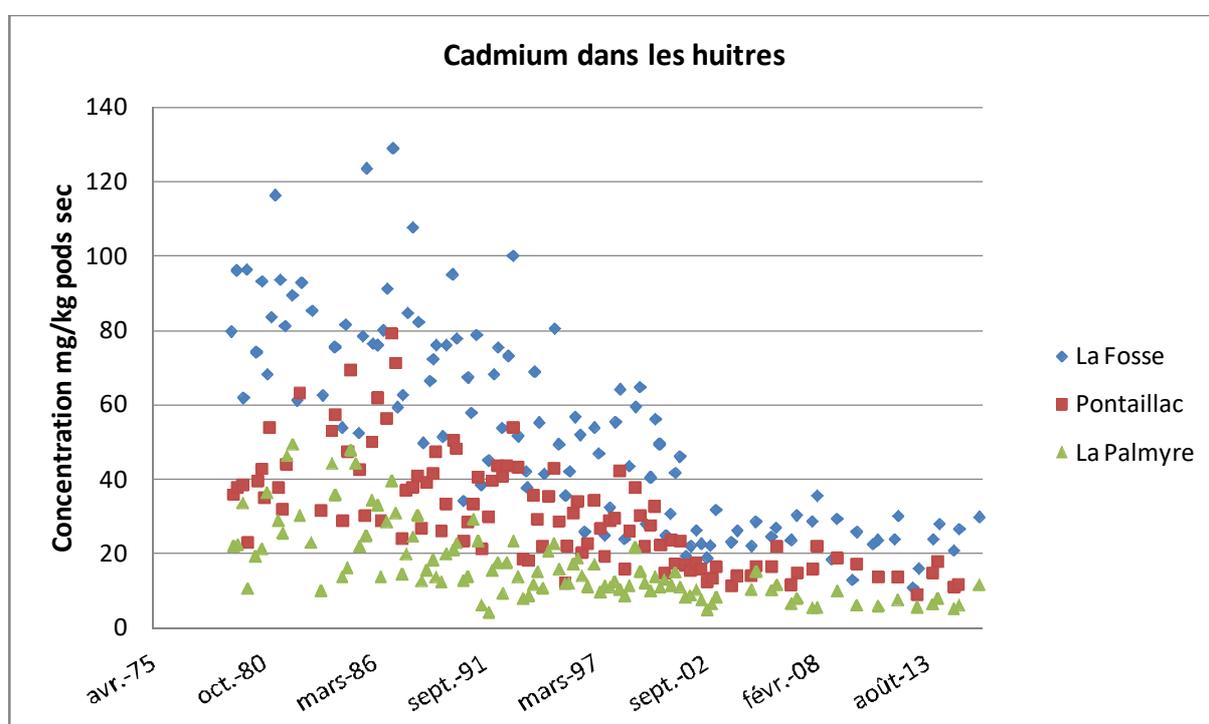


Figure 15: Concentrations en cadmium dans les huitres de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde entre 1977 et 2016 (source IFREMER)

Les concentrations en cuivre dans les huitres semblent être sur une tendance à l'augmentation à l'embouchure de l'estuaire de la Gironde depuis les années 1970 et sont nettement supérieures aux concentrations mesurées au niveau Marennes d'Oléron (Figure 16). Les concentrations observées en 2015 sont de l'ordre de 2461 mg/kg à La Fosse, 1071 mg/kg à Pontailiac, 477 mg/kg à La Palmyre et 365 mg/kg à Marennes d'Oléron.

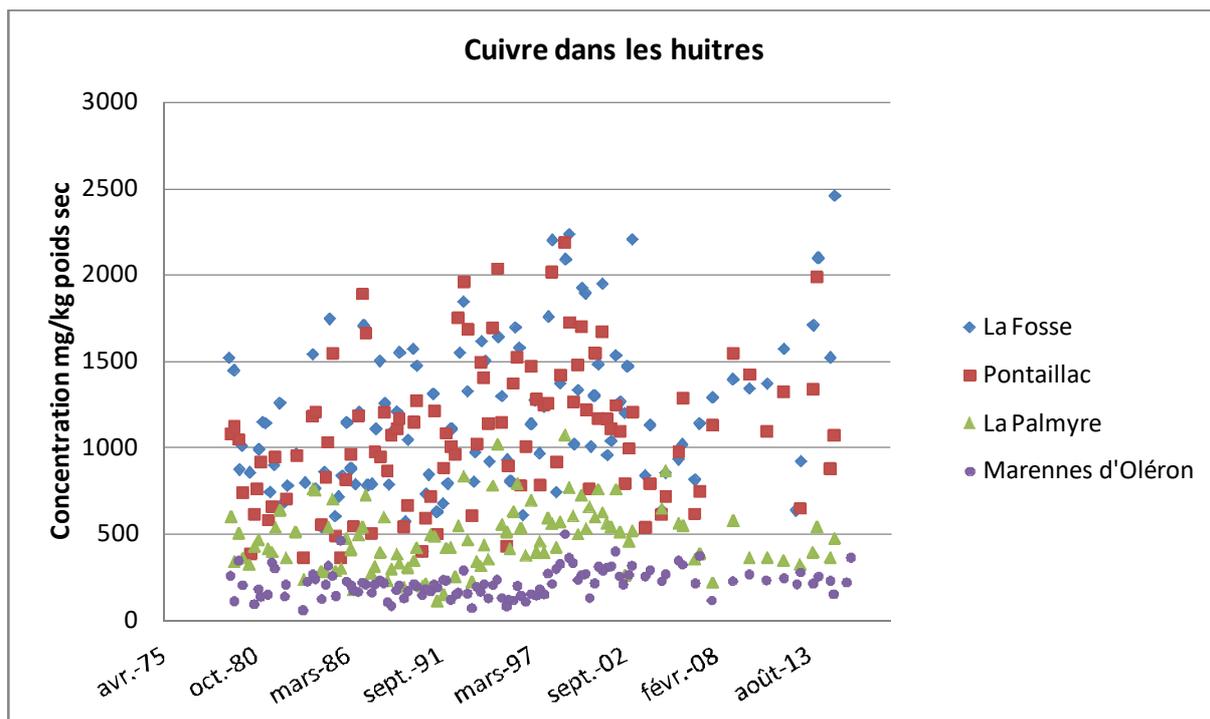


Figure 16: Concentrations en cuivre dans les huitres de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde entre 1977 et 2016 (source IFREMER)

Pour ce qui est du zinc, il est difficile de conclure de façon précise sur une tendance sur les 30 dernières années. Les concentrations observées en 2015 sont de 6587 mg/kg à La Fosse, 3884 à Pontailiac et 2564 mg/kg à La Palmyre (Figure 17).

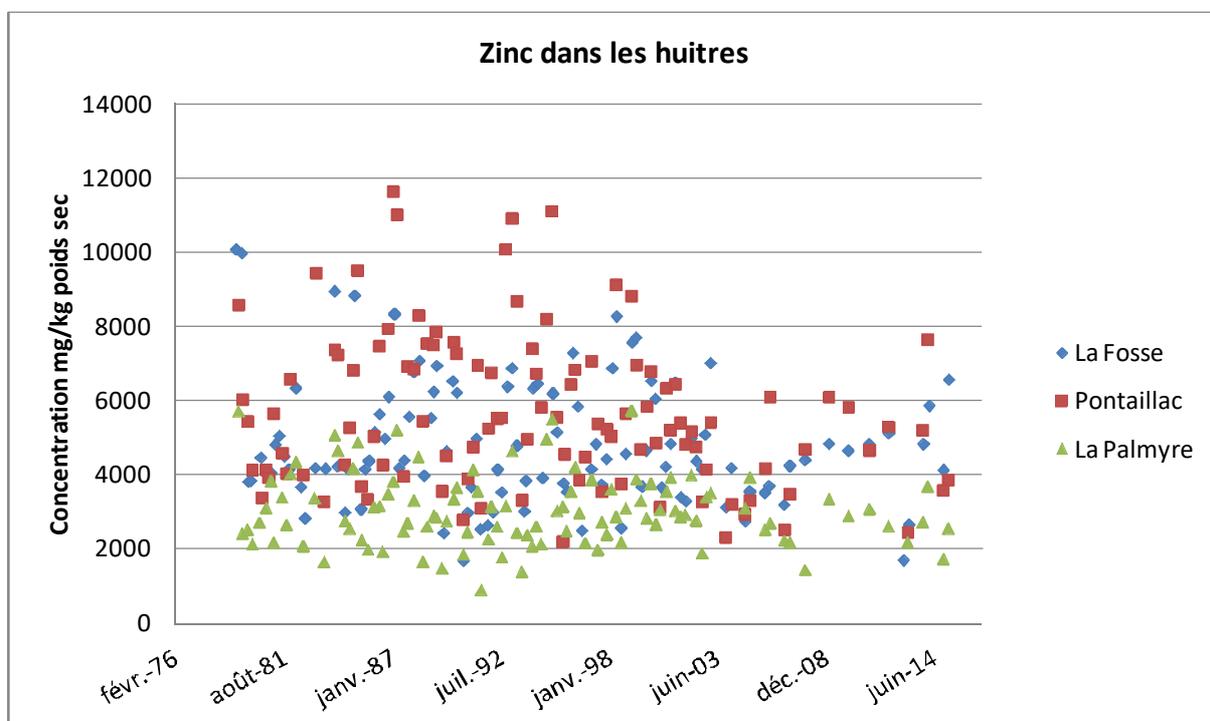


Figure 17: Concentrations en zinc dans les huitres de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde entre 1977 et 2016 (source IFREMER)

(b) *Liste des ETM à suivre*

Au vu des données et des discussions avec les experts il est possible de donner une liste des éléments traces métalliques à suivre de façon prioritaire (Tableau 21).

