



Projet CONTROL

Estuaire

Rapport technique

2019/2021

Cette opération a bénéficié du soutien financier de

Rédaction : Juliette GAILLARD (j.gaillard@smiddest.fr)

Préambule

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du projet CONTROL pour le compte de la CLE du SAGE « Estuaire de la Gironde et milieux associés ». Ce projet a été réalisé avec le concours financier de l'Agence de l'Eau Adour Garonne, de la Région Nouvelle Aquitaine, du département de la Gironde, du département de la Charente Maritime, du Labex COTE et du SMIDDEST.

Le présent document a été réalisé au titre de la convention entre le SMIDDEST et l'Université de Bordeaux (laboratoire EPOC) pour la caractérisation de la contamination de l'estuaire de la Gironde. Les principaux résultats présentés dans ce document ont fait l'objet d'un suivi et de discussions avec le groupe d'experts « Pollutions chimiques » du SAGE.

Sommaire

Préambule	1
Sommaire	2
Résumé	4
I. Introduction.....	10
I. A. Le SAGE « Estuaire de la Gironde et milieux associés »	10
I. B. L'enjeu « pollutions chimiques » dans le SAGE	10
I. C. Le projet CONTROL.....	12
II. Informations de base.....	13
II. A. Principales catégories de substances impliquées dans la pollution des milieux aquatiques ...	13
II. B. Principales sources et voies de transfert des substances chimiques.....	17
II. C. Aperçu de la contamination potentielle des masses d'eau par les principales sources et voies de transfert.....	19
II. D. Voies de transfert et dynamiques temporelles des concentrations.....	25
II. E. Influence de la stratégie d'échantillonnage des eaux	27
II. F. Impact sur les organismes aquatiques – écotoxicologie	29
III. Evaluation spatialisée des pressions potentielles sur l'estuaire pour les principales sources/voies de transfert de micropolluants	36
III. A. Particularités estuariennes.....	36
III. B. Analyse des activités humaines dans le bassin versant de l'estuaire	39
IV. Echantillonnages et analyses mis en œuvre pour le suivi des eaux estuariennes	44
IV. A. Points de suivi	44
IV. B. Périodes suivies et fréquences de suivi	45
IV. C. Catégories de substances ciblées.....	46
IV. D. Fractions analysées.....	47
IV. E. Préparation des échantillons et analyses.....	48
V. Proposition d'une liste de substances critiques pour l'estuaire	49
V. A. Approche.....	49
V. B. Résultats de la sélection.....	55
V. C. Catégorisation des substances et proposition d'une liste de substances critiques pour l'estuaire	71
V.D. Bilan des substances critiques proposées	73

VI. Variabilité spatio-temporelle des pollutions en lien avec les principales sources / voies de transfert.....	77
VI. A. Approche.....	77
VI. B. Vue d'ensemble de la variabilité spatio-temporelle de la pollution.....	77
VI. C. Variabilité spatio-temporelle de la pollution pour les substances critiques proposées.....	83
VI. D. Bilan de la variabilité spatio-temporelle des pollutions et sensibilité des milieux.....	100
VII. Conclusions et perspectives	102
Références.....	103

Résumé

Le présent rapport concerne le volet « estuaire » du projet CONTROL. Il présente les résultats issus du suivi de la contamination de l'estuaire mené en 2018/2020 en collaboration avec l'Université de Bordeaux. Il est structuré de la façon suivante :

- Chapitre 1 : Introduction et présentation des objectifs du projet CONTROL dans le cadre de la mise en œuvre du SAGE Estuaire de la Gironde et milieux associés ;
- Chapitre 2 : Information de base concernant les pollutions chimiques. Ces bases sont indispensables à la compréhension des paragraphes consécutifs ;
- Chapitre 3 : Evaluation spatialisée des pressions potentielles sur l'estuaire ;
- Chapitre 4 : Echantillonnages et analyses mis en œuvre dans le cadre du projet CONTROL pour le suivi de la qualité des eaux estuariennes ;
- Chapitre 5 : Proposition d'une liste de substances critiques pour l'estuaire et ses fleuves ;
- Chapitre 6 : Variabilité spatio-temporelle des pollutions en lien avec les principales sources/voies de transfert et sensibilité de l'estuaire et de ses fleuves.

Chapitre 1 : Objectifs du projet CONTROL dans le cadre de la mise en œuvre du SAGE

Les pollutions chimiques font partie d'un des neuf enjeux prioritaires du SAGE Estuaire de la Gironde et milieux associés. L'objectif du SAGE vis-à-vis des pollutions chimiques, qui constitue le fondement des dispositions sur cet enjeu, est d'organiser l'appropriation locale des objectifs sur les pollutions chimiques pour la réduction de l'impact des polluants sur les secteurs les plus sensibles.

Le projet CONTROL (CONCenTRations en POLLuants dans l'Estuaire et ses cours d'eau latéraux) a pour objectif d'identifier les principales problématiques du SAGE sur les pollutions chimiques et de développer un argumentaire technique en appui à la gestion de l'estuaire et de ses bassins versants latéraux à forts enjeux environnementaux. Le projet CONTROL porte spécifiquement sur les dispositions 1 à 3 du SAGE :

- PC1 : Préciser les substances critiques pour l'estuaire et ses affluents, améliorer leur connaissance ;
- PC2 : Renforcer les réseaux de mesure et valoriser les données existantes ;
- PC3 : Qualifier la sensibilité des milieux à forts enjeux environnementaux (estuaire de la Gironde, cours d'eau prioritaires pour les poissons migrateurs).

L'élaboration de ce projet s'est faite suite à un diagnostic des connaissances disponibles dans le périmètre du SAGE sur les pollutions chimiques. D'une part, les résultats ont montré qu'il existe divers besoins d'animation et de coordination sur les affluents latéraux de l'estuaire. D'autres part, ils ont montré que les connaissances relatives à l'estuaire restent disparates et incomplètes.

Chapitre 2 : Information de base

La liste de substances qui, toutes sources confondues, peuvent se déverser dans les milieux aquatiques est particulièrement longue.

- Les catégories de substances ciblées en priorité sont celles qui sont utilisées pour leur activité biologique : pharmaceutiques, pesticides au sens large, hormones et certains métaux.
- En plus de ces substances, il existe des composés qui peuvent nuire aux organismes et aux écosystèmes sans que leur domaine d'utilisation ne le laisse supposer. Il s'agit par exemple de certains retardateurs de flamme, plastifiants, solvants ou conservateurs utilisés dans de nombreux produits de large consommation. Les propriétés considérées pour identifier les substances « extrêmement préoccupantes » au sens de REACH sont le caractère « persistant, bioaccumulable et toxique » (PBT) ; « très persistant et très bioaccumulable » (vPvB) ; « cancérigène, mutagène ou reprotoxique » (CMR) ou « perturbateurs endocriniens » (PE).

Ces substances peuvent provenir de différentes sources et être transférées aux milieux aquatiques par différentes voies. Les sources et voies de transfert des micropolluants sont généralement différenciées entre « pollutions ponctuelles » et « pollutions diffuses ».

- Les « pollutions ponctuelles » sont localisables de façon précise, c'est-à-dire que les rejets se font en un point donné. Les pollutions ponctuelles sont définies ici comme celles qui transitent par une station de traitement des eaux usées (STEU). Ces eaux usées peuvent provenir d'activités à l'intérieur des habitations, des établissements de santé ou des activités industrielles et artisanales. Les rejets d'eaux usées traitées sont relativement réguliers dans le temps et localisés ce qui facilite leur suivi et leur réglementation. Le degré de dilution des effluents traités issus des STEU permet d'évaluer grossièrement à quels endroits on peut s'attendre à de fortes concentrations pour les substances transférées par cette voie.
- Les principales sources de « pollutions diffuses » sont les surfaces artificialisées (zones urbanisées et infrastructures de transport) et l'agriculture. Les pollutions diffuses ont pour caractéristique de se produire de façon épisodique étant donné que les micropolluants sont généralement mobilisés et transportés à la faveur des pluies. Ces pollutions se produisent sur des portions plus ou moins importantes des masses d'eau. Les proportions de surfaces imperméabilisées et de surfaces cultivées dans les bassins versants permettent d'évaluer à quels endroits on peut s'attendre à de fortes concentrations pour les pollutions diffuses.
- Un polluant donné peut avoir plusieurs sources et voies de transfert. Les STEU sont à l'origine de l'apport du plus grand nombre de substances tandis que les métaux ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent les catégories qui comptent le plus grand nombre de sources et voies de transfert.

Différentes stratégies d'échantillonnage sont envisageables pour évaluer la pollution sur le terrain (ex : prélèvements mensuels, échantillonnage composite, échantillonnage passif). Le mode de prélèvement a une grande influence sur les résultats de l'évaluation. Ceci est d'autant plus vrai pour les pollutions diffuses qui varient fortement dans le temps. Et ceci est d'autant plus vrai pour les petits cours d'eau qui peuvent être sujets à de fortes dynamiques des concentrations.

Les effets des micropolluants sur les organismes aquatiques peuvent difficilement être évalués dans leur globalité. Le risque associé aux pollutions chimiques est actuellement évalué par comparaison des concentrations mesurées à des concentrations (éco)toxicologiques de référence. Pour aller plus loin dans l'évaluation de ces effets, des méthodes biologiques complémentaires pour l'évaluation de la qualité des eaux sont développées.

Chapitre 3 – Evaluation spatialisée des pressions

Situé à l'interface entre le milieu continental et le milieu marin, l'estuaire de la Gironde voit la qualité de ses eaux impactée par les apports de micropolluants, qu'ils proviennent des bassins versants latéraux ou, pour les substances les plus persistantes, du réseau hydrographique amont. Le fonctionnement hydrosédimentaire particulier aux estuaires joue également un rôle important sur la qualité des eaux.

Pollutions ponctuelles issues des stations de traitement des eaux usées (STEU)

- De nombreux micropolluants parviennent à l'estuaire de la Gironde en continu par le biais des effluents des STEU. Les effluents peuvent provenir du réseau hydrographique en amont, ou, plus localement, des aires urbaines de Bordeaux et Royan.
- A l'échelle du grand bassin versant de l'estuaire de la Gironde, environ 3 400 STEU sont recensées. Les 0,3% les plus grosses (10 stations de capacité > 100 000 EH) concentrent 35% de la capacité cumulée des STEU du bassin. Cela signifie qu'une vigilance particulière doit être observée sur ces stations qui pourraient contribuer à une part importante des apports à l'estuaire pour les substances les plus persistantes.
- A une échelle locale (périmètre du SAGE), environ 100 STEU sont recensées. Ces STEU concentrent 1/5^{ème} de la capacité cumulée des STEU du bassin versant de l'estuaire de la Gironde alors que le territoire du SAGE représente 1/20^{ème} du bassin versant de l'estuaire. Cela traduit la plus forte densité de population du périmètre du SAGE par rapport au grand bassin versant. A l'échelle du périmètre du SAGE, les 4% de STEU les plus grosses (4 stations de capacité > 100 000 EH) concentrent 70% de la capacité nominale cumulée.
- La proportion d'eaux usées dans le débit du cours d'eau est un paramètre déterminant des concentrations en micropolluants issus de l'assainissement collectif. Les effluents des STEU du grand bassin versant sont dilués dans la Dordogne et la Garonne. Les proportions d'eaux usées traitées dans le débit des fleuves sont grossièrement estimées à 1% pour des débits moyens et 7% pour des débits d'étiage. A noter que ces chiffres ne prennent pas en compte la dilution par les eaux marines.

Pollutions diffuses issues des zones urbanisées

- A l'échelle du grand bassin versant de l'estuaire, 3 000 km² de territoires artificialisés sont recensés. Il s'agit principalement d'espaces urbains (80% des territoires artificialisés). Les espaces densément artificialisés du bassin versant correspondent aux espaces densément peuplés des aires urbaines de Toulouse et Bordeaux. A une échelle locale, le territoire du SAGE comprend 500 km² de territoires artificialisés, soit 1/6^{ème} des territoires artificialisés du bassin versant de l'estuaire alors qu'il ne représente qu'1/20^{ème} de la superficie totale du bassin versant de l'estuaire. Le territoire du SAGE est 3 à 4 fois plus artificialisé que le grand bassin

versant de l'estuaire. Ce constat de plus forte artificialisation sur le territoire du SAGE est le reflet de ce qui est observé au niveau national : une augmentation de l'artificialisation guidée par deux forces majeures que sont la métropolisation et l'attraction du littoral.

Pollutions diffuses issues de l'agriculture

- A l'échelle du grand bassin versant de l'estuaire, 35 000 km² de territoires agricoles (hors prairies) sont recensés. L'agriculture est donc la principale activité du bassin en termes de superficie. Les principales cultures sont les céréales (61% des superficies cultivées), les oléagineux (15%) et la vigne (6%). A une échelle locale, le territoire du SAGE comprend 1 200 km² de territoires agricoles, soit 1/30^{ème} des territoires agricoles du bassin versant de l'estuaire alors qu'il représente 1/20^{ème} de la superficie totale du bassin. Le territoire du SAGE est donc moins agricole que le grand bassin versant de l'estuaire. Il est cependant marqué par l'importance de la viticulture.

Chapitre 4 – Echantillonnages et analyses

Ce chapitre présente les échantillonnages et analyses mis en place pour le suivi des eaux de l'estuaire et de ses fleuves.

Quatre points ont été sélectionnés le long de l'estuaire et de ses principaux fleuves : sur la Dordogne après la confluence avec l'Isle ; sur la Garonne en amont de Bordeaux, sur la Garonne en aval de Bordeaux et sur l'estuaire amont (Pauillac). Les prélèvements ponctuels en phase dissoute sont réalisés pendant 2 ans (juillet 2018 à septembre 2020) à une fréquence mensuelle. Les prélèvements en phase particulaire sont réalisés pendant 1 an à une fréquence mensuelle.

Les substances à rechercher ont été identifiées dans le cadre d'une précédente mission (Parot, 2017). Trois classes de substances sont considérées comme « prioritaires » : les pharmaceutiques, les hormones et les pesticides. Plusieurs classes de substances sont considérées comme « à renseigner » au vu de leur caractère « perturbateur endocrinien » et de l'absence de données dans l'estuaire : les phtalates et bisphénols (employés notamment comme plastifiants), les parabènes et le triclosan (employés initialement comme conservateurs dans les produits de soins corporels et cosmétiques). Parmi les substances suivies, la majorité ne sont pas des substances de l'état chimique ou écologique au sens de la Directive Cadre sur l'Eau. La plupart des substances sont recherchées dans une démarche prospective de précision des niveaux et risques associés.

Trois groupes de substances présentent des difficultés d'échantillonnage et /ou d'analyse : les phtalates (en raison de risque de contamination lors des opérations d'échantillonnage et d'analyse), certains insecticides pyréthrinoïdes et les hormones (en raison de limites de quantification supérieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence). Le suivi de ces substances nécessite des opérations d'échantillonnage et d'analyse spécifiques qui ne sont pas compatibles avec un suivi multi-sites et multi-classes tel que réalisé ici.

Chapitre 5 – Priorisation des substances critiques pour l'estuaire et ses fleuves

Les « substances critiques pour l'estuaire et ses affluents » sont les substances représentant un risque d'écotoxicité chronique ou vis-à-vis des usages » (PAGD, Disposition PC1).

Une méthode de catégorisation et de priorisation, basée sur celle établie par le Comité national d'Experts pour la priorisation (CEP), est utilisée. En lien avec cette méthode, les substances sont attribuées à différentes catégories d'action sur la base des données de suivi disponibles.

- Les substances critiques proposées ici correspondent aux catégories 1A+ et 1A. La catégorie 1A+ correspond aux substances avec un risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence. La catégorie 1A correspond aux substances fréquemment quantifiées ou présentes à des concentrations élevées, même si sans risque identifié de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence.
- Pour les points situés dans les fleuves (Dordogne/Garonne), ce sont les concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les écosystèmes d'eaux douces qui sont utilisées. Pour le point situé sur l'estuaire amont (Pauillac), ce sont les concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les écosystèmes d'eaux marines (*i.e.*, PNEC eau douce divisée par 10) qui sont utilisées.

Parmi les 80 substances recherchées, environ 70 substances sont quantifiées. Dans les estuaires et les grands fleuves tels que la Dordogne et la Garonne, les contaminants sont multiples en lien avec la diversité des activités sur leurs bassins versants. Et les concentrations sont généralement faibles par rapport aux petits cours d'eau.

Parmi les 70 substances quantifiées, 27 substances sont proposées comme substances critiques. Les substances critiques proposées appartiennent aux différentes classes de substances recherchées : pharmaceutiques (10 substances), pesticides (12 substances) et phtalates/bisphénols (5 substances). Les scores les plus élevés sont calculés pour un phtalate (le diisobutylphtalate – DiBP) et un herbicide (le métolachlore).

Chapitre 6 – Variabilité spatio-temporelle des pollutions en lien avec les principales sources/voies de transfert et sensibilité de l'estuaire et de ses fleuves

Concernant les **pharmaceutiques**, les concentrations les plus élevées sont généralement mesurées sur la Garonne en aval de Bordeaux. Selon les substances considérées, les concentrations les plus élevées (et donc le risque le plus élevé) sont mesurées en période d'étiage (ex : carbamazépine) ou en période de hautes eaux (ex : diclofénac). Les concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les écosystèmes d'eaux douces ne sont jamais dépassées en Garonne ou en Dordogne. En revanche, les concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les écosystèmes d'eaux marines sont faiblement dépassés en Gironde (Pauillac) pour 3 substances. Il faut toutefois être vigilant par rapport à cette classe de substances dont les effets sont encore méconnus.

Concernant les **pesticides**, deux problématiques distinctes peuvent être mises en évidence :

- D'une part, une problématique liée à certains phytosanitaires. Pour certaines substances (métolachlore et métabolites, boscalide, propyzamide), on observe une faible différence entre les concentrations mesurées en Garonne et en Gironde malgré l'effet de dilution attendu, ce qui laisse supposer des apports latéraux significatifs pour ces substances. Les concentrations les plus élevées (et donc le risque le plus élevé) sont mesurées à des périodes variables, qui coïncident généralement avec les périodes d'application.

- D'autre part, une problématique liée à certains insecticides non agricoles (imidaclopride, fipronil, perméthrine). Ces substances peuvent avoir plusieurs usages : antiparasitaires vétérinaires, biocides pour la lutte contre les nuisibles, ou biocide pour la protection du bois dans le cas de la perméthrine. L'imidaclopride et le fipronil présentent des concentrations relativement plus élevées sur la Garonne en aval de Bordeaux et un risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence en Garonne et Gironde. La perméthrine est quantifiée uniquement en phase particulaire. Elle présente des risques de dépassement en Dordogne et Garonne.

Concernant les **phtalates/bisphénols/conservateurs**, ces substances sont ubiquistes dans les eaux estuariennes avec un risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence sur l'ensemble des points de suivi pour un phtalate (DiBP). Les principales difficultés pour l'identification des principaux émetteurs pour ces substances sont la multiplicité des sources potentielles ainsi que les difficultés associées à leur échantillonnage et analyse (contamination externe lors des opérations d'échantillonnage et d'analyse). En termes d'amélioration de la connaissance, il pourrait être envisagé de réaliser une étude spécifique sur cette classe de substances avec un protocole d'échantillonnage et d'analyse spécifique.

Pour les substances critiques priorisées dans ces milieux sensibles, le PAGD du SAGE prévoit de définir des objectifs locaux de qualité de l'eau (disposition PC4). Ces objectifs serviront de base pour l'organisation d'un programme d'actions en lien avec les acteurs concernés (dispositions PC5 à PC7).

I. Introduction

I. A. Le SAGE « Estuaire de la Gironde et milieux associés »

Le Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) « Estuaire de la Gironde et milieux associés » a pour périmètre hydrographique l'estuaire de la Gironde ainsi que certains marais et cours d'eau latéraux affluents de la Gironde (Figure I-1).

- Concernant l'estuaire de la Gironde, le périmètre du SAGE inclue 4 masses d'eau de transition ;
- Concernant les cours d'eau latéraux, le périmètre du SAGE inclue 48 masses d'eau de type « cours d'eau », dont certains sont définis comme « à forts enjeux environnementaux » dans le plan d'aménagement et de gestion durable (PAGD).

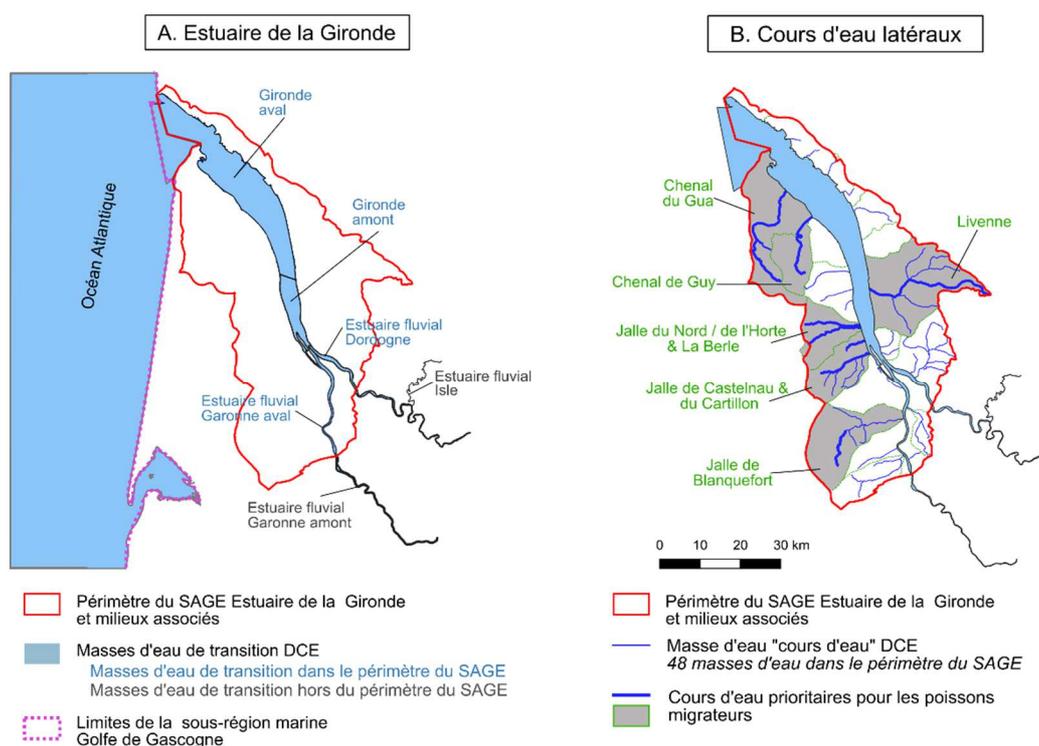


Figure I-1. Périmètre du SAGE « Estuaire de la Gironde et milieux associés » qui comprend A) l'estuaire de la Gironde et B) les cours d'eau latéraux affluents de l'estuaire.

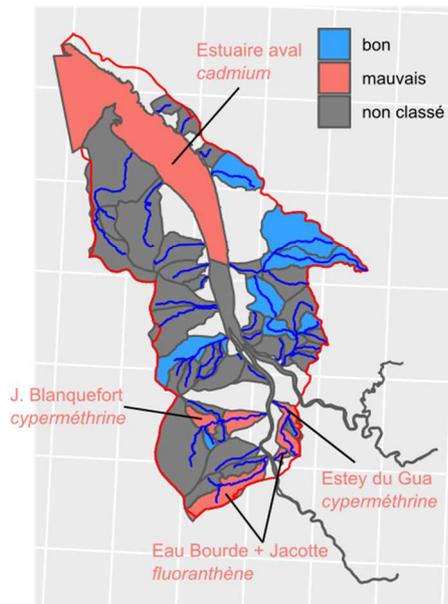
I. B. L'enjeu « pollutions chimiques » dans le SAGE

Les pollutions chimiques font partie d'un des neuf enjeux prioritaires du SAGE. A noter que le terme de « pollutions chimiques » tel que présenté dans le SAGE concerne les micropolluants. Il ne concerne pas les matières polluantes classiques telles que les matières en suspension ou les nutriments azotés. Les micropolluants sont des substances chimiques présentes dans les eaux à des concentrations infimes, de l'ordre du ng/L (10^{-9} g/L) au µg/L (10^{-6} g/L). Même en concentrations infimes, ces substances peuvent nuire aux organismes aquatiques.

La contamination des écosystèmes aquatiques par les substances chimiques est un sujet de préoccupation croissant. Cette pollution peut être accidentelle mais elle est aussi chronique et liée aussi bien à l'activité industrielle ou à l'activité agricole qu'à nos actions quotidiennes. Elle concerne donc de nombreux usagers. Des campagnes de mesure et études ont confirmé la présence de

substances chimiques dans l'estuaire de la Gironde et ses affluents latéraux (e.g., Lancelleur, 2011 ; Aminot, 2013 ; Cruz, 2015 ; Gouriou et al., 2018 ; Pougnet, 2018). Et certaines masses d'eau du SAGE sont classées en mauvais état chimique du fait de pollution par les métaux, les pesticides ou les hydrocarbures (Figure I-2).

Etat chimique



Etat écologique

(physico-chimie, biologie, polluants spécifiques)

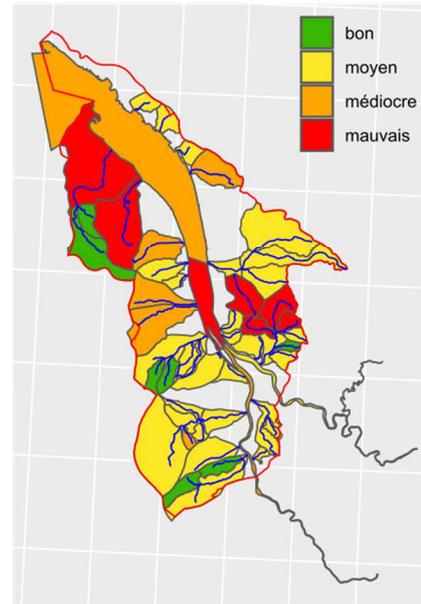


Figure I-2. Etats chimique et état écologique des masses d'eau du SAGE Estuaire de la Gironde et milieux associés (Etat des lieux SDAGE, 2019). L'estuaire aval est classé en mauvais état chimique (cadmium). Parmi les cours d'eau à forts enjeux environnementaux du SAGE, seule la Jalle de Blanquefort est classée en mauvais état chimique (cyperméthrine).

L'objectif du SAGE vis-à-vis des pollutions chimiques, qui constitue le fondement des dispositions sur cet enjeu, est **d'organiser l'appropriation locale des objectifs sur les pollutions chimiques pour la réduction de l'impact des micropolluants sur les secteurs les plus sensibles** (PAGD SAGE Estuaire de la Gironde et milieux associés, 2013 ; Figure I-3). En effet, l'atteinte des objectifs concernant les micropolluants, objectifs combinés de qualité des milieux et de maîtrise des rejets, nécessite la mise en œuvre de dispositions complémentaires à celles définies pour lutter contre les pollutions classiques. Il s'agit d'une approche spécifique qui repose sur :

- une amélioration des connaissances pour identifier les substances critiques, leurs usages, leurs sources/voies de transfert et leurs effets ;
- des actions de réduction à la source pour garantir une meilleure efficacité de la lutte contre ces micropolluants ;
- une responsabilisation et une sensibilisation particulière des acteurs qu'ils soient utilisateurs ou prescripteurs.

Au-delà des objectifs de qualité des milieux et de maîtrise de rejets, un objectif de surveillance de la contamination par un certain nombre d'autres micropolluants préoccupants est nécessaire pour mieux anticiper un éventuel risque de contamination.

Dispositions du SAGE "Estuaire de la Gironde et milieux associés"
sur les pollutions chimiques

**Définir des objectifs locaux cohérents
avec les obligations réglementaires**

Disposition PC1 : Préciser les substances critiques pour l'estuaire et ses affluents, et améliorer leur connaissance

Disposition PC2 : Renforcer les réseaux de mesure et valoriser les données existantes

Disposition PC3 : Qualifier la sensibilité des milieux à forts enjeux environnementaux (estuaire de la Gironde, cours d'eau prioritaires pour les poissons migrateurs et zones humides d'intérêt environnemental particulier)

Disposition PC4 : Définir des objectifs locaux

**Organiser les conditions d'un programme
d'actions sur le périmètre du SAGE**

Disposition PC5 : Suivre la mise en place de zones non traitées

Disposition PC6 : Renforcer les connaissances en écotoxicologie

Disposition PC7 : Intégrer les objectifs du SAGE dans les programmes d'action sur les pollutions chimiques

Figure I-3. Dispositions du SAGE « Estuaire de la Gironde et milieux associés » concernant l'enjeu des pollutions chimiques.

I. C. Le projet CONTROL

En collaboration avec la CLE (Commission Locale de l'Eau), les scientifiques, l'Agence de l'Eau Adour Garonne, l'Etat, les techniciens de bassins versants et les collectivités, le SMIDDEST a élaboré le projet CONTROL (CONcenTRations en POLLuants dans l'Estuaire et ses cours d'eau latéraux). L'élaboration de ce projet s'est faite suite à un diagnostic des connaissances disponibles dans le périmètre du SAGE sur les pollutions chimiques (Parot, 2017). D'une part, les résultats ont montré qu'il existe divers besoins d'animation et de coordination sur les affluents latéraux de l'estuaire. D'autres part, ils ont montré que les connaissances relatives à l'estuaire restent disparates et incomplètes. Le projet CONTROL porte spécifiquement sur les dispositions 1 à 3 du SAGE.

Le projet CONTROL a donc été élaboré suivant deux axes :

- La caractérisation de la contamination de l'estuaire *via* une collaboration de recherche avec l'Université de Bordeaux ;
- La coordination des porteurs de réseaux de suivi sur les cours d'eau latéraux à forts enjeux environnementaux et la valorisation des résultats.

Le projet CONTROL doit permettre d'identifier les principales problématiques du SAGE sur les pollutions chimiques et de développer un argumentaire technique en appui à la gestion de l'estuaire et de ses bassins versants latéraux à forts enjeux environnementaux.

II. Informations de base

Ce paragraphe livre les bases nécessaires à la sélection des groupes de substances pertinents à surveiller, à l'identification des masses d'eau potentiellement contaminées, à la définition d'une stratégie d'échantillonnage et d'analyse et à l'appréciation de la qualité des eaux.

Il aborde notamment les questions suivantes :

- Quelles sont, parmi la multitude de substances chimiques émises par les activités humaines, celles qui contribuent à la pollution des milieux aquatiques ?
- Quelles sont les principales sources et voies de transfert des micropolluants ?
- A quels endroits peut-on s'attendre à des concentrations élevées en micropolluants ?
- Quelles sont les causes de variation des concentrations dans le temps ? A quel moment peut-on s'attendre à des concentrations élevées en polluants ?
- Quelle est l'influence de la stratégie d'échantillonnage sur les résultats d'analyse ?
- Quelles sont les particularités des micropollutions en termes d'impact sur les organismes aquatiques (écotoxicologie) et comment évaluer cet impact ?

II. A. Principales catégories de substances impliquées dans la pollution des milieux aquatiques

1. Usages, familles chimiques et propriétés dangereuses

La liste des substances qui, toutes sources confondues, peuvent se déverser dans les eaux de surface est particulièrement longue. Dans l'Union européenne, plus de 20 000 substances chimiques d'origine industrielle ont une production ou importation s'élevant à plus d'une tonne par an et sont à ce titre enregistrées sous REACH (Règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques) (Agence Européenne pour l'environnement, 2019). A celles-ci s'ajoutent toutes les substances qui n'ont pas à être enregistrées sous REACH car dépendent d'autres règlements telles que les pharmaceutiques (à usage humain ou animal), les phytosanitaires, les biocides, les additifs et arômes alimentaires (à usage humain ou animal).

Devant la multitude de substances actuellement utilisées, il peut être difficile de s'approprier les enjeux actuels en matière de micropolluants : quelles sont, parmi cette multitude de substances, celles qui contribuent à la pollution des milieux aquatiques ? Un aperçu des principales catégories de substances aujourd'hui ciblées est proposé.

Les catégories de substances ciblées en priorité sont celles qui sont **utilisées pour leur activité biologique** : pesticides au sens large, pharmaceutiques, hormones, certains métaux. La catégorie des pesticides nécessite une définition explicite car plusieurs définitions sont communément acceptées. Dans le présent document, il a été choisi de regrouper sous le terme « pesticides » : les phytosanitaires utilisés pour la protection des cultures, les biocides et les antiparasitaires à usages vétérinaire ou humain (ex : anti-puces, vermifuges). En effet, les substances actives utilisées pour ces différents usages, bien qu'encadrées par des règlements différents, peuvent être les mêmes.

Tableau I-1. Estimation du nombre de substances et des quantités utilisées au niveau national pour les pharmaceutiques et pesticides. Pour les pharmaceutiques à usage humain et les phytosanitaires, les quantités utilisées sont rendues publiques. Pour les biocides, il est difficile d'estimer dans quelles quantités ces substances sont utilisées.

Catégories de substances	Nombre de substances	Quantité	Références
Pharmaceutiques à usage humain	≈ 2 800 ¹	≈ 5 300 tonnes / an ²	ANSM, 2014 base de donnée MEDIC'AM
Pharmaceutiques à usage vétérinaire	≈ 600 ¹	-	http://www.ircp.anmv.anses.fr/ consulté le 29/04/2020
Produits phytosanitaires	≈ 300 ^{1,3}	≈ 60 000 tonnes/an	EU Pesticides Database, accédée le 27/10/2019 ; BNV-d, 2019
Biocides	≈ 250 ¹	-	https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/biocidal-active-substances ;
• produits de protection pour les pellicules (TP 7)	≈ 20		
• produits de protection du bois (TP 8)	≈ 40		https://www.helpdesk-biocides.fr accédé le
• produits de protection des matériaux en fibres, cuir, caoutchouc ou polymère (TP9)	≈ 30		02/09/2020
• produits de protection des matériaux de construction (TP 10)	≈ 15		
• insecticides de lutte contre les nuisibles (TP 18)	≈ 60		
• produits antisalissure (TP 21)	≈ 10		

¹ certaines substances bénéficient d'une double homologation, ex : phytosanitaire/biocide ou pharmaceutique vétérinaire/biocide

² somme des 50 médicaments les plus utilisés en 2010 (Aminot, 2013)

³ env. 300 substances actives de synthèse ou naturelles hors microorganismes.

En plus de ces substances, il existe des composés qui peuvent nuire aux organismes et aux écosystèmes **sans que leur domaine d'utilisation ne le laisse supposer**. Ces composés sont préoccupants parce qu'ils sont « persistants, bioaccumulables et toxiques » (PBT) ; « très persistants et très bioaccumulables » (vPvB) ; cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques (CMR) ou parce qu'ils sont des perturbateurs endocriniens (PE). Ces caractéristiques sont celles considérées pour identifier les substances « extrêmement préoccupantes » au sens de REACH. La liste des substances « extrêmement préoccupantes » évolue tous les 6 mois, et compte actuellement 200 substances environ. A titre d'exemple, ces substances ont été ou sont utilisées comme retardateurs de flamme, plastifiants, imperméabilisants, inhibiteurs de corrosion ou solvants.

Ces substances comprennent des hydrocarbures aromatiques polycyclique (HAP), des dioxines et polychlorobiphényles (PCB), certains pesticides organochlorés, certains retardateurs de flamme bromés et certains perfluorés. Ces substances sont considérées comme « PBT » et parfois « CMR ». Elles font généralement l'objet de conventions internationales qui interdisent ou restreignent fortement leur usage (Protocole d'Aarhus, 1998 ; Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants ou POP, 2001). Certaines de ces substances sont d'ailleurs considérées comme « PBT ubiquistes » par la Directive Cadre sur l'Eau car elles sont omniprésentes dans l'environnement,

et peuvent être retrouvées à des concentrations toxiques sur des sites éloignés de toute pression anthropique (Directive 2013/39/UE). Du point de vue de la gestion des milieux aquatiques, à l'exception des HAP, ces substances sont de moins en moins priorisées en raison de la diminution de l'utilisation de ces substances et de la prise de conscience croissante que de nombreuses autres substances chimiques sont utilisées et peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement. En milieu estuarien, ces substances restent néanmoins une préoccupation majeure en raison notamment de leur présence dans les sédiments.

Ces substances comprennent également des substances considérées comme « perturbateurs endocriniens » en raison de leur effet sur le métabolisme hormonal. Un des mécanismes initiaux de l'action des PE est leur capacité à se lier à des récepteurs hormonaux. Dans les milieux aquatiques, les PE sont notamment tenus responsables de la féminisation des poissons mâles affectant fortement leur capacité de reproduction. Parmi les substances précédemment citées incriminées dans des perturbations endocrines, on trouve les dioxines, les PCB, le DDT et ses dérivés, le TBT (WHO, 2013). On trouve également des substances actuellement utilisées telles que les phtalates et bisphénols (plastifiants), les alkylphénols et de leurs dérivés éthoxylés (détergents, peintures, résines), les parabènes, le triclosan (conservateurs de produits de consommation courante), certains pesticides. La liste des substances reconnues comme « perturbateurs endocriniens » évolue au fur et à mesure que de nouvelles connaissances sont disponibles (<https://edlists.org/>).

2. Listes réglementaires et listes de vigilance au titre de la Directive Cadre sur l'Eau

Parmi les substances potentiellement toxiques produites ou utilisées par l'homme, un certain nombre de substances sont priorisées dans le cadre de la protection des milieux aquatiques et de la ressource en eau.

La liste des substances de l'état chimique est décidée au niveau européen (Directive 2013/39/UE). La liste des polluants spécifiques de l'état écologique est décidée au niveau de chaque état membre et peut donc varier d'un état à l'autre (Arrêté relatif à l'évaluation de l'état des eaux de surface du 25 janvier 2010 modifié).

Ces listes sont périodiquement révisées (Directive 2008/105/CE, Article 8). Aujourd'hui, la constitution de ces listes s'appuie sur la considération initiale d'un grand nombre de substances et l'application de critères de sélection. Ces critères de sélection incluent i) les volumes de vente et/ou d'utilisation des substances considérées ; ii) leur présence avérée (approche basée sur la surveillance) ou probable (approche basée sur la modélisation) dans le milieu aquatique ; iii) leurs propriétés toxiques et écotoxiques ; iv) la faisabilité de leurs analyses (ex : Carvalho et al., 2016 ; Lettieri et al., 2016 ; Dulio et Andres, 2013). Le défi d'une telle priorisation est d'identifier des substances présentes dans l'environnement et qui présentent la plus grande menace pour les écosystèmes et la santé humaine.

Les substances qui ne sont pas réglementées sont recherchées dans l'environnement aquatique dans une démarche prospective de précision des niveaux et risques associés. Cette surveillance permet d'alimenter les démarches de priorisation décrites ci-dessus. Des listes de vigilance sont périodiquement proposées au niveau européen (ex : Décision 2020/1161/UE) et national (Arrêté établissant le programme de surveillance de l'état des eaux du 25 janvier 2010 modifié).

Au sein de ces différentes listes officielles, les catégories de substances les plus représentées sont les **pesticides**, les **pharmaceutiques**, les **métaux** ainsi que les **polluants organiques persistants** (Tableau I- 2). A l'heure actuelle, les pharmaceutiques ne font pas partie des substances de l'état chimique ou écologique et sont recherchés dans une démarche prospective.

Tableau I-2. Principales catégories de substances appartenant aux listes officielles (substances de l'état chimique et écologique, substances pertinentes à surveiller)

Catégories de substances	Nombre de substances ou groupes de substances dans les listes officielles pour quelques catégories de substances			
	Etat chimique ¹	Etat écologique ²	Listes de vigilance officielles ³	Total ≈ 245 subst. ou groupes de subst.
	53 subst. ou groupes de subst.	29 subst.	163 subst.	
Métaux et métalloïdes	4	4	16	24
Substances utilisées pour leur activité biologique				
Pesticides	15	22	53	90
Pharmaceutiques à usage humain ou vétérinaire	-	-	29	44
Hormones de synthèse ou naturelles	-	-	4	4
Autres substances à propriétés préoccupantes pour l'environnement (ex : PBT, CMR)				
Polluants organiques persistants (POP) ou substances « Persistantes, Bioaccumulables et Toxiques » (PBT) <ul style="list-style-type: none"> • dioxines et PCB • pesticides organochlorés • retardateurs de flamme bromés • chloroalcanes 	17		3	20
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	4	-	4	8
Perfluorés	1	-	4	5
<ul style="list-style-type: none"> • phtalates (plastifiants) • bisphénols • alkylphénols et dérivés éthoxylés • conservateurs (parabènes, triclosan/triclocarban), • filtres UV (...) 	3	-	24	27
Composés organiques de l'étain	1	-	6	7
Composés organohalogénés volatils (COHV), solvants chlorés et solvants benzéniques (BTEX)	7	2	4	13
Autres <ul style="list-style-type: none"> • chlorobenzènes • nitroaromatiques • additifs d'essence • additifs anticorrosifs • perchlorates (...) 	1	1	17	19

¹ Directive 2013/39/UE

² Arrêté relatif à l'évaluation de l'état des eaux de surface du 25 janvier 2010 modifié

³ Décisions 2015/495/UE ; Décision 2018/840/UE ; Décision 2020/1161/UE & Arrêté établissant le programme de surveillance de l'état des eaux du 25 janvier 2010 modifié

II. B. Principales sources et voies de transfert des substances chimiques

Les substances chimiques sont aujourd'hui utilisées ou consommées dans le cadre de différents types d'activités ou « **sources** ». Une fois utilisées, ces substances peuvent rejoindre les milieux aquatiques par différentes **voies de transfert**. En fonction des problématiques mises en évidence, il est ainsi possible d'agir à plusieurs niveaux :

- au niveau des usages autorisés : réglementation relative à la mise sur le marché (dépasse le cadre d'un SAGE) ;
- au niveau des prescripteurs ou usagers : changements de pratiques ;
- au niveau des transferts : efficacité des stations de traitement des eaux usées, gestion des eaux pluviales en zones urbanisées et le long des infrastructures de transport, gestion des sols et des zones tampons en zones agricoles.