Tableau 21: Liste des ETM à suivre

Symbole	Elément
Al	Aluminium
Ag	Argent
As	Arsenic
Cd	Cadmium
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
Hg	Mercure
Ni	Nickel
Pb	Plomb
TBT	Tributyléthyl étain
Zn	Zinc

B. Les cours d'eau à forts enjeux

En complément de l'analyse des données disponibles et de la bibliographie, quelques échanges avec les techniciens de rivières ont permis de mieux comprendre les fonctionnements de certains bassins versants.

1. Chenal du Guâ

Le Chenal du Guâ (Figure 18) est un cours d'eau du Nord Médoc, caractérisé comme une masse d'eau fortement modifiée et artificielle. Le bassin versant du Chenal de Guâ couvre une superficie de 370 km² qui se caractérise dans sa partie amont par une zone forestière et sur la partie aval par la présence de zones humides. Le Chenal du Guâ se forme à la confluence du Deyre avec le Ruisseau de Vendays-Montalivet, au niveau du lieu-dit « Cap du Prat » sur la commune de Vendays-Montalivet, et rejoint l'estuaire de la Gironde en aval de Saint Vivien, après un parcours de 27,7 km.

D'un point de vue écologique et biologique, ce cours d'eau représente un axe « Grands Migrateurs Amphihalins » et l'intégralité des linéaires est classée en liste 2 et 1 au titre de l'article L 214-17 du Code de l'Environnement. Sur le bassin versant du Chenal du Guâ, deux sites Natura 2000 sont présents : Marais du Nord Médoc (FR7210065) et Marais du Bas Médoc (FR72100680).

Au regard des données disponibles de Corine Land Cover datant de 2012, le bassin versant du Chenal du Guâ est principalement occupé par des forêts (84,3 %) et par des parcelles agricoles (13,2%).

Pollutions chimiques :

Dans le cadre du réseau RCD sous maîtrise d'ouvrage du département de la Gironde, un suivi des pollutions chimiques a été réalisé entre 2012 et 2016 (5 campagnes) au niveau de Vendays Montalivet.

Les résidus de médicaments (16 molécules) n'ont jamais été détectés au cours des 5 campagnes.

Les résultats marquants pour les éléments traces métallique (Tableau 22) dans le chenal du Gua sont la présence d'arsenic, de Nickel et de Zinc dans 80% des échantillons avec une concentration maximale en Arsenic de 4,1 µg.L⁻¹ soit proche de la PNEC. Le cuivre qui a été détecté dans 60% des échantillons présente une concentration maximale de 2 µg.L⁻¹ soit une valeur supérieure à la PNEC (1,6 µg.L⁻¹).

Tableau 22: Eléments traces métallique (en µg.L⁻¹) dans le chenal du Guâ (source CD 33)

	01/05/2012	01/04/2014	01/10/2014	01/10/2015	01/04/2016	% détection
Arsenic dissous	<0,5	4,1	2,3	1,5	2,3	80%
Cadmium dissous	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0%
Chrome dissous	<0,5	1,1	<0,5	<0,5	<0,5	20%
Cuivre dissous	2	1	<0,5	0,6	<0,5	60%
Mercure dissous	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0%
Nickel dissous	<0,5	1,7	1	0,9	1	80%
Plomb dissous	2	1	<0,5	<0,5	<0,5	40%
Zinc dissous	<0,5	1,9	2,9	1,1	2,9	80%

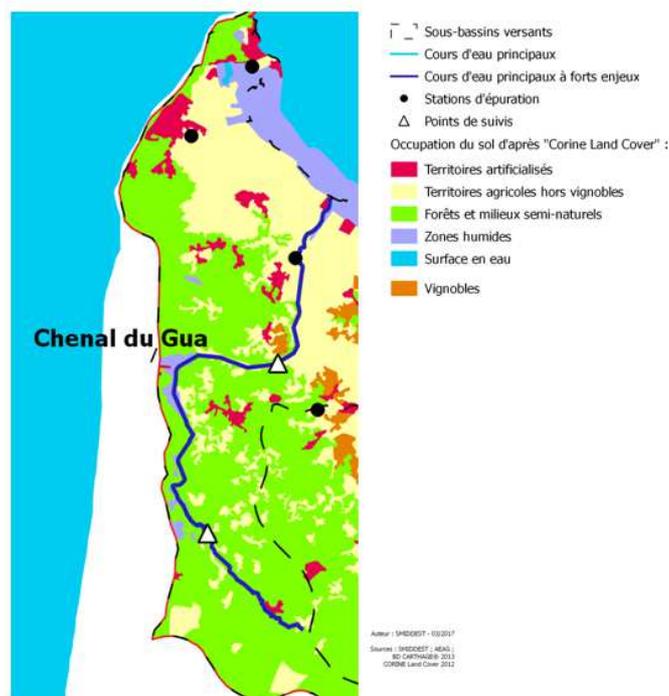


Figure 18: Carte du Chenal du Guâ avec l'occupation du sol (Corine Land Cover 2012) et les points de suivis pollutions chimiques

Les pesticides dans le Chenal du Guâ (Tableau 23) représentent la problématique principale étant donné que la concentration cumulée à certaines périodes, ici en octobre 2015, peut dépasser les $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Parmi ces pesticides, les métabolites du métolachlore (métolachlore ESA et OXA) sont détectés dans 80 % des échantillons avec des concentrations maximales en métolachlore ESA de l'ordre de $1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Egalement l'AMPA, métabolite du glyphosate, est retrouvé dans 40% des échantillons et avec une concentration maximale autour de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Au niveau de la tête de bassin versant de ce cours d'eau des cultures de maïs sont présentes ce qui explique notamment la présence et les concentrations de ces pesticides. Le point de suivi est situé après une zone de marais (au rôle épuratoire potentiel), malgré cela les concentrations retrouvées en pesticides sont tout de même significativement élevées.

Il serait par contre intéressant d'étudier la présence et les concentrations à l'aval, juste avant que le chenal du Gua ne se jette dans l'estuaire afin de connaître le pouvoir épurateur global de ce cours d'eau et de ces zones humides.

Tableau 23 : Principaux pesticides (en µg.L-1) dans le chenal du Guâ (source CD 33)

	01/05/2012	01/04/2014	01/10/2014	01/10/2015	01/04/2016	% détection
Acétochlore	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,00
Acétochlore ESA	<0,02	<0,02	<0,02	0,66	<0,02	0,40
Acétochlore OXA	<0,02	<0,02	<0,02	0,2	<0,02	0,20
Alachlore ESA	<0,02	0,35	0,26	0,59	0,26	0,80
Alachlore OXA	<0,02	<0,02	0,05	0,04	0,05	0,80
AMPA	<0,1	<0,1	<0,1	1,1	<0,1	0,40
Bentazone	<0,02	<0,02	0,029	0,15	<0,02	0,40
Glyphosate	0,163	<0,1	<0,1	<0,1	0,19	0,40
Métolachlore	0,075	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,20
Métolachlore ESA	<0,02	0,57	0,37	1,5	0,37	0,80
Métolachlore OXA	<0,02	0,31	0,56	0,88	0,56	0,80
Oxadixyl	<0,02	<0,02	0,03	0,04	<0,02	0,40
Somme en pesticides	0,238	1,23	1,299	5,16	1,43	

Le chenal du Guâ est donc caractérisé par la présence uniquement de pesticides et d'ETM et l'absence totale de résidu de médicaments au niveau de ce point de suivi.

2. Chenal du Guy

Le Chenal du Guy (Figure 19) est un cours d'eau du Nord Médoc, un affluent rive gauche de l'Estuaire de la Gironde qui prend sa source au lieu-dit « La Fontaine du Zix » à une altitude de 18 m en limite des commune de Lesparre-Médoc et de Saint-Germain-d'Estueil et il rejoint la Gironde, après un parcours de 23 km, au lieu-dit « Le Port de Goulée » sur la commune de Jau-Dignac-et-Loirac à une altitude de 2 m. D'après le Corine Land Cover datant de 2012, le bassin versant du Chenal de Guy, d'une superficie de 155 km², est majoritairement occupé par des milieux forestiers (51 %), de la prairie (18 %) et des zones agricoles (24 %).

D'un point de vue écologique et biologique, ce cours d'eau représente un axe « Grands Migrateurs Amphihalins » et l'intégralité du linéaire est classée en listes 1 et 2 au titre de l'article L214-17 du Code de l'Environnement et est inscrit en Décret frayères (espèces concernées : Anguille, Lamproie Marine, Lamproie fluviatile, Brochet). Le bassin versant est classé en Zones de vigilance « Pesticides » et « Nitrates Grandes Cultures ».

D'après l'Etat des lieux 2013, le chenal du Guy est caractérisé par des pressions spécifiques notamment par les pesticides et les rejets domestiques de station d'épuration (STEP de Lesparre-Médoc – 8000 EH) et de l'hôpital de Lesparre-Médoc.

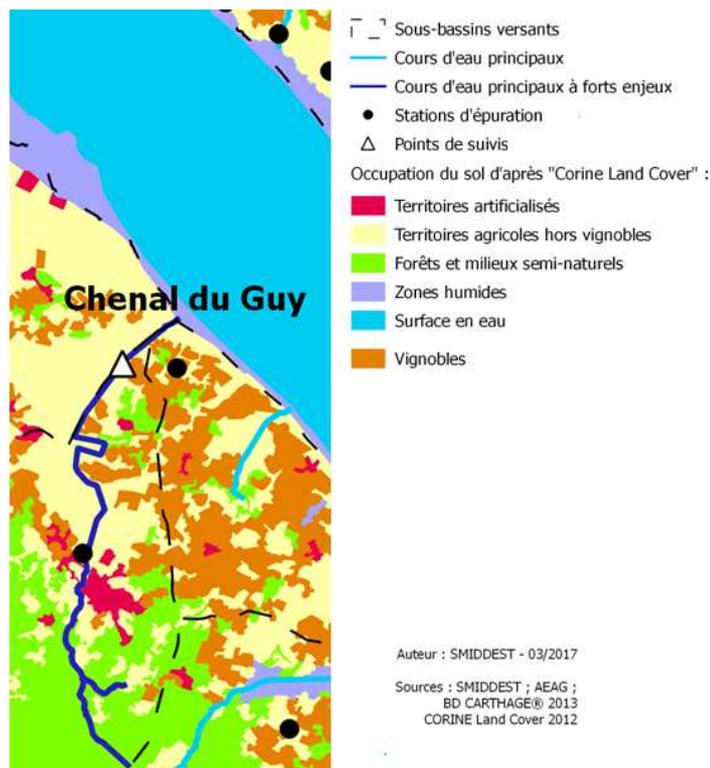


Figure 19: Carte du Chenal du Guy avec l'occupation du sol (Corine Land Cover 2012) et les points de suivis pollutions chimiques

Pollutions chimiques :

Un suivi des pollutions chimiques a été réalisé sous maîtrise d'ouvrage du Conseil Départemental de la Gironde entre 2012 et 2016 (5 campagnes pour les pesticides et les ETM, et 4 campagnes pour les résidus de médicaments).

Les résultats marquants pour les éléments traces métallique (Tableau 24) dans le chenal du Guy sont la présence d'Arsenic, de Nickel et de Zinc dans 80% des échantillons avec une concentration maximale en Arsenic de $3,2 \mu\text{g.L}^{-1}$. Le cuivre qui a été détecté dans 100% des échantillons présente une concentration maximale de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ soit une valeur supérieure à la PNEC ($1,6 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Tableau 24: Eléments traces métallique (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) dans le chenal du Guy (source CD 33)

	01/05/2012	01/04/2014	01/10/2015	01/04/2016	01/06/2016	% détection
Arsenic dissous	<0,5	1,3	3,2	1,5	1,6	80%
Cadmium dissous	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0%
Chrome dissous	<0,5	<0,5	<0,5	1,1	<0,5	20%
Cuivre dissous	3	1,1	1	2,3	1,1	100%
Mercuré dissous	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0%
Nickel dissous	<0,5	0,9	1	1,5	0,9	80%
Plomb dissous	2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	20%
Zinc dissous	<0,5	1,4	3,9	1	2,3	80%

Parmi les 16 résidus de médicaments recherchés au cours des 4 campagnes six ont été détectés au moins 1 fois. La carbamazépine, le diclofénac et l'oxazépam ont été détectés dans plus de 50% des cas avec des concentrations maximales respectivement de 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 0,13 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 0,57 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ces concentrations sont largement supérieures à celles retrouvées dans l'estuaire de la Gironde notamment et traduisent une forte pression anthropique. La STEP de Lesparre-Médoc est le vecteur de cette pollution en se rejetant dans le Chenal du Guy.

Tableau 25: Principaux pharmaceutiques détectés (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) dans le chenal du Guy (source CD 33)

	01/04/2014	01/10/2015	01/04/2016	01/06/2016	% détection
Carbamazépine	<0,02	0,1	<0,02	0,03	50%
Diclofénac	0,02	0,13	<0,02	0,02	75%
Acide oxolinique	<0,02	0,09	<0,02	<0,02	25%
Oxazépam	0,05	0,57	0,02	0,16	100%
Epoxy carbazépine 10,11	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	25%
Paracétamol	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	25%

Les teneurs en pesticides dans le chenal du Guy sont le reflet de pratiques agricoles de type maïsiculture et viticulture. Parmi toutes les molécules recherchées, les plus détectées sont le glyphosate et son métabolite l'AMPA à respectivement 60% et 80%. Les concentrations maximales retrouvées mettent en avant l'Oryzalin, le glyphosate, l'AMPA, l'aminotriazole, le métaldéhyde et le glufosinate qui sont pour la majorité des herbicides. Les sommes totales en pesticides sont bien plus faibles que pour le Chenal du Guâ malgré une concentration maximale cumulée de 1,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Tableau 26: Principaux pesticides détectés (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) dans le chenal du Guy (source CD 33)

	01/05/2012	01/04/2014	01/10/2015	01/04/2016	01/06/2016	% détection
Boscalide	<0,01	0,022	<0,01	0,018	<0,01	40%
Métolachlore	0,012	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	20%
Métolachlore ESA	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0%
Métolachlore OXA	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0%
Oryzalin	<0,02	0,14	<0,02	<0,02	<0,02	20%
Napropamide	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	20%
Propyzamide	<0,02	<0,02	<0,02	0,013	<0,02	20%
Glyphosate	0,441	0,12	<0,1	0,19	<0,1	60%
AMPA	0,348	0,011	1,5	<0,1	0,37	80%
Aminotriazole	0,17	<0,05	<0,05	<0,05	0,07	40%
Métaldéhyde	<0,02	<0,02	<0,02	0,153	<0,02	20%
Glufosinate	<0,02	<0,02	<0,02	0,16	<0,02	20%
Flumioxazine	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	20%
Isoxaflutole	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	20%
Somme en pesticides	0,971	0,293	1,5	0,634	0,44	

3. Jalle du Breuil

La Jalle de Breuil (Figure 20) est un cours d'eau du Médoc, affluent rive gauche de l'Estuaire de la Gironde qui prend sa source sur la commune de Cissac-Médoc, au niveau des Landes de Peyrère à proximité de la N215, et se jette dans l'estuaire de la Gironde en rive gauche au niveau du lieu-dit les Prairies de Saint Vincent (commune de Saint-Estèphe) après avoir parcouru 10,2 km. Le bassin versant s'étend sur 44,4 km² pour un réseau hydrographique de 31,6 km. Son bassin versant est classé en Zone de vigilance « Pesticides » et « Nitrates Grandes Cultures ». Au regard des données disponibles de Corine Land Cover datant de 2012, le bassin versant de la Jalle du Breuil est principalement occupé par des vignes (28%) et des forêts (41%). La zone amont se caractérise par un assemblage de milieux forestiers et de parcelles cultivées de maïs alors que la zone aval présente des pâturages, des prairies humides (marais de Lafite) et des vignes.

D'un point de vue écologique et biologique, ce cours d'eau représente un axe « Grands migrateurs amphihalins » et est classé en liste 2 au titre de l'article L214-17 du Code de l'Environnement (linéaire du lieu-dit le Breuil à la confluence avec l'estuaire de la Gironde) en liste 1 pour tout le linéaire.

Il est important de noter que deux stations d'épurations se jettent dans la Jalle du Breuil (CISSAC-MEDOC et SAINT-SAUVEUR) pour un équivalent habitant total de 5000 personnes.

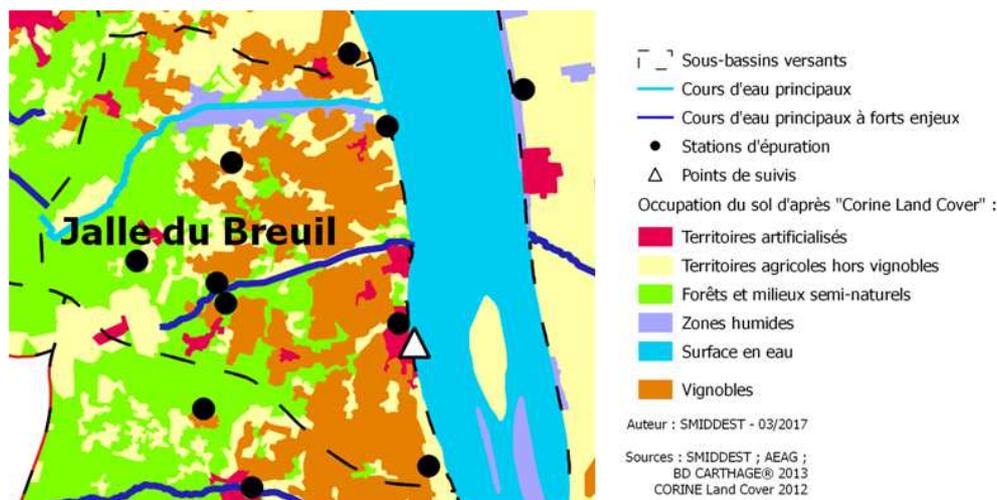


Figure 20: Carte de la Jalle du Breuil avec l'occupation du sol (Corine Land Cover 2012) et les points de suivis pollutions chimiques

Il n'y a aucun suivi sur les pollutions chimiques dans ce cours d'eau.