Les sources et voies de transfert des micropolluants sont généralement différenciées entre « **pollutions ponctuelles** » et « **pollutions diffuses** » (Etat des lieux du SDAGE Adour Garonne, 2019).

Les « pollutions ponctuelles » sont localisables de façon précise, c'est-à-dire que les rejets se font en un point donné. Les pollutions ponctuelles sont définies ici comme celles qui transitent par une station de traitement des eaux usées. Ces eaux usées peuvent notamment provenir d'activités à l'intérieur des habitations, des établissements de santé ou des activités industrielles et artisanales (Figure II-1).

Les « pollutions diffuses » sont définies ici comme tous les transferts de micropolluants vers les eaux autres que ceux qui transitent par une station d'épuration. Ces apports diffus vers les milieux aquatiques ont pour caractéristique de se produire à des endroits et à des périodes de l'année variables contrairement aux rejets continus et localisables des stations d'épuration. Les sources de ces apports diffus comprennent les zones urbanisées, le trafic routier, ferroviaire ou aéroportuaire, l'agriculture, ou, directement, les activités aquatiques (navigation, baignade) et les dépôts atmosphériques sur les eaux de surface (Figure II-1).

A noter que les sédiments peuvent être considérés comme une source secondaire de contamination et font déjà l'objet d'une attention particulière dans le cadre du plan de gestion des sédiments de dragage de l'estuaire de la Gironde. La remobilisation des substances contenues dans les sédiments ne sera pas abordée de façon particulière dans le présent document.

A noter que les activités industrielles et artisanales peuvent être à l'origine de polluants très spécifiques qui font déjà l'objet d'une attention particulière dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux (action RSDE). Ces activités font également l'objet d'une attention particulière dans le cadre de l'action RSDE. Les activités industrielles et artisanales ne seront pas abordées de façon particulière dans le présent document.

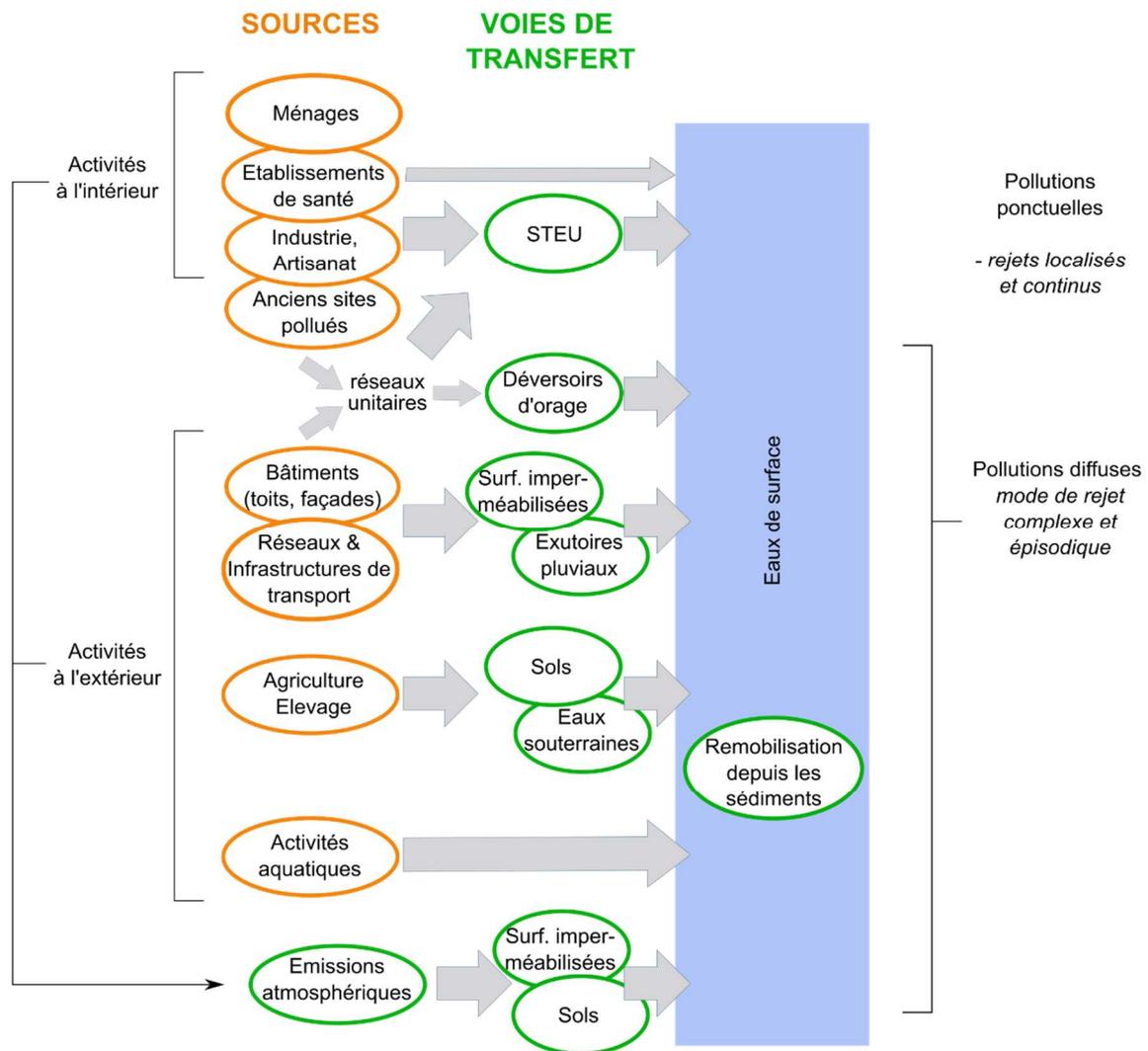


Figure II-1. Schéma simplifié des différentes sources et voies de transfert des micropolluants vers les eaux de surface (EU Guidance Document N°28, 2012 ; INERIS Guide méthodologique, 2017). Les « pollutions ponctuelles » sont définies ici comme celles issues des stations d'épuration. Les « pollutions diffuses » sont celles qui ne transitent pas par une station d'épuration.

A noter qu'une substance donnée peut avoir plusieurs sources, et qu'une substance provenant d'une même source peut avoir plusieurs voies de transfert. Le cuivre est un exemple typique de substance multi-sources et multi-voies de transfert. Les apports de cuivre anthropique incluent notamment les infrastructures de transport, l'agriculture (fongicide), les activités industrielles et artisanales ou encore les activités aquatiques (biocide/antifouling des coques de navires). Cet exemple illustre la complexité des sources et voies de transfert des micropolluants ainsi que la difficulté d'interprétation des données physico-chimiques pour l'identification des principaux émetteurs et l'élaboration de mesures correctives adaptées.

II. C. Aperçu de la contamination potentielle des masses d'eau par les principales sources et voies de transfert

En lien avec les principales sources et voies de transfert des micropolluants, ce paragraphe aborde les questions suivantes :

- Quelles catégories de substances sont transférées aux milieux aquatiques par les différentes sources/voies de transfert ?
- A quels endroits on peut s'attendre à de fortes concentrations ?

1. **Pollutions ponctuelles issues des stations de traitement des eaux usées**

Les stations de traitement des eaux usées (STEU) constituent une voie d'apport continu de micropolluants vers les milieux aquatiques. Bon nombre de substances sont utilisées à l'intérieur des habitations, des établissements de santé ou des exploitations industrielles et artisanales. Les catégories de substances concernées par des apports via les effluents de stations d'épuration sont ainsi celles entrant dans la composition d'une multitude de produits d'usage courant :

- les métaux ;
- les pharmaceutiques à usage humain ou vétérinaire (animaux domestiques) ;
- les hormones ;
- les pesticides utilisés à l'intérieur des habitations (ex : antiparasitaires vétérinaires, antinuissibles) ;
- les plastifiants (ex : phtalates, bisphénols) entrant dans la composition de nombreux articles de large consommation (polychlorure de vinyle ou PVC, polycarbonates, résines epoxy) ;
- les substances entrant dans la composition de produits de soins corporels et cosmétiques (ex : conservateurs, filtres UV, fragrances) ;
- les détergents, les désinfectants ou encore les additifs alimentaires.

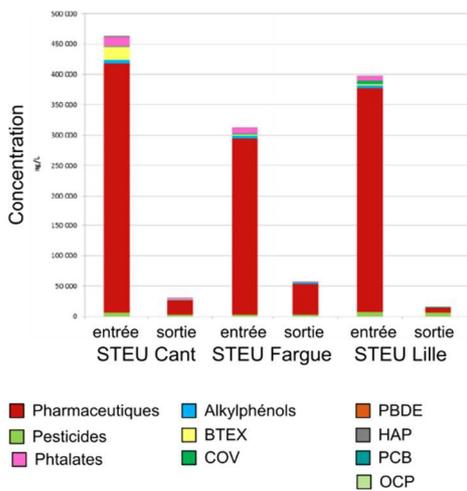
Dans le cas des réseaux unitaires, certaines substances transportées avec les eaux pluviales transitent également par les STEU (cf paragraphe suivant).

Ces substances sont plus ou moins bien éliminées dans les stations de traitement des eaux usées. Bien qu'elles ne soient pas spécifiquement conçues pour traiter les micropolluants, il a été montré que les différents traitements en éliminent le plus grand nombre et que leur efficacité dépend des traitements appliqués (ex : projet REGARD, AMPERES). Le projet REGARD a ainsi mis en évidence un abattement important des micropolluants dans les stations de l'aire urbaine de Bordeaux avec des concentrations cumulées variant entre 400 et 450 µg/L dans les eaux usées brutes et 15 et 60 µg/L dans les eaux traitées (Figure II-2).

Les rendements d'élimination des micropolluants augmentent avec le niveau de traitement des paramètres conventionnels : traitement primaire < traitement secondaire éliminant le carbone < traitement secondaire éliminant le carbone et l'azote, mis à part le cas des micropolluants adsorbés aux matières en suspension et éliminés par décantation ou filtration (Choubert et al., 2012 ; projet

REGARD). Parmi les catégories de substances suivies dans le cadre du projet REGARD, les substances prédominantes dans les effluents traités et donc réfractaires aux traitements sont certains pharmaceutiques (ex : carbamazépine, sotalol, oxazépam, disopyramide, cétirizine) et pesticides (ex : glyphosate, AMPA, fipronil, diuron, imidaclopride). Il s'agit également de certains phtalates (ex : DEHP) qui sont présents en fortes concentrations en entrée de STEU et dont les concentrations restent élevées dans les effluents traités malgré des rendements d'élimination qui peuvent être relativement élevés. Parmi les procédés tertiaires, seuls les procédés avancés (ex : ozonation, charbon actif, osmose inverse) ont un rendement d'élimination élevé pour les substances les plus persistantes. Ces traitements tertiaires ne sont pas encore appliqués à grande échelle en France.

A. Comparaison des concentrations en micropolluants en entrée et sortie de stations



B. Comparaison de l'efficacité des STEU de l'agglomération bordelaise vis-à-vis des micropolluants

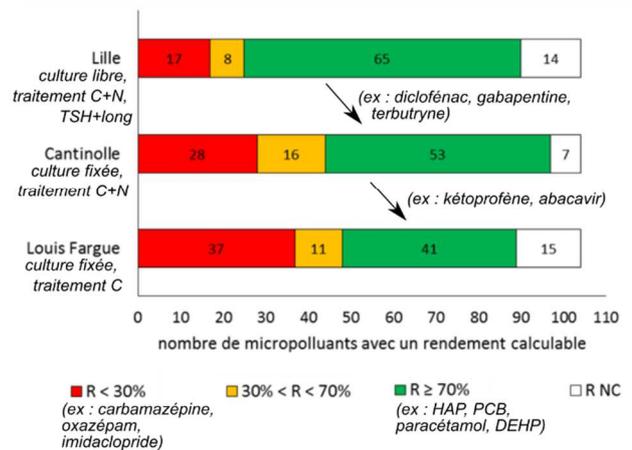


Figure II-2. A. Concentrations mesurées en entrée et sortie des stations de traitements des eaux usées de l'agglomération bordelaise pour les catégories de substance suivies (projet REGARD - Chollet et al., 2018). B. Comparaison de l'efficacité de l'élimination des micropolluants pour 3 stations de traitement des eaux usées de l'agglomération bordelaise (projet REGARD).

• A quels endroits peut-on s'attendre à de fortes concentrations ?

Les effluents traités constituent une charge permanente dans l'environnement. Les effluents traités risquent, dès lors que l'effluent n'est pas suffisamment dilué dans le milieu récepteur, de porter atteinte aux organismes aquatiques et à l'écosystème. Les concentrations les plus élevées en micropolluants issus de l'assainissement collectif sont généralement mesurées dans les cours d'eau de petites tailles qui reçoivent une quantité importante d'effluents traités. Ainsi, dans les cours d'eau, la proportion d'eaux usées traitées dans le débit du cours d'eau ou le degré de dilution des effluents domestiques est un paramètre déterminant des concentrations mesurées (Figure II-3 ; Gotz et al., 2011). Etant donné leurs grandes capacités de dilution, les fleuves et estuaires présentent généralement des concentrations en micropolluants issus de l'assainissement plus faibles que les petits cours d'eau. Au fil de l'eau, les plus fortes concentrations sont attendues à proximité des grands centres urbains.

Cet indicateur fonctionne bien pour les substances généralement mal éliminées par les STEU et pseudo-persistantes dans l'environnement (ex : le pharmaceutique carbamazépine). Mais il a ses limites pour les substances plus dégradables car les concentrations dans le milieu sont alors fonction

des performances des STEU, d'éventuels épisodes de rejets d'eaux usées non traitées et de processus de dégradation dans le milieu récepteur.

Effet du degré de dilution des effluents d'épuration dans les cours d'eau

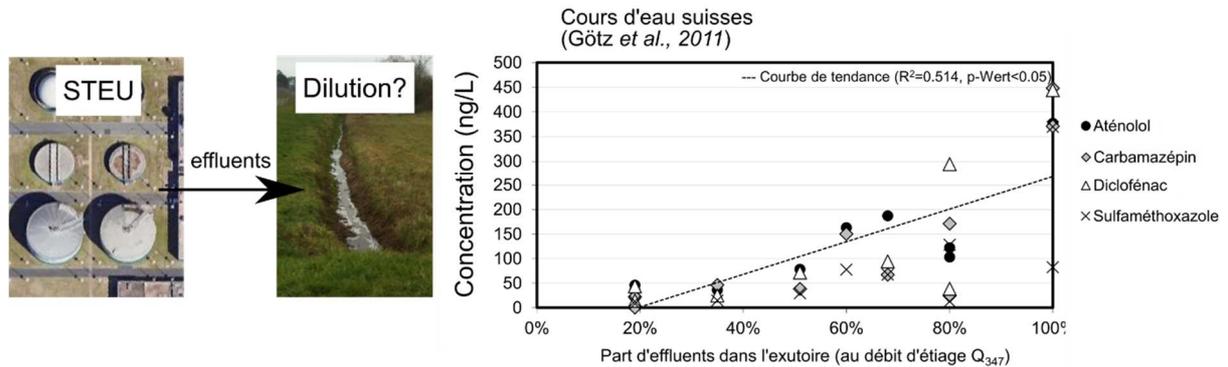


Figure II-3. Relation entre les concentrations dans les eaux de surface et la proportion d'eaux usées traitées dans le débit du cours d'eau pour 4 pharmaceutiques (Götz et al., 2011). Pour les substances d'utilisation courante rejetées en continu avec les effluents domestiques traités, une bonne corrélation peut généralement être observée entre les concentrations mesurées dans les cours d'eau et le degré de dilution des effluents d'épuration dans le milieu récepteur.

2. Pollutions diffuses issues des zones urbanisées

L'évolution du contexte réglementaire accorde une importance croissante à la maîtrise des rejets de polluants vers les milieux récepteurs. Outre les apports ponctuels en continu provenant des stations de traitement des eaux usées, des micropolluants provenant de sources diffuses sont également déversés dans les eaux de surface en zones urbanisées. Ces eaux polluées peuvent être transférées vers les eaux de surface par le biais des **déversoirs d'orage** des réseaux unitaires ou par le biais des **exutoires pluviaux** des réseaux séparatifs (Figure II-4).

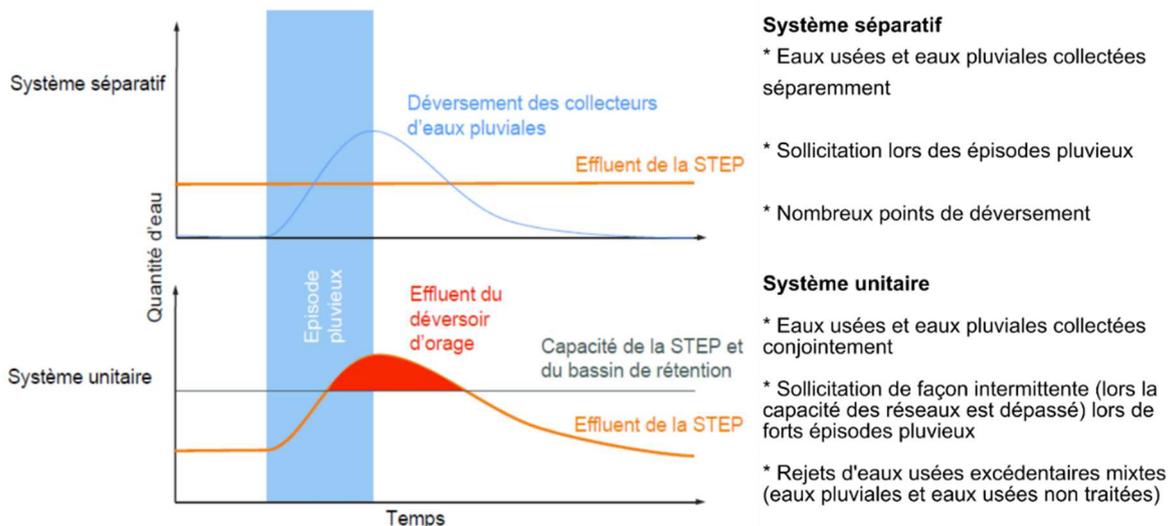


Figure II-4. Evolution des débits dans un système séparatif et unitaire (d'après Braun et al., 2015)

Les catégories de substances déversées par les déversoirs d'orage et les exutoires pluviaux diffèrent quelque peu.

Les principales catégories de substances concernées par des apports via **les eaux usées non traitées des déversoirs d'orage** sont, parmi les substances précisées au paragraphe précédent, celles que les stations parviennent normalement à dégrader et notamment :

- certains pharmaceutiques fortement utilisés (ex : paracétamol, acide salicylique) ou certaines substances présentes dans des produits de grande consommation (ex : caféine, théophylline) (Buerge et al., 2006, projet REGARD) ;
- certaines hormones (ex : cis-androsterone, testostérone) (Phillips et al., 2012)..

Les principales catégories de substances concernées par des apports via **les eaux pluviales des exutoires pluviaux ou des déversoirs d'orage** sont celles présentes sur les routes, les façades/toitures des bâtiments ou les jardins et espaces verts (projet REGARD, Gasperi et al., 2014) :

- les métaux (ex : zinc, cuivre, plomb) ;
- les pesticides (biocides) utilisés pour la protection du bois, des matériaux de construction ou des peintures (ex : diuron, propiconazole) ;
- les pesticides (phytosanitaires) correspondant à des usages divers (ex : glyphosate) ;
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) provenant de processus de combustion incomplète (ex : bois, gaz d'échappement) ou de sources pétrolières (pneus en caoutchouc, fuites d'huile, matériaux bitumeux). Les HAP déposés sur les surfaces imperméabilisées vont s'accumuler et sont susceptibles d'être remobilisés lors d'épisodes pluvieux ;
- les additifs de l'essence (ex : MTBE, ETBE) ;
- les retardateurs de flamme bromés, les plastifiants (ex : phtalates) utilisés dans les matériaux de construction et les pièces automobiles ;
- des traceurs de vie humaine (ex : caféine, nicotine, paracétamol) en lien avec de mauvais raccordements, des fuites dans les réseaux ou une élimination incorrecte des déchets (produits caféinés, mégots de cigarette).

Les eaux pluviales ou mixtes peuvent donc contenir des mélanges complexes de substances chimiques. On constate que certains pesticides utilisés en agriculture sont également présents dans les eaux pluviales. La comparaison des flux en micropolluants provenant des exutoires pluviaux et déversoirs d'orage par rapport aux flux provenant des zones agricoles a fait l'objet de quelques études (Wittmer et al., 2011 ; Botta et al., 2016 ; Müller et al., 2021).

- **A quels endroits peut-on s'attendre à de fortes concentrations ?**

Les principaux déterminants des quantités ou flux de micropolluants exportés à l'exutoire sont logiquement les superficies imperméabilisées drainées. L'importance des pollutions diffuses issues des surfaces imperméabilisées et transférées par les **eaux pluviales** peut être évaluée par une analyse de l'occupation du sol dans l'espace concerné. Ainsi, plus la proportion de surfaces imperméabilisées dans le bassin versant est importante, plus les concentrations dans le cours d'eau sont susceptibles d'être élevées. La composition des eaux pluviales est cependant beaucoup plus variable que celle des eaux

usées. Elle dépend du type de bassin versant mais aussi du type d'évènement pluvieux (volumes ruisselés, durée de la période sans précipitation précédant l'averse) (Bollmann et al., 2014 ; Masoner et al., 2019). Les quantités ou flux de micropolluants exportés varient donc fortement d'un site à l'autre, mais également d'un épisode pluvieux à l'autre.

L'importance des pollutions diffuses issues des **déversoirs d'orage** pourrait être évaluée par un autre indicateur sur la base des suivis réglementaires effectués (équipements de mesure récents sur les déversoirs).

3. Pollutions diffuses issues des réseaux et infrastructures de transport

Les eaux issues des routes et autoroutes peuvent être polluées par des matières en suspension, des métaux, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des additifs de l'essence comme décrit dans le paragraphe précédent. Les eaux collectées sur les routes et autoroutes présentent des concentrations particulièrement élevées en HAP.

Tout comme les pollutions diffuses issues des zones urbanisées, l'importance des pollutions diffuses issues des réseaux et infrastructures de transport peut être évaluée par une analyse de l'occupation du sol dans l'espace concerné.

4. Pollutions diffuses issues de l'agriculture et de l'élevage

Une multitude de substances proviennent de l'agriculture et de l'élevage. Les catégories de substances concernées par les pollutions diffuses issues de l'agriculture et de l'élevage sont :

- les produits phytosanitaires utilisés en agriculture ;
- les pharmaceutiques à usage vétérinaire utilisés en élevage ;
- les biocides utilisés en élevage ;
- les hormones de synthèse ou naturelles issues des élevages.

Les cours d'eau des zones agricoles peuvent donc contenir des mélanges complexes de substances chimiques.

Les substances utilisées en agriculture peuvent être transférée depuis les parcelles aux eaux de surface par différentes voies : dérive de pulvérisation ou d'épandage ; ruissellement ; écoulements de sub-surface ; lixiviation en profondeur puis transferts vers les eaux de surface par remontée de nappe. Les substances citées peuvent également être transférées par écoulement d'eaux pluviales sur les surfaces imperméabilisées et par rejets directs dans les réseaux (ex : eaux issues des aires de lavage et de remplissage des cuves ; eaux issues des bâtiments d'élevage).

- **A quels endroits peut-on s'attendre à de fortes concentrations ?**

L'importance des pollutions diffuses d'origine agricole peut être évaluée par une analyse de l'occupation du sol dans l'espace concerné. Ainsi, plus la **proportion de surfaces cultivées dans le bassin versant** est importante, plus les concentrations dans le cours d'eau sont susceptibles d'être élevées.

L'importance des pollutions diffuses d'origine agricole peut également être **modélisée**. Ce type d'approche a été mis en œuvre dans le cadre de l'état des lieux du SDAGE pour évaluer la pression diffuse par les produits phytosanitaires pour les masses d'eau « cours d'eau ». (Etat des lieux du SDAGE Adour Garonne, 2019 ; Adoir et al., 2018).

5. Activités aquatiques

Les activités sur et au bord de l'eau qui génèrent des flux de polluants comprennent la navigation, la baignade et la construction d'ouvrages dans ou au bord de l'eau.

Les principales catégories de substances apportées par les activités aquatiques sont :

- les biocides contenus dans les agents antisalissure des peintures des coques de bateaux (principalement des substances à base de cuivre et de zinc) ;
- les biocides contenus dans les matériaux de construction des ouvrages qui se trouvent dans l'eau (débarcadères, piliers de ponts) ;
- les filtres UV contenus dans les crèmes solaires (zones de baignade) ;

L'apport de biocides via les agents antisalissure est plus élevé durant l'été puisque la plupart des bateaux passent l'hiver en cale sèche. Les plus grandes concentrations sont à prévoir dans les ports qui accueillent beaucoup de bateaux et où le brassage de l'eau est faible. Il existe actuellement des mesures de contaminants dans les sédiments des ports de l'estuaire de la Gironde dans le cadre du réseau de surveillance de la qualité des ports maritimes (REPOM). Ces suivis comprennent certains métaux dont le cuivre et zinc.

6. Classement des principales catégories de substances selon leurs principales sources et voies de transfert

Les différentes catégories de substances de même que leurs principales sources et voies de transfert figurent dans le tableau ci-dessous. Comme indiqué dans le tableau, les stations de traitement des eaux usées sont à l'origine de l'apport du plus grand nombre de substances tandis que les métaux ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent les catégories qui comptent le plus grand nombre de sources et voies de transfert.

Tableau II-1. Principales sources et voies de transfert pour quelques catégories de substances

Sources	Ménages, hôpitaux, industrie et artisanat	Zones urbanisées		Transport	Agriculture / Elevage	Activités aquatiques (navigation, baignade)
Voies de transfert	Stations de traitement des eaux usées	Déversoirs d'orage	Collecteurs d'eaux pluviales	Collecteurs d'eaux pluviales	Ruissellement, Drainage	Apports directs
Références						
Catégorie de substances ciblées						
Métaux	x	x	x	x	x	x
Utilisés pour leur activité biologique						
Pesticides / Phytosanitaires	(x)	(x)	(x)	(x)	x	
Pesticides / Biocides	x	x	x		x (élevage)	x (antifouling)
Pesticides / Antiparasitaires	x (animaux compagnie)	x (animaux compagnie)			x (élevage)	
Pharmaceutiques à usage humain	x	x				
Pharmaceutiques vétérinaires	x (animaux compagnie)	x (animaux compagnie)			x (élevage)	
Hormones de synthèse	x	x			x (élevage)	
Hormones naturelles	(x)	x			x	
Autres substances à propriétés préoccupantes						
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	(x)	x	x	x	x	x
Perfluorés	x	x	x	x		x
Phtalates (plastifiants)	x	x	x	x	x	x
Bisphénols	x	x	x	x		
Alkylphénols et dérivés éthoxylés	x	x				
Filtres UV	x	x				x (crèmes solaires)
Conservateurs (ex : parabènes, triclosan)	x	x				

II. D. Voies de transfert et dynamiques temporelles des concentrations

Pour la mise en place d'un suivi adéquate des micropolluants dans les milieux aquatiques, il est nécessaire de prendre en compte à la fois les sources et voies de transfert, mais également la dynamique temporelle des concentrations dans le milieu.

La dynamique temporelle des concentrations en contaminants en un point donné d'un cours d'eau est conditionnée par :

- la dynamique des apports des bassins versants ;
- la variation saisonnière du débit du cours d'eau (étiage vs hautes eaux) ;

- la variation saisonnière des processus internes aux eaux de surface en lien avec la variation des conditions physico-chimiques.

1. Influence des apports ponctuels et diffus

Pour les **pollutions ponctuelles** issues des stations de traitement des eaux usées, les apports de micropolluants sont relativement constants. Des variations peuvent cependant être observées pour certaines substances qui présentent une utilisation saisonnière telles que certains pharmaceutiques qui sont d'avantage employés en hiver pour lutter contre la grippe.

Pour les **pollutions diffuses** issues des zones urbanisées, des infrastructures de transport ou des zones agricoles, les apports de micropolluants sont très irréguliers en lien avec la mobilisation des contaminants par les pluies et l'utilisation saisonnière de certains produits chimiques. L'influence des apports épisodiques peut se traduire par de fortes variations de concentrations dans les milieux récepteurs.

- Les apports en provenance des zones urbanisées (exutoires pluviaux, déversoirs d'orage) dépendent fortement des quantités de précipitations et de l'intensité des pluies (Wittmer et al., 2010).
- Les apports provenant des surfaces agricoles sont d'avantage corrélées aux hausses de débits ou aux crues. Les concentrations dans les eaux atteignent en général les valeurs les plus élevées lors des premières hausses de débit après l'application (Leu et al., 2004 ; Boithias et al., 2014).

Cette dynamique est une grande source de difficulté aussi bien pour l'évaluation de la pollution sur le terrain que pour le travail de modélisation.

Dans les grands fleuves tels que la Dordogne et la Garonne, les variations de concentrations sont potentiellement plus faibles que dans les petits cours d'eau. Cela s'explique par le fait que l'occupation du sol dans les grands bassins versants est plus hétérogène est donc rarement dominée par une seule forme d'occupation du sol comme cela peut être le cas sur des petits bassins versants. Cela s'explique également par la forte variabilité spatiale des précipitations à l'échelle du bassin versant. Les apports se produisent à différents moments le long du cours d'eau et se superposent. Les fleuves et estuaires présentent donc une capacité de dilution des apports plus importante que les petits cours d'eau. En revanche, si l'on considère les quantités transportés ou flux, ceux-ci sont plus importants dans les fleuves que dans les petits cours d'eau.

2. Influence de la dilution par les débits

Une dilution plus importante des apports par les eaux douces est attendue aux périodes de hautes eaux par rapport aux périodes de basses eaux.

Pour les substances **transférées en continu par les effluents de stations de traitement des eaux usées**, les concentrations sont donc d'autant plus importantes que les débits sont faibles. Ceci est d'autant plus vrai pour les substances relativement persistantes (ex : carbamazépine). Les pharmaceutiques plus réactifs ont en effet une dynamique plus complexe (cf paragraphe suivant).

3. Influence de processus internes aux eaux de surface

Les processus internes aux eaux de surface peuvent également contribuer à la diminution ou à l'augmentation des concentrations dans le temps. Ces processus incluent des processus physiques (ex : sorption/désorption particulaire), chimiques (ex : photolyse, hydrolyse) ou encore biologiques (ex : biotransformation). L'importance de ces processus varie en fonction des conditions du milieu (ex : température, salinité, turbidité).

II. E. Influence de la stratégie d'échantillonnage des eaux

L'échantillonnage est une étape cruciale pour toute analyse car il doit permettre d'obtenir une représentation détaillée et fidèle de la pollution de la masse d'eau à caractériser. Les principaux enjeux de l'échantillonnage des eaux résident dans :

- la représentation de la variabilité temporelle des concentrations dans la masse d'eau, ceci est d'autant plus vrai pour le suivi des pollutions diffuses qui varient fortement dans le temps ;
- la collecte d'échantillons valides pour des analyses traces ou ultra-traces, *i.e.*, concentrations de l'ordre du µg/L voire ng/L. Ceci est d'autant plus vrai dans les fleuves ou estuaires où les concentrations en micropolluants sont généralement plus faibles que dans les petits cours d'eau.

Actuellement, les campagnes de suivi s'appuient généralement sur des échantillons ponctuels saisonniers (Tableau II-2).

Tableau II-2. Prescriptions nationales pour la surveillance des eaux de surface – matrice « eau » (Arrêté établissant le programme de surveillance de l'état des eaux du 25 janvier 2010 modifié).

Typologie de masse d'eau	Substances	Nombre d'années de suivi par SDAGE	Fréquence des contrôles par an
Cours d'eau	Etat chimique	1 à 2 selon les substances	12
	Etat écologique	2	4
	Surveillance prospective	1 à 2 selon les substances	6 pour les pesticides 4 pour les autres micropolluants
Eaux littorales	Etat chimique	1	12
	Etat écologique	-	-
	Surveillance prospective	A définir (chantier en cours sur les échantillonneurs passifs)	

Pour les pollutions ponctuelles issues des stations de traitement des eaux usées, les échantillons ponctuels saisonniers permettent de se rendre compte de la pollution de fond par les substances émises de façon quasi-continue dans les cours d'eau. En revanche, pour les pollutions diffuses (ex : exutoires pluviaux, déversoirs d'orage, agriculture), les échantillons ponctuels saisonniers ne permettent pas de rendre compte de la dynamique de la pollution. Il faut donc s'attendre à ce que :

- le jeu de données issues de ces réseaux livre en moyenne des concentrations plus faibles que les études de terrain basées sur un pas de temps plus resserré. Ceci est d'autant plus vrai pour les petits cours d'eau en raison d'une forte dynamique des concentrations ;
- un échantillonnage aléatoire des pics de concentrations.

La pollution réelle s'en trouve alors largement sous-estimée. A priori, les échantillons ponctuels saisonniers ne permettent pas une comparaison robuste des concentrations et des flux entre les

différentes stations ou dans le temps. Il est alors complexe et difficile d'avoir des preuves claires et évidentes d'une différence dans la pollution de l'eau en fonction du type et de l'intensité des activités humaines exercées, ou lors de la mise en place de mesures d'atténuation.

L'analyse des micropolluants est généralement lourde et onéreuse comparée au prélèvement d'échantillons ponctuels. Des stratégies d'échantillonnage alternatives sont judicieuses lorsque l'effort demandé par les prélèvements est assez faible par rapport au travail d'analyse, et qu'un échantillon moyenné est souhaité. A l'heure actuelle, les suivis qui permettent l'appréhension des pics de concentrations ne sont pas réalisables en routine (ex : prélèvements haute fréquence pendant plusieurs épisodes pluvieux, analyses *in situ*). En revanche, des stratégies d'échantillonnage alternatives qui permettent d'obtenir une concentration moyenne pendant la période de prélèvement existent pour un budget raisonnable (Figure II-5). Cette information est très intéressante en termes d'exposition chronique des organismes aquatiques. Parmi ces stratégies d'échantillonnage, on trouve :

- les échantillons composites asservis au temps : cela consiste à prélever des échantillons unitaires à intervalle fixe de temps (ex : 50 mL toutes les 15 min) pendant un certain temps (ex : 15 jours) à l'aide de préleveurs automatiques pour obtenir des échantillons moyennés. L'utilisation des préleveurs automatiques suppose de disposer d'une source d'énergie pour le pompage et la réfrigération des échantillons ;
- les échantillons composites asservis au débit : cela consiste à prélever des échantillons unitaires à intervalle fixe de volume d'eau passé (ex : 50 mL tous les 0,5 m³). La fréquence de prélèvement est donc augmentée en période de crue. Cette stratégie suppose une mesure fiable du débit en parallèle de l'échantillonnage. En raison de la dynamique particulière de la pollution diffuse qui implique souvent une augmentation des concentrations avec le débit, il est fort probable que les concentrations obtenues par échantillonnage asservi au débit soient plus élevées que celles obtenues par un échantillonnage asservi au temps. La réalisation d'échantillons composites asservis au débit est particulièrement intéressante pour l'évaluation des flux mais est moins pertinente qu'un asservissement au temps pour l'évaluation des concentrations moyennes sur la période d'exposition.
- les échantillonneurs passifs : cela consiste à placer dans la masse d'eau et pendant un certain temps, des dispositifs qui accumulent les contaminants présents en phase dissoute en continu. Différents types d'échantillonneurs passifs existent selon la polarité des substances ciblées (ex : POCIS, DGT, Chemcatcher®). L'échantillonnage passif nécessite de disposer de données de calibration. Pour le moment, ces échantillonneurs ne sont pratiquement utilisés que dans le cadre de projets de recherche mais ils pourraient bientôt faire leur entrée dans les suivis de routine estuariens.

Des exemples de programmes de suivi des pesticides représentant la variabilité temporelle des concentrations incluent les programmes suédois, norvégiens ou suisses qui utilisent des échantillons composites hebdomadaires ou bi-mensuel (Boye et al., 2019 ; Braun et al., 2015 ; Stenrød et al., 2015). Les programmes de l'USGS utilisent des échantillons ponctuels à intervalle fixe ainsi que des échantillons additionnels lors des épisodes pluvieux (Stone et al., 2014).

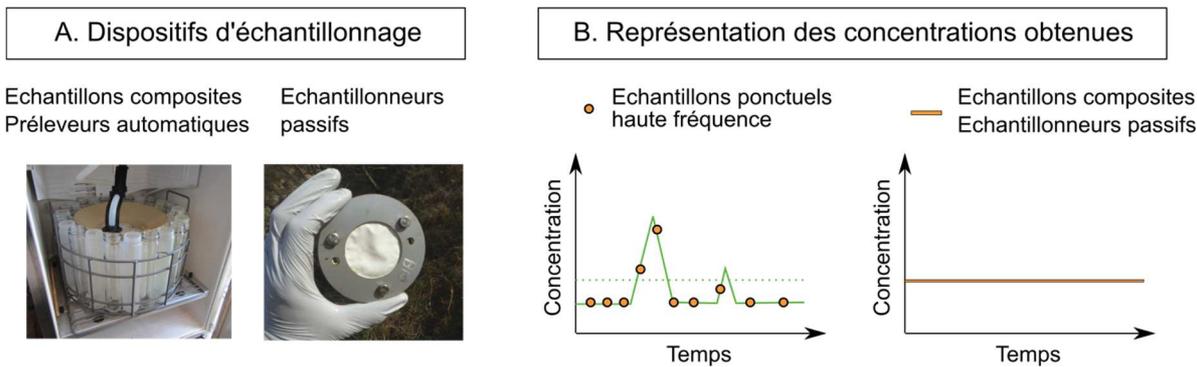


Figure II-5. A) Dispositifs alternatifs d'échantillonnage des eaux et B) Représentation schématique des concentrations obtenues : en principe, la concentration moyenne obtenue avec des échantillons ponctuels haute-fréquence est la même que celle obtenue avec des échantillons composites asservis au temps ou des échantillonneurs passifs.

II. F. Impact sur les organismes aquatiques – écotoxicologie

Les paragraphes précédents ont montré que de nombreux micropolluants étaient présents dans les milieux récepteurs, avec pour certaines sources et voies de transfert, une forte dynamique spatiale et temporelle des concentrations en contaminants dans les milieux récepteurs. Mais que signifie, pour les organismes aquatiques, l'incursion irrégulière de micropolluants multiples dans leur environnement ?

Les réponses toxicologiques sont généralement déterminées par l'ampleur, la durée et la fréquence de l'exposition des organismes à la fraction biodisponible des contaminants. Ce principe de base se complique dans les écosystèmes aquatiques car les concentrations de contaminants fluctuent continuellement en raison d'apports intermittents, des variations de débits et de la dissipation des contaminants dans l'environnement.

- A l'heure actuelle, l'approche utilisée pour évaluer la qualité du milieu se base principalement sur l'évaluation de l'ampleur de l'exposition : comparaison des concentrations mesurées à des concentrations (éco)toxicologiques de référence (paragraphe 1).
- Les pics de concentrations, brefs mais susceptibles de se répéter, sont plus difficiles à évaluer à l'aide des concentrations (éco)toxicologiques de référence (paragraphe 2). Pour les pollutions diffuses, la stratégie d'échantillonnage a une grande influence sur les résultats de l'évaluation de la qualité de l'eau.
- L'évaluation des substances individuelles peut être complétée par des bioessais ou par l'étude des communautés qui livrent des informations supplémentaires sur l'effet biologique des cocktails de substances (paragraphe 3).

1. Evaluation à l'aide de concentration (éco)toxicologiques de référence

Dans la pratique, l'évaluation du risque vis-à-vis des pollutions chimiques se base de façon pragmatique sur une comparaison entre des données d'exposition (estimées à partir des concentrations mesurées dans l'environnement) à des concentrations (éco)toxicologiques de référence (Figure II-6). La finalité de cette démarche est d'apporter des éléments d'aide à la décision pour la gestion des milieux aquatiques.

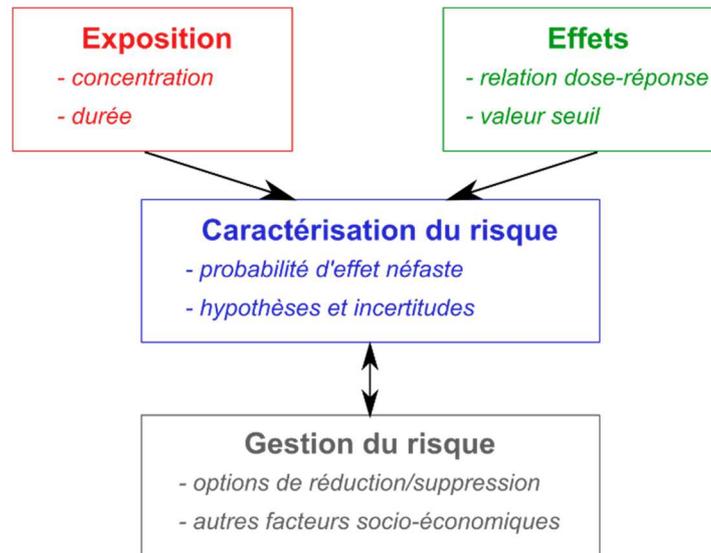


Figure II-6. Schéma conceptuel de l'évaluation du risque

2. Méthodes de détermination des concentrations (éco)toxicologiques de référence

(a) Normes de qualité environnementale (NQE) et Concentrations prédites sans effet (PNEC)

Les concentrations (éco)toxicologiques de référence sont déterminées selon des méthodes établies au niveau européen (EU Guidance document n°27, 2018). Pour l'évaluation de l'état chimique ou écologique, ces concentrations de référence sont appelées « normes de qualité environnementale » (NQE). Pour les substances recherchées dans une démarche prospective, ces concentrations de référence n'ont pas un caractère normatif et sont appelées « concentrations prédites sans effet » (PNEC) (Tableau II-3). Les PNEC ne présentent pas le même niveau de validation que les NQE.

Tableau II-3. Normes de qualité environnementale (NQE) et concentrations prédites sans effet sur les écosystèmes (PNEC)

	Objectifs	Détermination	Niveau de validation
NQE - substances de l'état chimique	protection de la santé humaine et de l'environnement (Directive 2000/60/CE, Article 2, déf 35)	Union Européen	Elevé
NQE - polluants spécifiques de l'état écologique	protection des biotes aquatiques uniquement (Directive 2000/60/CE, Annexe V, §1.2.6)	National	Intermédiaire – peut varier entre états membres
PNEC - surveillance prospective		Valeur réglementaire non	faible

(b) Récepteurs et compartiments ciblés

Les concentrations (éco)toxicologiques de référence peuvent s'appliquer à **l'eau, le sédiment ou le biote** selon le récepteur et compartiment à risque.

Pour la plupart des substances, le risque principal pour les organismes aquatiques (et possiblement les humains *via* l'eau de boisson) est par exposition directe à **l'eau**. La concentration (éco)toxicologique de référence est alors définie pour la matrice eau. L'évaluation du risque associé à une exposition par l'eau est toujours réalisée.

Pour les substances qui ont une forte capacité de sorption et peuvent s'accumuler dans les **sédiments**, il y a un risque pour les **organismes benthiques**. La concentration (éco)toxicologique de référence est alors également définie pour la matrice sédiment. Les critères permettant de déclencher une évaluation du risque associé à une exposition des organismes benthiques est la capacité de sorption des substances (ex : K_{oc} , K_{ow}) ou l'existence de données mettant en évidence une forte toxicité pour les organismes benthiques (EU Guidance document n°27, 2018).

Pour les substances lipophiles et/ou bioaccumulables, qui peuvent donc s'accumuler dans le **biote**, il y a un risque pour les **prédateurs supérieurs** (ex : mammifères, oiseaux) par voie trophique, et possiblement les humains qui sont alors exposés par la chaîne alimentaire. La concentration (éco)toxicologique de référence est alors également définie pour la matrice biote. Les critères permettant de déclencher une évaluation du risque associé à une exposition des prédateurs supérieurs reposent sur le potentiel d'accumulation de la substance considérée dans la chaîne trophique (facteurs de bioamplification, de bioaccumulation ou K_{ow} lorsque les facteurs précemment cités ne sont pas disponibles) ou sur l'existence de données attestant d'une forte toxicité pour les prédateurs supérieurs (EU Guidance document n°27, 2018).

(c) Pollution chronique et pollution aiguë

Deux types de concentrations (éco)toxicologiques de référence sont généralement définis. On distingue d'une part, les seuils définis pour des cas **d'exposition chronique** (exposition en continu sur une longue durée pouvant avoir des effets sur le long terme, ex : reproduction, développement embryo-larvaire) et qui correspondent aux normes de qualité environnementale exprimées en moyenne annuelle (NQE-MA) ou PNEC chronique. Ce critère ne permet toutefois pas d'apprécier les atteintes aux organismes aquatiques en cas d'exposition brève mais sévère telle qu'elle survient lors d'un pic de pollution. D'où la définition de concentrations (éco)toxicologiques de référence pour des cas **d'exposition aiguë** (exposition de courte durée pouvant avoir des effets immédiats) et qui correspondent aux normes de qualité environnementale exprimée en concentration maximale admissible (NQE-CMA) ou PNEC aiguë.

(d) Méthodes de calcul des concentrations (éco)toxicologiques de référence

Seules les méthodes de calcul des concentrations (éco)toxicologiques de référence pour la matrice « eau » sont présentées ici.

Les valeurs des seuils (NQE/PNEC) sont fixées à l'aide d'essais généralement effectués au laboratoire pour évaluer l'écotoxicité des substances. La construction de ces valeurs repose sur des hypothèses et degrés d'incertitude variables décrits dans des guides techniques européens et nationaux (INERIS, 2011 ; EU Guidance document n°27, 2018 ; ECHA, 2008). La valeur des critères de qualité

environnementale chronique ou aiguë peut être déterminée selon trois méthodes différentes : la méthode du facteur de sécurité ou d'extrapolation (en anglais, Assessment Factor (AF) method) ; la méthode des courbes de distribution de sensibilité des espèces (en anglais, Species-Sensitivity-Distribution (SSD) method) ; la méthode basée sur les résultats d'essais obtenus en mésocosmes ou en écosystèmes naturels (Maltby, 2006). Les essais en mésocosmes ou à un niveau supérieur sont cependant rares et non standardisés. Ces trois méthodes ont pour objectif d'appréhender l'impact des substances chimiques sur les écosystèmes aquatiques. La méthode du facteur de sécurité est actuellement la plus utilisée : elle est brièvement présentée ici.

La méthode du facteur de sécurité part du principe qu'un écosystème est protégé si les espèces représentatives du maillon le plus sensible de la chaîne alimentaire le sont (Figure II-7). Selon la méthode du facteur de sécurité, la valeur de la concentration critique d'effet la plus protectrice pour l'environnement (*i.e.*, la plus faible) est divisée par un facteur de sécurité ou d'extrapolation qui tient compte des incertitudes rencontrées. Les concentrations critiques d'effet sont obtenus à partir d'essais généralement réalisés en laboratoire en exposant une seule des espèces choisies pour ses caractéristiques à des concentrations d'une seule substance et en mesurant des effets écotoxicologiques (ex : mortalité, survie, reproduction) selon des protocoles standardisés. La valeur du facteur de sécurité tient compte des incertitudes rencontrées : variation inter-spécifiques, passage de données de laboratoire à celles du terrain, passage d'un essai court à une durée longue.

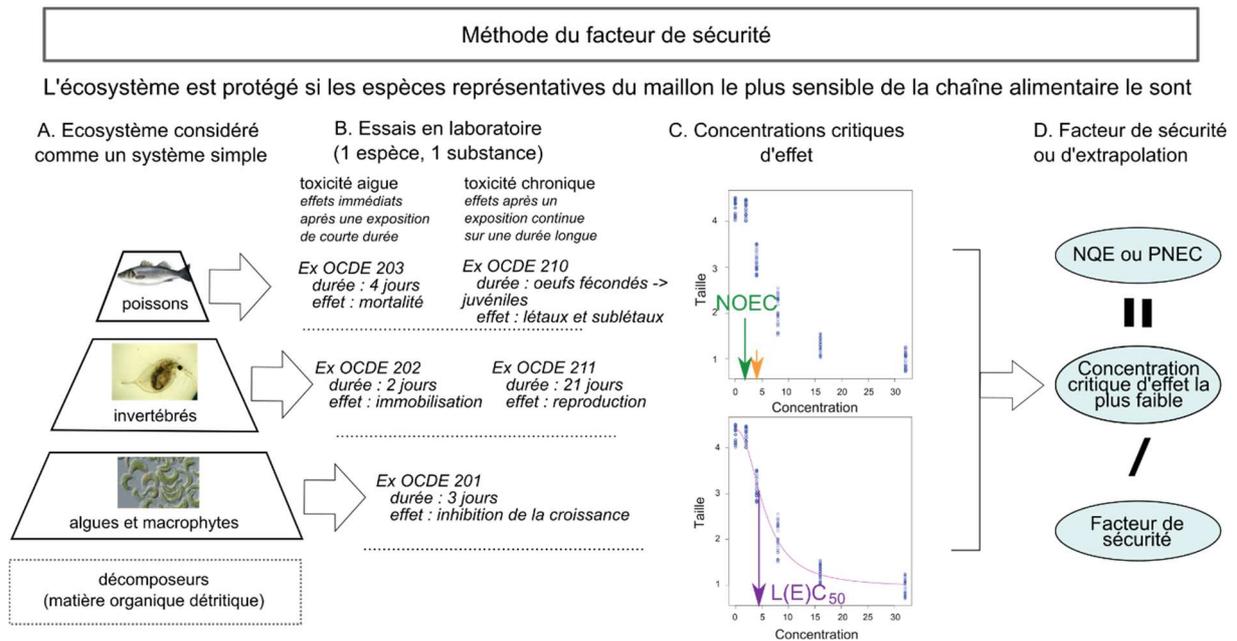


Figure II-7. Principe de la méthode du facteur de sécurité (d'après EU Guidance document n°27, 2018)

Les différents guides d'évaluation des risques recommandent d'appliquer des facteurs de sécurité différents pour les **eaux douces** et les **eaux marines**. Un facteur d'extrapolation additionnel de 10 est préconisé pour les NQE ou la PNEC en milieu marin du fait d'incertitudes additionnelles : sous-représentation des taxons clés, diversité d'espèces plus complexe en milieu marin. Pour les **eaux de transition ou eaux estuariennes**, dont la salinité varie au cours du temps, il est recommandé d'utiliser :

- les concentrations seuils pour les eaux douces pour les eaux estuariennes qui ont une salinité faible et qui supportent des communautés proches de celles des écosystèmes d'eau douce ;

- les concentrations seuils pour les eaux douces pour les eaux estuariennes qui ont une salinité comprise entre 3 et 5. A ces salinités, un faible nombre d'espèces est présent, et cela peut être considéré comme un passage de communautés qui sont dominées par des espèces d'eaux douces à des communautés qui sont dominées par des espèces d'eaux marines (Figure II-8) ;
- les concentrations seuils pour les eaux marines pour les eaux estuariennes qui ont une salinité supérieure 5. Cette valeur est proposée par défaut sauf si d'autres informations permettent de définir une « salinité seuil » plus pertinente pour l'estuaire considéré (EU Guidance document n°27, 2018).

Les estuaires sont classiquement décrits en trois secteurs : oligohalin (<5), mésohalin (5 à 18) et polyhalin (>18). Pour l'estuaire de la Gironde, le secteur oligohalin s'étend du PK20 au PK55 en moyenne (Figure II-8) (Pasquaud, 2006 ; Pasquaud et al., 2012 ; Chevillot et al., 2016 ; Nzigou, 2012). Toutefois, ces limites sont variables selon la saison : une station donnée pourra être oligohaline l'hiver et mésohaline l'été.

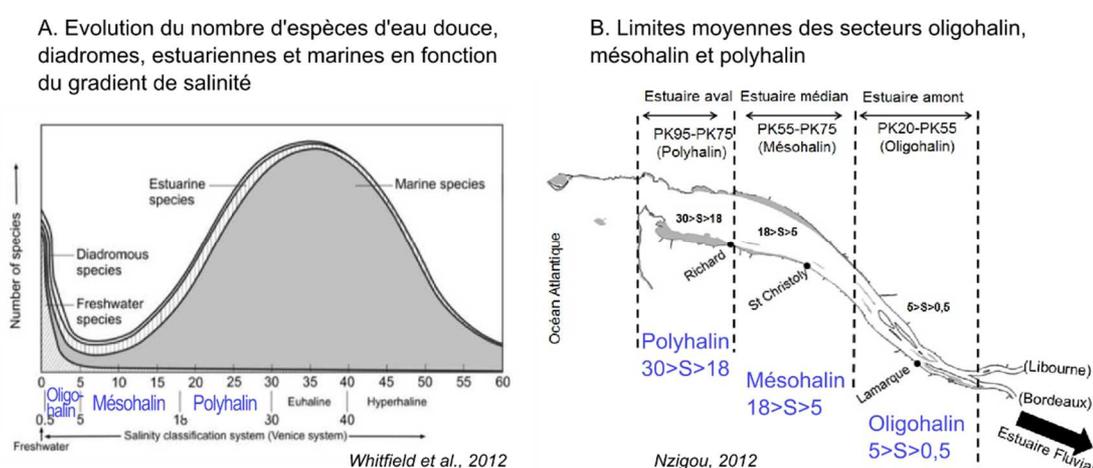


Figure II-8. (A) Répartition générique des espèces en fonction du gradient longitudinal de salinité (Whitfield et al., 2012). (B) Limites moyennes des secteurs oligohalin, mésohalin et polyhalin sur l'estuaire de la Gironde (Pasquaud, 2006 ; Nzigou, 2012).

3. Variations des concentrations et comparaison avec les concentrations (éco)toxicologiques de référence

Les concentrations (éco)toxicologiques de référence s'emploient aisément pour évaluer les concentrations de substances dans les eaux lorsqu'elles sont assez constantes (ex : substances émises en continu avec les effluents traités des stations de traitement des eaux usées) :

- Le cas A illustre une concentration inférieure à la concentration (éco)toxicologique de référence relatif à la pollution chronique, de sorte que le danger pour les organismes aquatiques demeure faible.
- Dans le cas B, il faut au contraire s'attendre à des effets néfastes sur les organismes aquatiques.

Les pics de concentrations, brefs mais susceptibles de se répéter, sont plus difficile à évaluer à l'aide des concentrations (éco)toxicologiques de référence :

- Le cas C illustre un pic de concentration compris entre les concentrations (éco)toxicologique de référence chronique et aiguë. Une simple comparaison avec les concentrations de référence ne suffit pas pour évaluer des cas d'exposition à des concentrations fluctuantes (Ashauer et al., 2011 ; Reinert et al., 2002) ;
- Le cas D illustre un pic de concentration supérieur à la concentration (éco)toxicologique de référence pour une pollution aiguë, il faut s'attendre à des effets néfastes sur les organismes aquatiques.

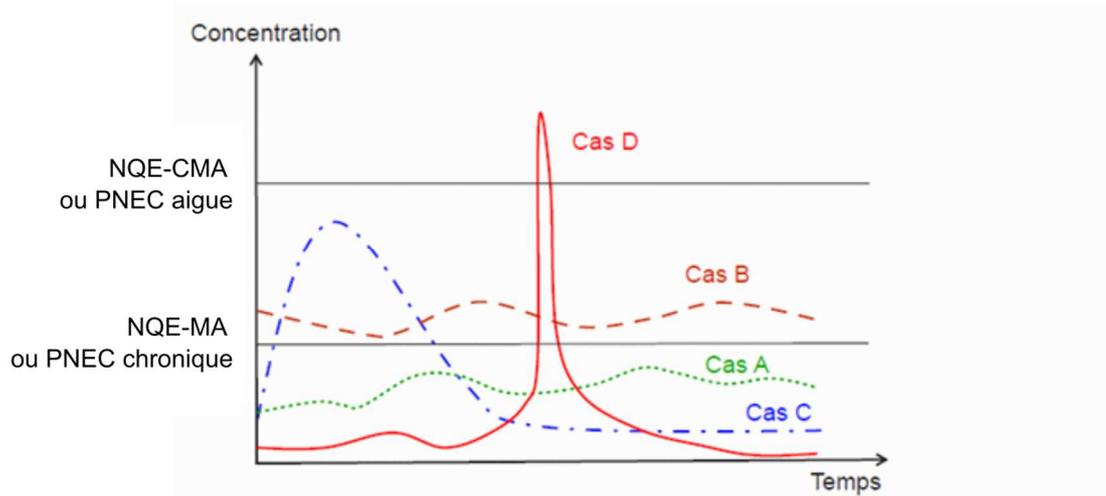


Figure II-9. Exemples de variation des concentrations et comparaison avec les critères de qualité relatifs à la pollution chronique (NQE-MA ou PNEC chronique) et aiguë (NQE-CMA ou PNEC aiguë) (Braun et al., 2015)

Comme discuté précédemment, il existe des techniques d'échantillonnage alternative et relativement peu coûteuses qui permettent d'obtenir les concentrations moyennes auxquelles l'écosystème est exposé pendant la période de prélèvement. Ces techniques d'échantillonnage alternatives incluent les échantillons composites asservis au temps et les échantillonneurs passifs. Différentes études et modèles tentent d'évaluer dans quelle mesure la toxicité de la concentration moyenne diffère de la toxicité correspondant à de celle de concentrations fluctuantes (ex : Ashauer et al., 2020).

4. Méthodes complémentaires d'évaluation de la qualité des eaux

La méthode d'évaluation, décrite ci-dessus, se base sur l'évaluation des substances prises individuellement et a largement été utilisée depuis les années 80. Cette méthode ne peut cependant s'appliquer qu'aux substances connues et ciblées et pour lesquelles des données sont disponibles en qualité et en quantité suffisantes. Et cette méthode ne donne que des informations limitées sur les effets écotoxicologiques.

Pour aller au-delà de ces limites, des approches complémentaires intégratives ont été développées. Elles ciblent spécifiquement certains effets toxiques. Les bioessais peuvent cibler différents niveaux d'organisation biologique pour mesurer leurs réactions à une exposition aux micropolluants : bioessais *in vitro* (modèles cellulaires ou acellulaires exposés au laboratoire), bioessais *in vivo* (organismes entiers exposés au laboratoire), biosurveillance active ou bioessais *in situ* (encagement d'organismes entiers), composition des communautés de l'écosystème aquatique (Figure II-10). Les bioessais réalisés avec des échantillons environnementaux permettent d'évaluer la toxicité de l'ensemble des

substances présentes dans le milieu (y compris celles qui n’ont pas été dosés ou celles qui ont un effet à des concentrations inférieures aux limites de quantification des substances) tout en intégrant les interactions entre substances. Les études de cas menées jusqu’à présent indiquent que les bioessais doivent généralement être combinés entre eux pour livrer une bonne appréciation de la qualité des eaux de surface.

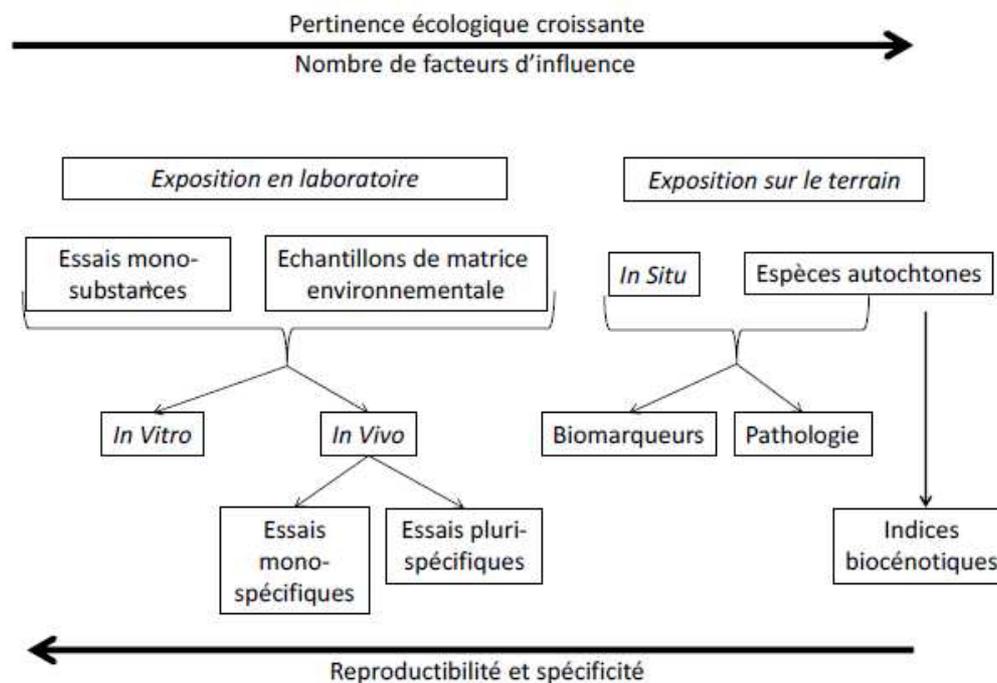


Figure II-10. Différentes méthodes utilisées pour déterminer les effets des substances chimiques sur l’environnement (d’après Connon et al. (2012) in Wittmer et al., 2014)

Parmi les méthodes actuellement disponibles, les **bioessais *in vitro*** permettent la mesure quantitative d’une réponse biologique spécifique d’un mode d’action toxique tel que que les effets oestrogènes, les effets androgènes, les effets d’inhibition de la photosynthèse, la génotoxicité, la cytotoxicité. Ils fournissent une réponse sensible et spécifique de catégories de substances, tels que les composés dioxin-like ou les composés œstrogéniques (projet REGARD - Aït-Aïssa et al., 2017). A l’heure actuelle, il est encore difficile de faire le lien entre les résultats de ces bioessais (effets spécifiques) et l’impact sur les organismes aquatiques (altération de la reproduction avec des conséquences sur les populations).

Les **bioessais *in vivo*** se basent des organismes entiers tels que les algues, daphnies ou embryons poissons. Certains bioessais *in vivo* bénéficient de protocoles normalisés puisqu’ils sont identifiés à ceux utilisés pour déterminer les concentrations (éco)toxologiques de référence. On peut citer les bioessais sur gammarès ou daphnies (projet MICROPOLIS - Penru et al., 2018).

Les **bioessais *in situ* ou biosurveillance active** se basent sur des organismes contrôlés et calibrés transplantés sur le terrain sur une période de temps défini. Il peut s’agir d’invertébrés (mollusques, crustacés), de poissons. Cette approche se base sur la mesure de différentes réponses biologiques indicatrices de toxicité générale (ex : survie, alimentation, pathologies) ou de toxicité plus spécifique (ex : perturbation endocrinienne, neurotoxicité) ou d’approches de type biomarqueurs (projet REGARD – Gourves et al., 2018 ; projet SASHIMI en milieu estuarien).

III. Evaluation spatialisée des pressions potentielles sur l'estuaire pour les principales sources/voies de transfert de micropolluants

Avant d'entreprendre une évaluation détaillée des résultats issus des suivis des micropolluants, il convient d'obtenir un aperçu de la contamination potentielle des différentes masses d'eau par les micropolluants. L'analyse des pressions potentielles a pour objectif d'identifier les masses d'eau qui présentent potentiellement des concentrations élevées et une diversité de substances et donc des risques d'atteinte aux milieux aquatiques.

Comme décrit dans le **paragraphe II.C**, l'importance des différentes sources/voies de transfert de pollution dans un bassin versant peut être évaluée par une analyse des activités et de l'occupation des sols dans l'espace concerné. Une brève analyse pour le bassin versant de l'estuaire de la Gironde est proposée ici.

Cet aperçu permet :

- D'alimenter les réflexions sur les stratégies d'échantillonnage pour un suivi des masses d'eau : identification des masses d'eau potentiellement contaminées, catégories de substances pertinentes à suivre ;
- De poser les bases d'une réflexion sur le risque d'impact des différentes activités humaines sur l'état de la masse d'eau (croisement des informations « pression potentielle » et « concentrations mesurées »).

III. A. Particularités estuariennes

Avant d'aller plus loin dans l'analyse des pressions, il convient d'avoir à l'esprit quelques particularités estuariennes.

1. Bassin versant total et bassins versants locaux

Situés à l'interface entre le milieu continental et le milieu marin, les estuaires voient la qualité de leurs eaux impactée par les apports de micropolluants. Ceux-ci peuvent être apportés :

- par le réseau hydrographique amont pour les substances relativement persistantes ;
- par les bassins versants latéraux directement dans l'estuaire.

Selon les substances considérées, la qualité du milieu estuarien est donc le reflet des activités humaines sur l'ensemble du bassin versant de l'estuaire ou d'avantage le reflet des activités humaines locales. Les pressions qui s'exercent sur l'estuaire peuvent donc être analysées à deux échelles différentes : à l'échelle du grand bassin versant pour traduire une pression globale, et à l'échelle des bassins versants locaux qui se jettent directement dans l'estuaire pour traduire une pression locale.

Deux échelles d'analyse sont donc considérées :

- L'échelle du grand bassin versant de la Gironde qui draine une superficie totale d'environ 82 000 km² et qui est composé des bassins versants de la Garonne (≈ 56 000 km² jusqu'au bec

d'Ambès), de la Dordogne ($\approx 24\,000\text{ km}^2$ jusqu'au bec d'Ambès) et des bassins versants littoraux ($\approx 2\,000\text{ km}^2$).

- L'échelle des bassins versants locaux : il a été choisi de prendre le périmètre du SAGE comme emprise spatiale d'analyse dans une logique de gestion. Le territoire du SAGE représente une superficie totale de $3\,800\text{ km}^2$ (masse d'eau estuarienne incluse).

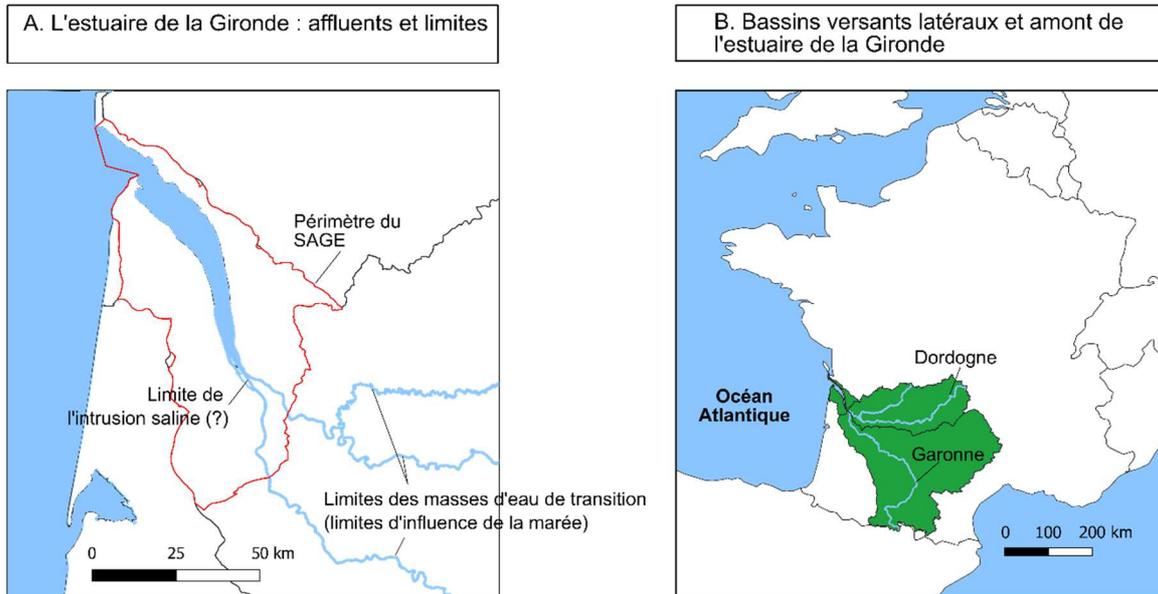


Figure III-1. Limites de l'estuaire de la Gironde et de ses bassins versants

A) L'estuaire de la Gironde est communément délimité à l'amont

- par la limite des masses d'eau de transition qui correspond la limite de pénétration de la marée dynamique (limite maximale de remontée de l'onde de marée – signal de marée ressenti) qui s'étend environ 100 km en amont de la confluence.

- par la limite de l'intrusion saline (salinité $> 0,5$) dont il est généralement admis qu'elle se situe à la confluence Dordogne / Garonne bien que des salinités supérieures $0,5$ soit fréquemment mesurées à Bordeaux en période d'étiage (Schmidt et al., 2014)

B) L'estuaire de la Gironde est alimenté par les bassins versants latéraux ainsi que les bassins versants de ses principaux affluents (Dordogne, Garonne) qui drainent une superficie totale d'environ $82\,000\text{ km}^2$.

2. Influence du gradient amont/aval de salinité

Le fonctionnement hydrosédimentaire particulier aux estuaires joue également un rôle important sur la variabilité spatiale des concentrations en micropolluants. Dans les estuaires et les fleuves tidaux, les flux de micropolluants en provenance du réseau hydrographique amont ou directement apportés par les bassins versants latéraux sont dilués par les eaux marines relativement non contaminées. Pour l'estuaire de la Gironde, l'influence de la marée et de l'intrusion saline s'étend en amont de la confluence Dordogne / Garonne (Figure III-1).

D'amont en aval, depuis la limite de l'intrusion saline jusqu'à l'embouchure, l'intrusion saline entraîne un gradient de salinité (0 - 35) (Bouvier et al., 2016). Suivant ce gradient longitudinal de salinité amont/aval, un gradient de concentration est généralement observée pour les pharmaceutiques et pesticides dissous en lien avec la dilution des apports fluviaux de micropolluants par les eaux marines (Figure III-2A) (Benotti and Brownawell, 2007; Steen et al., 2001 ; Zhao et al., 2015). Ce gradient de

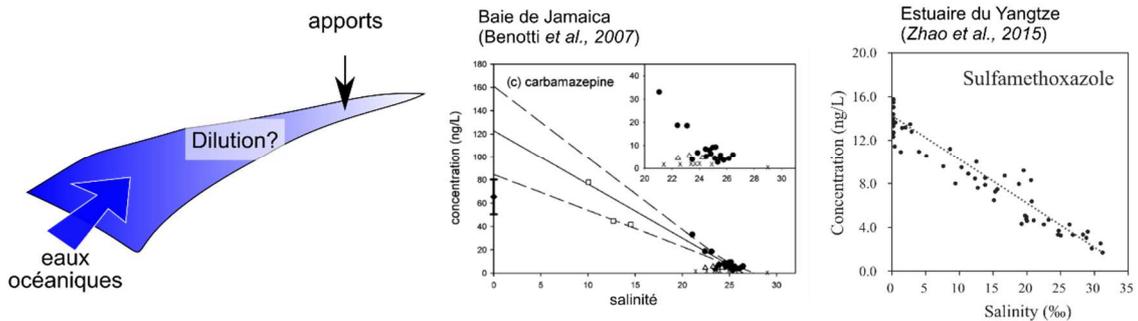
concentrations amont/aval implique des concentrations très faibles à l'embouchure. La quantification de telles concentrations nécessite des techniques d'échantillonnage et analytiques spécifiques. Pour le cadmium, la caractérisation du gradient de concentrations le long du gradient de salinité a permis de mettre en évidence un maximum de concentrations du cadmium dissous pour des salinités moyennes (15-25) (courbe en cloche) (Dabrin et al., 2009).

A cette variabilité spatiale à large échelle, peuvent se superposer des sources de variabilité spatiale à plus petite échelle (Figure III-2B) :

- différences d'apports entre les principaux affluents ou présence d'apports latéraux significatifs (Steen et al., 2001) ;
- particularités locales de circulation d'eau qui peuvent entraîner des zones de turbidité maximale et entraîner une sorption ou une dégradation accrue des contaminants. L'importance de ces processus de sorption et de dégradation varie en fonction des propriétés des substances (ex : dégradabilité, volatilité, solubilité, capacité de sorption) mais également des conditions du milieu (ex : température, turbidité, salinité).

A) Relation linéaire entre salinité et concentrations en contaminants dissous

- comportement conservatif
- absence de source significative le long de l'estuaire



B) Relation non linéaire entre salinité et concentrations en contaminants dissous

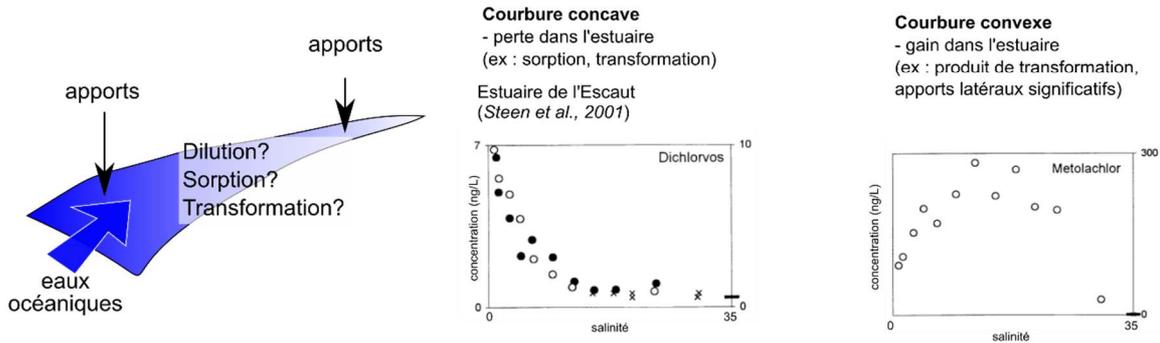


Figure III-2. Effet de la dilution des eaux douces par les eaux marines sur les concentrations en contaminants organiques mis en évidence pour certains pharmaceutiques et pesticides (Benotti et al., 2007 ; Zhao et al., 2015)

Ce gradient de concentrations amont/aval complexifie le lien entre « pressions potentielles » et « concentrations ». Les différents indicateurs utilisés pour évaluer les pressions potentielles (ex : proportion d'eaux usées traitées dans le débit du cours d'eau, proportion de surfaces artificialisées ou cultivées dans le bassin versant) sont donc calculés pour les bassins versants de la Dordogne et de la Garonne.

III. B. Analyse des activités humaines dans le bassin versant de l'estuaire

1. Pollutions ponctuelles issues des stations de traitement des eaux usées

Pour les pollutions ponctuelles issues des stations de traitement des eaux usées (STEU), le bilan des apports de contaminants à la Garonne a été réalisé dans le cadre du projet de recherche ETIAGE (ETude Intégrée de l'effet des Apports amonts et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne) (2010-2014). Ont été considérés les apports par le réseau hydrographique amont ainsi que les rejets directs des STEU de l'agglomération bordelaise qui regroupe une part importante de la population de la zone estuarienne (Aminot, 2013 ; Cruz, 2015 ; Deycard, 2015). Pour les pharmaceutiques, le projet ETIAGE a mis en évidence un apport majoritaire des STEU locales allant jusqu'à un facteur 10 pour les **substances les plus « dégradables »** (ex : losartan, abacavir). Alors que les **substances les plus persistantes** (ex : carbamazépine, oxazépam) proviendraient au 2/3 du réseau hydrographique amont (Figure III-3). Ces résultats montrent l'importance de considérer les bassins versants locaux pour les substances les plus « dégradables » et le grand bassin versant pour les substances les plus persistantes.

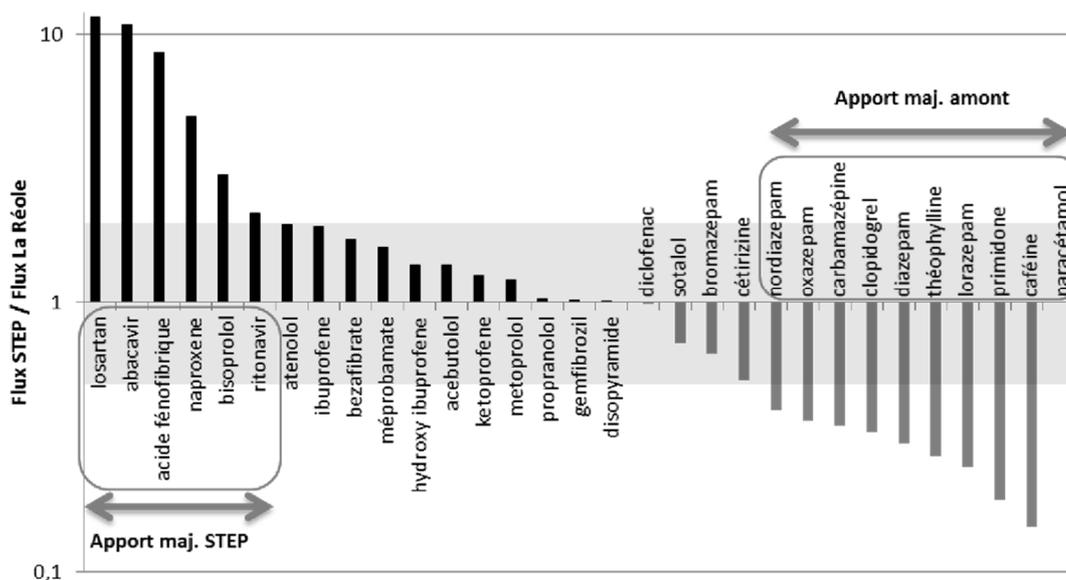


Figure III-3. Rapport du flux moyen de substances pharmaceutiques sortant des stations de traitement des eaux usées de l'aire urbaine de Bordeaux par temps sec au flux moyen « amont » entrant dans la Garonne à la Réole (projet ETIAGE - Aminot, 2013).

A une échelle globale, le bassin versant total de l'estuaire abrite une population d'environ 5,6 millions d'habitants (INSEE, 2017 ; ADMIN EXPRESS v2.0, 2019). Plus de 40% de la population est regroupé dans les aires urbaines de Toulouse (1,3 millions) et de Bordeaux (1,2 millions) (INSEE – Tableaux de l'économie française, 2017). Ces effluents sont traités par environ 3 400 stations de traitement des usées (STEU) (Système d'Information sur l'Eau Adour Garonne, 2019). La majorité des STEU (80%) sont de petites tailles (capacité nominale $\leq 1\ 000$ équivalents-habitants). Parmi les 20% restant, 16% sont de taille moyenne (capacité nominale $\leq 10\ 000$ équivalents-habitants), 3% sont de grande taille (capacité nominale $\leq 100\ 000$ équivalents-habitants) et 0,3% sont de très grande taille (capacité nominale $> 100\ 000$ équivalents-habitants). Les 0,3% les plus grosses (10 STEU) concentrent 35% de la capacité nominale cumulée. Cela signifie qu'une vigilance particulière doit être observée sur ces STEU, qui pourraient contribuer à une part importante des apports pour les substances les plus persistantes.

A une échelle locale, les bassins versants latéraux de l'estuaire inclus dans le territoire du SAGE abritent une population d'environ 1 million d'habitants. Cela signifie qu'environ 1/6^{ème} de la population du bassin versant de l'estuaire de la Gironde vit dans le périmètre du SAGE alors que le territoire du SAGE représente 1/20^{ème} de la superficie du bassin versant de l'estuaire de la Gironde. Cela traduit la plus forte densité de population du périmètre du SAGE par rapport au grand bassin versant. De manière similaire, environ 100 stations de traitement des eaux usées (STEU) sont recensées avec 10% de grosses STEU (10 000 équivalents-habitants ≤ capacité ≤ 100 000 équivalents-habitants) et 4% sont de très grande taille (capacité nominale > 100 000 équivalents-habitants). Les 4% les plus grosses (4 STEU) concentrent 70% de la capacité nominale cumulée. Cela signifie qu'une vigilance particulière doit être observée sur ces STEU, qui pourraient contribuer à une part importante des apports à l'estuaire pour les substances relativement « dégradables ». Les principales STEU appartenant aux bassins versants latéraux de la zone estuarienne sont localisées dans l'aire urbaine de Bordeaux et dans une moindre mesure dans celle de Royan (Figure III-4).

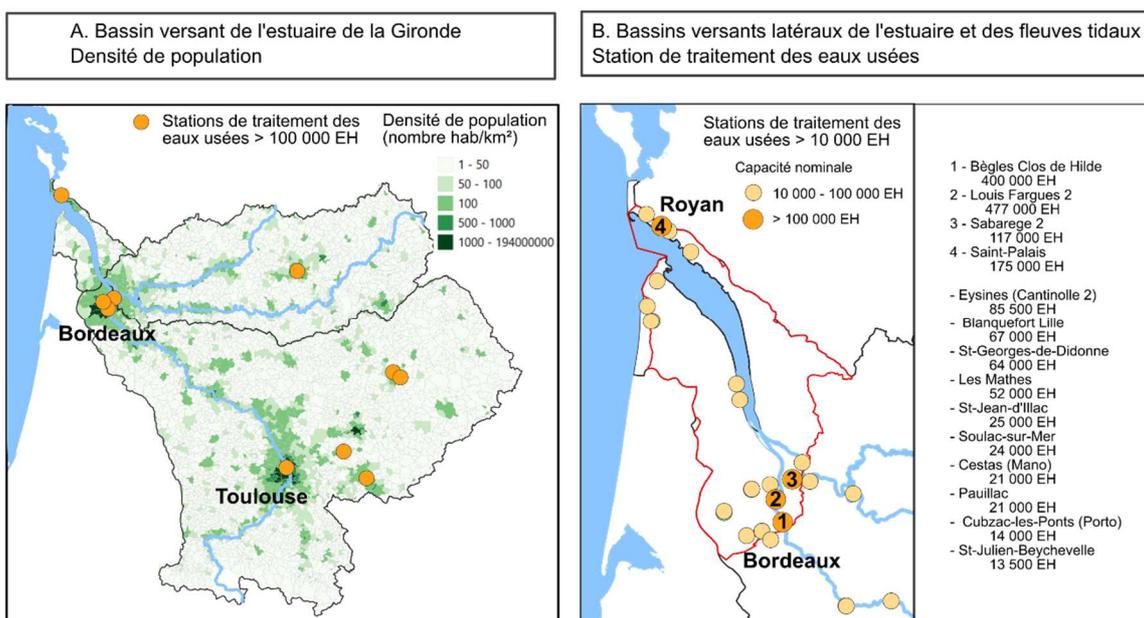


Figure III-4. Pollution ponctuelle par les stations de traitement des eaux usées
A) Densité de population dans le bassin versant de l'estuaire de la Gironde (ADMIN EXPRESS v2.0, 2019) ;
B) Capacités nominales des stations de traitements des eaux usées de plus de 10 000 équivalents-habitants dont les effluents rejoignent l'estuaire de la Gironde et ses fleuves tidaux.

Dans le cadre d'un bassin versant de plusieurs milliers de km² tel que celui de l'estuaire de la Gironde qui reçoit les effluents de plusieurs milliers de stations de traitement des eaux usées, il est difficile d'estimer la proportion d'eaux usées traitées dans le débit des fleuves. Pour rappel, cette proportion est un indicateur des concentrations en micropolluants issus de l'assainissement collectif (cf paragraphe II. C). Cet indicateur est toutefois grossièrement estimé à partir du nombre d'habitants dans les bassins versants et en prenant un volume d'eaux usées traitées de 0,15 m³/hab.j. (Tableau III - 1). A noter que dans ce calcul, la dilution due à l'intrusion saline n'est pas prise en compte.

Pour des débits moyens, la comparaison de cet indicateur pour la Dordogne, la Garonne, la Loire et la Seine montre qu'*a priori*, la proportion d'eaux usées traitées dans le débit du cours d'eau est plus élevée pour la Seine < Loire < Garonne < Dordogne (facteur 10 entre la Dordogne et la Seine) ce qui

occasionnerait des concentrations en micropolluants issus d'eaux usées traitées plus élevées sur la Seine comme attendu. Pour des débits d'étiage, l'indicateur suit la même tendance avec des différences cependant moins marquées entre la Seine et les autres fleuves (facteur 3 entre la Dordogne et la Seine) en raison d'étiages moins prononcés en Seine.