4. Jalle de Blanquefort (Jalle de Martignas)

La Jalle de Blanquefort (Figure 21) est un cours d'eau de la métropole bordelaise, un affluent rive gauche de l'Estuaire de la Gironde qui prend sa source sur la commune de Saint Jean d'Illac au lieu-dit « Illaget » et rejoint la Garonne en aval du Pont des Religieuses sur la commune de Blanquefort à une altitude de 3 mètres après un parcours de 31,8 km. Au regard des données de Corine Land Cover 2012, le bassin versant de la Jalle, d'une superficie de 347 km², est occupé principalement par la forêt 64 % (sur l'amont), des zones urbanisées 15 %, des prairies 10 % et des systèmes cultureux 8 %.

D'un point de vue écologique et biologique, ce cours d'eau représente un « Axe grands migrateurs amphihalins » en Listes 1 et 2 au titre de l'article L 214.17 du Code de l'Environnement, est inscrit dans le décret frayères pour la lamproie de Planer, vandoise et les lamproies migratrices et ses affluents pour le chabot et la lamproie de Planer et est identifiée également dans le décret frayères pour l'espèce brochet.

Il est important de noter que deux stations d'épurations se jettent directement dans la Jalle de Blanquefort (Saint-Jean d'Illac et Eysines cantinolles) pour un équivalent habitant total de 100 000.

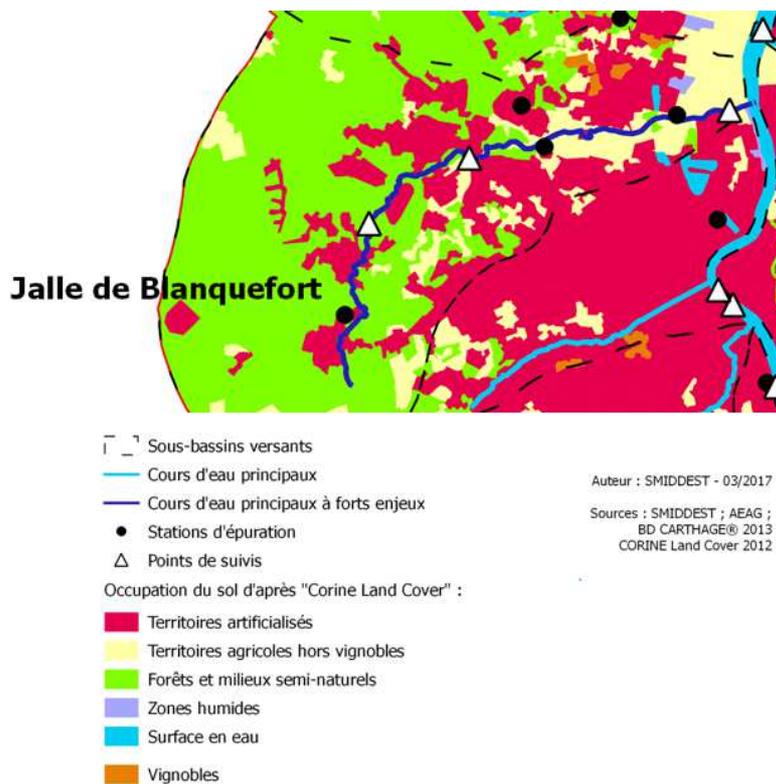


Figure 21: Carte de la Jalle du Blanquefort avec l'occupation du sol (Corine Land Cover 2012) et les points de suivis pollutions chimiques

Pollutions chimiques :

Un suivi des pollutions chimiques est réalisé sous maîtrise d'ouvrage de l'AEAG au niveau de Corbiac à Saint Médard en Jalle et à Bordeaux. De plus le projet de recherche ETIAGE a également étudié la Jalle de Blanquefort dans le but de mieux comprendre les apports de la STEP.

Dans les 14 échantillons de la Jalle de Blanquefort étudiés dans le cadre de ETIAGE (7 points sur les 2 campagnes), sur les 53 molécules suivies 45 sont détectées au moins une fois, dont 27 le sont systématiquement (Tableau 27). Ce grand nombre de molécules détectées dans 100% des cas montre bien le fort impact des rejets de stations d'épurations dans un cours d'eau à relativement faible débit.

Tableau 27: Fréquences de détection des pharmaceutiques dans la Jalle de Blanquefort (source Yann Aminot 2013)

Analyte	Taux de détection	Analyte	Taux de détection
abacavir	100	ac. 4-chlorobenzoïque	86
acébutolol	100	fluoxétine	86
acide clofibrique	100	kétoprofène	86
acide fénofibrique	100	ritonavir	86
aténolol	100	amitriptyline	79
bézafibrate	100	lamivudine	79
bisoprolol	100	ranitidine	79
caféine	100	imipramine	64
carbamazépine	100	salbutamol	64
cétirizine	100	sildénafil	64
clopidogrel	100	pravastatine	57
diclofénac	100	alprazolam	50
disopyramide	100	paracétamol	50
gemfibrozil	100	diazépam	43
hydroxy-ibuprofène	100	indinavir	36
losartan	100	terbutaline	21
méprobamate	100	atorvastatine	0
métoprolol	100	bromazépam	0
naproxène	100	clenbuterol	0
nordiazépam	100	clonazépam	0
oxazépam	100	doxépine	0
propranolol	100	nelfinavir	0
sotalol	100	saquinavir	0
théophylline	100	zidovudine	0
ibuprofène	93		
lorazépam	93		
névirapine	93		
primidone	93		
timolol	93		

En termes de concentration (Tableau 28), parmi les molécules étudiées, le sotalol (bétabloquant) et l'oxazépam (anxiolytique) ont des concentrations supérieures à 100 ng.L⁻¹ ce qui dépasse largement la PNEC de l'oxazépam (1,9 ng.L⁻¹). 11 molécules ont des fréquences de détection de 100% et des concentrations moyennes entre 50 ng.L⁻¹ et 100 ng.L⁻¹ avec par exemple pour le diclofénac des dépassements de la PNEC (20 ng.L⁻¹).

Ainsi les fréquences de détection et concentrations en pharmaceutiques retrouvées dans la Jalle de Blanquefort sont les plus élevées des cours latéraux à forts enjeux de cette étude.

Tableau 28: Synthèse des concentrations moyennes en pharmaceutiques dans la Jalle de Blanquefort (Yann Aminot 2013)

> 100 ng.L-1 (2) :	sotalol (230 ng.L-1), oxazépam,
10 à 100 ng.L-1 (21) :	acide fénofibrique, aténolol, carbamazépine, paracétamol, diclofénac, propranolol, caféine, hydroxy-ibuprofène, méprobamate, acébutolol, cétirizine, théophylline, bézafibrate, bisoprolol, kétoprofène, naproxène, losartan, disopyramide, métoprolol, acide 4-chlorobenzoïque, ibuprofène,

1 à 10 ng.L-1 (12) :	primidone, pravastatine, acide clofibrigue, lorazépam, clopidogrel, amitriptyline, fluoxétine, ritonavir, nordiazépam, gemfibrozil, salbutamol, timolol,
< 1 ng.L-1 (10) :	ranitidine, abacavir, alprazolam, sildénafil, névirapine, terbutaline, lamivudine, diazépam, imipramine, indinavir,
Non détectées (8) :	nelfinavir, saquinavir, zidovudine, bromazépam, clonazépam, atorvastatine, doxépine, clenbuterol

Dans le cadre d'ETIAGE, sur les 53 pesticides suivis 33 sont détectées au moins une fois, dont 18 le sont dans plus de 80% des cas (Tableau 29). La Jalle de Blanquefort est donc caractérisé par une présence récurrente de pesticides de diverses familles (herbicides, insecticides, fongicides et leurs métabolites) ce qui est le reflet de la diversité agricole du bassin versant.

Tableau 29: Fréquences de détection des pesticides dans la Jalle de Blanquefort (source Justine Cruz 2013)

Molécules	Taux de détection	Molécules	Taux de détection
acétochlore ESA	100%	carbetamide	7%
amétryne	100%	chlorotoluron	7%
azoxystrobine	100%	fluazifop-p-butyl	7%
carbendazime	100%	quizalofop-ethyl	7%
diflufenican	100%	124 DCPU	0%
diuron	100%	134 DCPU	0%
DMSA	100%	1343 DCPMU	0%
hexazinone	100%	acétochlore OA	0%
imidaclopride	100%	alachlore	0%
métolachlore ESA	100%	atrazine	0%
métolachloreOA	100%	atrazine 2 hydroxy	0%
propiconazole	100%	carbosulfan	0%
terbutryne	100%	chlorsulfuron	0%
DMST	86%	cyanazine	0%
irgarol	86%	cyromazine	0%
isoproturon	86%	DEA	0%
métolachlore	86%	dimétachlore	0%
terbutylazine	86%	flusilazole	0%
promethryn	79%	methiocarb	0%
hydroxy simazine	64%	metoxuron	0%
simazine	57%	metsulfuron-methyl	0%
acétochlore	43%	nicosulfuron	0%
DIA	43%	propazine	0%
carbofuran	36%	prosulfuron	0%
flazasulfuron	29%	pymethroline	0%
thiaméthoxam	29%	terbutylazine desethyl	0%
linuron	14%	quizalofop-p-téfuryl	0%
métazachlore	14%		
propachlor	14%		

En termes de concentration (Tableau 30), les métabolites du métolachlore (métolachloreOA, métolachlore ESA) sont présents à des concentrations supérieures à 100 ng.L⁻¹. 5 pesticides (diuron, imidaclopride, propiconazole, métolachlore, acétochlore ESA) ont des moyennes entre 10 et 100 ng.L⁻¹ avec notamment le diuron et l'imidaclopride qui dépassent la PNEC. La somme des concentrations moyennes de ces 56 pesticides dans la Jalle de Blanquefort est d'environ 500 ng.L⁻¹.