Tableau III-1. Comparaison de la proportion d'eaux usées traitées dans le débit du cours d'eau pour la Garonne, la Dordogne, la Loire et la Seine (Loire : Garnier et al., 2018 ; Seine : Fisson et al., 2015 ; Débits : données de la banque HYDRO <http://www.hydro.eaufrance.fr>)

Bassin versant	Débit		Nombre d'habitants*	Volume d'eaux usées traitées	Proportion d'eaux usées traitées	
	étiage (QMNA5)	moyenne interannuel			débit d'étiage	débit moyen
Dordogne 24 000 km ² (jusqu'au bec d'Ambès)	41 m ³ /s (La Dordogne à Lamonzie-Saint-Martin)	264 m ³ /s (La Dordogne à Lamonzie-Saint-Martin)	1,1 millions	165 000 m ³ /j	4,5 %	0,7 %
Garonne 56 000 km ² (jusqu'au bec d'Ambès)	100 m ³ /s (La Garonne à Tonneins)	596 m ³ /s (La Garonne à Tonneins)	4,3 millions	645 000 m ³ /j	6,9 %	1,2 %
Dordogne + Garonne 80 000 km ² (jusqu'au bec d'Ambès)	141 m ³ /s	860 m ³ /s	5,4 millions	810 000 m ³ /j	6,2 %	1,1 %
Loire 118 000 km ²	130 m ³ /s (La Loire à Montjean-sur-Loire)	840 m ³ /s (La Loire à Montjean-sur-Loire)	7,5 millions	1 125 000 m ³ /j	9,1 %	1,5 %
Seine 79 000 km ²	170 m ³ /s (La Seine à Vernon)	485 m ³ /s (La Seine à Vernon)	17,5 millions	2 625 000 m ³ /j	15,2 %	5,9 %

2. Pollutions diffuses issues des zones urbanisées

Le bilan des apports de contaminants issus de sources diffuses en zones urbanisées n'a pas été réalisé pour l'estuaire de la Gironde. Comme précédemment décrit, les principales difficultés sont liées à la nature même des pollutions diffuses qui varient fortement dans le temps et qui sont déversées dans les eaux de surface en de multiples points. Contrairement aux rejets de stations de traitement des eaux usées (STEU), les déversements diffus ont pour caractéristique de se produire de façon plus ou moins régulière tout le long d'une portion ou de la totalité du cours d'eau et donc de ne pas pouvoir être quantifiés ou qualifiés précisément.

L'importance des pollutions diffuses dans un bassin versant peut cependant être évaluée par une analyse de l'occupation du sol dans les bassins versants concernés (cf paragraphe II.C). Plus les proportions de surfaces imperméabilisées sont importantes, plus les concentrations en micropolluants issues de sources diffuses en zones urbanisées sont susceptibles d'être élevées.

Les données d'occupation du sol utilisées sont issues de Corine Land Cover (2018). Quatre classes d'occupation du sol sont considérées ici :

- les espaces urbains (code 11) ;
- les zones industrielles ou commerciales ou d'équipements (code 121) ;
- les transports routiers, ferroviaires, portuaires et aéroportuaires (réseaux et infrastructures) (codes 122 à 124) ;
- les espaces verts artificialisés (code 14).

A l'échelle globale, le bassin versant de l'estuaire de la Gironde comprend 3 000 km² de territoires artificialisés (Corine Land Cover, 2018). Il s'agit principalement d'espaces urbains (80% des territoires artificialisés), de zones industrielles et commerciales (14%) et dans une moindre mesure de réseaux/infrastructures de transport et d'espaces verts artificialisés. Les espaces densément artificialisés du bassin versant de l'estuaire correspondent aux espaces densément peuplés des aires urbaines de Toulouse et Bordeaux.

A une échelle plus locale, le territoire du SAGE comprend 500 km² de territoires artificialisés. Cela représente 1/6 des territoires artificialisés du bassin versant de l'estuaire alors que le territoire du SAGE représente 1/20^{ème} de la superficie du bassin versant de l'estuaire de la Gironde. En termes de densité, le territoire du SAGE est donc 3 à 4 fois plus artificialisé que le bassin versant de l'estuaire (12,6% de territoires artificialisés sur le territoire du SAGE vs 3,7% sur le bassin versant de l'estuaire). Les principaux territoires artificialisés sont situés dans l'aire urbaine de Bordeaux. Ce constat de plus forte artificialisation des terres sur le territoire du SAGE est le reflet de ce qui est observé au niveau national : une artificialisation guidée par deux forces majeures qui sont la métropolisation et l'attraction du littoral (CEREMA, 2019).

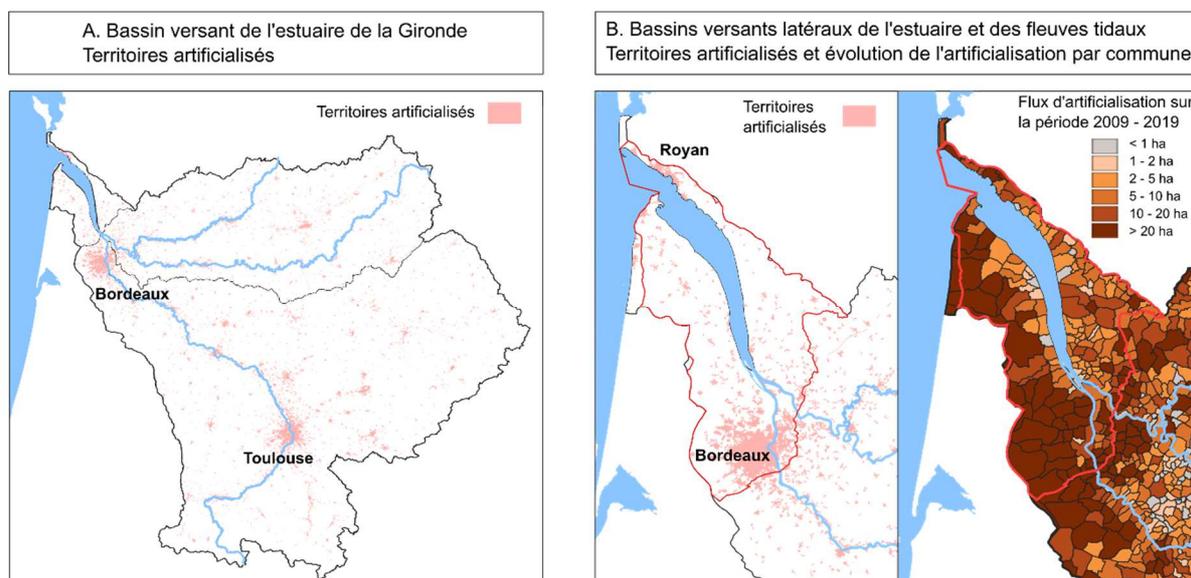


Figure III-5. A) Territoires artificialisés sur le bassin versant de l'estuaire (Corine Land Cover, 2018) ; B) Territoires artificialisés et flux d'artificialisation (Observatoire de l'artificialisation) dans le périmètre du SAGE

3. Pollutions diffuses issues de l'agriculture

Tout comme les pollutions diffuses issues des zones urbanisées, l'importance des pollutions diffuses issues de l'agriculture peut être évaluée par une analyse de l'occupation du sol dans l'espace concerné. Plus les proportions de surfaces cultivées sont importantes, plus les concentrations en phytosanitaires sont susceptibles d'être élevées. Et la diversité des substances présentes sera d'autant plus grande que les activités agricoles sont multiples. A noter que la pression exercée par l'élevage n'est pas abordée ici faute d'information locale sur la pollution provoquée par ce type d'activité.

La base de données Corine Land Cover permet de distinguer différentes classes d'occupation du sol agricoles (terres arables, vignes, vergers, prairies, zones agricoles hétérogènes). Elle permet un recensement des cultures permanentes : vignes, vergers. Elle ne permet cependant pas de distinguer les différents types de cultures annuelles (ex : blé, maïs). Le Registre Parcellaire Graphique (RPG) permet d'avoir des informations plus précises sur les types de cultures annuelles mais n'est pas exhaustif (parcelles déclarées PAC uniquement). La base de données Corine Land Cover est donc utilisée pour calculer les superficies agricoles dans les bassins versants (Corine Land Cover, 2018). Le RPG est utilisée pour évaluer l'importance relative des différentes cultures annuelles (RPG, 2017).

A une échelle globale, le bassin versant de l'estuaire de la Gironde est constitué de 35 000 km² de territoires agricoles (hors prairies). L'agriculture représente donc la principale activité du bassin en termes de surface (Figure III-6). Les principales cultures du bassin sont :

- les céréales (61% des surfaces cultivées) avec une forte prédominance du blé tendre (28%) et du maïs (18%) ;
- les oléagineux (15% des surfaces cultivées) avec une forte prédominance du tournesol (10%);
- les vignes (6% des surfaces cultivées).

Les terres arables sont majoritairement localisées sur le bassin de la Garonne (88% de la superficie cumulée) et notamment sur les rivières de Gascogne, et plus proche de l'estuaire, après la confluence avec le Lot (Figure III-6). Les vignes sont majoritairement localisées sur les bassins versants latéraux de l'estuaire et de ses fleuves tidaux (60% de la superficie cumulée). Les substances utilisées en grandes cultures et relativement persistantes dans les milieux aquatiques pourraient donc provenir majoritairement de la Garonne. Les substances utilisées en viticulture pourraient donc provenir majoritairement d'usages sur les bassins versants latéraux de l'estuaire.

A une échelle plus locale, le territoire du SAGE est constitué de 1 200 km² de territoires agricoles :

- Les terres arables occupent 1/40^{ème} des territoires agricoles du bassin versant de l'estuaire alors que le territoire du SAGE représente 1/20^{ème} de la superficie du bassin versant de l'estuaire de la Gironde. Le territoire du SAGE est donc moins cultivé que le bassin versant de l'estuaire. Les terres arables sont majoritairement localisées sur les bassins versants de la rive droite de l'estuaire (bassins côtiers, Livenne) (60% des terres arables du périmètre du SAGE) et dans une moindre mesure sur le bassin versant du chenal du Gua (nord Médoc) (10%).
- Les vignes occupent 470 km² du territoire du SAGE, ce qui représente 1/5^{ème} de la superficie en vignes du bassin versant de l'estuaire. Les bassins versants latéraux de l'estuaire et des fleuves tidaux sont donc caractérisés par l'importance de la viticulture qui s'étend sur les coteaux et territoires alluviaux qui bordent l'estuaire (ex : Blayais, Médoc) ainsi que les rives

de la Dordogne et de la Garonne (ex : Libournais, Entre-deux-Mers). Les vignes sont majoritairement localisées sur les bassins versants du Moron (19%), de la Livenne (19%) et la Jalle du Breuil/chenal de la Calupeyre (13%).

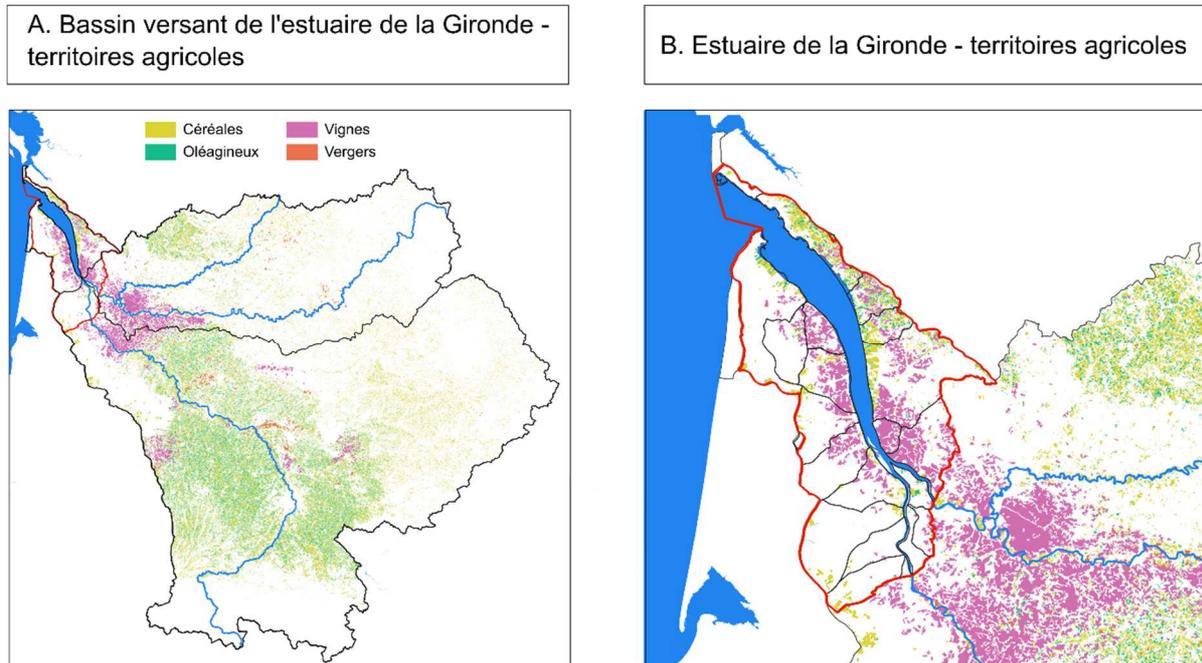


Figure III-6. Pollutions diffuses issues des territoires agricoles : A) Territoires agricoles sur le bassin versant de l'estuaire et B) Territoires agricoles dans le périmètre du SAGE (Corine Land Cover, 2018 pour les cultures permanentes ; Registre Parcellaire Graphique, 2017 pour les cultures annuelles).

IV. Echantillonnages et analyses mis en œuvre pour le suivi des eaux estuariennes

IV. A. Points de suivi

Dans un objectif de documentation de l'imprégnation chimique du milieu et d'évaluation du risque associé à la présence de ces substances, des points de suivi présentant des empreintes potentiellement différentes ont été sélectionnés. Concernant les apports de contaminants d'origine domestique ou urbaine, l'agglomération de Bordeaux représente une part importante de la population et donc des rejets domestiques sur le territoire étudié. Cette source de variabilité spatiale a été prise en compte dans le choix des points de suivi sur la Garonne. Concernant les apports de contaminants d'origine agricole, il n'a pas été ciblé de territoire spécifique.

Quatre points ont ainsi été sélectionnés le long de l'estuaire et de ses principaux affluents (Garonne, Dordogne) (Figure IV-1, Annexe 1). Sur la Dordogne, le point de suivi est situé après la confluence avec l'Isle. Sur la Garonne, les points de suivi sont situés en amont et en aval de Bordeaux. Sur l'estuaire, le point de suivi est situé sur la partie amont de l'estuaire (Figure IV-1). L'aval de l'estuaire (*i.e.*, Le Verdon) a finalement été exclu du suivi compte tenu du taux de dilution élevé susceptible d'engendrer des concentrations très faibles. La quantification de telles concentrations nécessiterait des prélèvements de volumes d'eau importants et des analyses spécifiques non compatibles avec le suivi pluriannuel multi-sites et multi-classes qui a été mis en œuvre dans le cadre du projet CONTROL.

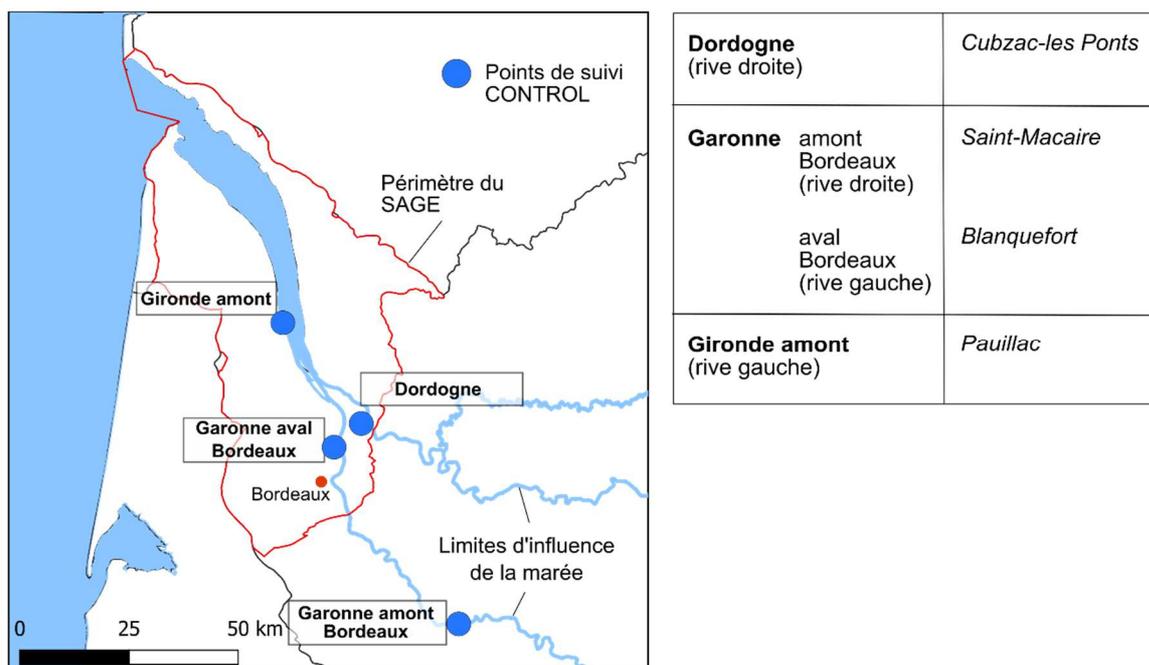


Figure IV-1. Localisation des points de suivi du projet CONTROL qui se situent tous dans la limite d'influence de la marée dynamique

Les échantillons sont prélevés en **subsurface** et **sur les berges** des rives droite ou gauche de l'estuaire à l'aide d'un préleveur manuel lesté. La réalisation de prélèvements en subsurface a pour objectif d'échantillonner les eaux douces préférentiellement aux eaux salées, plus denses, qui s'écoulent en dessous. La réalisation de prélèvements depuis les berges est choisie pour des questions logistiques et budgétaires. La réalisation des prélèvements depuis les berges a pu conduire à une surestimation des concentrations en présence de sources localisées à proximité du lieu de prélèvement. Pour les contaminants sous forme particulaire, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude de l'influence de l'effet berge sur les concentrations particulières en contaminants dans l'estuaire de la Gironde.

IV. B. Périodes suivies et fréquences de suivi

Les prélèvements en **phase dissoute** ont été réalisés pendant 2 ans à une fréquence mensuelle soit 24 campagnes (juillet 2018 à septembre 2020). Il n'y a pas eu de prélèvement pendant la période de confinement (mars à mai 2020). Les prélèvements en **phase particulaire** ont été réalisés pendant un an à une fréquence mensuelle soit 12 campagnes (janvier 2019 à mars 2019 puis de novembre 2019 à septembre 2020).

Les prélèvements sont réalisés à une fréquence mensuelle. Se pose la question de savoir si cette fréquence d'échantillonnage permet une estimation exacte des concentrations moyennes annuelles (pollution chronique) et des concentrations maximales (pollution aigüe) dans les masses d'eau suivies. A noter que l'évaluation de cette représentativité suppose la connaissance *a priori* de la variabilité temporelle des concentrations en contaminants dans l'estuaire et les fleuves tidaux. Cette connaissance est aujourd'hui limitée. Les données acquises dans le cadre de CONTROL-POCIS par échantillonnage passif de la Garonne permettront de discuter de la représentativité temporelle des prélèvements ponctuels mensuels.

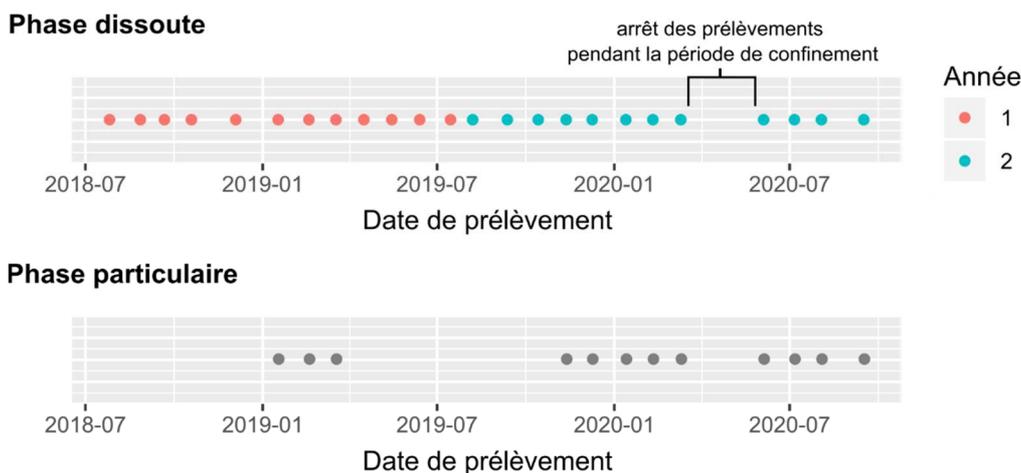


Figure IV-2. Bilan des prélèvements réalisés pendant les deux années du suivi du projet CONTROL

Les débits moyens journaliers pendant la période suivie par rapport à une année « normale » sont présentés dans la figure IV-3.

- L'année 1 (juillet 2018-juillet 2019) correspond globalement à une année plutôt sèche par rapport à une année normale avec des déficits pluviométriques importants en été et en automne 2018 qui ont conduit à des débits anormalement faibles jusqu'à la fin de l'hiver (fév 2019) ;
- L'année 2 (juillet 2019-septembre 2020) correspond également à une année plutôt sèche avec toutefois des débits relativement élevés à la fin de l'année 2019.

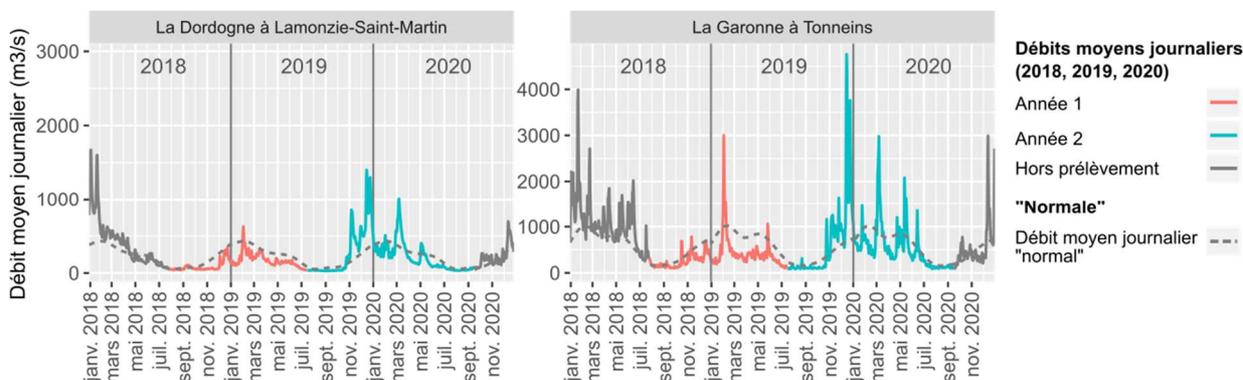


Figure IV-3. Débits moyens journaliers sur la Dordogne et la Garonne pendant la période suivie (en rouge et bleu) et comparaison avec les débits moyens journaliers « normaux » (pointillés gris). Les débits sont mesurés à des stations hors influence de la marée. Les débits moyens journaliers « normaux » sont obtenus par lissage (modèle additif généralisé) des débits mesurés sur la Garonne (1970-2020) et la Dordogne (2008-2002). Source : www.hydro.eaufrance.fr

IV. C. Catégories de substances ciblées

Les catégories de substances ciblées ont été identifiées dans le cadre d'une précédente mission sur les pollutions chimiques (Parot, 2017).

Plusieurs catégories de substances ont été définies comme **prioritaires** :

- les pharmaceutiques ;

- les pesticides ;
- les métaux ;
- les hormones.

Les métaux n'ont pas pu être inclus dans le suivi estuarien du projet CONTROL en raison de contraintes budgétaires. La pollution par les métaux ne sera donc pas abordée de façon particulière dans le présent document.

Certaines catégories de substances ont été considérées comme « à renseigner » au vu de leur caractère « émergent » et du manque de données concernant leur présence dans l'estuaire :

- les phtalates et bisphénols, employés notamment comme plastifiants ;
- certains conservateurs (parabènes, triclosan), employés notamment dans les produits de soins corporels et cosmétiques.

La plupart des catégories de substances ciblées ne sont pas réglementées dans le cadre de la directive européenne cadre sur l'eau et ne font donc pas l'objet d'objectifs de qualité des eaux et d'objectifs de réduction ou suppression des rejets. La plupart des substances suivies dans le cadre de CONTROL sont en effet recherchées dans une **démarche prospective** de précision des niveaux de présence et de risque associés à ces substances dans l'estuaire de la Gironde.

Au total, environ 80 substances organiques sont recherchées avec des niveaux de documentation différents selon les substances. La majorité des substances recherchées sont des pesticides et des pharmaceutiques.

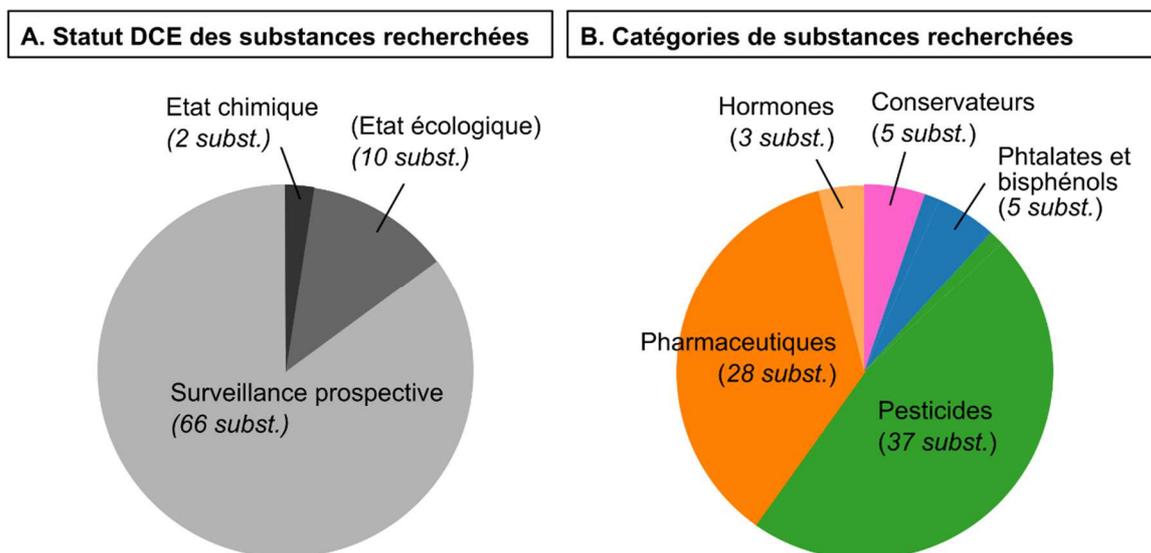


Figure IV-4. Proportion de substances recherchées dans le cadre du projet CONTROL en fonction (A) de leur statut réglementaire et (B) de leur catégorie d'usage. La grande majorité des substances est recherchée dans une démarche prospective et correspond à des pesticides et des pharmaceutiques.

IV. D. Fractions analysées

Pour les substances organiques, les normes de qualité environnementale se rapportent à la concentration totale (Directive 2013/39/UE ; Arrêté relatif à l'évaluation de l'état des eaux de surface

du 25 janvier 2010 modifié). Les concentrations environnementales doivent donc théoriquement être générées à partir d'une analyse sur eau brute (non filtrée), ou par des analyses séparées sur les fractions dissoutes et particulaires. Pour les substances peu hydrophobes, et donc peu susceptibles de s'absorber sur les particules, il est toutefois considéré que l'analyse de la fraction dissoute est équivalente à l'analyse de l'eau brute (substances avec $\log K_{ow} < 6$ au niveau européen, $\log K_{ow} < 3,5$ au niveau national) (EU Guidance document n°27, 2018 ; Aquaref, 2018).

Parmi les substances recherchées dans le cadre du suivi CONTROL, l'ensemble des substances ont été recherchées en phase dissoute et une dizaine de substances ont été recherchées en phase particulaire. Parmi les substances les plus hydrophobes, un choix a dû être fait pour la réalisation des analyses en phase particulaire (Annexe 2).

- Parmi les substances **très fortement hydrophobes** ($\log K_{ow} > 6$), on trouve principalement des insecticides pyrétrinoïdes (lambda-cyhalothrine, cyperméthrine, perméthrine, deltaméthrine) et un fongicide (fenpropidine). Parmi ces substances, une analyse dans les matières en suspension a été réalisée pour la lambda cyhalothrine, la cyperméthrine, la perméthrine et la deltaméthrine
- Parmi les substances **relativement hydrophobes** ($\log K_{ow} > 3,5$), on trouve des insecticides (fipronil), des herbicides (pendiméthaline, prométryne), des fongicides (spiroxamine, propiconazole, flusilazole, tébuconazole), des pharmaceutiques (diclofénac, ibuprofène, acide fénofibrique, losartan, bézafibrate, clopidogrel, citalopram), des phtalates (BBP, DBP, DiBP), des conservateurs (triclosan). Parmi ces substances, une analyse dans les matières en suspension a été réalisée pour les phtalates, le bisphénol A, la pendiméthaline et le flusilazole.

A noter que pour obtenir une quantité de matière suffisante, d'autres protocoles d'échantillonnage que la filtration d'un volume d'eau important pourraient être envisagés (ex : centrifugation en continu sur le site de prélèvement ; piège à particules déployé sur 1 à 4 semaine) (Yari et al., 2019).

NB : Etant donné la faible quantité de matières en suspension prélevée sur la Garonne en amont de Bordeaux (absence du bouchon vaseux), seule une extraction/analyse a pu être réalisée. Il a été choisi d'analyser les pesticides sur ce point. Les phtalates et bisphénols n'ont donc pas été analysés sur ce point.

IV. E. Préparation des échantillons et analyses

Les échantillons d'eau sont filtrés dans les 24 heures qui suivent le prélèvement divisant ainsi les fractions dissoutes et particulaires. Les particules sont obtenues par filtration (GFF 0,7 μm). Les échantillons d'eau filtrée et de particules (filtres chargés) sont ensuite stockés à - 20°C.

De la préparation des échantillons à la quantification des substances, de nombreuses étapes sont nécessaires. L'analyse des substances sélectionnées a nécessité la mise en œuvre de 11 méthodes de préparation des échantillons et de 20 méthodes d'analyse (Annexe 3).

V. Proposition d'une liste de substances critiques pour l'estuaire

V. A. Approche

La disposition « Pollutions Chimiques 1 » (PC1) du plan d'aménagement et de gestion durable (PAGD) du SAGE Estuaire de la Gironde et milieux associés vise à « **préciser les substances critiques pour l'estuaire et ses affluents** ». Il est entendu par « substances critiques », les « substances représentant un risque d'écotoxicité chronique ou vis-à-vis des usages ».

L'objectif du traitement de données réalisé ici est de donc répondre aux questions suivantes :

1. Quelles sont les substances représentatives des principaux usages et principales sources/voies de transfert de pollution ?
2. Quelles substances sont fréquemment présentes et/ou présentes à des concentrations élevées ?
3. Quelles substances sont présentes à des concentrations susceptibles d'avoir un impact écotoxicologique ?

Ce travail de sélection doit permettre d'établir une liste de substances sur lesquelles **agir en priorité**. Pour les substances critiques, le PAGD du SAGE prévoit de définir des **objectifs locaux de qualité de l'eau** et des **objectifs de réduction des apports** aux milieux aquatiques (disposition PC4). Ces objectifs serviront de base pour l'organisation d'un programme d'actions en lien avec les acteurs concernés (dispositions PC5 à PC7).

1. Vue d'ensemble de la démarche de catégorisation des substances

En lien avec le référentiel de priorisation du Comité national d'Experts pour la Priorisation des micropolluants aquatiques (CEP), la démarche d'identification des substances critiques repose sur les étapes suivantes (Dulio et Andres, 2013) :

- établir une **liste de départ** des substances potentiellement présentes dans les milieux aquatiques. Cette liste doit comprendre des substances représentatives des principaux usages impliqués (ex : pharmaceutiques, pesticides au sens large) et des principales sources/voies de transfert (ex : assainissement, zones urbanisées, agriculture). Cette liste est bien entendu évolutive et devra être révisée au regard de l'évolution des usages et des connaissances sur l'occurrence et la toxicité des substances.
- **catégoriser les substances** en fonction :
 - des données de surveillance et d'écotoxicité disponibles ;
 - de leur occurrence dans le milieu aquatique ;
 - du risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence ;
- proposer une **liste de substances critiques** pour l'estuaire de la Gironde et ses fleuves tidaux.

2. Méthode de catégorisation des substances

a) Critères de catégorisation

Les substances sont catégorisées en fonction :

- du niveau et de la qualité des informations disponibles ;
- de leur occurrence et du risque potentiel pour les écosystèmes aquatiques.

(i) Niveau et qualité des informations disponibles

Certaines substances pourraient être potentiellement critiques mais les **informations disponibles** sont insuffisantes pour l'évaluer car :

- Ces substances sont peu ou pas suivies dans la (les) matrices considérée(s) comme pertinente(s) ;
- Les limites de quantification des analyses sont supérieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence. Pour ces substances, le risque pour les organismes aquatiques ne peut être évalué au vu des échantillonnages et analyses réalisés.
- Les concentrations (éco)toxicologiques de référence disponibles sont peu robustes car basées sur des données modélisées. Ce dernier critère n'a pas été pris en compte ici, afin de conserver autant que possible une liste de substances critiques proposées étoffée.

Les **critères** retenus pour catégoriser les substances en fonction du **niveau et de la qualité des informations disponibles** sont ceux issus du CEP :

- Les substances **suffisamment recherchées** sont celles qui sont recherchées dans le cadre de ce suivi dans la/les matrice(s) considérée(s) comme pertinente(s) ;
- **Les substances pour lesquelles la qualité analytique du jeu de données est suffisante** sont celles pour lesquelles $\geq 20\%$ des analyses ont une limite de quantification strictement inférieure à la concentrations (éco)toxicologique de référence de la substance considérée.

(ii) Occurrence et risque potentiel pour les écosystèmes aquatiques

Certaines substances sont considérées comme potentiellement critiques car elles sont **fréquemment quantifiées**, présentes à des **concentrations élevées** et/ou présentent un **risque potentiel pour les écosystèmes aquatiques**. Une fréquence de quantification élevée et une concentration élevée traduit une relative persistance et mobilité. Un risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence traduit une toxicité potentielle pour les organismes aquatiques.

Afin de qualifier l'**occurrence** d'une substance, la **fréquence de quantification** (FQ) a été calculée pour chaque substance quantifiée au moins une fois [$FQ (\%) = \text{nombre d'échantillons où la substance est quantifiée} / \text{nombre total d'échantillons analysés}$]. Le seuil retenu pour identifier les substances fréquemment quantifiées est $FQ \geq 95\%$. Ce seuil de 95% correspond au *75e percentile* ou troisième quartile des fréquences de quantification obtenues pour les substances quantifiées dans le cadre du suivi des cours d'eau latéraux. Pour 100 substances quantifiées, les 25 substances les plus quantifiées sont ainsi considérées comme « fréquemment quantifiées ».

Afin de qualifier le **niveau de concentration** d'une substance, la **concentration maximale** (C_{max}) a été calculée pour chaque substance quantifiée au moins une fois. Le seuil retenu pour identifier les substances présentes en concentrations élevées est $C_{max} \geq 0,05 \mu\text{g/L}$. Ce seuil de $0,05 \mu\text{g/L}$ correspond au *75e percentile* ou troisième quartile des concentrations maximales obtenues pour les substances quantifiées dans le cadre du suivi des cours d'eau latéraux. Pour 100 substances quantifiées, les 25 substances qui présentent les concentrations les plus élevées sont ainsi considérées comme « présentant une concentration élevée ».

Afin de caractériser le **risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence**, différents indicateurs d'exposition sont classiquement utilisés dans les démarches de priorisation : la concentration maximale (C_{max}) et le 95^{ème} percentile des concentrations maximales relevées sur chaque point (MEC95). L'utilisation des concentrations maximales plutôt que les concentrations moyennes permet d'éviter le traitement de données non quantifiées (<LQ) et de définir une situation de « pire cas » ce qui est acceptable pour un travail de priorisation. Le MEC95 est parfois préféré au C_{max} pour s'affranchir d'éventuels erreurs analytiques ou de situations extrêmes (Dulio et von der Ohe, 2013 ; Dulio et Andres, 2013).

Afin de pouvoir comparer différents scénarios de calcul, le calcul des degrés de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence a été effectué avec MC_{moy} , C_{max} et MEC95 (Annexe 4). L'utilisation de MC_{moy} aboutit à la priorisation d'un nombre réduit de substances. L'utilisation de MC_{moy} est cependant peu appropriée dans une démarche de priorisation : il s'agit d'éviter qu'une substance soit classée « par erreur » comme non prioritaire et de conserver une liste de substances candidates étoffée. L'utilisation du MEC95 est peu appropriée ici étant donné le faible nombre de stations où les substances sont quantifiées. D'autre part, les degrés de dépassement et l'ordre de priorité obtenu avec les MEC95 et les concentrations maximales sont presque identiques. L'indicateur d'exposition retenu ici est donc la **concentration maximale**.

Les critères retenus pour catégoriser les substances en fonction de leurs fréquences de quantification et du risque potentiel pour les écosystèmes aquatiques ont été adoptés comme suit :

- **Les substances fréquemment quantifiées** sont celles qui sont retrouvées avec une fréquence de quantification $\geq 95\%$;
- **Les substances présentent en concentrations élevées** sont celles qui sont retrouvées avec une concentration maximale $\geq 0,05 \mu\text{g/L}$.
- **Les substances pour lesquelles un risque potentiel a été identifié** sont celles dont les concentrations maximales sont supérieures ou égales à leurs concentrations (éco)toxicologiques de référence (NQE/PNEC).

b) *Catégories de substances et substances proposées comme « substances critiques »*

Selon les critères décrits ci-dessus, les substances sont donc attribuées à différentes catégories d'action résumées dans le tableau ci-dessous. Quatre catégories de substances sont considérées ici.

- Les substances critiques proposées ici correspondent à la **catégorie 1** : substances suffisamment recherchées avec un risque potentiel identifié pour les organismes aquatiques

et/ou une forte présence dans les milieux aquatiques. Parmi celles-ci, des niveaux de priorité sont établis (Cat 1A+, Cat 1A).

- Les substances insuffisamment recherchées dans une matrice pertinente sont attribuées à la **catégorie 2**.
- Les substances pour lesquelles les concentrations (éco)toxicologiques de référence ne sont pas robustes ou manquantes sont normalement attribuées à la **catégorie 3 ou 5**. Ces catégories n'ont pas été renseignées ici afin de conserver autant que possible une liste de substances critiques proposées. Les concentrations (éco)toxicologiques de référence utilisées ici ne présentent donc pas toutes le même niveau de robustesse. Une veille devra être effectuée concernant les études et expertises sur l'écotoxicité de ces substances.
- Les substances pour lesquelles le risque n'a pas pu être évalué en raison de limites de quantification supérieures à leurs concentrations (éco)toxicologique de référence correspondent à la **catégorie 4**. L'évaluation de ces substances suppose une amélioration des méthodes d'échantillonnage et/ou d'analyse.
- Les substances qui ne présentent pas de risque potentiel identifié correspondent à la **catégorie 6**.

Tableau V-1. Caractéristiques des différentes catégories d'action dans le référentiel de priorisation du CEP (modifié d'après Dulio et al., 2021)

Catégorie	Description	Type d'action
Cat 1	Suffisamment recherchées avec risque potentiel identifié (1A+) Suffisamment recherchées et fréquemment quantifiées ou présentes en concentrations élevées mais pour lesquelles aucun risque potentiel n'a été identifié sur le territoire (1A)	Substances critiques → Surveillance régulière, Prioritaires pour la réduction
Cat 2	Insuffisamment recherchées dans la(les) matrice(s) considérée(s) comme pertinente(s)	Substances insuffisamment recherchées → Surveillance
Cat 4	Suffisamment recherchées, fréquence de quantification faible, LQ non compatible avec NQE/PNEC	Substances qui présentent des enjeux au niveau de la qualité des données → Amélioration des méthodes d'échantillonnage et/ou d'analyse
Cat 6	Suffisamment recherchées, fréquence de quantification faible, PNEC robuste, LQ compatible avec NQE/PNEC, pas de risque potentiel identifié.	Non prioritaires → Substances qui pourraient être exclues de la surveillance régulière ou recherchées à une fréquence réduite
Catégories non renseignées ici		
Cat 3	Suffisamment recherchées et fréquemment quantifiées, PNEC non robustes, basées sur des données modélisées → Cat 1	Développement / amélioration de tests d'écotoxicité
Cat 5	Insuffisamment recherchées et PNEC non robustes → Cat 2	Surveillance et développement / amélioration de tests d'écotoxicité

NB : une distinction est généralement faite entre les substances qui présentent un enjeu au niveau local (i.e., sur quelques sites ou sur un bassin) et celles qui présentent un enjeu global. Cette distinction, réalisée sur la base de la fréquence de quantification, n'a pas été faite ici étant donné que les problématiques identifiées sont globalement communes aux différents points de suivi.

c) *Priorisation des substances critiques*

Un **score « occurrence »** et un **score « risque »** sont calculés pour permettre une priorisation des substances critiques (Catégorie 1).

Le Comité national d'Experts pour la Priorisation (CEP) recommande également de calculer un **score « danger »**, qui prend en compte les fortes toxicités spécifiques de certaines substances (substances persistantes, bioaccumulables et toxiques – « PBT » ; effet mutagène, cancérigène, reprotoxique ; perturbateur endocrinien – « PE »). Le score « danger » est indépendant des résultats obtenus dans le cadre des suivis. Ce score « danger » n'a pas été calculé ici. En revanche, la toxicité spécifique des substances proposées comme substances critiques est indiquée pour alimenter la prise de décision (cf paragraphe V.C).

- Pour l'identification des substances « **persistantes, bioaccumulable et toxiques** » : classement REACH ;
- Pour l'identification des propriétés « **cancérigène, mutagène ou reprotoxique** » : classification harmonisée selon le règlement 1272/2008 (1A : avéré, 1B : présumé, 2 : suspecté) ;
- Pour l'identification du potentiel « **perturbateur endocrinien** » (PE) : appartenance à l'une des trois listes du site internet « edlists.org » : « PE I » : substance identifiée PE au niveau européen ; « PE II » : substance actuellement en cours d'évaluation PE au niveau européen ; « PE III » : substance identifiée PE au niveau national).

(i) *Score « occurrence »*

Le score « occurrence » est une valeur comprise entre 0 et 1 et correspond à la fréquence de quantification.

$$\text{Score « Occurrence »} = \text{FQ (analyses)}$$

avec FQ (analyses) = nombre d'analyses où la substance a été quantifiée / nombre total d'analyses.

(ii) *Score « risque »*

Le score « risque » est une valeur comprise entre 0 et 1 et calculée comme valeur moyenne du degré de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence ($\text{DEP}_{\text{degré}}$) et de la fréquence spatiale de ce dépassement ($\text{F}_{\text{spatiale}}$).

Le « **degré de dépassement** » des concentrations (éco)toxicologiques de référence (NQE ou PNEC) permet de mettre en évidence l'importance du dépassement. En général, la toxicité des substances suit une relation dose-réponse. Ainsi, l'importance des effets néfastes est proportionnelle à l'importance du dépassement de la NQE/PNEC. Dans le présent rapport, le degré de dépassement de la NQE/PNEC est calculé selon l'équation :

$$\text{DEP}_{\text{degré, max}} = C_{\text{max}} / \text{NQE ou PNEC} \quad (1)$$

avec C_{max} , la concentration maximale de chaque substance. L'indicateur prend une valeur de **1** lorsque $\text{DEP}_{\text{degré}} \geq 100$; **0,5** lorsque $\text{DEP}_{\text{degré}} \in [10 ; 100[$; **0,25** lorsque $\text{DEP}_{\text{degré}} \in [5 ; 10[$; **0,1** lorsque $\text{DEP}_{\text{degré}} \in [1 ; 5[$ et **0** lorsque $\text{DEP}_{\text{degré}} < 1$ (Dulio et Andres, 2013).

La « **fréquence spatiale de dépassement** » de la concentration (éco)toxicologique de référence est calculée pour chaque substance selon l'équation :

$$F_{\text{spatiale}} = \text{DEP}_{\text{point}} / n \text{ point}$$

avec $\text{DEP}_{\text{point}}$, le nombre de points de suivi avec $C_{\text{max}}/\text{NQE}$ ou $\text{PNEC} \geq 1$ et $n \text{ point}$, le nombre total de points de suivi. Cet indicateur permet de mettre en évidence des substances associées à des enjeux sur l'ensemble de la zone d'étude ($F_{\text{spatiale}} = 1$) ou uniquement pour certains points.

Ces deux indicateurs peuvent être agrégés pour aboutir à un **score « risque »** compris entre 0 et 1.

$$\text{Score « risque »} = (\text{DEP}_{\text{degré}} + F_{\text{spatiale}}) / 2$$

Dans ce rapport, le niveau de criticité de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence est défini selon les critères suivants pour permettre une priorisation des substances : **très faible** le score « risque » $< 0,2$; **faible** lorsque le score « risque » $\leq 0,4$; **intermédiaire** lorsque le score risque $\leq 0,6$; **élevé** lorsque le score risque $\leq 0,8$; **très élevé** lorsque le score risque $> 0,8$.

3. Jeux de données

a) Suivi estuarien

Les données utilisées sont celles issues du suivi mené en 2018/2020 en collaboration avec l'Université de Bordeaux.

b) Concentrations (éco)toxicologiques de référence

Les points de suivi du projet CONTROL sont localisés dans les fleuves tidaux (Dordogne, Garonne) et dans la zone oligohaline de la Gironde pour le point le plus en aval (Pauillac). Pour les points situés dans les **fleuves tidaux**, ce sont les concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les **écosystèmes d'eaux douces** qui sont appliquées. Pour le point le plus en aval situé (Pauillac), situé dans l'estuaire, il a été choisi d'appliquer les concentrations (éco)toxicologiques pour les **écosystèmes d'eaux marines** (cf paragraphe II.F.2). Les concentrations (éco)toxicologiques de référence utilisées varient donc selon les points considérés. Ce choix a été guidé par :

- Des salinités moyennes mensuelles généralement supérieures à 5 sur ce secteur entre juillet et octobre, lorsque les débits d'étiage favorisent l'intrusion saline (réseau MAGEST, Schmidt et al., 2014) ;
- L'augmentation de la présence d'espèces marines sur ce secteur (Goberville et al., 2010 ; Pasquaud et al., 2012 ; Chevillot et al., 2016).

Les concentrations (éco)toxicologiques de référence utilisées sont des normes de qualité environnementale (NQE) ou des concentrations prédites sans effet (PNEC) selon les substances (cf paragraphe II.F.2 et Annexe 5). Parmi les 78 substances recherchées dans le cadre du projet CONTROL,

- **2 substances sont des substances de l'état chimique** : les normes de qualité environnementale (NQE) définies au niveau européen pour les eaux douces et les eaux de transition sont utilisées ici (Directive 2008/105/CE ; Directive 2013/39/UE).

- **10 substances sont des polluants spécifiques de l'état écologique** : les normes de qualité environnementale (NQE) définies au niveau national pour les eaux douces sont utilisées ici (Arrêté relatif à l'évaluation de l'état des eaux de surface du 25 janvier 2010 modifié). Et les valeurs guides environnementales définies pour les eaux marines sont utilisés pour le point situé en Gironde (INERIS, 2018).

NB : pour l'imidaclopride, la PNEC est utilisée préférentiellement à la NQE en raison d'une forte différence entre la NQE nationale et les NQE d'autres états membres (NQE France = 0,2 µg/L ; NQE Pays Bas = 0,0083 µg/L ; NQE Suisse = 0,013 µg/L ; Carvalho et al., 2016).

- **66 substances sont recherchées dans une démarche de surveillance prospective** : les concentrations prédites sans effets (PNEC) sont utilisées pour les points situés en Dordogne et Garonne. Les PNEC divisées par 10 sont utilisées pour le point situé en Gironde. Les PNEC utilisées sont issues des exercices de priorisation les plus récents à notre connaissance (Fr - Dulio et al., 2020 ; UE - Carvalho et al., 2016), de la base de données européenne du réseau NORMAN (NORMAN Lowest PNEC décrit dans Dulio et von der Ohe, 2013) ou de la base de données nationale de l'INERIS (Portail Substances Chimiques de l'INERIS).

A noter que les PNEC issues de ces différentes bases de données peuvent varier d'un facteur allant jusqu'à 30. Cela souligne l'incertitude qui existe vis-à-vis des PNEC. Pour les pesticides, les valeurs de PNEC utilisées sont relativement robustes (PNEC issues de données expérimentales). En revanche, pour les pharmaceutiques, phtalates et parabènes, les valeurs de PNEC sont souvent issues de données modélisées et donc moins robustes. Il convient de garder à l'esprit que les PNEC utilisés pour l'exploitation des résultats, même s'ils sont *ad hoc* pour un exercice de priorisation, ne présentent pas nécessairement le niveau de validation requis pour mener des exercices d'évaluation des risques

c) Calcul de la concentration totale

Pour les substances organiques, les normes de qualité environnementale se rapportent à la concentration totale (générée à partir d'une analyse sur eau brute ou à partir d'analyses séparées sur les fractions dissoutes et particulaires) (cf paragraphe IV.D).

- Pour les substances quantifiées uniquement en phase dissoute, ce sont les concentrations dissoutes qui sont comparées aux concentrations (éco)toxicologiques de référence.
- Pour les substances quantifiées en phase dissoute et/ou particulaire (ex : phtalates, BPA, perméthrine, pendiméthaline), ce sont donc les concentrations totales qui sont comparées aux concentrations (éco)toxicologiques de référence.

V. B. Résultats de la sélection

1. Représentativité des usages

Les **pharmaceutiques** recherchés dans le cadre de CONTROL sont principalement des substances pharmaceutiques utilisées en santé humaine appartenant à différentes classes thérapeutiques (Figure V-1). Certaines substances sont cependant également utilisées en médecine vétérinaire, (ex : kétoprofène, méprobamate, paracétamol, sulfaméthoxazole) (IRCP, 2019). Et certaines substances classées ici en tant que pharmaceutiques sont également présentes dans des produits de consommation courants (caféine, théophylline notamment).

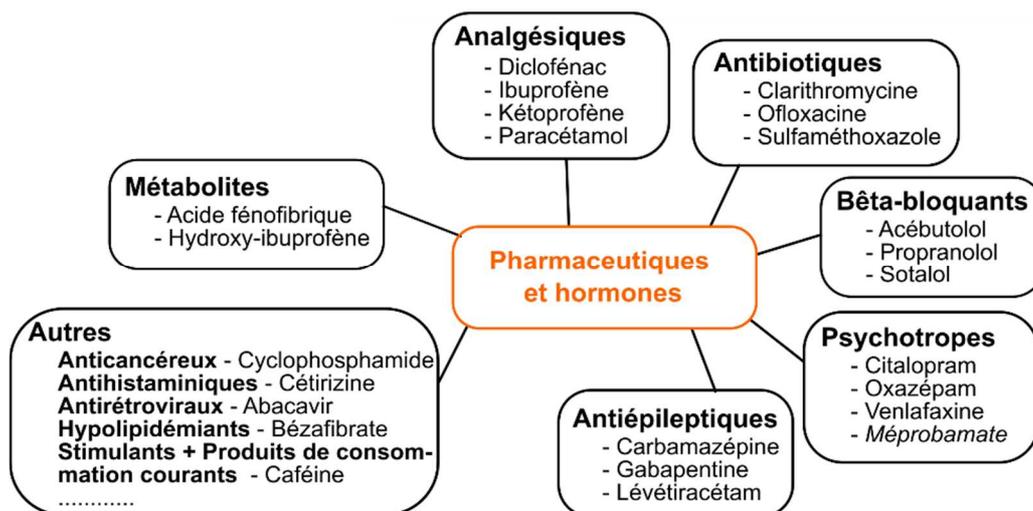


Figure V-1. Classes thérapeutiques des substances pharmaceutiques recherchées

Les **hormones** recherchées dans le cadre du projet CONTROL sont des oestrogènes : estrone (E1), 17- β -estradiol (E2) et éthinylestradiol (EE2). Les hormones sont généralement classées en tant qu'hormones naturelles (ex : E1, E2) ou synthétiques (EE2) bien que l'E1 ou l'E2 soient également issus de la dégradation de l'EE2 (Adeel et al., 2017). Les hormones naturelles ou de synthèse sont responsables d'effets de type « perturbateurs endocriniens » à de très faibles doses.

Les **pesticides** recherchés dans le cadre du projet CONTROL comprennent des herbicides, fongicides et insecticides ainsi que des métabolites de substances actives (Figure V-2). Certains pesticides sont homologués pour plusieurs usages, et peuvent donc avoir de multiples sources. C'est notamment le cas des insecticides qui sont utilisés à la fois en tant que phytosanitaires agricoles, biocides pour la protection des matériaux (TP7 à 10), biocides pour la lutte contre les nuisibles (TP14 à 20), et antiparasitaires vétérinaires. C'est également le cas de certains fongicides (ex : tébuconazole) utilisés à la fois en tant que phytosanitaires et biocides pour la protection des matériaux. C'est enfin le cas de certains herbicides (ex : diuron), utilisés aujourd'hui pour la protection des matériaux mais utilisés par le passé en agriculture.

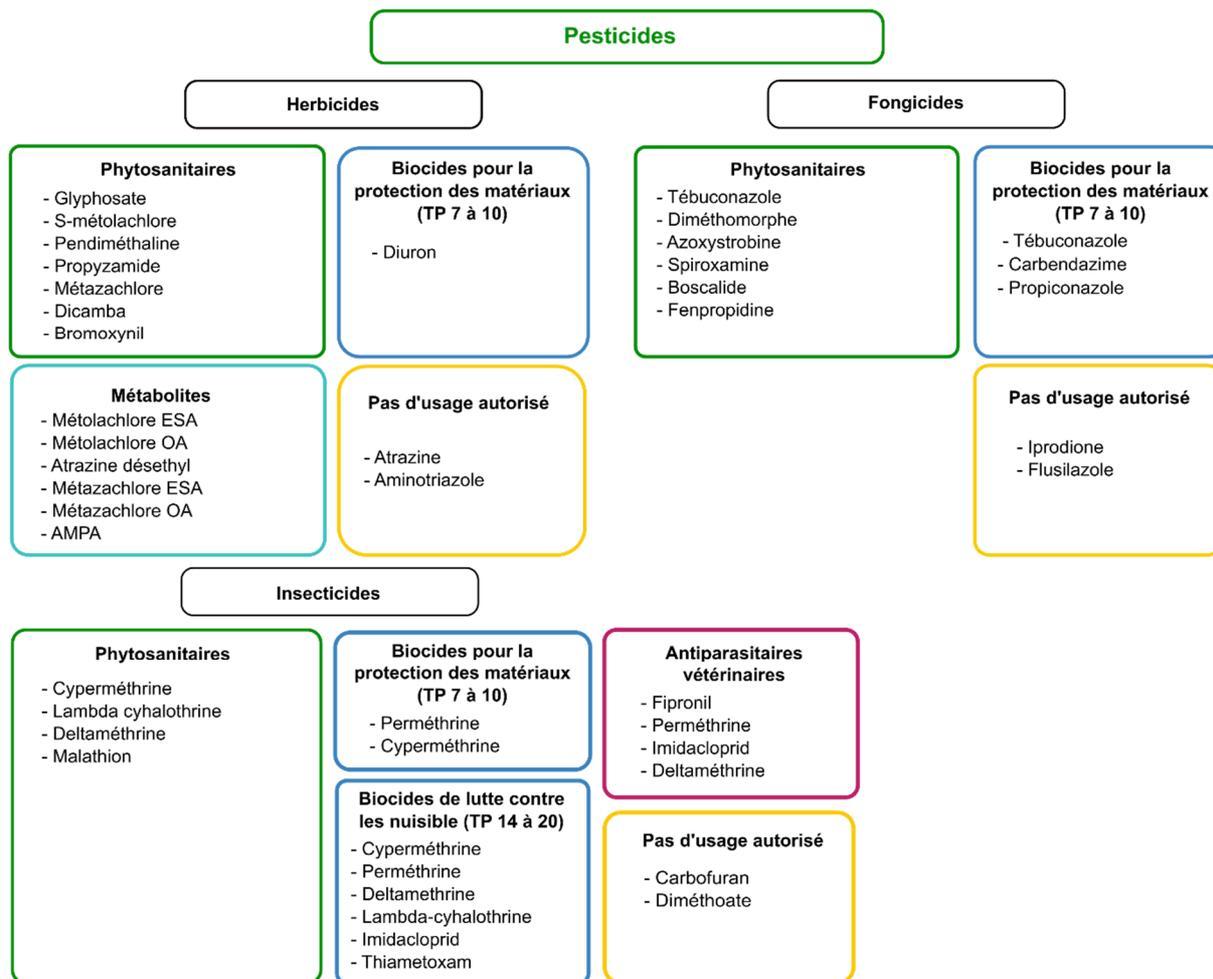


Figure V-2. Les pesticides recherchés sont utilisés pour des usages phytosanitaires, biocides, antiparasitaires ou ne sont plus autorisés.

Biocides TP7 : conservateurs pour les pellicules ; TP8 : conservateurs pour le bois ; TP9 : conservateurs pour les matériaux en fibres, cuir, caoutchouc ou polymères ; TP10 : conservateurs pour les matériaux de construction ; TP18 : insecticides

Parmi les **perturbateurs endocriniens** avérés ou suspectés et potentiellement présents dans les milieux aquatiques, on trouve des phtalates, des bisphénols, des alkylphénols, certains conservateurs des produits de soin corporel et cosmétiques (ex : parabènes, triclosan) (<https://edlists.org/>). Les substances recherchées dans le cadre du projet CONTROL sont :

- Des **phtalates** ;
- Le **bisphénol A** ;
- Des **parabènes** et le **triclosan**.

2. Niveau et qualité des informations disponibles

a) Matrices pertinentes

Sur les 78 substances recherchées, toutes ont été recherchées en phase dissoute. Et une dizaine de substances a été recherchée en phase particulaire (cf paragraphe IV.D).

Certaines substances (≈ 15), relativement hydrophobes et donc susceptibles de s'absorber sur les matières en suspension, n'ont pas été recherchées en phase particulaire. Elles sont donc considérées comme « insuffisamment recherchées ».

b) Limites de quantification et concentrations (éco)toxicologiques de référence

Parmi les critères de performance des protocoles appliqués, la **limite de quantification** est un critère clé dans le domaine de l'analyse de substances à l'état de traces. La limite de quantification est la plus faible quantité d'une substance quantifiable dans un échantillon. Elle est évaluée pour chaque substance par l'analyse :

- d'un **échantillon de référence de concentration connue** et proche de la limite de quantification attendue ;
- de **blancs** permettant de discriminer les quantités réellement présentes dans les échantillons de celles potentiellement apportées par l'environnement extérieur lors de la mise en œuvre des différentes étapes du protocole.

Les **limites de quantification** obtenues en :

- **phase dissoute** varie entre 0,0001 et 0,1 $\mu\text{g/L}$ (soit 0,1 et 100 ng/L). Les limites de quantification sont inférieures à 0,01 $\mu\text{g/L}$ (soit 10 ng/L) pour la grande majorité des substances suivies (80%) et inférieures à 0,001 $\mu\text{g/L}$ (soit 1 ng/L) pour la moitié des substances (Annexe 6) ;
- **phase particulaire** varie entre 0,0001 $\mu\text{g/g}$ et 0,12 $\mu\text{g/g}$ (soit 0,1 et 120 ng/g).

A noter que les **phtalates** font partie des substances sensibles aux risques de contamination extérieure (présence dans les blancs) de par leur omniprésence dans les matériaux plastiques (Moreau et al., 2016). L'échantillonnage et l'analyse des phtalates nécessitent la mise en œuvre de procédures particulières à chaque étape de la filière : depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse. Ces procédures ne peuvent pas être mises en place dans le cadre d'une campagne multi-sites et multi-classes. Une vigilance particulière doit donc être observée dans l'interprétation des résultats concernant les phtalates.

Les limites de quantification (LQ) obtenues en phase dissoute sont comparées aux concentrations (éco)toxicologiques de référence (Figure V-3). Sur les 78 substances recherchées, 6 substances ont des LQ systématiquement supérieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les eaux douces. Il s'agit d'insecticides (perméthrine, lambda-cyhalothrine, deltaméthrine) et d'hormones (EE2, E2). Ces substances ont des concentrations (éco)toxicologiques de référence extrêmement basses (de l'ordre du ng/L voire inférieures au ng/L) qui nécessitent un échantillonnage et des analyses spécifiques pour pouvoir être quantifiés à ces niveaux. Sur les 78 substances, en plus des 6 substances pré-citées, 4

substances ont des LQ systématiquement supérieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les eaux marines. Il s'agit de l'aminotriazole, du fipronil, du malathion, de l'imidaclopride et du triclosan. Pour les autres substances, la qualité analytique du jeu de données est considérée comme suffisante puisque plus de 20% des analyses ont des LQ supérieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les eaux marines.

Les limites de quantification pour la phase particulaire sont exprimées en $\mu\text{g/g}$, ce qui ne permet une comparaison avec les concentrations (éco)toxicologiques de référence. Pour la phase particulaire, la limite de quantification exprimée en $\mu\text{g/L}$ est en effet dépendante de la concentration en matières en suspension dans l'échantillon.

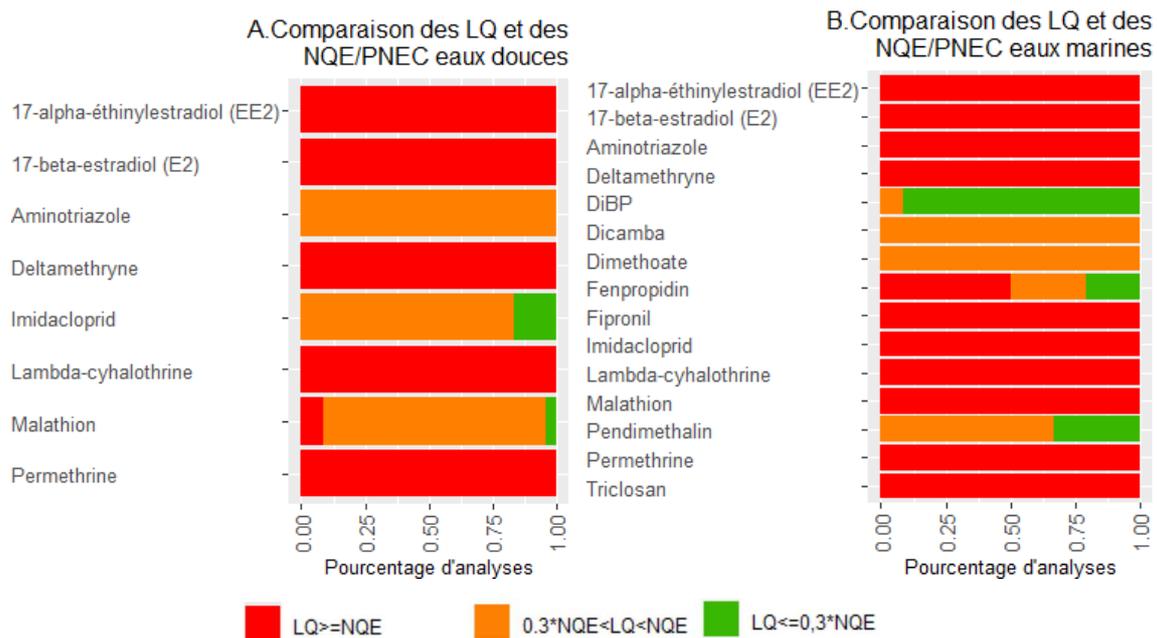


Figure V-3. Pourcentage d'analyses en phase dissoute avec des limites de quantification supérieures ou égales aux concentrations (éco)toxicologiques de référence ($LQ > NQE$ ou $PNEC$, en rouge dans la figure). Seules les substances pour lesquelles les limites de quantification sont supérieures à 0,3 fois la concentration (éco)toxicologique de référence sont présentées ici.

→ Par conséquent, plusieurs groupes de substances méritent d'observer une **vigilance particulière** lors de l'interprétation des résultats :

- certains **insecticides pyréthrinoïdes** (deltaméthryne, lambda-cyhalothrine, perméthryne) et **hormones** (E2, EE2) en raison de limites de quantification supérieures à leurs concentrations (éco)toxicologiques de référence.
- les **phtalates** en raison de **risques de contamination** avérés lors des opérations de prélèvement et d'analyse pour le diéthyl phtalate (DEP), le diisobutyl phtalate (DiBP) et dans une moindre mesure le n-butyl phtalate (DBP).

3. Fréquences de quantification et concentrations

Sur 78 substances recherchées dans l'eau, 67 substances ont été quantifiées au moins une fois. La liste des 11 substances qui n'ont jamais été quantifiées est présentée dans le tableau ci-dessous.

Parmi ces 11 substances, se trouvent 3 insecticides pyréthrinoïdes et 2 hormones présentant des limites de quantification supérieures à leurs concentrations (éco)toxicologique de référence. Pour ces substances, il n'est donc pas possible d'évaluer le risque pour les écosystèmes aquatiques dans le cadre du suivi effectué.

Il faut noter l'absence de cyperméthrine en phase particulaire malgré sa forte affinité pour la phase particulaire (log Kow = 6,6) et sa quantification sur certains cours d'eau latéraux qui provoque un déclassement de leur état chimique.

Il faut noter l'absence de triclosan qui avait été quantifié à des concentrations supérieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence dans les cours d'eau et eaux littorales de France métropolitaine (Abarnou et al., 2014 ; Botta et Dulio, 2014).

Tableau V-2. Liste des substances qui ne sont jamais quantifiées dans l'estuaire de la Gironde. Lorsque les limites de quantification sont supérieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence (NQE ou PNEC), le risque ne peut pas être évalué.

Limites de quantification systématiquement > concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les eaux douces	Limites de quantification systématiquement > concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les eaux marines	Limites de quantification compatibles avec les concentrations (éco)toxicologiques de référence
Cyperméthrine (particulaire) Insecticide	Aminotriazole Herbicide	Iprodione Fongicide
Lambda cyhalothrine (dissous, particulaire) Insecticide	Malathion Insecticide	Dicamba Herbicide
Deltaméthrine (dissous, particulaire) Insecticide	Triclosan Conservateur	Isopropylparaben Conservateur
17-alpha-éthinyloestradiol (EE2) Hormone		
17-beta-estradiol (E2) Hormone		

Les données présentées dans le tableau ci-dessous donnent un aperçu des substances notables en termes de fréquences de quantification et/ou de concentrations dans l'estuaire et ses fleuves. Les concentrations en phase particulaire pour les phtalates et bisphénols (1 an de suivi sur 3 points) ne sont pas présentées ici et mais sont présentées dans le paragraphe suivant.

Tableau V-3. Fréquences de quantification (FQ) et concentrations dans l'estuaire de la Gironde pour une sélection de 30 substances (Cmax≥0,1µg/L et/ou FQ≥75%). Il s'agit de concentrations en phase dissoute sauf pour la pendiméthaline, quantifiée uniquement en phase particulaire.

Substance	Catégorie	Limite de quantification (µg/L)	FQ, (%)	Concentration (µg/L)			
				Moyenne (1)	Médiane (1)	Max	Max/Méd
DiBP	Phtalates et bisphénols	0,01-0,05	100	0,3491	0,2282	6,1586	27,0
DBP	Phtalates et bisphénols	0,01-0,02	76	0,0624	0,0337	1,2568	37,3
DEP	Phtalates et bisphénols	0,015-0,035	84	0,0678	0,0373	0,4019	10,8
BBP	Phtalates et bisphénols	0,001-0,004	68	0,0033	0,002	0,023	11,5
BPA	Phtalates et bisphénols	0,001-0,003	46	-	-	0,0437	29,1
Ethylparaben	Parabènes	0,0005	97	0,0048	0,0039	0,0319	8,2
Methylparaben	Parabènes	0,0005	81	0,0022	0,0017	0,0073	4,3
Caféine	Pharmaceutiques	0,012	90	0,0734	0,0527	1,0072	19,1
Paracétamol	Pharmaceutiques	0,002	57	0,0598	0,0053	1,7938	338,5
Gabapentine	Pharmaceutiques	0,002-0,015	100	0,05	0,0423	0,141	3,3
Sulfaméthoxazole	Pharmaceutiques	0,0005	98	0,0089	0,0063	0,1058	16,8
Theophylline	Pharmaceutiques	0,0005	73	0,0283	0,0235	0,1936	8,2
Kétoprofène	Pharmaceutiques	0,011	36	-	-	0,1326	24,1
Oxazepam	Pharmaceutiques	0,002	100	0,0229	0,0222	0,0573	2,8
Carbamazépine	Pharmaceutiques	0,0015	100	0,0106	0,0096	0,028	2,9
Venlafaxine	Pharmaceutiques	0,0008	100	0,0036	0,0029	0,0099	3,4
Acébutolol	Pharmaceutiques	0,0004	99	0,0029	0,0022	0,0144	6,5
Sotalol	Pharmaceutiques	0,001	97	0,0099	0,0087	0,0317	3,6
Cétirizine	Pharmaceutiques	0,0003	95	0,0034	0,0024	0,0115	4,8
Losartan	Pharmaceutiques	0,0001	80	0,0009	0,0007	0,0027	3,9
Metolachlore	Pesticides	0,0002-0,0007	100	0,0562	0,0197	0,4957	25,2
Metolachlore ESA	Pesticides	0,003-0,004	100	0,1049	0,0956	0,3407	3,6
Metolachlor OA	Pesticides	0,001-0,002	100	0,0477	0,0379	0,2312	6,1
AMPA	Pesticides	0,02-0,045	98	0,1162	0,1033	0,3419	3,3
Propyzamide	Pesticides	0,0005	96	0,0039	0,0011	0,0537	48,8
Pendiméthaline (particulaire)	Pesticides	-	96	0,0012	0,0004	0,0072	18,0
Metazachlor	Pesticides	0,0001	94	0,0013	0,0006	0,0261	43,5
Azoxystrobine	Pesticides	0,0001-0,0003	88	0,0014	0,0006	0,0192	32,0
Diuron	Pesticides	0,0002-0,0008	79	0,0009	0,0009	0,0035	3,9
Fipronil	Pesticides	0,0001-0,0002	77	0,0002	0,0002	0,0009	4,5

(1) Les concentrations moyennes et médianes sont calculées uniquement pour les substances avec une fréquence de quantification ≥ 50% et en remplaçant les concentrations inférieures à la limite de quantification par cette limite de quantification divisée par deux.

Parmi les **pharmaceutiques** :

- Tous les pharmaceutiques recherchés ont été quantifiés au moins une fois.
- Deux substances (caféine, paracétamol) présentent des concentrations maximales **supérieures ou égales à 1 µg/L**. Les concentrations élevées en caféine et paracétamol sont **épisodeques** étant donné que la majorité des concentrations pour ces substances sont inférieures à 0,1 µg/L (concentrations médianes ≤ 0,1 µg/L). Ces 2 substances sont fortement utilisées mais généralement bien éliminées dans les stations de traitement des eaux usées. Leur présence dans l'estuaire pourrait traduire des rejets épisodeques d'eaux usées non traitées ou des déversements d'eaux pluviales.
- Quatre pharmaceutiques (carbamazépine, gabapentine, oxazépam, venlafaxine) ont des fréquences de quantification **égales à 100%** (*i.e.*, substances quantifiées quelque soient les points et dates de suivi). Ces substances présentent des **concentrations relativement stables** avec des ratios entre concentrations maximales et médianes de l'ordre de 3 ce qui témoigne d'apports constants (ex : effluents des stations de traitement des eaux usées) et d'une relative persistance dans l'estuaire.
- Parmi les trois **hormones** recherchées, seule l'estrone est quantifiée et est présente à de très faibles concentrations (inférieures au ng/L). Pour rappel, l'estrone est recherchée uniquement à 4 dates sur les 24. L'estrone est une hormone naturelle ainsi que le métabolite principal de l'hormone de synthèse 17-alpha-éthinyloestradiol (EE2) (Adeel et al., 2017).

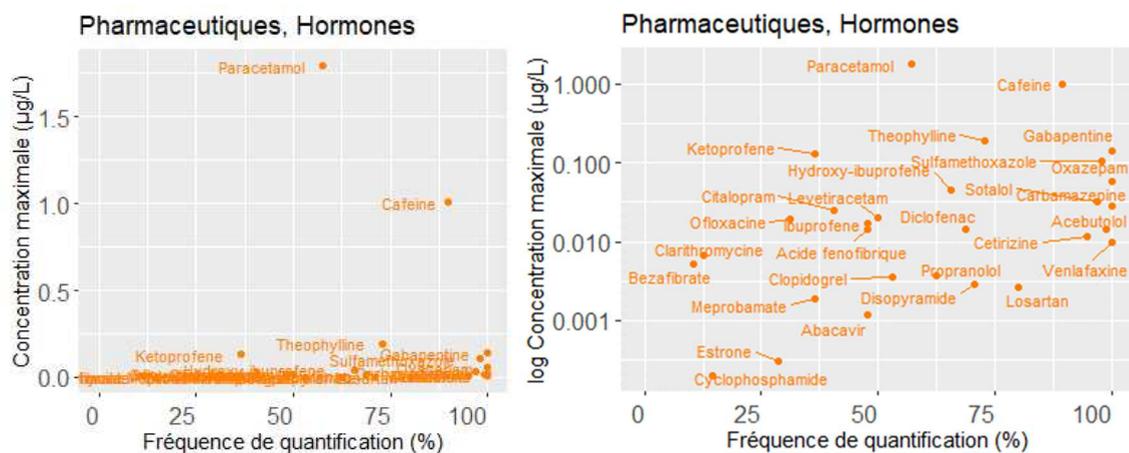


Figure V-4. Fréquences de quantification et concentrations maximales dans l'estuaire de la Gironde pour les pharmaceutiques et hormones quantifiés

Parmi les **pesticides** :

- La grande majorité des pesticides recherchés ont été quantifiés au moins une fois à l'exception des insecticides pyréthrinoïdes, de certains pesticides désormais non autorisés (ex : aminotriazole) et d'un herbicide actuellement utilisé (dicamba).
- Aucune substance ne présente des concentrations maximales **supérieures ou égales à 1 µg/L**.
- Quatre pesticides ou métabolites de pesticides (métolachlore, métolachlore-ESA, métolachlore-OXA, AMPA) présentent des concentrations maximales **supérieures ou égales à 0,1 µg/L**. Le métolachlore présente des concentrations variables tandis que ces métabolites présentent des concentrations relativement stables ce qui témoigne d'une différence dans la

dynamique d'apports entre la substance active et ses métabolites. L'acide aminométhylphosphonique (AMPA) présente des concentrations relativement stables, ce qui témoigne d'apports relativement constants. L'AMPA peut provenir de la transformation du glyphosate (herbicide) mais également de la transformation des phosphonates domestiques ou industriels (Grandcoin et al., 2017).

- Le métolachlore et ses métabolites ESA et OXA ont des fréquences de quantification **égales à 100%**. Ils sont donc quantifiés quels que soient les points et dates de suivi.

Globalement, les **herbicides** sont plus fréquemment quantifiés et présents à des concentrations plus élevées que les fongicides et insecticides. Cela est lié aux quantités importantes utilisées. C'est également lié et au caractère relativement hydrosoluble de ces substances. La pendiméthaline est une exception ($\log K_{ow} = 5,2$) : cette substance est quantifiée en phase particulaire mais n'est jamais quantifiée en phase dissoute.

Les **fongicides** sont moins fréquemment quantifiés que les herbicides et sont présents à des concentrations plus faibles (concentrations maximales $< 0,1 \mu\text{g/L}$). Les fréquences de quantification les plus élevées sont mesurées pour l'azoxystrobine et les concentrations les plus élevées sont mesurées pour le boscalide et le tébuconazole.

Les **insecticides** sont présents en concentrations plus faibles que les herbicides et fongicides. Cela s'explique par le fait que les insecticides sont utilisés en faible quantité. Pour les insecticides pyréthrinoïdes (ex : cyperméthrine, deltaméthrine, perméthrine), cela s'explique également par leur caractère hydrophobe ($\log K_{ow} \geq 6$) et donc que ces substances se lient facilement au carbone organique du sol, des matières en suspension ou des sédiments. Parmi ces insecticides fortement hydrophobes, seule la perméthrine est quantifiée : elle est quantifiée en phase particulaire mais n'est jamais quantifiée en phase dissoute. Parmi les autres insecticides, le fipronil et l'imidaclopride sont modérément mobiles et persistants : ils sont retrouvés à des concentrations inférieures à $0,01 \mu\text{g/L}$.

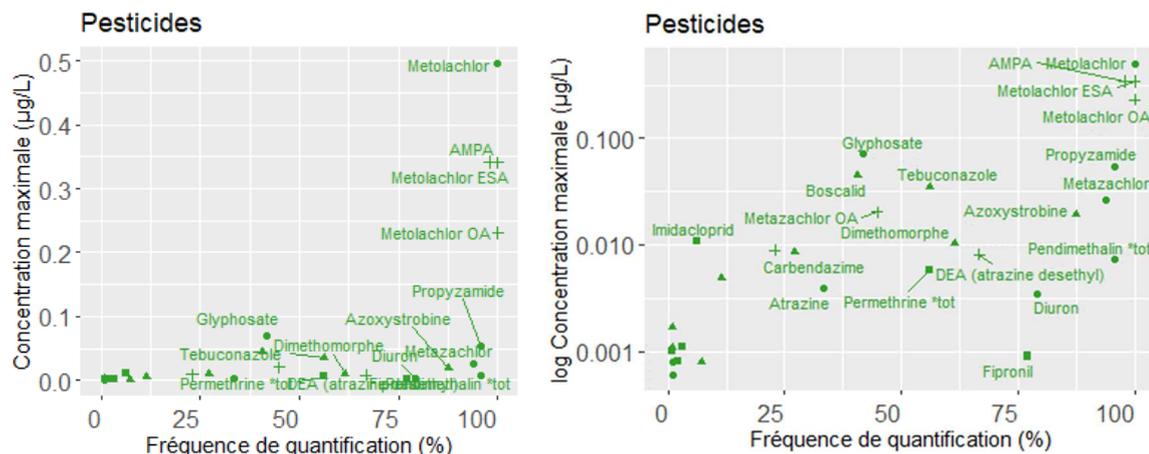


Figure V-5. Fréquences de quantification et concentrations maximales dans l'estuaire de la Gironde pour les pesticides quantifiés (● : herbicides, ▲ : fongicides, ■ : insecticides, + : métabolites de pesticides). La perméthrine et la pendiméthaline sont quantifiées en phase particulaire uniquement.

Parmi les **phtalates, bisphénols et parabènes** :

- Les 4 phtalates recherchés sont **fréquemment quantifiés** dans l'estuaire ce qui signifie que cette catégorie de substances est omniprésente dans l'estuaire et ses fleuves, sous réserve de l'absence de faux positifs liés à des contaminations parasites lors des opérations d'échantillonnage.
- Deux phtalates (DiBP, DBP) présentent des concentrations maximales **supérieures ou égales à 1 µg/L**. Parmi toutes les substances quantifiées, le DiBP présente les concentrations les plus élevées avec une concentration maximale supérieure à 6 µg/L. En phase dissoute, les concentrations élevées (≥ 1 µg/L) sont épisodiques. Le DiBP présente également la concentration médiane la plus élevée ce qui signifie que cette substance est présente dans l'estuaire à des concentrations élevées par rapport aux autres catégories de substances. La prédominance du DiBP et du DBP par rapport aux DEP et BBP est cohérente avec les résultats obtenus dans d'autres études (ex : Li et al., 2017).
- Un autre phtalate (DEP) présente une concentration maximale **supérieure ou égale à 0,1 µg/L**. En phase dissoute, les concentrations en DEP sont moins variables que les concentrations en DiBP et DBP.
- Le **bisphénol A** est moins fréquemment quantifié que les phtalates et est présent à des concentrations relativement faibles (concentrations maximales < 0,1 µg/L). Il présente en revanche des concentrations relativement variables ce qui pourrait témoigner d'apports épisodiques.
- Les **parabènes** sont fréquemment quantifiés dans l'estuaire et ses fleuves. Ils sont en revanche présents à des concentrations plus faibles que les phtalates (concentrations maximales < 0,1 µg/L).

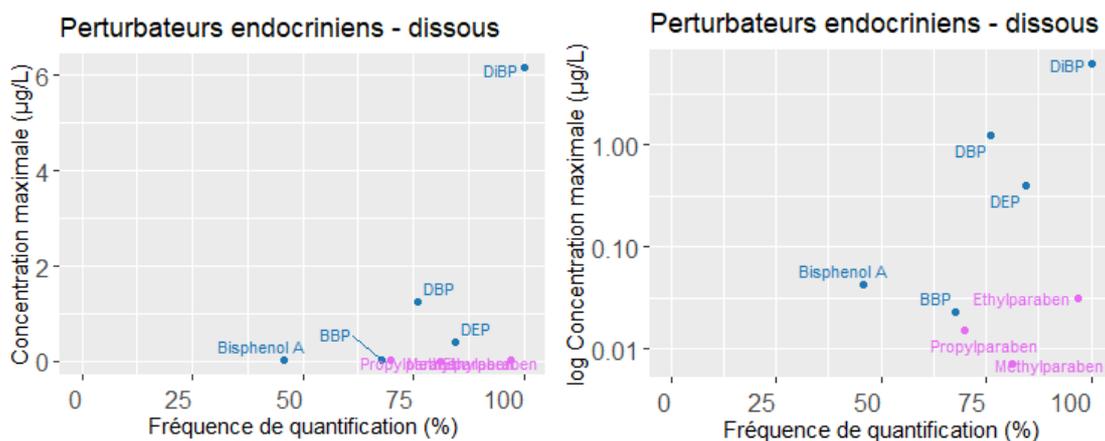


Figure V-6. Fréquences de quantification et concentrations maximales dans l'estuaire de la Gironde pour les phtalates, bisphénols et parabènes en phase dissoute.

4. Répartition phase dissoute - particulaire (phtalates et bisphénol A)

Parmi les catégories de substances recherchées en phase particulaire, seuls les **phtalates et bisphénols** sont quantifiés en phase dissoute et particulaire. Ces substances sont uniquement recherchées sur la Dordogne, la Garonne en aval de Bordeaux et la Gironde amont. Elles ne sont pas recherchées sur la Garonne en amont de Bordeaux faute de quantité de matière suffisante (absence du bouchon vaseux).

Les concentrations mesurées en phase dissoute et particulaire pour les phtalates et bisphénols sont présentées dans la figure et le tableau ci-dessous. Les concentrations en phase particulaire sont exprimées en $\mu\text{g/L}$ pour permettre une comparaison avec les concentrations en phase dissoute. Ainsi, le pourcentage de la concentration en phase dissoute par rapport à la concentration totale (f_{diss}) est calculé. Ce pourcentage reflète la contribution de la phase dissoute à la concentration totale exprimée en $\mu\text{g/L}$: $f_{\text{diss}} [\%] = C_{\text{dissous}} [\mu\text{g/L}] \times 100 / C_{\text{total}} [\mu\text{g/L}]$.