Tableau 30: Synthèse des concentrations moyennes en pesticides dans la Jalle de Blanquefort (Justine Cruz 2015)

> 100 ng.L-1 (2) :	métolachloreOA, métolachlore ESA
10 à 100 ng.L-1 (5) :	diuron, imidaclopride, propiconazole, métolachlore, acétochlore ESA
1 à 10 ng.L-1 (14) :	acétochlore, carbendazime, DMSA, diflufenican, hexazinone, terbutryne, propachlor, azoxystrobine, thiaméthoxam, flazasulfuron, hydroxy simazine, simazine, DIA, DMST
< 1 ng.L-1 (12) :	DMST, linuron, carbetamide, terbutylazine, irgarol, quizalofop-ethyl, fluazifop-p-butyl, amétryne, chlorotoluron, isoproturon, promethryn, carbofuran, méta-zachlore
Non détectées (23) :	124 DCPU, 134 DCPU, 1343 DCPMU, acétochlore OA, alachlore, atrazine, atrazine 2 hydroxy, carbosulfan, chlorsulfuron, cyanazine, cyromazine, DEA, dimétachlore, flusilazole, methiocarb, metoxuron, metsulfuron-methyl, nicosulfuron, propazine, prosulfuron, pymethroline, terbutylazine desethyl, quizalofop-p-téfuryl

Un pesticide urbain, le fipronil, qui a une PNEC très faible 0,77 ng.L⁻¹, a été suivi avec deux de ces métabolites (fipronil sulfide et sulfone) dans la Jalle de Blanquefort. Les résultats montrent des dépassements de la PNEC dans 80 % des échantillons.

De plus l'analyse des résultats obtenus dans le cadre des suivis de l'AEAG sur les pesticides conforte les données obtenues dans le cadre du projet ETIAGE. Cependant ils complètent également les informations sur certaines molécules.

Ainsi 7 molécules présentent des fréquences de quantification supérieures à 20 % et trois d'entre elles dépassent les 70 % (glyphosate, AMPA et sulfosate). L'AMPA qui présente la plus forte fréquence de quantification est également la molécule qui a la concentration moyenne la plus élevée (0,548 µg.L⁻¹).

Tableau 31: Principaux pesticides détectés (en µg.L-1) dans la Jalle de Blanquefort (source AEAG)

Molécules Quantifiées	Famille	Fréquence de quantification	Moyenne des concentrations (et nb de quantifications)	Maximum observé (µg/l)	Date du pic observé
AMPA	Métabolite	88% (30/34)	0,548 (30)	2,5	08/09/2010
Glyphosate	Herbicide	74% (25/34)	0,161 (25)	0,63	24/06/2014
Sulfosate	Métabolite	73% (16/22)	0,167 (16)	0,63	24/06/2014
Diuron (dce)	Herbicide	49% (26/53)	0,039 (26)	0,16	24/06/2014
Mécoprop	Herbicide	24% (8/33)	0,035 (8)	0,053	20/09/2012
Oxadiazon	Herbicide	24% (11/46)	0,019 (11)	0,06	16/06/2009
Métolachlore	Herbicide	24% (8/33)	0,091 (8)	0,27	28/06/2013

L'analyse des résultats pour les éléments traces métalliques (Tableau 32) au niveau des deux points suivis par l'AEAG met en avant de grandes différences pour les fréquences de détection et les concentrations retrouvées. Ainsi les fréquences de détection pour l'arsenic, le cuivre, le nickel et le zinc augmentent significativement à Bordeaux ce qui traduit le fort impact des rejets de la STEP de Cantinolles.

Au niveau des concentrations, le cuivre est l'élément le plus préoccupant, notamment à Bordeaux où la moyenne de 2,225 µg.L⁻¹ est supérieure à la PNEC (1,6 µg.L⁻¹).

Tableau 32: Synthèse des éléments traces métallique (en µg.L-1) dans la Jalle de Blanquefort à Saint Médard en Jalle et Bordeaux (source AEAG)

Saint Médard en Jalle				
ETM	Moyenne	Minimum	Maximum	% détection
Arsenic	0,96	0,49	1,2	25%
Cadmium	0,04	0,01	0,05	8%
Chrome	0,86	0,11	1	25%
Cuivre	0,98	0,5	1,6	17%
Nickel	0,89	0,3	1	25%
Plomb	0,82	0,1	1	8%
Zinc	3,92	1	6	92%
Bordeaux				
ETM	Moyenne	Minimum	Maximum	% détection
Arsenic	0,95	0,8	1,3	100%
Cadmium	0,05	0,05	0,05	0%
Chrome	0,525	0,5	0,6	20%
Cuivre	2,225	1,2	4,5	100%
Nickel	1,25	1	2	100%
Plomb	0,4	0,4	0,4	0%
Zinc	9,25	4	22	100%

5. Jalle de Castelnau

La Jalle de Castelnau (Figure 22) est un cours d'eau du Médoc qui prend sa source sur la commune de Sainte Hélène (lieu-dit « Savaillan ») et rejoint l'estuaire de la Gironde (« bras de Macau ») en rive gauche, en aval de Margaux (lieu-dit « Grand Meyre »), après avoir parcouru près de 17 Km. Son embouchure est soumise à l'influence des marées. Le bassin versant de la Jalle de Castelnau couvre une superficie totale de 162,5 km² et au regard des données de Corine Land Cover 2006, il est principalement occupé par des forêts (71%) et des vignobles (12,5%). Ce bassin versant est classé en Zones de vigilance « Pesticides » et « Nitrates Grandes Cultures ».

D'un point de vue écologique et biologique, ce cours d'eau est considéré comme un axe « Grands Migrateurs Amphihalins » et est classé en liste 2 au titre de l'article L214-17 du Code de l'Environnement (linéaire de l'aval de la D2 à la confluence avec l'estuaire de la Gironde) et en liste 1 (tout le linéaire).

Il est important de noter qu'une station d'épuration se jette dans la Jalle de Castelnau (Castelnau-de-Médoc) pour un équivalent habitant total de 8000 personnes.

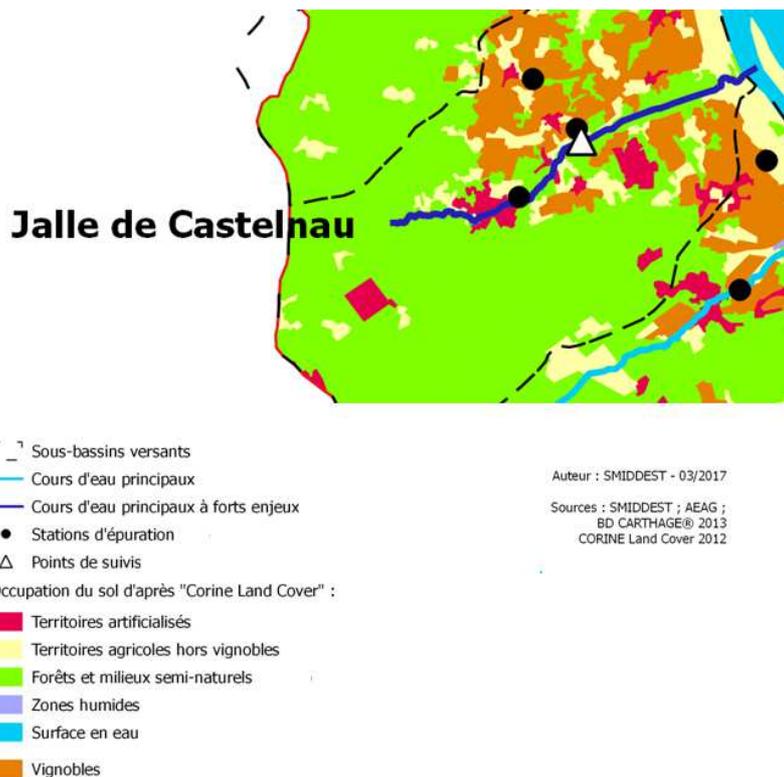


Figure 22: Carte de la Jalle de Castelneau avec l'occupation du sol (Corine Land Cover 2012) et les points de suivis pollutions chimiques

Pollutions chimiques :

Aucun suivi des pharmaceutiques n'a été réalisé sur La Jalle de Castelneau.

Les pesticides et ETM dans la Jalle de Castelneau au niveau du Moulin de Tiquetorte sont suivis par l'agence de l'eau depuis 2007.

Les résultats marquants pour les éléments traces métallique (Tableau 33) sont la présence d'Arsenic, de Cuivre et de Zinc dans 50% des échantillons. Le cuivre qui a été détecté dans 57% des échantillons présente une concentration moyenne de $2,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ et une concentration maximale de $10,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ soit respectivement plus de deux fois et neuf fois la valeur de la PNEC ($1,6 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Les concentrations maximales pour l'arsenic, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc dépassent leurs PNEC ou NQE.