- L'**ordre des substances**, des plus concentrées au moins concentrées, est le même que l'on considère la fraction dissoute ou particulaire : DiBP > DBP \geq DEP > BBP \geq BPA. Le DiBP et le DBP sont les phtalates prédominants en phase dissoute et particulaire.
- Les **fréquences de quantification** en phase particulaire sont généralement supérieures aux fréquences de quantification en phase dissoute.
- Les **concentrations médianes** mesurées en phase particulaire sont généralement supérieures aux concentrations médianes mesurées en phase dissoute pour les **phtalates**. Les phtalates présentent des valeurs médianes de f_{diss} comprises entre 12% (DBP) et 41% (DEP). Les phtalates sont donc généralement présents majoritairement en phase particulaire. La sorption joue donc un rôle clé dans le devenir environnemental de ces substances et pourrait jouer un rôle clé pour l'exposition des organismes à travers la chaîne alimentaire.
- Les **concentrations médianes** mesurées en phase particulaire sont généralement inférieures aux concentrations médianes mesurées en phase dissoute pour le **bisphénol A**. Le bisphénol A (BPA) est *a priori* majoritairement présent en phase dissoute avec une valeur médiane de f_{diss} de 72%. Les résultats concernant la répartition phase dissoute/particulaire du BPA doivent cependant être interprétés avec précaution car le BPA est plus rarement quantifié que les phtalates (FQ \approx 50% en phase dissoute et particulaire). Le BPA est principalement quantifié sur la Garonne en aval de Bordeaux où il est effectivement principalement présent en phase dissoute. Sur la Dordogne et la Gironde amont, les valeurs de partition ne sont calculées que pour quelques échantillons puisque dans les autres cas, les concentrations sont inférieures à la limite de quantification en phase dissoute et/ou particulaire.
- En revanche, les **concentrations maximales** mesurées en phase dissoute sont du même ordre de grandeur que les concentrations maximales mesurées en phase particulaire, voire supérieures (cas du DiBP et du bisphénol A avec $C_{\text{max, dissous}} > C_{\text{max, particulaire}}$). Les phtalates et le BPA présente donc occasionnellement des valeurs de f_{diss} proches de 90%. La plus forte variabilité des concentrations en phase dissoute par rapport à la phase particulaire témoigne d'une **différence dans la dynamique des concentrations** en phase dissoute et particulaire.

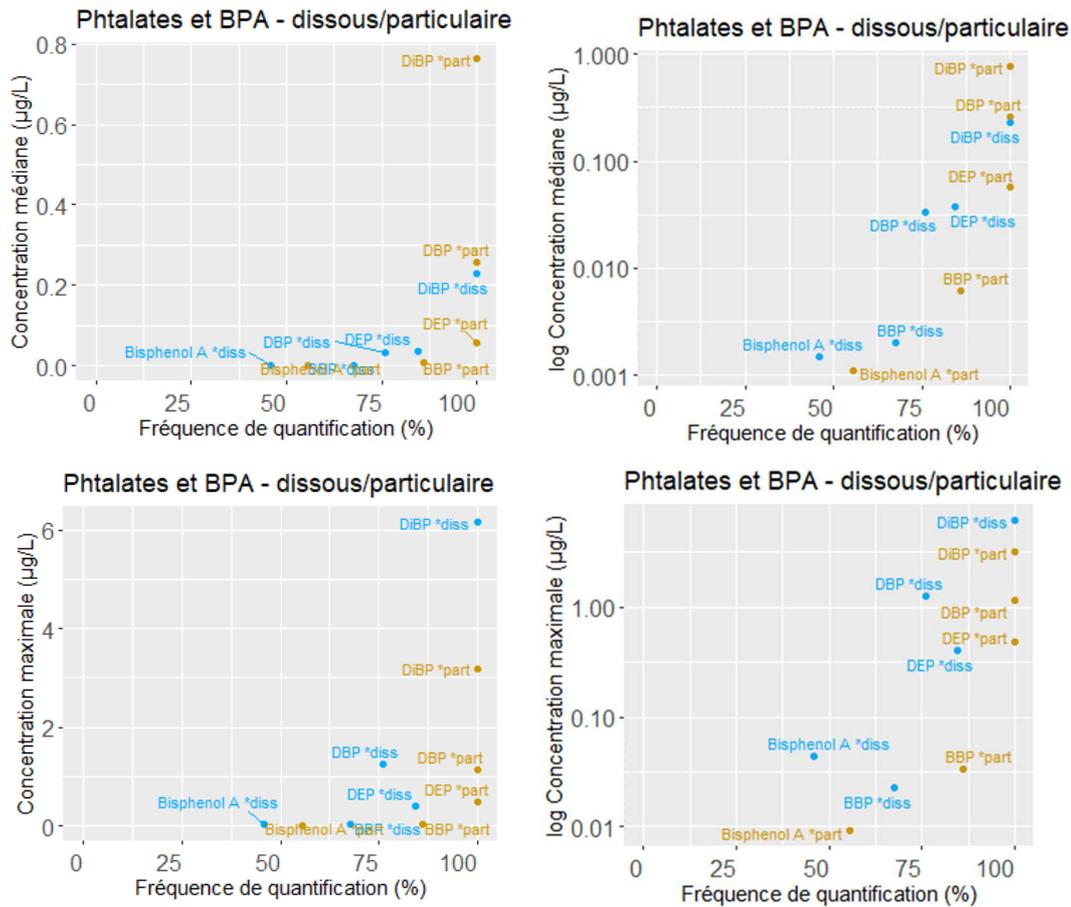


Figure V-7. Fréquences de quantification et concentrations médianes et maximales dans l'estuaire de la Gironde pour les phtalates et bisphénols en phase dissoute et particulaire.

Tableau V-4. Fréquences de quantification et concentrations dans l'estuaire de la Gironde pour les phtalates et bisphénols en phase dissoute et particulaire.

Substance	Phases	LQ	FQ (%)	Concentrations				fdiss – Proportion des concentrations en phase dissoute par rapport à la concentration totale (%)		
				Moy	Méd	Max	Max/Méd	Moy	Méd	Min-Max
DiBP	dissous	0,01-0,05 µg/L	100	0,35 µg/L	0,23 µg/L	6,16 µg/L	27,0	24%	18%	3 – 91%
	particulaire ⁽¹⁾	-	100	0,93 µg/L	0,76 µg/L	3,19 µg/L	4,2			
	particulaire	0,035-0,12 µg/g	100	1,23 µg/g	1,05 µg/g	2,85 µg/g	2,7			
DBP	dissous	0,01-0,02 µg/L	76	0,06 µg/L	0,03 µg/L	1,26 µg/L	37,3	18%	12%	3 – 84%
	particulaire ⁽¹⁾	-	100	0,33 µg/L	0,26 µg/L	1,15 µg/L	4,5			
	particulaire	0,02-0,065 µg/g	100	0,44 µg/g	0,38 µg/g	1,39 µg/g	3,7			
DEP	dissous	0,015-0,035 µg/L	84	0,07 µg/L	0,04 µg/L	0,40 µg/L	10,8	46%	41%	15 – 92%
	particulaire ⁽¹⁾	-	100	0,09 µg/L	0,06 µg/L	0,48 µg/L	8,5			
	particulaire	0,006-0,03 µg/g	100	0,11 µg/g	0,09 µg/g	0,34 µg/g	3,9			
BBP	dissous	0,001-0,004 µg/L	68	0,003 µg/L	0,002 µg/L	0,02 µg/L	11,5	32%	29%	5 – 60%
	particulaire ⁽¹⁾	-	86	0,008 µg/L	0,006 µg/L	0,03 µg/L	5,5			
	particulaire	0,001-0,006 µg/g	86	0,010 µg/g	0,008 µg/g	0,04 µg/g				
BPA	dissous	0,001-0,003 µg/L	46	0,004 µg/L	0,002 µg/L	0,04 µg/L	29,1	72%	84%	30 – 97%
	particulaire ⁽¹⁾	-	56	0,002 µg/L	0,001 µg/L	0,009 µg/L	8,4			
	particulaire	0,001-0,002 µg/g	56	0,002 µg/g	0,001 µg/g	0,007 µg/g				

⁽¹⁾ les concentrations en phase particulaire en µg/L sont calculées selon :

$$C_{particulaire} [\mu\text{g/L}] = C_{particulaire} [\mu\text{g/kg matières en suspension}] \times C_{matières en suspension} [g \text{ matières en suspension/L}] / 1000$$

Pour décrire plus finement l'affinité des substances pour la fraction particulaire, le coefficient de partage entre phase dissoute et particulaire ou coefficient de sorption (K_d) est généralement calculé. Contrairement au f_{diss} , le coefficient de sorption ne tient pas compte des concentrations en matières en suspension dans l'échantillon.

$$K_d [L/kg \text{ matières en suspension}] = C_{particulaire} [\mu g/kg \text{ matières en suspension}] / C_{dissous} [\mu g/L]$$

Dans le cas d'un système à l'équilibre (ex : conditions de laboratoire), la valeur de K_d dépend principalement des propriétés de la substance, des propriétés de la phase dissoute (ex : salinité) et de la phase particulaire (ex : teneur en matière organique). Pour les substances organiques, l'affinité d'une substance pour les matières en suspension dépend fortement du taux de matière organique des matières en suspension. Ainsi, le K_{oc} (K_d normalisé au taux de carbone organique de la phase particulaire) est généralement calculé pour permettre une intercomparaison des résultats. Des valeurs de coefficient de sorption élevées ($K_d \geq 10\,000$ L/kg ou $K_{oc} \geq 100\,000$ L/kg) indiquent que les particules sont fortement concentrées en contaminants, donc une forte affinité de la substance avec les particules (EU Guidance Document N°27, 2018). Cette forte affinité indique un mode de transfert proche de ceux des masses sédimentaires. A l'inverse, des valeurs faibles témoignent d'une moindre affinité pour les particules, et de modes de transfert régis par la dynamique des masses d'eau.

Les valeurs médianes de K_d pour les phtalates et bisphénols varient de 600 à 10 000 L/kg dans l'estuaire.

- Le **DiBP** et le **DBP** présente une forte affinité pour la phase particulaire avec des valeurs médianes de K_d de 6 000 L/kg ($\log K_d = 3,8$) et 10 000 L/kg ($\log K_d = 4$).
- Le **BBP** et le **DEP** présente une affinité moyenne pour la phase particulaire avec des valeurs médianes de $K_d \approx 2\,500$ L/kg ($\log K_d = 3,4$).
- Le **BPA** présente *a priori*, une faible affinité pour la phase particulaire avec une valeur médiane de $K_d \approx 600$ L/kg ($\log K_d = 2,8$). Les résultats concernant la répartition phase dissoute/particulaire du BPA doivent cependant être interprétés avec précaution comme expliqué dans le paragraphe précédent.
- A noter qu'une corrélation est généralement observée entre le coefficient de sorption moyen des substances (K_d) et leur coefficient de partage n-octanol/eau (K_{ow}). Pour les phtalates, le coefficient de partage octanol-eau augmente avec la longueur de la chaîne alkyl ($\log K_{ow}$ BBP > DBP > DiBP > DEP). La corrélation entre K_d et K_{ow} n'a pas pu être observée ici.

Les valeurs de K_d obtenues en conditions environnementales sont très variables en lien avec la variation de la composition des phases aqueuses/particulaires et la variation des concentrations (ex : apports épisodiques). Et la teneur en matière organique des matières en suspension n'a pas pu être analysée ici.

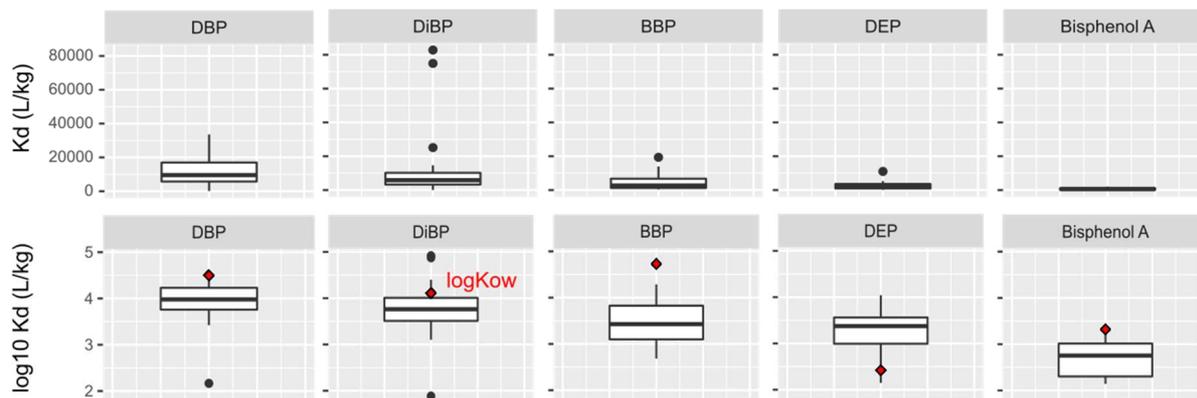


Figure V-8. Coefficients de sorption mesurés sur l'estuaire

Tableau V-5. Répartition des phtalates et du bisphénol A entre phases dissoute et particulaire. Du composé présentant le plus d'affinité pour la phase particulaire à celui en présentant le moins.

Substance	Nb d'analyses > LQ en phase dissoute et particulaire	logKow ⁽¹⁾	Kd (L/kg) ⁽²⁾		
			Moy log10	Méd log10	Min-Max log10
DBP n-butyl phtalate	28/36	4,5	11 357 4,1	9 548 4,0	147 - 33 600 2,2 - 4,5
DiBP - Diisobutyl phtalate	36/36	4,11	10 842 4,0	5 812 3,8	77 - 82 793 1,9 - 4,9
BBP - Butyl benzyl phtalate	19/36	4,73	4 632 3,7	2 677 3,4	483 - 19 382 2,7 - 4,3
DEP - Diéthyl phtalate	31/36	2,42	2 610 3,4	2 370 3,4	140 - 11 034 2,1 - 4,0
BPA - Bisphénol A	14/36	3,32	692 2,8	585 2,8	139 - 2 089 2,1 - 3,3

(1) logK_{ow} : coefficient de partage n-octanol/eau qui correspond au rapport entre la concentration à l'équilibre d'une substance chimique dans l'octanol et la concentration de cette même substance dans l'eau (EPI Suite).

(2) K_d (L/kg) : coefficient de partition entre phase dissoute et particulaire à l'équilibre

5. Identification de substances qui présentent un risque potentiel pour les écosystèmes estuariens

Les indicateurs de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence calculés sont présentés dans le [Tableau V-6](#). Dix substances présentent des dépassements occasionnels. Les scores « risque » sont compris entre 0,17 (faible) et 1 (très élevé). Les degrés de dépassement (*i.e.*, C_{max}/NQE ou PNEC) les plus élevés sont calculés pour un phtalate (DiBP), un herbicide (métolachlore) et un insecticide (perméthrine). A noter que la concentration (éco)toxicologique de référence du DiBP est une valeur modélisée.

Tableau V-6. Score « risque » par substance. Le score « risque » est calculé à partir du degré de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence et de la fréquence spatiale de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence (cf paragraphe V.A.2).

Substance	Catégorie d'usage	NQE ou PNEC eau douce	Dordogne, Garonne	Gironde	Score « risque »		
			C _{max} / NQE ou PNEC	C _{max} / (NQE ou PNEC/10)	DEP _{degré, max}	F _{spatiale}	Total
Diisobutyl phtalate (DiBP) (C _{totale})	Phtalates	1,11 µg/L (valeur modélisée)	6,1	35	0,5	1 (Dord., Gar am., Gar. av., Gir.)	0,75 élevé
Métolachlore (C _{dissous})	Pesticides	0,2 µg/L	2,5	22	0,5	0,75 (Gar am., Gar. av., Gir.)	0,625 élevé
Perméthrine (C _{particulaire})	Pesticides	0,00047 µg/L	12	<LQ	0,5	0,5 (Dord., Gar. av)	0,5 intermédiaire
Fipronil (C _{dissous})	Pesticides	0,00077 µg/L	1,2	3,9	0,1	0,75 (Gar am., Gar. av., Gir.)	0,42 intermédiaire
Imidaclopride (C _{dissous})	Pesticides	0,0083 µg/L	1,3	8,3	0,25	0,5 (Gar. av., Gir)	0,38 faible
Métazachlore (C _{dissous})	Pesticides	0,019 µg/L (NQE)	1,4	1,3	0,1	0,5 (Gar. av., Gir.)	0,3 faible
Pendiméthaline (C _{particulaire})	Pesticides	0,02 µg/L (NQE)	<1	2,6	0,1	0,25 (Gir.)	0,17 très faible
Carbamazépine (C _{dissous})	Pharmaceutiques	0,05 µg/L	<1	3,1	0,1	0,25 (Gir.)	0,17 très faible
Diclofénac (C _{dissous})	Pharmaceutiques	0,05 µg/L	<1	1,4	0,1	0,25 (Gir.)	0,17 très faible
DBP (C _{totale})	Phtalates	10 µg/L	<1	1,3	0,1	0,25 (Gir.)	0,17 très faible
Venlafaxine (C _{dissous})	Pharmaceutiques	0,038 µg/L	<1	1,1	0,1	0,25 (Gir.)	0,17 très faible

Concernant les **pharmaceutiques et hormones**,

- Trois substances présentent une **concentrations maximales supérieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence** : carbamazépine, diclofénac, venlafaxine.
- Les **degrés de dépassement** des concentrations (éco)toxicologiques de référence s'échelonnent de **1,1 à 3,1**.
- Les **fréquences spatiales de dépassement** sont de **25%** pour les trois substances puisque les dépassements sont constatés uniquement en **Gironde**. Cela est notamment lié à l'utilisation des concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les eaux marines (*i.e.*, PNEC eaux

douces / 10) pour le point situé en Gironde. En **Dordogne** et en **Garonne**, les concentrations maximales sont toujours inférieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence définies pour les eaux douces.

Concernant les **pesticides**,

- Les **degrés de dépassement** des concentrations (éco)toxicologiques de référence s'échelonnent de **1,2 à 22**. Des degrés de dépassement supérieurs à 10 sont calculés pour le métolachlore et la perméthrine.
- Les **fréquences spatiales de dépassement** s'échelonnent de **25% à 75%**. Les fréquences spatiales de dépassement les plus élevées sont mesurées pour le métolachlore et le fipronil.
- Les métabolites du métolachlore sont présents à des concentrations relativement élevées mais ne dépassent pas les concentrations (éco)toxicologiques de référence. A noter que si les concentrations (éco)toxicologiques de référence des métabolites du métolachlore sont actuellement issues de modèles, les études en cours font état de valeurs du même ordre de grandeur (Dulio et al., 2021).

Concernant les **phtalates/bisphénols/conservateurs**,

- Deux substances présentent des concentrations maximales supérieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence : DiBP et DBP. Le bisphénol A présente une concentration maximale proche de la concentration (éco)toxicologique de référence (Figure V-9).
- Le **DiBP** présente le degré de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence le plus élevé de toutes les substances malgré un seuil relativement élevé (PNEC $\approx 1 \mu\text{g/L}$). Et la concentration (éco)toxicologique de référence est dépassée sur l'ensemble des points de suivi. A noter que pour cette substance, la concentration (éco)toxicologique de référence n'est pas issue de données expérimentales mais modélisée. Cette valeur est néanmoins équivalente à la valeur du dossier d'enregistrement REACH de la substance.
- Les **parabènes** sont quantifiés à des concentrations 50 à 1000 fois **inférieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence**. Cela est lié à des concentrations (éco)toxicologiques de référence très élevées (5 à 10 $\mu\text{g/L}$) alors que les concentrations mesurées dans l'estuaire et ses fleuves sont généralement inférieures à 0,1 $\mu\text{g/L}$. Les concentrations (éco)toxicologiques de référence utilisées ici sont du même ordre de grandeur que les concentrations (éco)toxicologiques de référence du dossier d'enregistrement REACH de la substance.

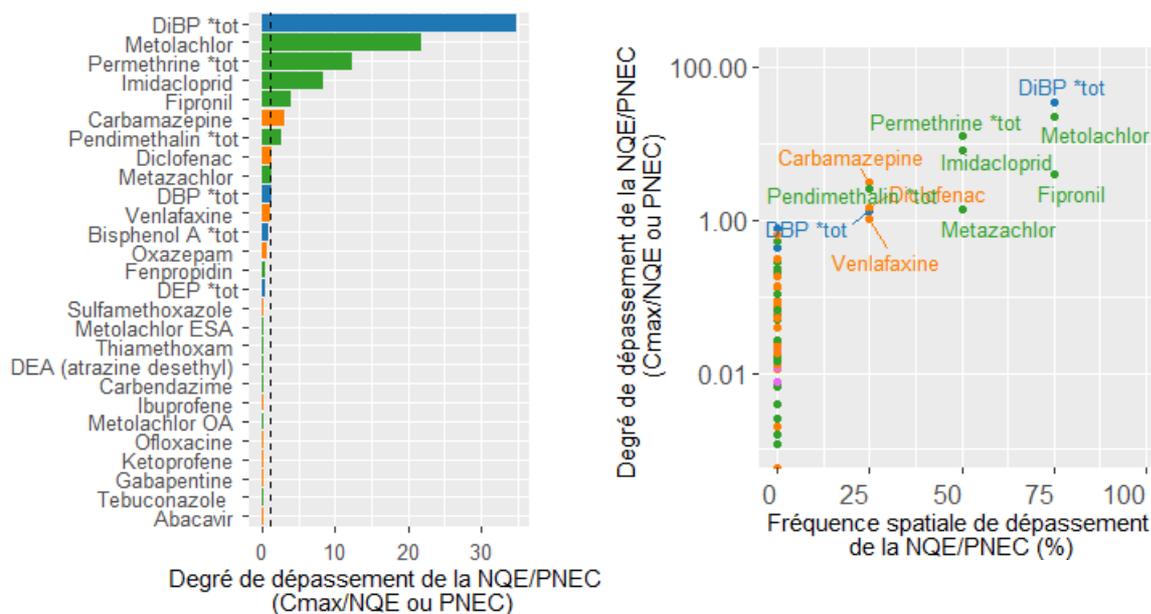


Figure V-9. A. Degrés de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence (NQE ou PNEC) pour les différentes substances et B. Degré de dépassement en fonction de la fréquence spatiale de dépassement de la NQE/PNEC

V. C. Catégorisation des substances et proposition d'une liste de substances critiques pour l'estuaire

Il est proposé de considérer comme **substances critiques**, les substances fréquemment quantifiées et pour lesquels on observe un risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence. Ce groupe correspond à la **catégorie 1A+** du Comité national d'Experts pour la Priorisation (CEP) (cf paragraphe V.A).

- parmi les pharmaceutiques : carbamazépine, venlafaxine, diclofénac ;
- parmi les pesticides : métolachlore, pendiméthaline, métazachlore, fipronil, perméthrine, imidaclopride ;
- parmi les phtalates : n-butyl phtalate (DBP), diisobutyl phtalate (DiBP).

Il est également proposé de considérer comme **substances critiques**, les substances fréquemment quantifiées ou présentes en concentrations élevées même si sans risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence. Ce groupe correspond à la **catégorie 1A** du CEP.

- parmi les pharmaceutiques : gabapentine, oxazépam, acébutolol, sulfaméthoxazole, sotalol, caféine, théophylline, paracétamol, kétoprofène ;
- parmi les pesticides : AMPA, métolachlore-ESA, métolachlore-OXA, propyzamide, glyphosate, boscalide ;
- parmi les phtalates/bisphénols et conservateurs : DEP, bisphénol A, éthyl-paraben.

La caféine et la théophylline sont a priori peu problématiques pour l'environnement et n'ont pas été retenues comme substances critiques lors des discussions avec le groupe d'experts « Pollutions chimiques ».

Concernant les **phtalates et bisphénols**, il est pertinent de suivre ces substances comme groupe plutôt que comme substances individuelles pour éviter que certaines substances réglementées ne soient remplacées par d'autres qui auraient les mêmes effets et qui ne feraient pas l'objet de restrictions réglementaires (Dulio et al., 2021). En prévision de l'élaboration d'une liste de substances à suivre de manière cumulée avec des valeurs seuil couvrant l'ensemble des substances de la même famille (effet combiné), le CEP recommande de maintenir le suivi de ces substances, en priorisant si besoin parmi celles-ci les substances avec les scores les plus élevés. Une vigilance doit être observée concernant les phtalates qui sont sujets à des contaminations lors des opérations d'échantillonnage et d'analyse et dont le suivi doit faire l'objet de campagnes dédiées.

Il est proposé de considérer comme **substances insuffisamment recherchées** (Catégorie 2), Les substances relativement hydrophobes qui n'ont pas été recherchées en phase particulière :

- parmi les pesticides : fenpropidine, prométryne, spiroxamine, propiconazole, tébuconazole ;
- parmi les pharmaceutiques : ibuprofène, acide fénofibrique, losartan, bézafibrate, clopidogrel, losartan ;
- parmi les conservateurs : triclosan.

Il est proposé de considérer comme **substances qui présentent des enjeux au niveau de la qualité des données** (Catégorie 4) :

- Les **hormones oestrogéniques** : l'E2 et l'EE2 ne sont pas quantifiées avec toutefois des limites de quantification supérieures aux concentrations (éco)toxicologiques de référence malgré les techniques d'extraction et d'analyse poussées mises en œuvre dans le cadre de ce suivi. Les limites de quantification pour ces 2 hormones sont de l'ordre du ng/L alors que les concentrations (éco)toxicologiques de référence sont le 0,4 ng/L et 0,035 ng/L. L'estrone (E1) est quantifiée avec des concentrations inférieures à sa concentration (éco)toxicologique de référence et une fréquence de quantification de 29%. Se pose la question de la mise en place de bioessais pour évaluer la présence des hormones oestrogéniques dans l'estuaire (cf paragraphe II.F.4).
- Les **insecticides pyréthrinoïdes** : la plupart des pyréthrinoïdes recherchés n'ont pas pu être évalués en raison de limites de quantification supérieures à leurs concentrations (éco)toxicologiques de référence : cyperméthrine, deltaméthrine, lambda-cyhalothrine. Une de ces substances (perméthrine) est néanmoins retenue dans la liste des substances critiques. Se pose la question de la mise en œuvre de stratégies d'échantillonnage alternatives pour l'échantillonnage et l'analyse des pyréthrinoïdes.

Tableau V-7. Catégorisation des substances sur la base du suivi réalisé

Pharmaceutiques et hormones	Pesticides et métabolites	Phtalates/Bisphénols/Parabènes
Catégorie 1 - Substances critiques		
carbamazépine (Cat 1A+)	métolachlore (Cat 1A+)	phtalates ou DiBP (Cat 1A+)* (Repr. 1B) DBP (Cat 1A+) (Repr. 1B) DEP (Cat 1A)
venlafaxine (Cat 1A+)	métazachlore (Cat 1A+) (Carc. 2)	
diclofénac (Cat 1A+) (Repr. 2)	fipronil (Cat 1A+)	
gabapentine (Cat 1A) (Repr. 1B)	pendiméthaline (Cat 1A+) **	
oxazépam (Cat 1A)* (Carc. 2)	perméthrine (Cat 1A+) **	bisphénols ou bisphénol A (Cat 1A) (Repr. 1B)
acebutolol (Cat 1A)*	imidaclopride (Cat 1A+)	
sulfaméthoxazole (Cat 1A) (Muta. 2, Carc. 1B)	métolachlore-ESA (Cat 1A)*	éthylparaben (Cat 1A)
sotalol (Cat 1A)*	métolachlore-OA (Cat 1A)*	
paracétamol (Cat 1A)	AMPA (Cat 1A)	
kétoprofène (Cat 1A)*	propyzamide (Cat 1A) (Carc. 2)	
	glyphosate (Cat 1A)	
	boscalide (Cat 1A)	
Catégorie 2 – Substances insuffisamment recherchées en phase particulière		
ibuprofène (Cat 2)	fenpropidine (Cat 2)	triclosan (Cat 2)
acide fénofibrique (Cat 2)	prométryne (Cat 2)	
losartan (Cat 2)	spiroxamine (Cat 2)	
bézafibrate (Cat 2)	propiconazole (Cat 2)	
clopidogrel (Cat 2)	tébuconazole (Cat 2)	
losartan (Cat 2)		
Catégorie 4 – Substances qui présentent des enjeux au niveau de la qualité des données		
hormones oestrogéniques (Cat 4) > bioessais	insecticides pyréthrinoïdes (Cat 4)	

*PNEC modélisée ; ** quantifié en phase particulière uniquement

V.D. Bilan des substances critiques proposées

Les « substances critiques pour l'estuaire et ses affluents » sont les substances représentant un risque d'écotoxicité chronique ou vis-à-vis des usages » (PAGD, Disposition PC1).

Une méthode de catégorisation et de priorisation, basée sur celle établie par le Comité national d'Experts pour la priorisation (CEP), est utilisée. En lien avec cette méthode, les substances sont attribuées à différentes catégories d'action sur la base des données de suivi disponibles.

- Les substances critiques proposées ici correspondent aux catégories 1A+ et 1A. La catégorie 1A+ correspond aux substances avec un risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence. La catégorie 1A correspond aux substances fréquemment quantifiées ou présentes à des concentrations élevées, même si sans risque identifié de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence.
- Pour les points situés dans les fleuves (Dordogne/Garonne), ce sont les concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les écosystèmes d'eaux douces qui sont utilisées. Pour le point situé sur l'estuaire amont (Pauillac), ce sont les concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les écosystèmes d'eaux marines (*i.e.*, PNEC eau douce divisée par 10) qui sont utilisées.

Parmi les 80 substances recherchées, environ 70 substances sont quantifiées. Dans les estuaires et les grands fleuves tels que la Dordogne et la Garonne, les contaminants sont multiples en lien avec la diversité des activités sur leurs bassins versants. Et les concentrations sont généralement faibles par rapport aux petits cours d'eau.

Parmi les 70 substances quantifiées, 27 substances sont proposées comme substances critiques. Les substances critiques proposées appartiennent aux différentes classes de substances recherchées : pharmaceutiques (10 substances), pesticides (12 substances) et phtalates/bisphénols/parabènes (5 substances). Les scores les plus élevés sont calculés pour un phtalate (le diisobutylphtalate – DiBP) et un herbicide (le métolachlore).

Tableau V-8. Tableau bilan pour les substances critiques proposées. Les substances sont classées en fonction de la somme (score « occurrence » + score « risque »). Les définitions des différentes colonnes sont présentées dans le [paragraphe V.A.2](#).

Substance (code sandre)	Catégorie	Conc. max.	Score occurrence	Score risque	Somme scores	Forte toxicité spécifique (PBT, CMR, PE)	Résumé	
Pharmaceutiques								
Carbamazépine (5296)	Pharmaceutiques	1A+	0,028	1	0,17	1,17	Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Risque de dépassement de la PNEC eaux marines en Gironde – très faible niveau de criticité.	
Venlafaxine (7611)	Pharmaceutiques	1A+	0,0099	1	0,17	1,17	Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Risque de dépassement de la PNEC eaux marines en Gironde – très faible niveau de criticité.	
Gabapentine (7602)	Pharmaceutiques	1A	0,141	1	-	1	X	Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Oxazépan (5375)	Pharmaceutiques	1A	0,0573	1	-	1	X	Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Acébutolol (6456)	Pharmaceutiques	1A	0,0144	0,99	-	0,99		Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Sulfaméthoxazole (5356)	Pharmaceutiques	1A	0,1058	0,98	-	0,98	X	Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC. Identifié comme indicateur pertinent pour la surveillance de l'antibiorésistance par l'ANSES.
Sotalol (5424)	Pharmaceutiques	1A	0,0317	0,97	-	0,97		Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Caféine (6519)	Pharmaceutiques	1A	1,0072	0,9	-	0,9		Surveillance prospective. Concentration maximale

								élevée. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Diclofénac (5349)	Pharmaceutiques	1A+	0,0147	0,69	0,17	0,86	X	Surveillance prospective. Plus rarement quantifié. Risque de dépassement de la PNEC eaux marines en Gironde – très faible niveau de criticité.
Théophylline (7616)	Pharmaceutiques	1A	0,1936	0,73	-	0,73		Surveillance prospective. Concentration maximale élevée. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Paracétamol (5354)	Pharmaceutiques	1A	1,7938	0,57	-	0,57		Surveillance prospective. Concentration maximale élevée. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Kétoprofène (5353)	Pharmaceutiques	1A	0,1326	0,36	-	0,36		Surveillance prospective. Concentration maximale élevée. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Pesticides								
Métolachlore (1221)	Pesticides	1A+	0,4957	1	0,625	1,62		Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Risque de dépassement de la PNEC – niveau de criticité élevé.
Métazachlore (1670)	Pesticides	1A+	0,0261	0,94	0,3	1,24	X	Etat écologique. Fréquemment quantifié. Risque de dépassement de la PNEC – niveau de criticité faible.
Pendiméthaline (1234)	Pesticides	1A+	0,0072	0,96	0,17	1,13		Etat écologique. Fréquemment quantifié, uniquement en phase particulière. Risque de dépassement de la PNEC – niveau de criticité très faible.
Fipronil (2009)	Pesticides	1A+	0,0009	0,77	0,42	1,19		Surveillance prospective. Risque de dépassement de la PNEC – niveau de criticité intermédiaire.
Permethrine (1523)	Pesticides	1A+	0,0058	0,56	0,5	1,06		Surveillance prospective. Quantifié uniquement en phase particulière. Risque de dépassement de la PNEC – niveau de criticité intermédiaire.
Métolachlore-ESA (6854)	Pesticides	1A	0,3407	1	-	1		Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Métolachlore-OXA (6853)	Pesticides	1A	0,2312	1	-	1		Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
AMPA (1907)	Pesticides	1A	0,3419	0,98	-	0,98		Etat écologique. Fréquemment quantifié. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Propyzamide (1414)	Pesticides	1A	0,0537	0,96	-	0,96	X	Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Imidaclopride (1877)	Pesticides	1A+	0,0107	0,06	0,38	0,44		Etat écologique. Risque de dépassement de la PNEC en

									Garonne aval et Gironde – niveau de criticité faible.
Glyphosate (1506)	Pes-ticides	1A	0,0707	0,42	-	0,42			Etat écologique. Concentration maximale élevée. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Boscalide (5526)	Pes-ticides	1A	0,0444	0,41	-	0,41			Etat écologique. Concentration maximale élevée. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Phtalates/bisphénols/parabènes									
Diisobutyl phtalate (DiBP) (5325)	P. endo-criniers	1A+	6,1586	1	0,75	1,75	X		Surveillance prospective. Risque de dépassement de la PNEC sur tous les points – niveau de criticité élevé. Suivi comme groupe plutôt que subst. individuelles ?
n-butyl phtalate (DBP) (1462)	P. endo-criniers	1A+	1,2568	1	0,17	1,17	X		Surveillance prospective. Risque de dépassement de la PNEC eaux marines en Gironde – niveau de criticité très faible. Suivi comme groupe plutôt que subst. individuelles ?
Diéthyl phtalate (DEP) (1527)	P. endo-criniers	1A	0,4019	1	-	1			Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC. Suivi comme groupe plutôt que subst. individuelles ?
Ethyl paraben (6644)	P. endo-criniers	1A	0,0319	0,97	-	0,97	X		Surveillance prospective. Fréquemment quantifié. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC.
Bisphénol A (2766)	P. endo-criniers	1A	0,0437	0,83	-	0,83	X		Surveillance prospective. Concentration maximale élevée. Pas de risque identifié de dépassement de la PNEC. Suivi comme groupe plutôt que subst. individuelles ?

VI. Variabilité spatio-temporelle des pollutions en lien avec les principales sources / voies de transfert

VI. A. Approche

La troisième disposition de l'enjeu « Pollutions Chimiques 1 » (PC3) du plan d'aménagement et de gestion durable (PAGD) du SAGE Estuaire de la Gironde et milieux associés vise à « qualifier la **sensibilité des milieux à forts enjeux environnementaux** » aux substances critiques proposées.

L'objectif du traitement de données réalisé ici est de répondre aux questions suivantes :

1. A quel(s) endroit(s) et quand mesure-t-on des dépassements des concentrations (éco)toxicologiques de référence, et donc peut-on s'attendre à un impact sur l'état de la masse d'eau ?
2. A quel(s) endroit(s) et quand mesure-t-on les concentrations et les fréquences de quantification les plus élevées ?
3. Est-il possible d'établir un lien entre les résultats obtenus et l'analyse des pressions potentielles ? Croisement des informations « pressions potentielles » et « suivis ».

Le **paragraphe VI. B** présente une vue d'ensemble de la variabilité spatio-temporelle de la pollution par des indicateurs globaux.

Le **paragraphe VI.C** présente la variabilité spatio-temporelle de la pollution pour les substances critiques proposées.

VI. B. Vue d'ensemble de la variabilité spatio-temporelle de la pollution

1. Conditions hydrologiques, météorologiques et matières en suspension

La dynamique temporelle des concentrations en micropolluants est influencée par les apports, les débits ainsi que les conditions physico-chimiques du milieu (cf **paragraphe II.D**).

L'évolution des **débits** pendant la période suivie est présentée dans la **Figure VI-1**. Les prélèvements sont effectués à pas de temps mensuel ce qui conduit à l'échantillonnage :

- D'épisodes de forts débits : mars 2020, et dans une moindre mesure novembre et décembre 2019. Ces prélèvements sont également caractérisés par les plus forts cumuls de précipitations sur les 15 jours précédant les prélèvements (\sum précipitations sur 15 jours \geq 100 mm).
- D'épisodes de faibles débits : été 2019 et 2020. A noter que de forts épisodes pluvieux dans les 15 jours qui précèdent le prélèvement ont été enregistrés en juillet 2018 et juillet 2019. Ces forts épisodes pluvieux en périodes de basses eaux sont susceptibles d'entraîner de fortes concentrations pour les substances mobilisées par les pluies.

A noter que la période de fortes précipitations qui ont eu lieu en mai 2020 n'a pas pu être échantillonnée (période de confinement).

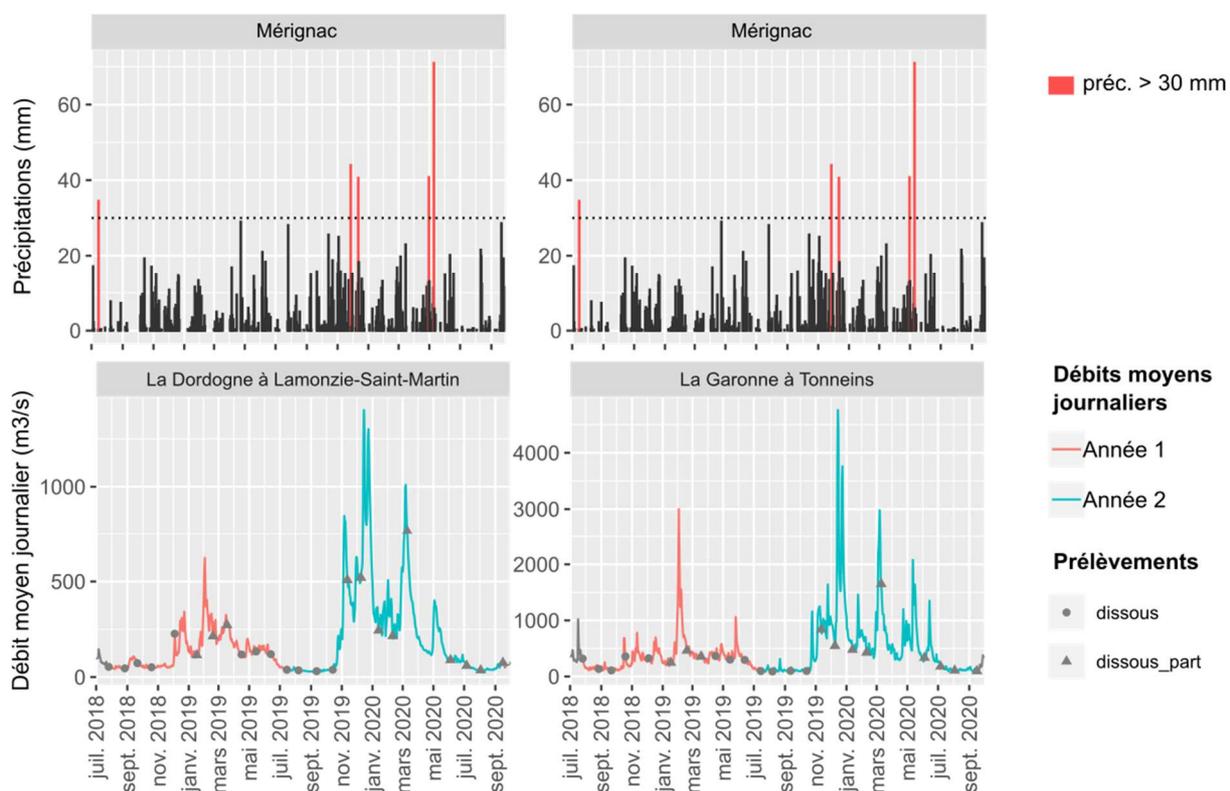


Figure VI-1. Précipitations et débits moyens journaliers de la Dordogne et de la Garonne pendant la période de suivi et lors des prélèvements ; Source : www.hydro.eaufrance.fr

Les concentrations en **matières en suspension** (exprimées en gramme de sédiments sec par litre) lors des prélèvements en phase particulière sont présentées dans la Figure VI-2. Les concentrations en matières en suspension varient fortement entre les points de suivis.

- Sur la **Garonne en amont de Bordeaux** (Saint-Macaire), les concentrations en matières en suspension restent faibles (0,02 g/L en moyenne). Sur la base d'un seul de 1 g/L, cela signifie que le bouchon vaseux n'est pas présent sur ce secteur aux dates échantillonnées.
- A l'inverse, sur la **Gironde amont** (Pauillac), les concentrations en matières en suspension sont généralement supérieures à 1 g/L. A Pauillac, le bouchon vaseux, ou son panache, est présent toute l'année (Schmidt, 2020, 2021).
- Sur la **Dordogne** (Cubzac-les-Ponts) et la **Garonne en aval de Bordeaux** (Blanquefort), les concentrations en matières en suspension dépassent le seuil de 1 g/L à l'été 2020. A noter que le bouchon vaseux est également présent sur la Garonne en aval de Bordeaux en janvier 2019 en lien avec des débits anormalement faibles jusqu'à la fin de l'hiver 2019 (Schmidt, 2020, 2021).