Tableau 33: Synthèse des éléments traces métallique (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) dans la Jalle de Castelneau (source AEAG)

ETM	Moyenne	Minimum	Maximum	Fréquence de quantification
Arsenic	2,0	1	4,1	96%
Cadmium	0,5	0,02	1	4%
Chrome	0,9	0,17	2	25%
Cuivre	2,6	0,5	10,9	57%
Nickel	2,7	1	5	4%
Plomb	1,2	0,1	2,46	4%
Zinc	5,8	1	21,2	96%

Parmi les pesticides étudiées (153 molécules), 31 ont au moins été quantifiées une fois et seulement 5 ont des pourcentages de détection supérieurs ou égaux à 20%, l'AMPA, le Sulfosate, le Glyphosate, le Diuron et le Terbutylazine hydroxy (Tableau 34). De plus, l'AMPA qui présente le pourcentage de détection le plus élevé 78 %, a une moyenne des concentrations de l'ordre de 0.5 µg.L⁻¹. L'analyse des concentrations maximums observées met en évidence des pics de pollutions supérieurs à 2 µg.L⁻¹ pour deux herbicides (ou métabolites) le Dichlorprop, l'AMPA et deux fongicides le fosetyl-aluminium et le zirame (Tableau 34).

Tableau 34: Principaux pesticides détectés (en µg.L⁻¹) dans la Jalle de Castelnau (source AEAG)

Molécules Quantifiées	Famille	% Quantification	Moyenne des concentrations (et nb de quantifications)	Maximum observé (µg.L ⁻¹)	Date du pic observé
AMPA	Métabolite	78% (35/45)	0,593 (35)	2,1	08/09/2015
Sulfosate	Métabolite	70% (23/33)	0,173 (23)	0,75	08/09/2015
Glyphosate	Herbicide	67% (30/45)	0,174 (30)	0,51	08/09/2015
Diuron (dce)	Herbicide	30% (26/87)	0,039 (26)	0,18	24/09/2007
Terbutylazine hydroxy	Métabolite	20% (9/44)	0,127 (9)	0,47	24/11/2015
Imidaclopride	Insecticide	16% (7/44)	0,041 (7)	0,13	16/09/2008
Diméthénamide	Herbicide	11% (5/44)	0,076 (5)	0,19	20/09/2012
Aminotriazole	Herbicide	9% (4/45)	0,181 (4)	0,28	15/09/2009
Alachlore (dce)	Herbicide	9% (8/87)	0,044 (8)	0,063	16/02/2009
Zirame	Fongicides	7% (2/27)	1,095 (2)	2,14	17/06/2008
Tébuconazole	Fongicides	7% (3/44)	0,063 (3)	0,12	16/06/2009
Oxadiazon	Herbicide	7% (4/56)	0,013 (4)	0,03	20/06/2012
Atrazine déséthyl	Métabolite	6% (3/52)	0,020 (3)	0,02	28/07/2014
Dichlorprop	Herbicide	6% (3/52)	1,449 (3)	4,32	20/07/2009
Triclopyr	Herbicide	5% (2/44)	0,102 (2)	0,14	15/09/2009
Mancozèbe	Fongicides	3% (1/33)	0,050 (1)	0,05	13/05/2008
Dichlorprop-P	Herbicide	3% (1/31)	0,020 (1)	0,02	01/12/2009
2,4-MCPA	Herbicide	3% (2/60)	0,013 (2)	0,02	26/07/2012
2,4-D	Herbicide	2% (1/60)	0,185 (1)	0,185	14/09/2009
Dinoterbe	Herbicide	2% (1/44)	0,028 (1)	0,028	22/09/2011
Isoproturon (dce)	Herbicide	2% (2/87)	0,035 (2)	0,051	16/03/2009
Biphényle	Fongicides	2% (1/44)	0,380 (1)	0,38	16/06/2009
Glufosinate	Herbicide	2% (1/45)	0,084 (1)	0,084	18/03/2009
Oryzalin	Herbicide	2% (1/44)	0,072 (1)	0,072	22/03/2012
Clopyralide	Herbicide	2% (1/44)	0,040 (1)	0,04	02/06/2015
Mécoprop	Herbicide	2% (1/52)	0,020 (1)	0,02	26/07/2012
Métolachlore	Herbicide	2% (1/51)	0,040 (1)	0,04	01/12/2009
Métaldéhyde	Molluscicide	2% (1/44)	0,070 (1)	0,07	28/06/2013
fosetyl-aluminium	Fongicides	2% (1/44)	2,700 (1)	2,7	23/05/2014
Chlortoluron	Herbicide	2% (1/63)	0,170 (1)	0,17	10/03/2014
Linuron	Herbicide	1% (1/67)	0,048 (1)	0,048	23/04/2007

6. Jalle du Nord ou Horte

La Jalle du Nord ou L'Horte (Figure 23) est un cours d'eau du Médoc, un affluent rive gauche de la Gironde, qui prend sa source dans Les Landes de Moulran à 28 m d'altitude sur la commune de Saint-Laurent-Médoc et qui rejoint la Gironde, après un parcours de 16 km à l'est du Château Beychevelle sur la commune de Saint-Julien-de-Beychevelle à une altitude de 3 m. Le bassin versant représente un linéaire de 48,4 km. Au regard des données disponibles de Corine Land Cover datant de 2006, le bassin versant de la Jalle du Nord est principalement forestier (57 %) mais la partie amont présente de grandes surfaces agricoles (31 % dont 15 % de vignobles). Ce bassin versant est classé en Zones de vigilance « Pesticides » et « Nitrates Grandes Cultures ».

D'un point de vue écologique et biologique, la Jalle du Nord est un axe « Grands Migrateurs Amphihalins » et un cours d'eau classé en liste 2 (de l'aval de la N215 à la confluence) au titre de l'article L214-17 du Code de l'Environnement et en liste 1 (linéaire entier).

Il est important de noter qu'une station d'épuration se jette dans la Jalle du Nord (Saint-Laurent-Médoc) pour un équivalent habitant total de 5200 personnes.

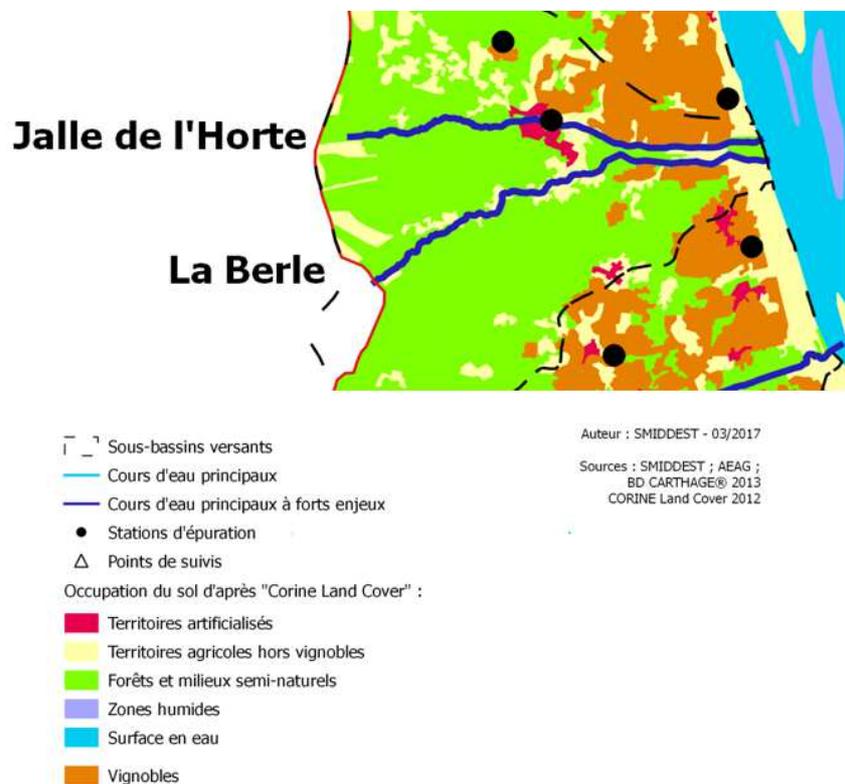


Figure 23: Carte de la Jalle de l'Horte avec l'occupation du sol (Corine Land Cover 2012) et les points de suivis pollutions chimiques

Pollutions chimiques :

Il n'existe à l'heure actuelle aucun suivi des pollutions chimiques dans la Jalle du Nord.

7. La Berle

La Berle (ou Jalle du Sud) (Figure 23) est un cours d'eau du Médoc, un affluent de la rive gauche de l'estuaire de la Gironde par le Chenal du Despartins, qui prend sa source sur la commune de Carcans (Feuille-Argut). Ce cours d'eau de 18,7 km de type landais non mobile a un bassin versant d'une superficie de 112,4 km² pour un linéaire de 43 km. Ce bassin versant est classé en Zones de vigilance « Pesticides » et « Nitrates Grandes Cultures ». Au regard des données disponibles de Corine Land Cover datant de 2006, le bassin versant de la Berle est principalement occupé par des forêts (83%), des prairies (6%) et des vignobles (3,8%).

D'un point de vue écologique et biologique, la Berle est un axe « Grands Migrateurs Amphihalins » et un cours d'eau classé en liste 2 (de l'aval des vannes de Mouralet à la confluence avec l'estuaire de la Gironde) au titre de l'article L214-17 du Code de l'Environnement en liste 1 (linéaire entier). Le linéaire est inscrit en Décret frayère : de la source à la confluence avec l'estuaire de la Gironde (Chabot, Lamproie de planer, Lamproie marine, Vandoise, Lamproie de rivière) et de l'aval de la N215 à la confluence à la zone estuarienne (Brochet).

Aucune station d'épuration n'est présente sur le bassin versant de la Berle.