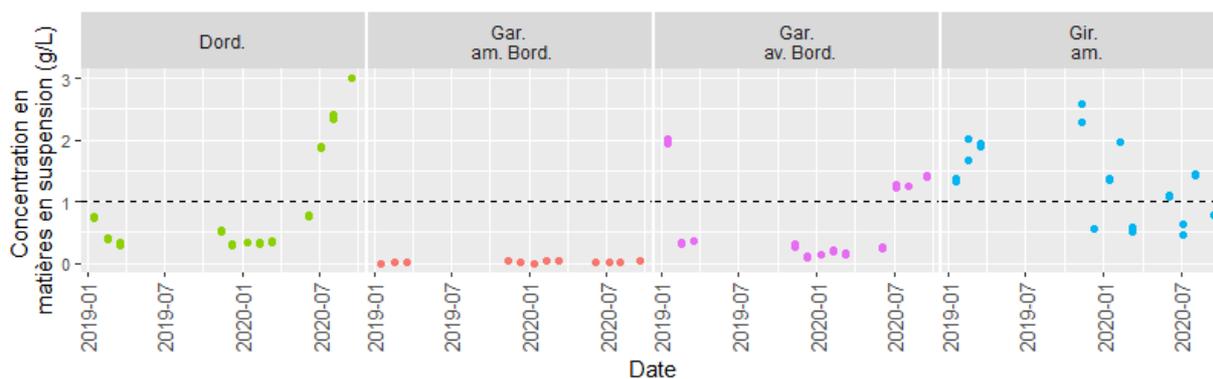


Figure VI-2. Evolution des concentrations en matières en suspension (g/L) dans les prélèvements effectués

2. Somme des concentrations par échantillon et nombre de substances quantifiées

Pour le calcul de la **somme des concentrations par échantillon**, seuls les résultats supérieurs à la limite de quantification sont pris en compte.

- La somme des concentrations par échantillon en **phase dissoute** varie de 0,28 à 8,38 $\mu\text{g/L}$ avec une moyenne de 1,14 $\mu\text{g/L}$ par échantillon. En moyenne 0,48 $\mu\text{g/L}$ de phtalates/bisphénols, 0,35 $\mu\text{g/L}$ de pesticides, 0,30 $\mu\text{g/L}$ de pharmaceutiques, et 0,01 $\mu\text{g/L}$ de parabènes sont quantifiés par échantillon. Les phtalates/bisphénols, pesticides et pharmaceutiques sont donc dominants en termes de concentrations (Figure VI-3). Parmi les pesticides, les métabolites d'herbicides et les herbicides sont dominants en termes de concentrations.
- La somme des concentrations par échantillon en **phase particulaire pour les phtalates/bisphénols** est de 1,79 $\mu\text{g/g}$ de particules en moyenne. Les résultats obtenus en phase particulaire accentuent l'importance des phtalates/bisphénols en termes de concentrations dans l'estuaire et ses fleuves.

Le **nombre de substances quantifiées par échantillon** varie de 23 à 52 avec une moyenne de 38 substances par échantillon. En moyenne 18 pharmaceutiques, 13 pesticides, 4 phtalates/bisphénols et 3 parabènes sont quantifiés par échantillon.

(a) Variabilité spatiale

En **phase dissoute**, la **somme moyenne des concentrations** par échantillon varie : 1,8 $\mu\text{g/L}$ (Garonne aval Bordeaux) > 1,1 $\mu\text{g/L}$ (Garonne amont Bordeaux) > 1,0 $\mu\text{g/L}$ (Gironde amont) > 0,7 $\mu\text{g/L}$ (Dordogne) (Figure VI-3). Ces différences sont principalement dues aux plus fortes concentrations en pharmaceutiques mesurées sur la Garonne en aval de Bordeaux. Elles sont également dues à des pics de concentrations en phtalates mesurées épisodiquement sur la Garonne en aval de Bordeaux. Concernant les pesticides, la somme des concentrations par échantillon est relativement similaire entre les points avec toutefois des concentrations plus faibles en Dordogne par rapport à la Garonne ou la Gironde. La faible différence observée entre la Garonne et la Gironde malgré un effet de dilution attendu peut être liée à des apports latéraux significatifs pour cette catégorie de substances.

Le **nombre moyen de substances quantifiées par échantillon** varie : 42 (Garonne aval Bordeaux) > 40 (Garonne amont Bordeaux) > 33 (Gironde amont) > 32 (Dordogne). Ces différences entre la Garonne par rapport à la Dordogne ou la Gironde sont principalement dues aux fréquences de quantification plus élevées pour certains pharmaceutiques sur la Garonne (ex : abacavir, ibuprofène, méprobamate). En plus de concentrations plus élevées, il y a donc une plus grande diversité de pharmaceutiques sur la Garonne par rapport aux autres secteurs.

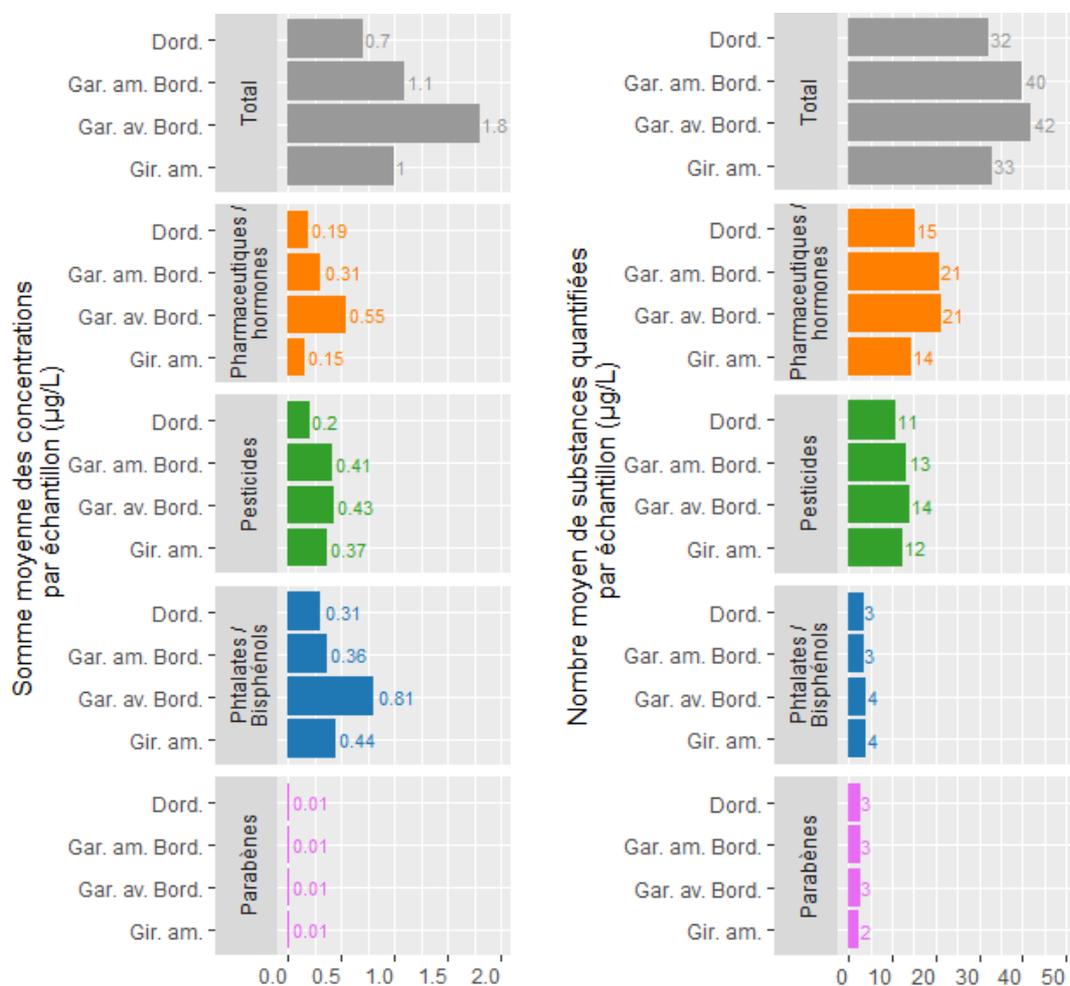


Figure VI-3. Moyenne du nombre de substances quantifiées et de la somme des concentrations par échantillon et par point de suivi en phase dissoute.

(b) *Variabilité temporelle*

Par date de prélèvement, la somme moyenne des concentrations en **phase dissoute** par échantillon varie de 0,7 µg/L (mars 2019 ; janvier 2020) à 2,8 µg/L (juillet 2018 ; août 2020). Globalement, les sommes des concentrations les plus faibles sont mesurées en période de hautes eaux (effet de dilution) et les concentrations les plus élevées sont mesurées en période d'étiage. Les fortes concentrations mesurées en **juillet 2018** sont dues aux plus fortes concentrations en pharmaceutiques et pesticides mesurées ce jour-là aux différents points. Ces plus fortes concentrations peuvent s'expliquer par des débits d'étiage associés à des épisodes de fortes précipitations qui ont pu générer des déversements au niveau des stations de traitement des eaux usées ainsi qu'un ruissellement important sur les surfaces imperméabilisées et les parcelles agricoles. Les plus fortes concentrations mesurées en août

2020 sont dues aux plus fortes concentrations en phtalates mesurées ce jour-là sur la Garonne en aval de Bordeaux.

Par date de prélèvement, le nombre moyen de substances quantifiées par échantillon varie de 32 (avril et mai 2019) à 44 (juillet 2018). En plus de concentrations plus élevées, il y a donc une plus grande diversité de substances en **juillet 2018** par rapport aux autres dates.

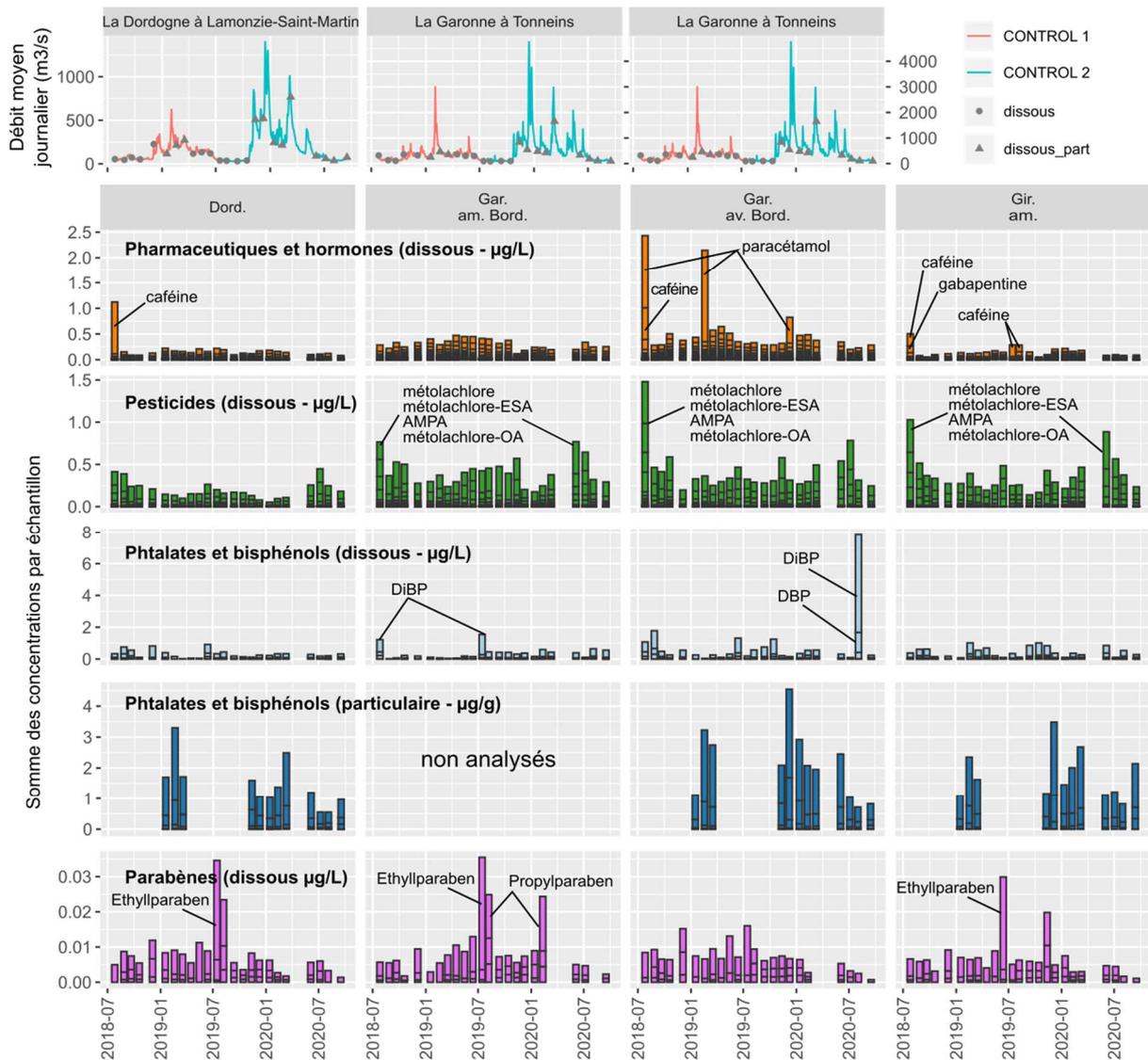


Figure VI-4. Somme des concentrations par échantillon par catégorie de substances, date et point de suivi

3. Nombre de dépassements des concentrations (éco)toxicologiques de référence

Concernant les dépassements des concentrations (éco)toxicologiques de référence, seul le nombre de dépassements par échantillon (*i.e.*, nombre de substances avec $C_{mesurée} \geq NQE$ ou PNEC) est considéré. Le nombre de dépassements varie de 1 à 5 avec une moyenne de 2,2 dépassements par échantillons. En moyenne, 1,4 pesticides, 1,2 pharmaceutiques et 1,1 phtalates/bisphénols dépassent leur concentration (éco)toxicologique de référence respective par échantillon.

En termes de **variabilité spatiale**, le nombre de dépassements varie : 3,1 (Gironde amont) > 1,2 (Garonne aval Bordeaux) > 1,1 (Dordogne) > 1,0 (Garonne amont Bordeaux). La différence entre la Gironde amont par rapport aux autres points est due à l'application de concentrations (éco)toxicologiques de référence plus faibles sur ce point (cf paragraphe V.A.3.). En termes de **variabilité temporelle**, le nombre de dépassements varie de 1,3 (janvier 2019) à 3 (plusieurs dates).

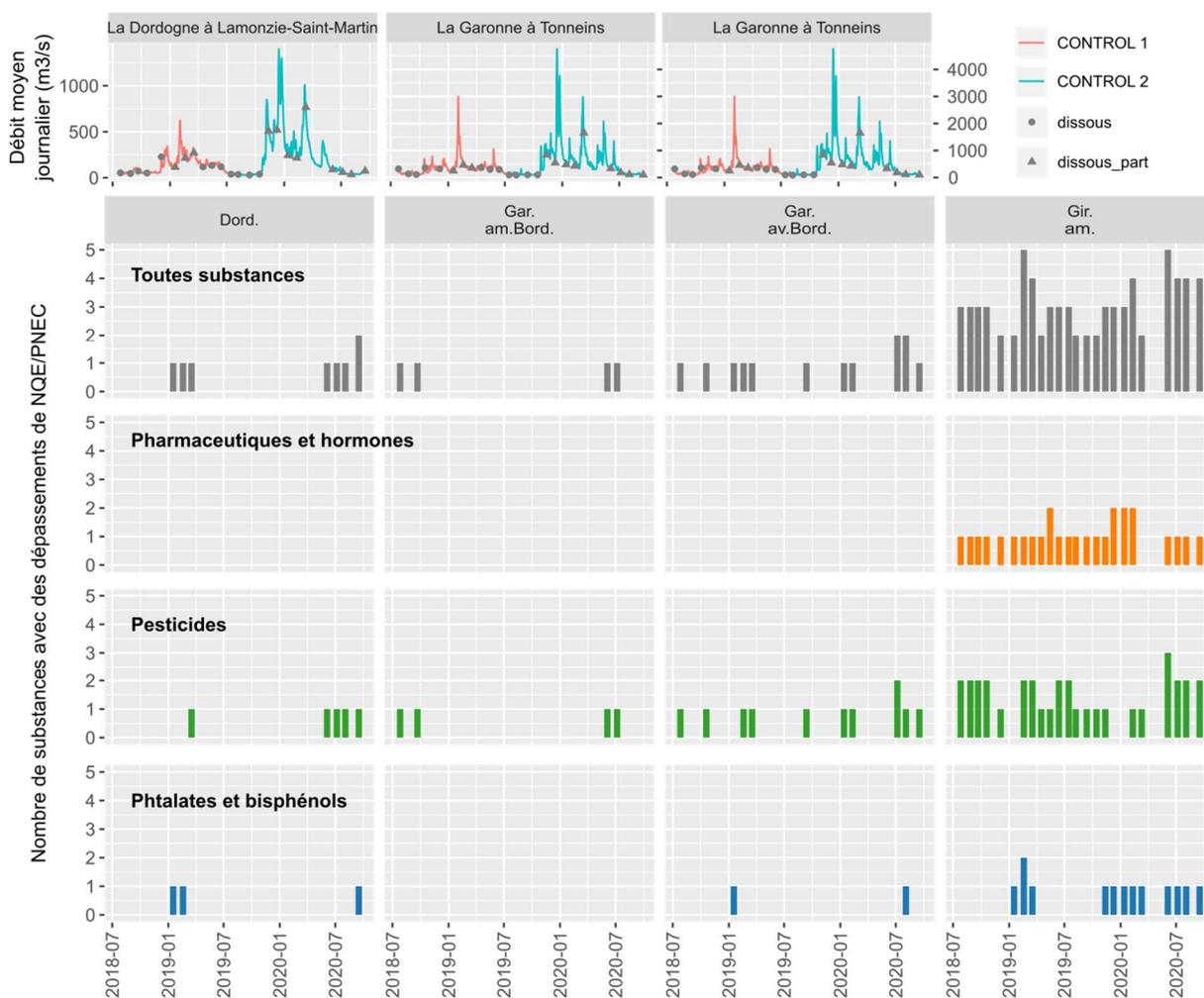


Figure VI-5. Nombre de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence par échantillon (date et point de suivi) et par catégorie de substances

VI. C. Variabilité spatio-temporelle de la pollution pour les substances critiques proposées

1. Pharmaceutiques

(a) Variabilité spatiale

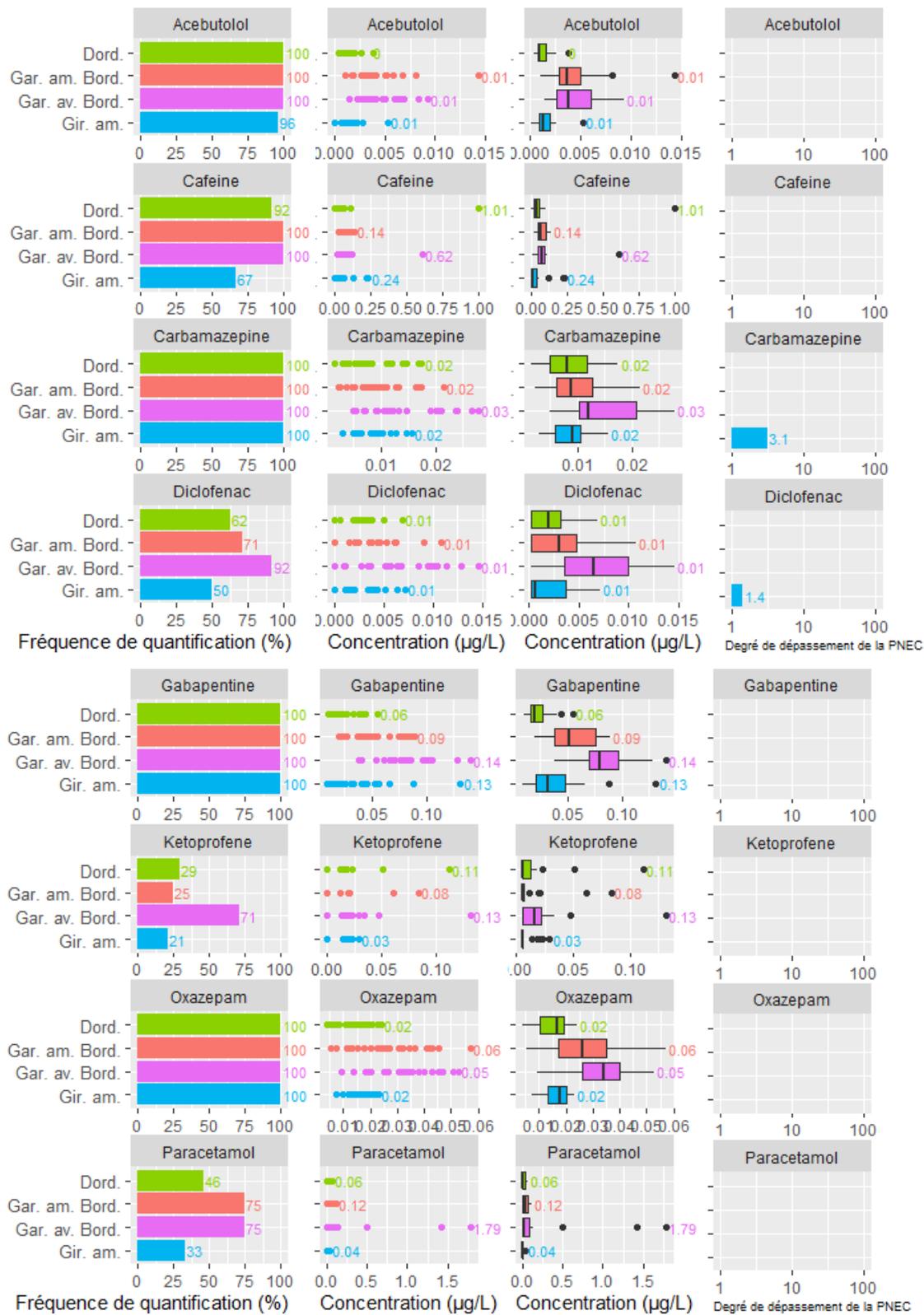
Pour rappel, 10 pharmaceutiques sont proposés comme substances critiques :

- Les 10 pharmaceutiques sont quantifiés sur l'ensemble des points de suivi ;
- Un risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence est constaté pour 3 substances (carbamazépine, diclofénac, venlafaxine). Ces dépassements sont constatés uniquement en Gironde. Cela est notamment lié à l'utilisation des concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les eaux marines pour le point situé en Gironde (cf paragraphe V.A.3).

Au vu de leurs usages en santé humaine, les pharmaceutiques proposés comme substances critiques sont principalement apportés par les stations de traitement des eaux usées (STEU). Pour les substances également autorisées pour un usage vétérinaire (sulfaméthoxazole, kétoprofène), un apport par un usage en élevage est également à considérer.

Concernant la variabilité spatiale des concentrations, au vu de l'analyse des pressions potentielles :

- Les concentrations en Garonne sont *a priori* supérieures aux concentrations mesurées sur la Dordogne au vu d'une plus forte proportion d'eaux usées traitées dans le débit du fleuve en Garonne par rapport à la Dordogne (cf paragraphe III.B.1). Cela est observé pour la majorité des pharmaceutiques à l'exception du kétoprofène. Le kétoprofène est plus rarement quantifié, ce qui rend la comparaison spatiale peu robuste.
- Les concentrations en Garonne en aval de Bordeaux sont *a priori* supérieures aux concentrations mesurées sur la Garonne en amont de Bordeaux en lien avec des apports significatifs par Bordeaux à l'échelle de la zone d'étude. Cette hypothèse a pu être vérifiée pour la majorité des substances. Cependant, certaines substances sont mesurées à des concentrations équivalentes entre l'amont et l'aval de Bordeaux (acébutolol), voire à des concentrations supérieures en amont de Bordeaux (venlafaxine). Cette spécificité pourrait être liée à la forte affinité de ces substances pour la phase particulaire et la quasi-absence de particules sur la Garonne en amont de Bordeaux (Aminot, 2013).
- Les concentrations mesurées dans les fleuves sont *a priori* supérieures aux concentrations mesurées dans l'estuaire en lien avec la dilution par les eaux marines et l'existence de processus intra-estuariens. Cette hypothèse est vérifiée pour l'ensemble des substances. Les plus faibles différences de concentrations médianes entre la Garonne en aval de Bordeaux et la Gironde sont mesurées pour le sulfaméthoxazole, la carbamazépine, l'oxazépam et la venlafaxine, ce qui traduit une relative persistance de ces substances dans l'estuaire.



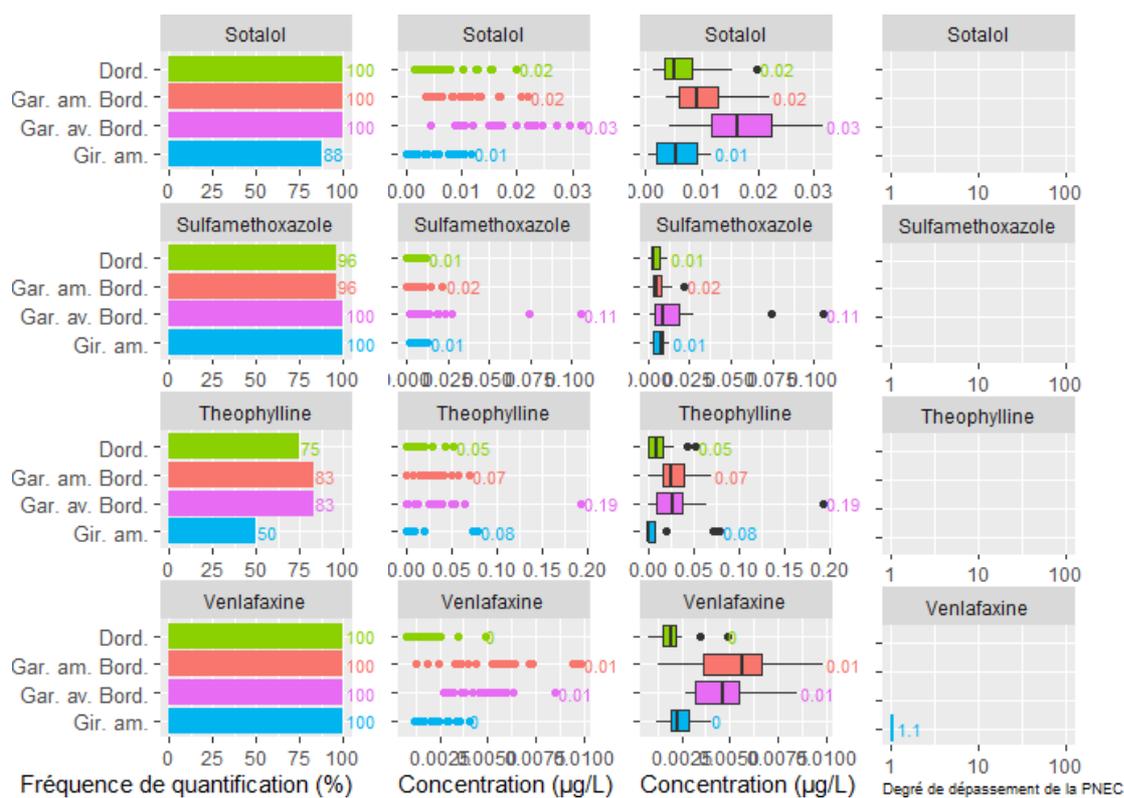


Figure VI-6. Variabilité spatiale des fréquences de quantification, des concentrations et des degrés de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les substances critiques proposées

(b) Variabilité temporelle

Les pharmaceutiques présents dans les eaux usées peuvent rejoindre les milieux aquatiques en continu, avec les effluents traités des stations, ou épisodiquement via des rejets d'eaux usées non traitées (cf paragraphe II.C.1).

Concernant la variabilité temporelle des concentrations, plusieurs profils de substances se distinguent :

- Pour la **carbamazépine**, l'**oxazépam** et la **venlafaxine**, les concentrations les plus élevées (et donc le risque le plus élevé) sont généralement mesurées en période d'étiage. La carbamazépine et l'oxazépam sont relativement mal éliminés en station de traitement des eaux usées (projet REGARD). Ces substances sont donc majoritairement apportées en continu par les effluents traités. La dynamique spatio-temporelle observée traduit une **plus forte proportion d'eaux usées traitées en période d'étiage et une relative persistance dans l'estuaire quel que soit la saison**. La venlafaxine pourrait avoir un comportement similaire à la carbamazépine et à l'oxazépam mais n'a pas été suivi dans le cadre du projet REGARD.
- Pour le **diclofénac**, le **gabapentine**, le **sotalol**, les concentrations les plus élevées (et donc le risque le plus élevé) sont généralement mesurées en période de hautes eaux. A noter également que des pics de concentrations sont mesurés pour le diclofénac et la gabapentine en juillet 2018, ce qui pourrait traduire un apport significatif par des rejets d'eaux usées non traitées en période estivale (cf paragraphe ci-dessous). Ces substances présentent des taux d'élimination variables en station de traitement des eaux usées (STEU) et une persistance

moyenne dans l'estuaire. La dynamique spatio-temporelle observée traduit une **plus forte persistance dans l'estuaire et ses fleuves en période hivernale** et pourrait également traduire un **apport significatif par les eaux usées non traitées** en période hivernale ou lors d'épisodes orageux estivaux.

- Pour le **sulfaméthoxazole**, les concentrations sont généralement plus élevées en période estivale, ce qui pourrait être lié à une saisonnalité des usages en santé humaine et/ou une plus faible dilution des effluents en période d'étiage. Des pics de concentrations sont également mesurés en mars/avril 2019 (origine inconnue).
- Pour la **caféine** et le **paracétamol** et la **théophylline**, des pics de concentrations épisodiques sont constatées. Afin d'évaluer l'importance des rejets d'eaux usées non traitées pour ces substances, la somme des débits des déversoirs des principales stations de traitement des eaux usées de l'agglomération bordelaise est représentée (Figure VI-7). A noter que les débits des déversoirs incluent les eaux pluviales et les eaux usées non traitées sans distinction possible entre les deux. Pour les trois substances, des pics de concentrations sont mesurés sur la Garonne en aval de Bordeaux en juillet 2018. Ce pic de concentrations coïncide avec un épisode orageux en période estivale et un pic de débits pour les déversoirs. Pour le paracétamol, des pics de concentrations sont également mesurés en février 2019 et décembre 2019. Ces pics de concentrations sont d'avantage corrélés aux périodes de hautes eaux, ce qui pourrait traduire une problématique de rejets d'eaux usées non traitées à une échelle plus large que celle de l'agglomération bordelaise. Sur cette base, le paracétamol apparaît plus sensible que la caféine et la théophylline. Des investigations plus poussées devront être réalisées pour identifier les principaux apports pour cette substance.

(c) *Mesures envisageables*

Différentes pistes sont envisagées afin de réduire les apports de pharmaceutiques aux milieux aquatiques :

- Une réduction de l'usage des pharmaceutiques à la **source** : gestion des déchets dans les établissements de santé et médico-sociaux, information et formation des professionnels de santé et du grand public (Plan Micropolluants 2016-2021) ;
- Une réduction des **transferts** via les eaux usées traitées des stations de traitement des eaux usées. L'abattement des substances les plus persistantes (ex : carbamazépine) suppose la mise en place de traitements avancés à large spectre d'action (ex : charbon actif, ozonation). Une sensibilisation particulière des professionnels de l'assainissement sur l'influence des procédés de traitement sur les rendements d'élimination des pharmaceutiques ciblés pourrait être envisagée en privilégiant les plus grosses stations de traitement des eaux usées du périmètre du SAGE ou du grand bassin versant de l'estuaire étant donné qu'elles contribuent à l'essentiel des apports (cf paragraphe III.B.1).
- Une réduction des **transferts** via les eaux usées non traitées (ex : paracétamol). Une optimisation du dimensionnement des systèmes unitaires par temps de pluie pourrait être envisagée. A noter cependant que la gestion des eaux pluviales ou mixte relève d'une double problématique puisqu'elle concerne aussi bien le risque de pollution et que le risque d'inondation.

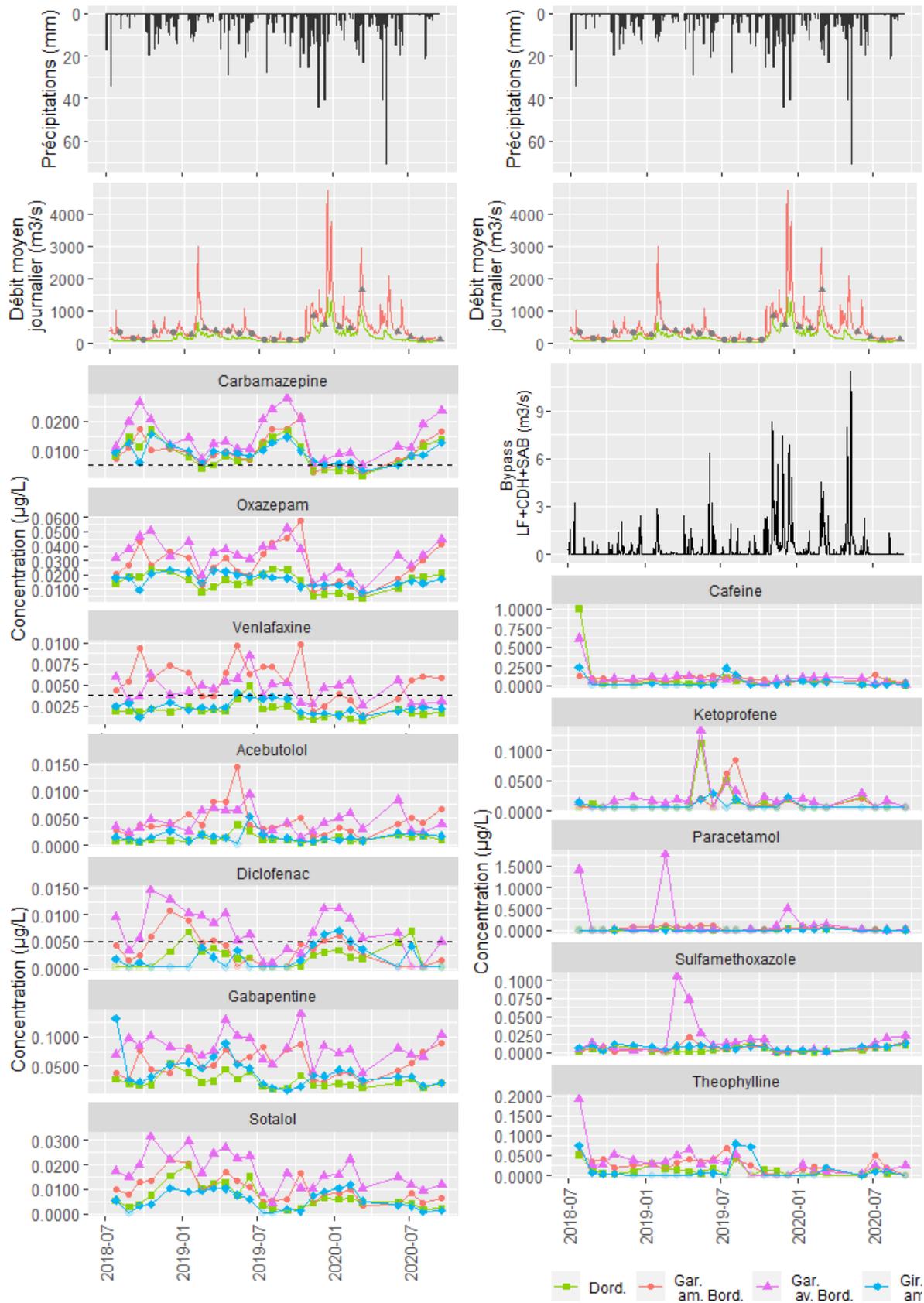


Figure VI-7. Variabilités temporelles des concentrations pour les substances critiques proposées. Les concentrations (éco)toxécologiques de référence pour les eaux marines sont représentées par une ligne en pointillés.

2. Pesticides

(a) Variabilité spatiale

Pour rappel, 12 pesticides ou métabolites de pesticides sont proposées comme substances critiques.

- 10 pesticides sont quantifiés en phase dissoute et 2 pesticides sont quantifiés en phase particulaire (perméthrine, pendiméthaline) en lien la forte hydrophobicité de ces 2 substances ;
- Un risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence est constaté pour 6 substances (métolachlore, pendiméthaline, métazachlore, fipronil, perméthrine, imidaclopride). Ces dépassements sont principalement constatés en Garonne et en Gironde.

Concernant les **usages**, les pesticides proposés comme substances critiques correspondent à :

- Des **usages agricoles** uniquement : métolachlore et métabolites, métazachlore, pendiméthaline, propyzamide, glyphosate, boscalide ;
 - Des **usages non agricoles** : les insecticides fipronil, imidaclopride, perméthrine ;
 - le fipronil est homologué en tant qu'antiparasitaire vétérinaire (243 produits) et biocide pour la lutte contre les nuisibles (TP18, 7 produits) (bases de données IRCP et SIMMBAD).
 - l'imidaclopride est homologué en tant qu'antiparasitaire vétérinaire (33 produits) et biocide pour la lutte contre les nuisibles (TP18, 69 produits).
 - la perméthrine est homologuée en tant qu'antiparasitaire vétérinaire (80 produits), biocide pour la lutte contre les nuisibles (TP18, + de 500 produits) et biocide pour la protection du bois (TP8, 131 produits) (bases de données IRCP et SIMMBAD). Elle est également utilisée en santé humaine (traitement des pédiculoses du cuir chevelu et de la gale sarcoptique) (ANSES, 2018).
- A l'heure actuelle, on ne dispose pas de données de vente concernant les substances utilisées en tant que biocides ou en santé vétérinaire. Il est donc difficile de dire quels sont les usages principaux pour cette substance.
- Des **usages agricoles et non agricoles** : l'AMPA peut être un produit de dégradation du glyphosate utilisé en agriculture et des phosphonates domestiques ou industriels.

Au vu de leur usage à l'intérieur, les pesticides non agricoles peuvent être transférées aux milieux aquatiques par le biais des effluents des stations de traitement des eaux usées (projet REGARD). Ces substances pourraient également être utilisées en extérieur (ex : traitement du bois), et rejoindre les milieux aquatiques par le biais des eaux pluviales. Concernant la variabilité spatiale des concentrations pour les **pesticides non agricoles** :

- La variabilité spatiale des concentrations en fipronil est similaire à celle observée pour les pharmaceutiques, ce qui est cohérent avec un apport par les effluents des stations de traitement des eaux usées ;
- L'imidaclopride est rarement quantifié ce qui ne permet pas de décrire la variabilité spatiale des concentrations. On note cependant une fréquence de quantification plus élevée sur la Garonne en aval de Bordeaux ;

- Concernant la perméthrine, quantifiée uniquement en phase particulaire, les concentrations les plus élevées (exprimées en µg/g) sont mesurées sur la Garonne en amont de Bordeaux. Cela pourrait être lié au plus fort taux de carbone organique sur la Garonne en amont de Bordeaux par rapport aux autres points (Veyssey et al., 1998 ; Etcheber et al., 2007). Les concentrations les plus élevées (exprimées en µg/L) sont mesurées sur la Dordogne en lien avec de plus fortes concentrations en matières en suspensions sur ces secteurs. La perméthrine n'est pas quantifiée en Gironde.

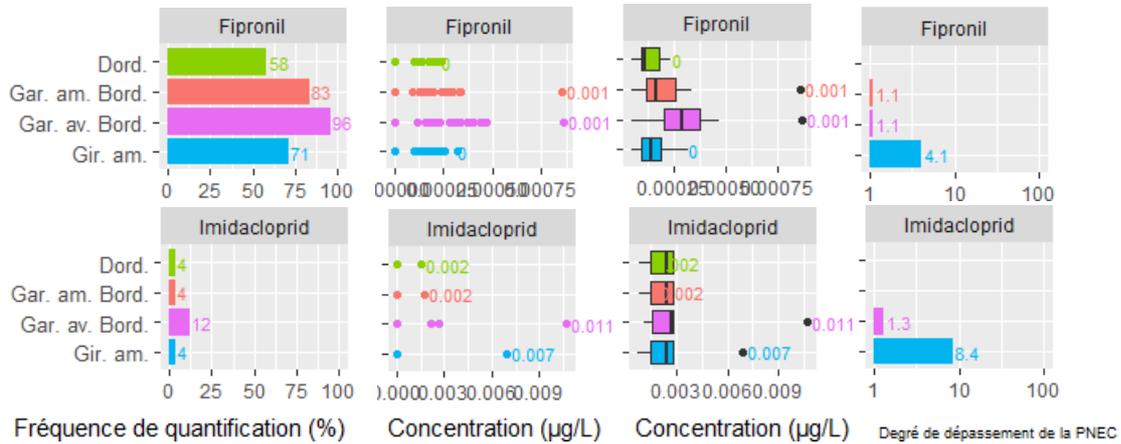


Figure VI-8. Phase dissoute - Variabilité spatiale des fréquences de quantification, des concentrations et des degrés de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les substances critiques proposées

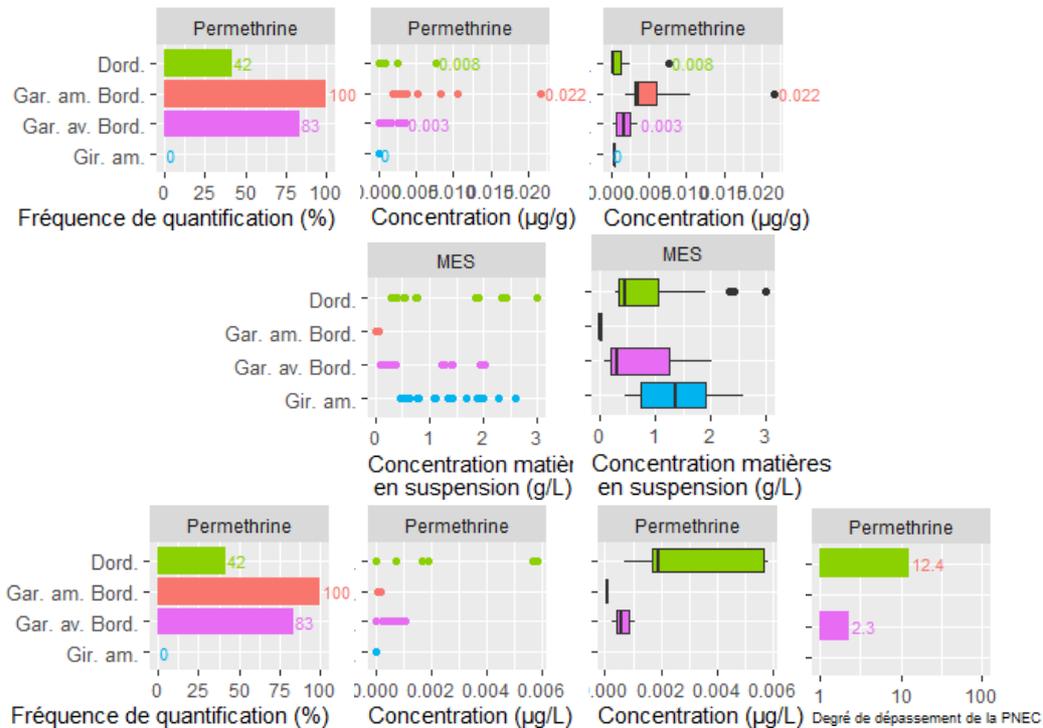


Figure VI-9. Phase particulaire - Variabilité spatiale des fréquences de quantification, des concentrations et des degrés de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les substances critiques proposées. Les concentrations en phase particulaire exprimées en µg/g et en µg/L (=C_{particulaire} [µg/g] x C_{matières en suspension} [g/L]).