Pollutions chimiques :

Il n'existe à l'heure actuelle aucun suivi des pollutions chimiques dans la Berle.

8. Livenne

La Livenne (Figure 24), affluent direct de l'estuaire de la Gironde, prend sa source sur la commune de Montlieu-la-Garde dans le département de la Charente-Maritime vers 125 m d'altitude. Sa longueur est d'environ 42 km. Son bassin versant est d'environ 371 km² dont 39 % dans le département de Charente Maritime (17) et 61 % en Gironde (33). Avant de se jeter dans l'estuaire de la Gironde, cette rivière, canalisée au niveau des marais de la Vergne (canal Saint Georges), devient saumâtre et soumise à l'influence de la marée. Le bassin versant de la Livenne est en zone de vigilance « pesticides » et « Nitrates Grandes Cultures ». Au regard des données disponibles de Corine Land Cover datant de 2012, le bassin versant de la Livenne est principalement occupé par des terres agricoles (60%), dont 16% de vignobles, et des forêts (32%).

D'un point de vue écologique et biologique, la Livenne est considérée comme un axe « Grands Migrateurs Amphihalins » classé en Liste 1 au titre de l'article L.214.17 du Code de l'Environnement et en Liste 2 (linéaire de l'ancien moulin de Vignolles (Marcillac) à la confluence avec l'estuaire de la Gironde).

Il est important de noter que quatre stations d'épuration se jettent dans la Livenne (Etauliers, Reignac, Saint-Paul et Montendre) pour un équivalent habitant total de 9000 personnes. De plus il reste encore une part importante d'assainissements individuels non raccordés.

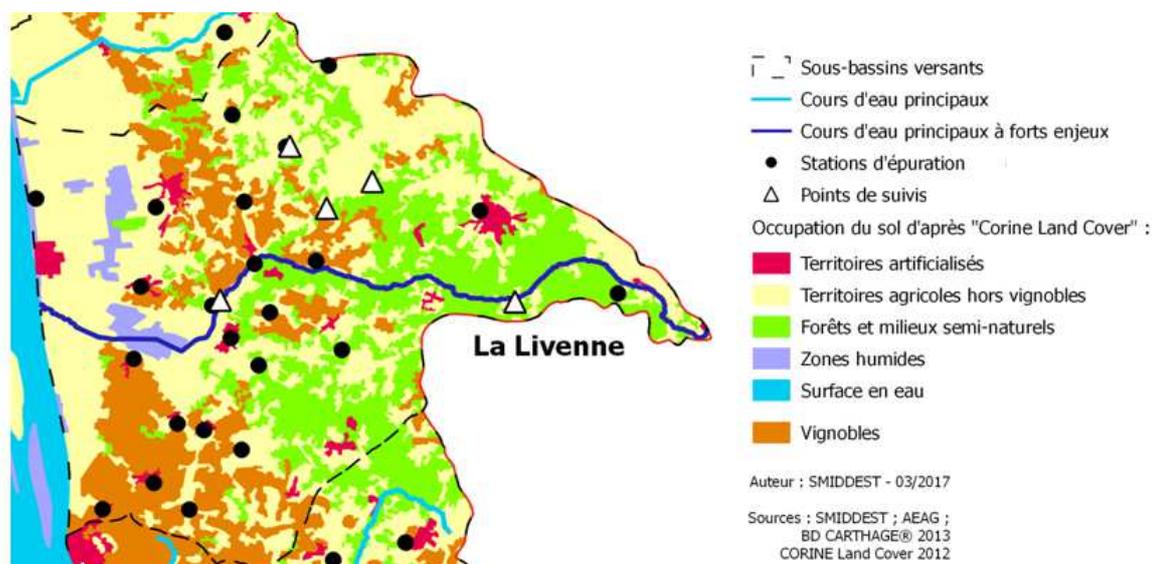


Figure 24: Carte de la Livenne avec l'occupation du sol (Corine Land Cover 2012) et les points de suivis pollutions chimiques

Pollutions chimiques :

Aucun suivi des pharmaceutiques n'a été réalisé sur La Livenne.

Les pesticides et les ETM au niveau de Corignac et Azac sont suivis par l'agence de l'eau respectivement depuis 2011 et 2007.

Les résultats marquants pour les éléments traces métallique (Tableau 35) sont la présence d'Arsenic, de Cuivre, de Nickel et de Zinc dans plus de 90% des échantillons. Le cuivre et le nickel sont quantifiés dans l'ensemble des échantillons avec pour le cuivre une concentration moyenne égale à la PNEC ($1,6 \mu\text{g.L}^{-1}$) et une concentration maximale ($6,67 \mu\text{g.L}^{-1}$) quatre fois supérieure à la valeur de la PNEC.

Les concentrations maximales pour l'arsenic, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc dépassent leurs PNEC ou NQE.

Tableau 35: Synthèse des éléments traces métallique (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) dans la Livenne (source AEAG)

ETM	Moyenne	Minimum	Maximum	Fréquence de quantification
Arsenic	1,10	0,5	5,7	96%
Cadmium	0,05	0,025	0,2	23%
Chrome	0,43	0,1	1,6	57%
Cuivre	1,59	0,46	6,67	100%
Nickel	2,04	0,8	8,2	100%
Plomb	0,63	0,1	3,9	57%
Zinc	3,97	1	10	91%

De plus, le RCD de la Charente-Maritime a mis en place depuis 2011 un suivi approfondi des pesticides sur 4 sites du bassin versant de la Livenne (Figure 24) :

- L'Yvette à Courpignac
- La Marguerite à Boisredon
- La Livenne à Corignac (identique au point AEAG)
- Ruisseau des Hauts Ponts à Boisredon

Parmi les pesticides étudiés par l'AEAG, 32 ont au moins été quantifiés une fois et seulement 4 ont des pourcentages de détection supérieurs à 10%, le Glufosinate-ammonium, l'AMPA, le Glyphosate et le Diuron. En termes de concentrations, les sommes totales en pesticides quantifiés pour les deux points de suivis AEAG sont toutes les deux autour de $0,75 \mu\text{g.L}^{-1}$, cependant il y a de grandes différences pour chaque molécule. Ainsi le métolachlore représente plus de 75% des pesticides au niveau d'Azac contre moins de 5% à Corignac, où les 9 pesticides quantifiés représentent entre 2 et 27% de la somme totale.

Sur les points suivis par le département de la Charente-Maritime sur le bassin versant amont de la Livenne des pollutions ponctuelles supérieures à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ont été observées pour le glyphosate, l'AMPA, le métolachlore et l'aminotriazol, avec pour ce dernier des valeurs supérieures à la NQE ($0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Tableau 36: Principaux pesticides quantifiés(en $\mu\text{g.L}^{-1}$) dans la Livenne à Azac et Corignac (source AEAG et CD17)

Molécules Quantifiées à Azac	Famille	Fréquence de quantification	Moyenne des concentrations (et nb de quantifications)	Maximum observé ($\mu\text{g/l}$)	Date du pic observé
Diuron (dce)	Herbicide	13% (6/47)	0,047 (6)	0,153	29/05/2007
Terbutylazine	Herbicide	8% (1/12)	0,012 (1)	0,012	29/05/2007
Acétochlore	Herbicide	8% (1/12)	0,043 (1)	0,043	29/05/2007
Métolachlore	Herbicide	8% (1/12)	0,583 (1)	0,583	29/05/2007
Isoproturon (dce)	Herbicide	2% (1/47)	0,013 (1)	0,013	26/02/2007
Atrazine (dce)	Herbicide	2% (1/47)	0,020 (1)	0,02	09/04/2009
Alachlore (dce)	Herbicide	2% (1/47)	0,034 (1)		

Molécules Quantifiées à Corignac	Famille	Fréquence de quantification	Moyenne des concentrations (et nb de quantifications)	Maximum observé ($\mu\text{g/l}$)	Date du pic observé
Glufosinate-ammonium	Herbicide	16% (4/25)	0,138 (4)	0,21	21/11/2013
AMPA	Métabolite	16% (4/25)	0,120 (4)	0,19	16/09/2015
Glyphosate	Herbicide	13% (3/24)	0,127 (3)	0,26	27/09/2012
Aminotriazole	Herbicide	4% (1/25)	0,054 (1)	0,054	13/05/2014
Mécoprop	Herbicide	4% (1/25)	0,200 (1)	0,2	27/09/2012
Métolachlore	Herbicide	4% (1/25)	0,024 (1)	0,024	19/05/2015
Atrazine déséthyl	Métabolite	4% (1/25)	0,020 (1)	0,02	24/03/2011
Triclopyr	Herbicide	4% (1/25)	0,020 (1)	0,02	27/09/2012
Ioxynil	Herbicide	4% (1/25)	0,030 (1)	0,03	27/09/2012

V. Conclusions et préconisations

La présente étude a permis de synthétiser les connaissances disponibles sur les pollutions chimiques dans l'estuaire de la Gironde et les cours d'eau latéraux à forts enjeux ciblés par le SAGE et d'établir des préconisations. Ceci constituait l'objet de la mission initiée par le SMIDDEST pour le compte de la CLE du SAGE qui a été menée conformément à ce qui était prévu.

Une des premières conclusions concerne le manque important de données. Il n'existe pas à l'heure actuelle de réseau de suivi des contaminations chimiques dans l'estuaire de la Gironde hormis celui de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne mais qui n'intègre pas tous les classes de substances.

Au vu des données collectées et des discussions tenues tout au long de la mission, il est clair que l'estuaire de la Gironde et les cours d'eaux latéraux ont des enjeux et des caractéristiques bien distinctes. L'estuaire constitue le réceptacle ultime de toutes les activités et usages du grand bassin versant Dordogne-Garonne alors que pour les cours d'eau latéraux, les problématiques sont plus ciblées et plus facilement identifiables étant donnée la faible superficie des bassins versants.

Pour une majorité des bassins versants étudiés, les résultats des différentes études ou programmes ne permettent pas d'avoir un regard complet sur les pollutions. Il est par contre possible d'avoir des tendances par classe de molécules étudiées. Au centre des problématiques, les trois grandes classes de substances, pesticides, pharmaceutiques et éléments traces métalliques, ont été ciblées. Sur certains cours d'eau des concentrations très élevées ont pu être mesurées avec des dépassements de PNEC ou NQE réguliers.

L'estuaire de la Gironde présente, en raison de son volume d'eau, des concentrations moindres pour l'ensemble des classes mais pour certaines classes et substances et à des périodes spécifiques, des dépassements des normes, potentiellement problématiques, peuvent être relevés.

Les 4 éléments traces métalliques les plus problématiques sont le cadmium, l'arsenic, le cuivre et le zinc, que ce soit pour les cours d'eau latéraux ou l'estuaire. De plus certains éléments comme l'argent et les tributyl-étains nécessitent un approfondissement des connaissances.

En ce qui concerne les composés organiques, les pesticides sont une classe de molécules très problématique pour ce territoire et ceci peut être directement relié aux usages agricoles de tout le bassin versant. Il pourrait être intéressant de mieux définir les apports de la Dordogne, la Garonne et des cours d'eau latéraux à l'estuaire. Et il est cependant encore difficile, en raison du manque de données concernant les effets de tous ces pesticides, de conclure quant à l'effet de ces substances sur les organismes dans les milieux aquatiques.

Il a été démontré que de très nombreux pharmaceutiques étudiés sont bien présents dans l'estuaire de la Gironde et dans les cours d'eau latéraux. Les concentrations observées sont susceptibles d'être problématiques notamment dans certains cours d'eau adjacents où les rejets des STEP peuvent représenter une grande part du débit ou bien dans des zones où il existe de très nombreux foyers non raccordés à un assainissement collectif.

Pour ce qui est des polluants émergents, il est extrêmement difficile de conclure étant donné le manque de données. Mais au vu des premiers travaux sur ce sujet, les polluants émergents comme

les plastifiants, les retardateurs de flamme et les musk synthétiques sont bien présents dans les mollusques de l'estuaire avec pour certains des concentrations potentiellement problématiques.

Le présent travail, associé aux discussions avec les experts des domaines concernés permet de conclure qu'il est aujourd'hui capital de mieux renseigner les pollutions chimiques à l'échelle du territoire avec, en fonction des secteurs (estuaire ou cours d'eau latéraux), des actions distinctes à conduire.

Cours d'eau latéraux à forts enjeux :

Il existe aujourd'hui des réseaux de surveillance des pollutions chimiques dans les départements de la Gironde et de la Charente-Maritime permettant d'obtenir des informations sur ces questions.

Le présent travail débouche sur les préconisations suivantes :

- Mettre en place une animation spécifique
- Créer un groupe de travail des acteurs des réseaux de mesures des pollutions chimiques à l'échelle des cours d'eau latéraux (CD17, CD33, AEAG, Fédération de pêche de la Gironde, techniciens rivières, SMIDDEST)
- Discuter et ajuster la position des points de prélèvements étant donné l'importance capitale de ce paramètre pour l'interprétation
- Homogénéiser et discuter des périodes et fréquences de prélèvements
- Homogénéiser et renforcer les classes et listes de substances actuellement étudiées
- Cartographier les points de pressions spécifiques de chaque cours d'eau
- Créer une base de données homogène pour tous les cours d'eau latéraux du territoire

Estuaire de la Gironde :

L'absence de réseau de surveillance sur l'ensemble de l'estuaire et des classes de substances constitue un véritable obstacle à une bonne caractérisation et définition de la problématique. Le présent travail débouche sur les préconisations suivantes :

- Mettre en place une animation spécifique
- Créer un groupe de travail regroupant les acteurs de la recherche scientifique, l'AEAG, la Région Nouvelle Aquitaine, le CD33, le CD17, la DREAL, le SMEAG, EPIDOR, la Fédération de pêche de la Gironde, Bordeaux métropole, le LYRE
- Monter un projet permettant de connaître les concentrations en polluants chimiques dans l'estuaire de la Gironde sur plusieurs points de prélèvement entre Bordeaux et le Verdon pour une période comprise entre 2 et 4 ans
- Intégrer l'ensemble des classes de substances avec un focus spécial sur les pharmaceutiques
- Etudier les pollutions chimiques à l'échelle de l'eau et des organismes
- Sensibiliser les acteurs et usagers du territoire
- Créer une base de données homogène

VI. Références

Thèses :

- **Aminot Yann**, Étude de l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV, 2013, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1.
- **Audry Stéphane**, Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde, 2003, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1;
- **Belles Angel**, Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques, 2012, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1.
- **Cailleaud Kévin**, Utilisation du copépode *Eurytemora affinis* pour étudier l'écodynamique et les effets biologiques des principaux composants organiques (PCB, HAP, Alkylphénols...) en estuaire de Seine, 2006, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Capdeville Marion-Justine**, Études des cycles biogéochimiques des contaminants organiques dits émergents dans les systèmes aquatiques, 2011, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Castelle Sabine**, Spéciation et réactivité du mercure dans le système fluvio-estuarien Girondin, 2008, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Cruz Justine**, 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, 2015, thèse de doctorat, Université de Bordeaux
- **Dabrin Aymeric**, Mécanismes de transfert des éléments traces métalliques (ETM) et réactivité estuarienne : cas des systèmes Gironde, Charente, Seudre et Baie de Marennes Oléron, 2009, Thèse de doctorat, université de Bordeaux 1;
- **Deycard Victoria**, Etude de la réactivité et l'efficacité de rétention des éléments traces métalliques dans les stations d'épuration de Bordeaux et leurs apports métalliques dans les eaux de la section Garonnaise de l'estuaire de la Gironde, 2015, thèse de doctorat, Université de Bordeaux;
- **Lanceleur Laurent**, L'argent : sources, transfert et bioaccumulation. cas du système fluvio-estuarien girondin, 2011, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Lardy-Fontan Sophie**, Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français : une application aux alkylphénolpolyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques, 2008, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Larrose Aurélie**, Quantification et spatialisation de la contamination en éléments traces métalliques du système fluvio-estuarien girondin, 2011, thèse de doctorat, université de Bordeaux 1;
- **Le Dû-Lacoste Marie**, étude des phénomènes de biotransformation des HAP par les organismes aquatiques (poissons), Relation exposition-génotoxicité, 2008, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1.
- **Marie Véronique**, Etude de la réponse des métallothionéines chez les bivalves, *Corbicula fluminea*, *Dreissena polymorpha* et *Crassostrea gigas*, après exposition au cadmium et au zinc : approches in situ et expérimentales, 2005, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Masson Mathieu**, Sources et transferts métalliques dans le bassin versant de la Gironde : Réactivité et mécanismes géochimiques dans l'estuaire fluvial de la Gironde, 2007, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Munoz Gabriel**, Ecodynamique des composés poly- et perfluoroalkylés dans les écosystèmes aquatiques, 2015, thèse de doctorat, Université de Bordeaux.

- **Paul-Pont Ika**, Sensibilité et adaptation de populations de bivalves marins soumis à des stress multiples : infestation parasitaire, contamination microbienne et pollution métallique, 2010, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Pierron Fabien**, Etudes des mécanismes de bioaccumulation du cadmium et des effets toxiques associés à différents stades de vie de l'anguille européenne (*Anguilla anguilla* L.), 2007, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Renault Sophie**, Etude de l'impact physiologique, biochimique et génétique de la contamination polymétallique et organique des anguilles européennes (*Anguilla anguilla*) vivant dans l'estuaire de la Gironde, 2010, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Renault Sophie**, Etude écotoxicologique des impacts des contaminations métalliques et organiques chez l'anguille européenne (*Anguilla anguilla* L.), dans l'estuaire de la Gironde, 2011, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Strady Emilie**, Mécanismes biogéochimiques de la contamination des huîtres *Crassostrea gigas* en Cadmium en baie de Marennes Oléron, 2010, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Tapie Nathalie**, Contamination des écosystèmes aquatiques par les PCB et PBDE : application à l'estuaire de la Gironde, 2006, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1;
- **Togola Anne**, Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques, 2006, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1.

Projets de recherche

- Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises, Rapport de l'étude prospective sur les contaminants émergents dans les eaux littorales de la métropole et des DOM, Alain Abarnou, Gilles Bocquené, Maryline Champin, Gaétane Durand, Jean-Louis Gonzalez, Morgan Le Moigne, Jean-Claude Masson, Pierre Priou, Céline Tixier, Octobre 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
- Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin EMERGENT-MER Rapport final, Catherine Munsch, Céline Tixier, Karine HéasMoisan, Nathalie Olivier, IFREMER Nantes, Février 2014



12, rue Saint-Simon ■ 33390 Blaye ■ Tél : 05 57 42 28 76 ■ Fax : 05 57 42 75 10

www.smiddest.fr - contact@smiddest.fr