Concernant la **variabilité spatiale des concentrations pour les pesticides issus de l'agriculture**, au vu de l'analyse des pressions potentielles :

- Les concentrations en Garonne sont *a priori* supérieures aux concentrations en Dordogne en lien avec une proportion de territoires agricoles plus élevées sur le bassin versant de la Garonne (cf paragraphe III.B.3). Cela est observé pour la grande majorité des substances.
- Les concentrations mesurées dans les fleuves sont *a priori* supérieures aux concentrations mesurées dans l'estuaire en lien avec la dilution par les eaux marines et l'existence de processus intra-estuariens. Contrairement aux pharmaceutiques, cette hypothèse n'a pu être vérifiée que pour la moitié des substances. Le métolachlore, le métolachlore-ESA, le métolachlore-OXA, le propyzamide et le boscalide sont présents à des concentrations similaires entre la Garonne et la Gironde. Cela indique une persistance relativement élevée dans l'estuaire pour ces 5 substances. Cela pourrait également indiquer un apport diffus significatif par les affluents latéraux de l'estuaire.
- Concernant les différences entre la Garonne en amont et en aval de Bordeaux,
 - la majorité des substances ont des concentrations similaires entre l'amont et l'aval de Bordeaux ;
 - le glyphosate est présent à des concentrations plus élevées sur la Garonne en amont de Bordeaux par rapport à l'aval. En effet, le glyphosate est quasi exclusivement quantifié sur la Garonne en amont de Bordeaux. Cette spécificité peut être liée à la forte affinité de ces substances pour la phase particulaire et la quasi-absence de particules sur ce point de suivi. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, d'information sur la présence du glyphosate en phase particulaire dans l'estuaire qui permettrait de vérifier cette hypothèse.
- Concernant la pendiméthaline, quantifiée uniquement en phase particulaire, les concentrations les plus élevées (exprimées en $\mu\text{g/g}$) sont mesurées sur la Garonne en amont de Bordeaux comme observé pour la perméthrine. Cela pourrait donc être lié au plus fort taux de carbone organique sur la Garonne en amont de Bordeaux par rapport aux autres points (Veyssy et al., 1998 ; Etcheber et al., 2007). Les concentrations les plus élevées (exprimées en $\mu\text{g/L}$) sont mesurées sur la Dordogne et la Gironde en lien avec de plus fortes concentrations en matières en suspensions sur ces secteurs.

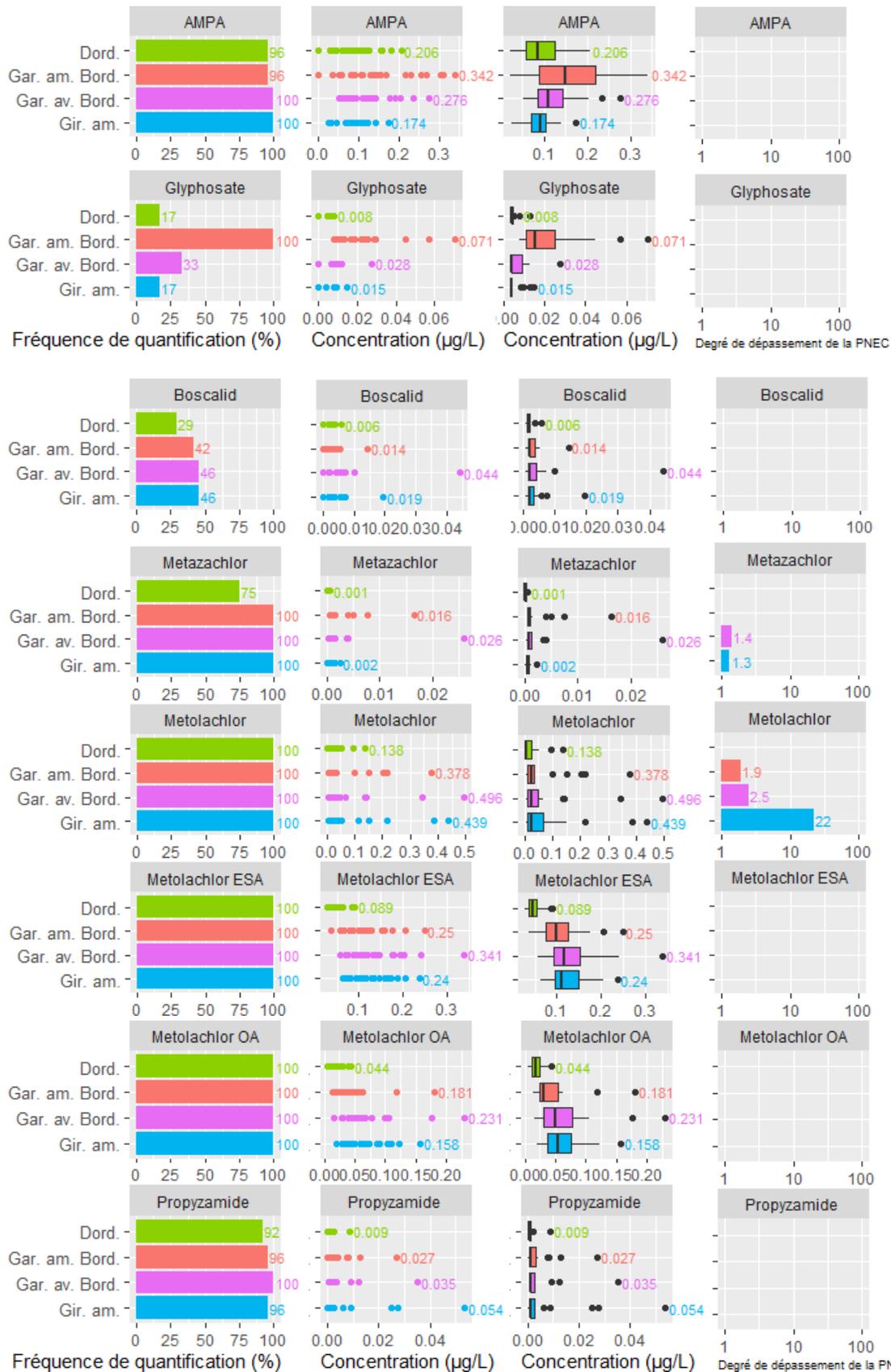


Figure VI-10. Phase dissoute - Variabilité spatiale des fréquences de quantification, des concentrations et des degrés de dépassement des concentrations (éco)toxicoles de référence pour les substances critiques proposées

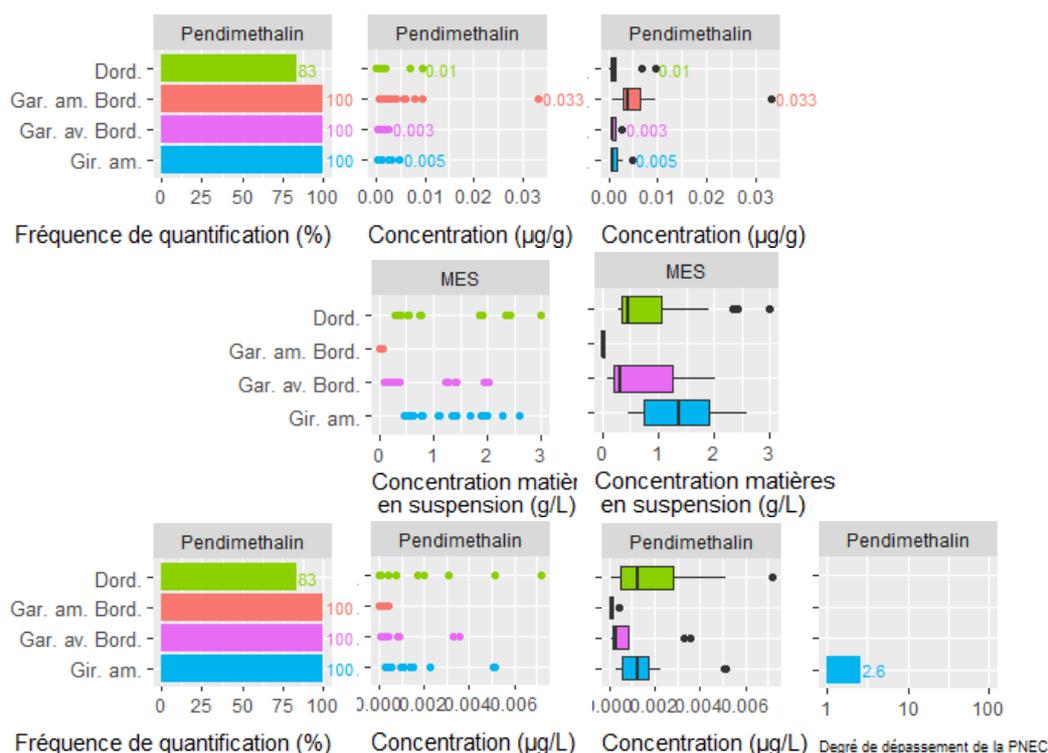


Figure VI-11. Phase particulaire - Variabilité spatiale des fréquences de quantification, des concentrations et des degrés de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les substances critiques proposées. Les concentrations en phase particulaire exprimées en $\mu\text{g/g}$ et en $\mu\text{g/L}$ ($=C_{\text{particulaire}} [\mu\text{g/g}] \times C_{\text{matières en suspension}} [\text{g/L}]$).

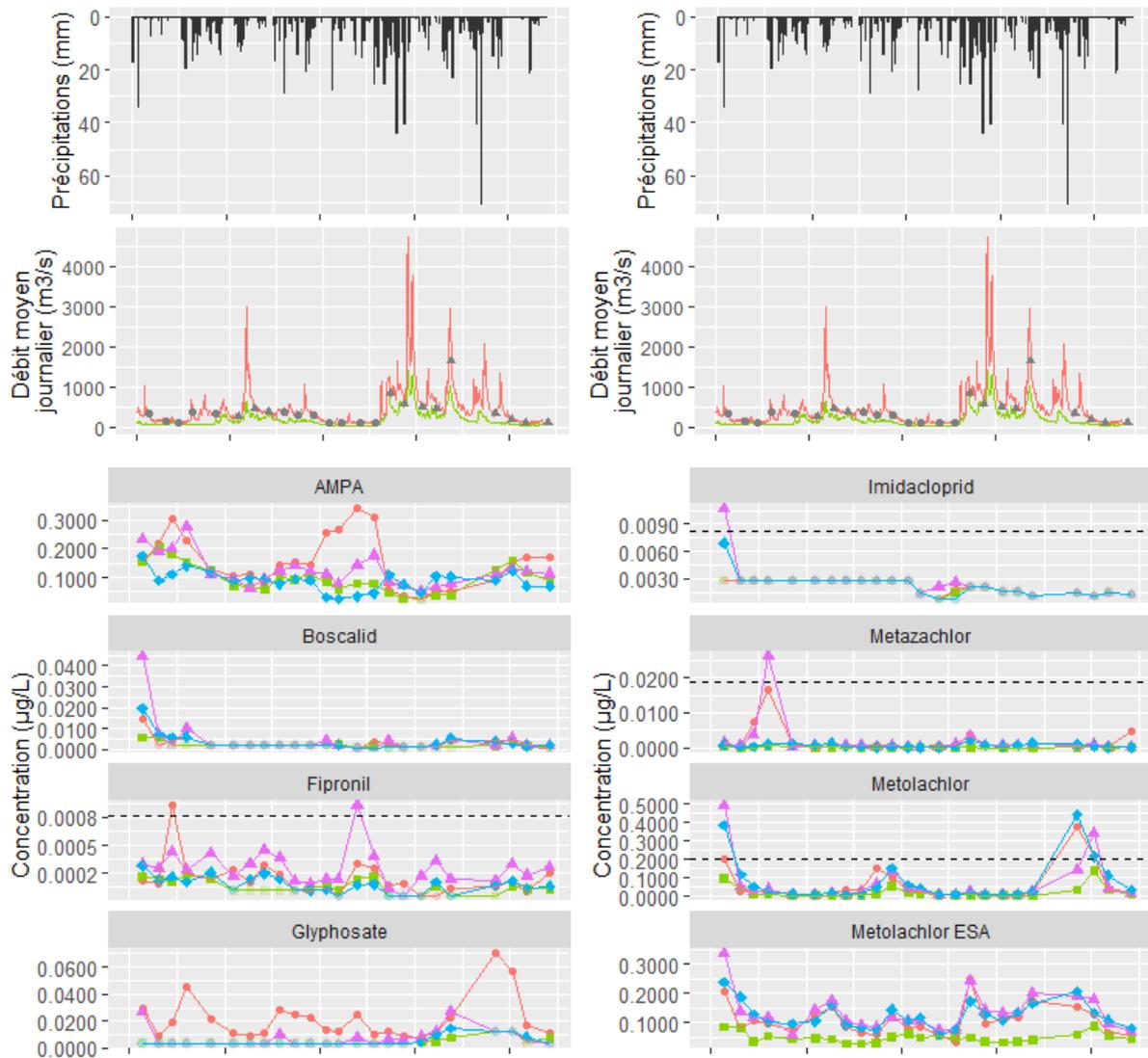
(b) Variabilité temporelle

Concernant la variabilité temporelle des concentrations :

- Pour les pesticides non agricoles :** le fipronil est présent à des concentrations relativement stables, avec toutefois des pics de concentrations en septembre 2018 et 2019. Ces pics de concentrations en septembre occasionnent des dépassements des concentrations (éco)toxicologiques de référence sur la Garonne en amont et en aval de Bordeaux. Ces pics de concentrations pourraient correspondre à une saisonnalité des usages. L'imidaclopride est rarement quantifié ce qui ne permet pas de décrire la variabilité temporelle des concentrations. On note cependant un pic de concentration en juillet 2018 qui pourrait traduire un apport épisodique. La perméthrine est présente à des concentrations relativement variables. Il est difficile d'expliquer les variations des concentrations ($\mu\text{g/g}$) sur la Garonne en amont de Bordeaux qui pourraient être liées à des variations saisonnières du pourcentage de carbone organique des particules.
- Pour les phytosanitaires :** les concentrations les plus élevées (et donc le risque le plus élevé) sont généralement mesurées en périodes d'application : sept/oct pour le métazachlore (herbicide sur colza), janv-fév pour le propyzamide (herbicide sur vignes), juillet-août pour le boscalide (fongicide), juin-juillet pour la pendiméthaline (herbicide), plusieurs pics de concentrations pour le glyphosate (herbicide sur plusieurs cultures). Pour le métolachlore, les concentrations les plus élevées sont mesurées en juin-juillet. Cela ne coïncide pas avec les résultats obtenus dans le cadre du projet ETIAGE où les concentrations les plus élevées étaient

mesurées en mai. Ces résultats pourraient indiquer des changements en termes d'usage du métolachlore.

- Pour les **métabolites de phytosanitaires** : les dynamiques des concentrations varient selon les substances. Les concentrations les plus élevées en AMPA sont généralement mesurées en période d'étiage. Les concentrations des métabolites du métolachlore sont relativement élevées toute l'année avec une augmentation des concentrations en période d'application et en période de hautes eaux. Ces résultats laissent supposer plusieurs voies de transfert : par ruissellement en période d'application et par remontée de nappe hors période d'application comme précédemment observé (projet ETIAGE).



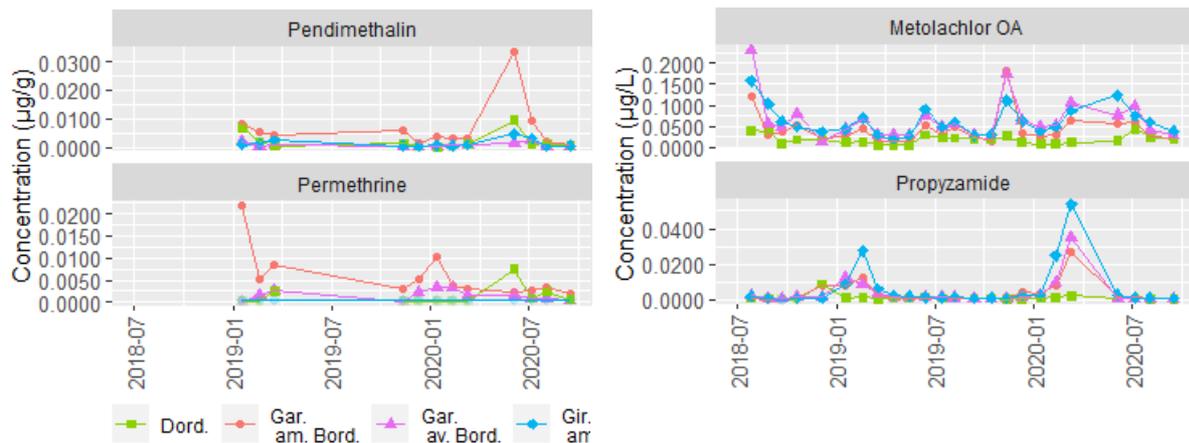


Figure VI-12. Variabilités temporelles des concentrations pour les substances critiques proposées. Les concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les eaux douces sont représentées par une ligne en pointillés.

(c) Mesures envisageables

Les pesticides non agricoles proviennent de différents usages : produits vétérinaires, biocides des matériaux de construction, lutte anti-nuisibles. Une réduction à la source est généralement privilégiée pour cette catégorie de substances. D'une part, ces substances sont relativement mal éliminées en station de traitement des eaux usées. D'autre part, les biocides peuvent être utilisés en extérieur et rejoindre les milieux aquatiques lors d'évènements pluvieux. Plusieurs axes peuvent être envisagés pour réduire les apports aux milieux aquatiques pour cette catégorie de substances :

- Informer les professionnels qui utilisent ou vendent ces produits (ex : vétérinaires, professionnels de la lutte anti-nuisible, pharmaciens) et échanger sur les possibilités de changements de pratiques en privilégiant les grands centres urbains du périmètre du SAGE ;
- Sensibiliser les particuliers qui utilisent ces produits et échanger sur les possibilités de changements de pratiques en privilégiant les grands centres urbains du périmètre du SAGE ;
- Améliorer les connaissances sur l'identification des principaux usages, sources et voies de transfert vers les milieux aquatiques. Cela concerne notamment la perméthrine qui est présente dans de nombreux types de produits.

Les phytosanitaires ont la particularité d'être utilisés en extérieur. Une réduction à la source est généralement privilégiée pour les substances les plus persistantes et problématiques. Une réduction des transferts est également envisageable pour les substances relativement dégradables. Plusieurs axes peuvent être envisagés pour réduire les apports aux milieux aquatiques :

- Informer les agriculteurs et organisations professionnelles agricoles sur les substances critiques identifiées, et échanger sur les possibilités de changements de pratiques. Une vigilance doit être observée quant aux effets de substitution, tels que la substitution du S-métolachlore à d'autres herbicides (ex : diméthénamide, terbuhylazine) d'ores et déjà identifiés comme potentiels polluants des milieux aquatiques ;

- Sensibiliser les agriculteurs et organisations professionnelles agricoles sur l'influence de la gestion des sols, des couverts végétaux et des zones tampons pour la réduction des transferts de phytosanitaires vers les milieux aquatiques ;
- Accompagner un ou plusieurs territoires pilotes souhaitant s'engager dans la mise en œuvre de ces changements de pratiques en privilégiant les zones avec des superficies importantes de cultures annuelles (bassins côtiers de la rive droite, Livenne) ou de vignes (Blayais, Médoc) (cf paragraphe III.B.3).

3. Phtalates/Bisphénols/Conservateurs

(a) Variabilité spatiale

Pour rappel, 5 substances sont proposées comme substances critiques parmi ces groupes de substances.

- Les 5 substances sont quantifiées sur l'ensemble des points de suivi. Les phtalates/bisphénols sont quantifiés en phase dissoute/particulaire. Les parabènes sont recherchés et quantifiés en phase dissoute uniquement.
- Un risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence est constaté pour 2 substances (DiBP, DBP). Ces dépassements sont constatés pour l'ensemble des points de suivi pour le DiBP. Ils sont constatés uniquement en Gironde pour le DBP. Cela est notamment lié à l'utilisation des concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les eaux marines pour le point situé en Gironde (cf paragraphe V.A.3).

Les phtalates, bisphénols et parabènes sont utilisés dans de nombreuses applications et sont considérés comme des contaminants ubiquistes. Concernant la variabilité spatiale des concentrations :

- Pour les phtalates, les concentrations médianes en phase dissoute sont relativement similaires entre les points en lien avec leur caractère « ubiquiste ». En revanche, les concentrations maximales sont supérieures sur la Garonne en aval de Bordeaux en raison d'un pic de concentration épisodique. En phase particulaire, les concentrations exprimées en $\mu\text{g/g}$ sont relativement similaires entre les points. En revanche, les concentrations exprimées en $\mu\text{g/L}$ sont plus élevées sur la Gironde en lien avec de plus fortes concentrations en matières en suspension sur ce secteur.
- Pour le bisphénol A, les concentrations en phase dissoute sont relativement similaires entre les points. En revanche, les concentrations maximales sont supérieures en Garonne en amont de Bordeaux en raison d'un pic de concentration épisodique. En phase particulaire, les concentrations exprimées en $\mu\text{g/g}$ sont relativement similaires entre les différents points.
- Pour l'éthylparabène, les concentrations en phase dissoute sont relativement similaires entre les points.

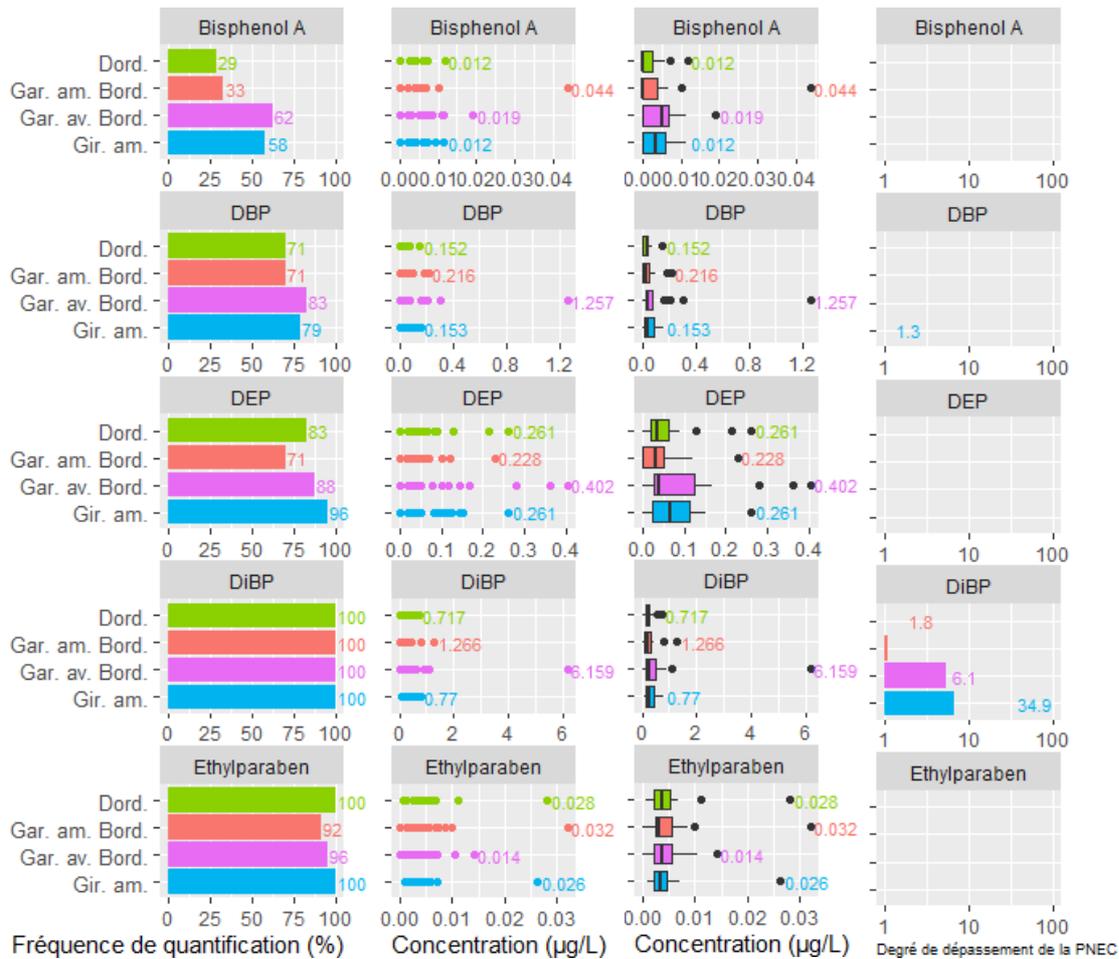
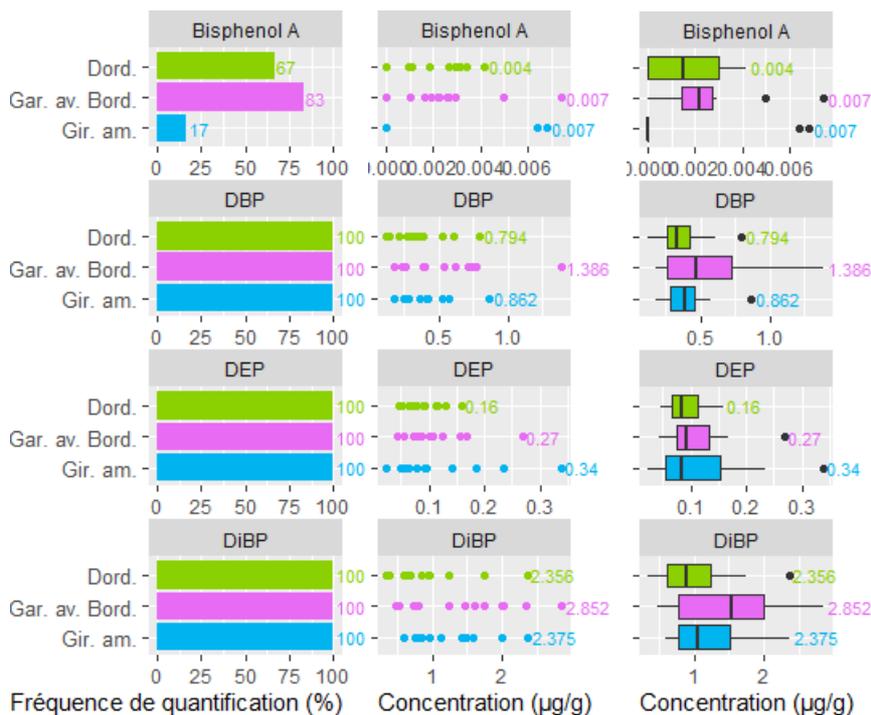


Figure VI-13. Phase dissoute - Variabilité spatiale des fréquences de quantification, des concentrations et des degrés de dépassement des concentrations (éco)toxologiques de référence pour les substances critiques proposées



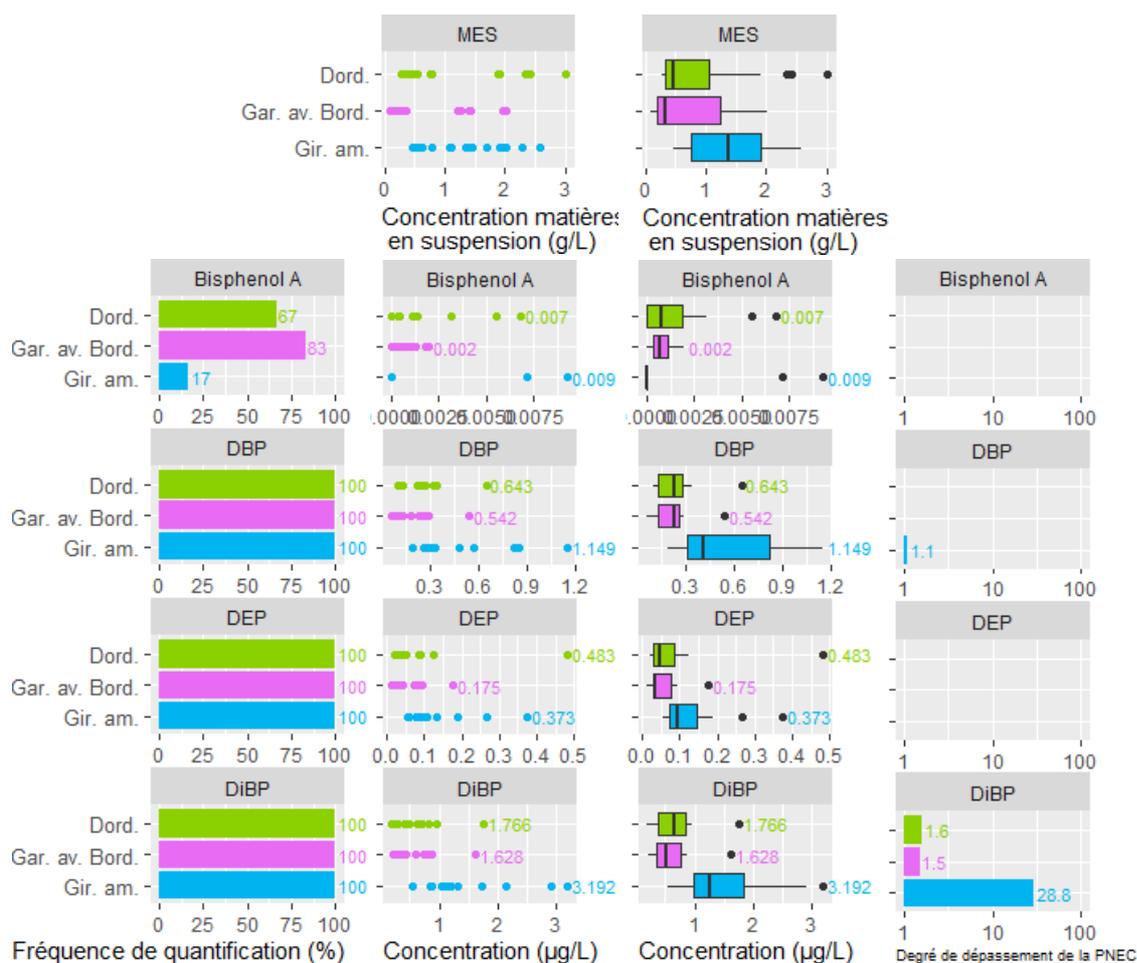


Figure VI-14. Phase particulaire - Variabilité spatiale des fréquences de quantification, des concentrations et des degrés de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les substances critiques proposées. Les concentrations en phase particulaire exprimées en µg/g et en µg/L (=C_{particulaire} [µg/g] × C_{matières en suspension} [g/L]).

(b) Variabilité temporelle

Concernant la variabilité temporelle des concentrations :

- Pour les phtalates, les concentrations en phase dissoute sont relativement stables, exception faite du pic de concentration mesuré sur la Garonne en aval de Bordeaux en août 2020. Ce pic de concentration n'a pas pu être associé à un événement hydrologique particulier et pourrait résulter d'un apport épisodique. En phase particulaire, les plus fortes concentrations exprimées en µg/g sont mesurées en février et décembre 2019, ce qui pourrait être lié à des variations saisonnières du pourcentage de carbone organique des particules ou à des apports plus importants en période hivernale.
- Pour le bisphénol A, les concentrations en phase dissoute sont relativement stables, exception faite du pic de concentration mesuré sur la Garonne en amont de Bordeaux en mai 2019. Ce pic de concentration n'a pas pu être associé à un événement hydrologique particulier et pourrait résulter d'un apport épisodique. En phase particulaire, les concentrations exprimées en µg/g ne présentent pas de tendance particulière.

- Pour l'éthylparabène, les concentrations en phase dissoute sont relativement stables. On note cependant une augmentation des concentrations sur l'ensemble des points de suivi en juin/juillet 2019 qui pourrait être associée à la période d'étiage.

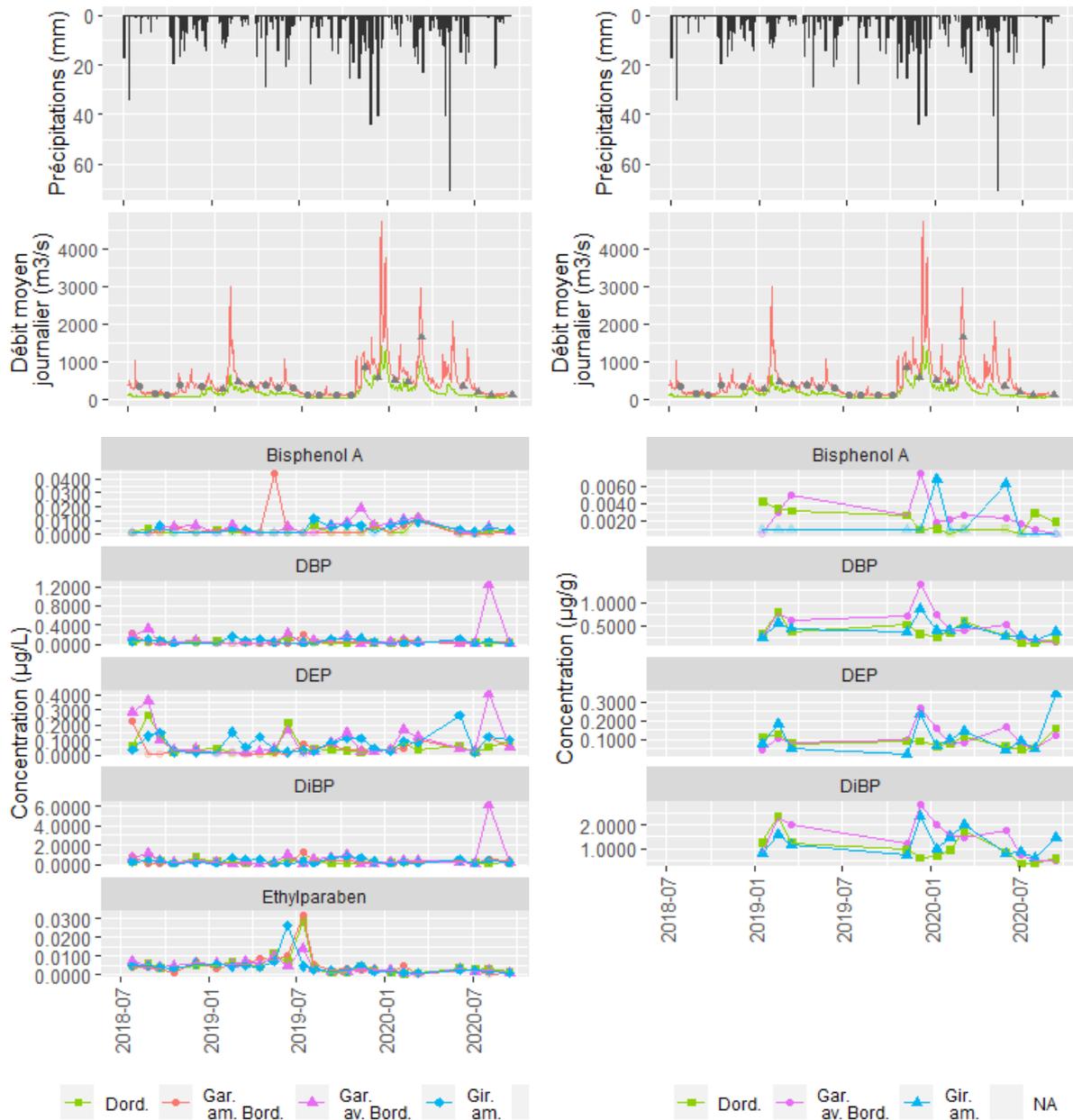


Figure VI-15. Variabilités temporelles des concentrations pour les substances critiques proposées. Les concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les eaux douces sont représentées par une ligne en pointillés.

(c) Mesures envisageables

Les phtalates/bisphénols/parabènes sont des contaminants ubiquistes. A l'heure actuelle, il est difficile de dire quels sont les principaux émetteurs pour ces substances à l'échelle du territoire du SAGE. Les résultats obtenus laissent cependant supposer qu'il existe des sources significatives sur le territoire. Les principales difficultés pour l'identification des principaux émetteurs sont la multiplicité des sources potentielles ainsi que les difficultés associées à leur échantillonnage et analyse (contamination lors des opérations d'échantillonnage et d'analyse). Ces substances doivent donc faire l'objet d'études

particulières avec un protocole d'échantillonnage et d'analyse spécifique. Plusieurs axes peuvent néanmoins être envisagés pour réduire les apports aux milieux aquatiques :

- Pour les apports en zones urbanisées : identifier les sources de phtalates/bisphénols/conservateurs aux eaux usées et pluviales et envisager des stratégies d'abattement en STEU ;
- Pour les apports en zones rurales : identifier les sources de phtalates/bisphénols/conservateurs aux eaux de ruissellement.

VI. D. Bilan de la variabilité spatio-temporelle des pollutions et sensibilité des milieux

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus par point de suivi pour les substances critiques proposées.

Concernant les **pharmaceutiques**, les concentrations les plus élevées sont généralement mesurées sur la Garonne en aval de Bordeaux. Selon les substances considérées, les concentrations les plus élevées (et donc le risque le plus élevé) sont mesurées en période d'étiage (ex : carbamazépine) ou en période de hautes eaux (ex : diclofénac). Les concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les écosystèmes d'eaux douces ne sont jamais dépassées en Garonne ou en Dordogne. En revanche, les concentrations (éco)toxicologiques de référence pour les écosystèmes d'eaux marines sont faiblement dépassés en Gironde (Pauillac) pour 3 substances. Il faut toutefois être vigilant par rapport à cette classe de substances dont les effets sont encore méconnus.

Concernant les **pesticides**, deux problématiques distinctes peuvent être mises en évidence :

- D'une part, une problématique liée à certains phytosanitaires. Pour certaines substances (métochloré et métabolites, boscalide, propyzamide), on observe une faible différence entre les concentrations mesurées en Garonne et en Gironde malgré l'effet de dilution attendu, ce qui laisse supposer des apports latéraux significatifs pour ces substances. Les concentrations les plus élevées (et donc le risque le plus élevé) sont mesurées à des périodes variables, qui coïncident généralement avec les périodes d'application.
- D'autre part, une problématique liée à certains insecticides non agricoles (imidaclopride, fipronil, perméthrine). Ces substances présentent un risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence en Garonne et Gironde. La perméthrine est quantifiée uniquement en phase particulaire, et présente des risques de dépassement en Dordogne et Garonne.

Concernant les **phtalates/bisphénols/parabènes**, ces substances sont ubiquistes dans les eaux estuariennes avec un risque de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence sur l'ensemble des points de suivi pour un phtalate (DiBP). Les principales difficultés pour l'identification des principaux émetteurs pour ces substances sont la multiplicité des sources potentielles ainsi que les difficultés associées à leur échantillonnage et analyse (contamination externe lors des opérations d'échantillonnage et d'analyse). En termes d'amélioration de la connaissance, il pourrait être envisagé de réaliser une étude spécifique sur cette classe de substances avec un protocole d'échantillonnage et d'analyse spécifique.

Tableau VI-1. Principaux résultats obtenus par station pour les substances critiques proposées

Codes couleur : Pharmaceutiques ; Phytoprotecteurs ; Pesticides non agricoles ; Phtalates/bisphénols/parabènes			
Sources/voies de transfert	- Pollutions ponctuelles issues des stations de traitement des eaux usées - Pollutions diffuses issues des zones urbanisées	Pollutions diffuses liées à l'agriculture	Autres pollutions, plusieurs sources possibles
Dordogne	perméthrine (1A+, DEP=12,4) carbamazépine (1A) oxazépam (1A) gabapentine (1A) venlafaxine (1A) acébutolol (1A) sotalol (1A) sulfaméthoxazole (1A) paracétamol (1A) kétoprofène (1A)	AMPA (1A) métolachlore (1A) métolachlore-ESA (1A) métolachlore-OXA (1A) propyzamide (1A)	DiBP (1A+, DEP=1,6) DBP (1A) DEP (1A) éthylparabène (1A)
Garonne amont Bordeaux	fipronil (1A+, DEP=1,1) perméthrine (1A) carbamazépine (1A) oxazépam (1A) gabapentine (1A) venlafaxine (1A) acébutolol (1A) sotalol (1A) sulfaméthoxazole (1A) paracétamol (1A) kétoprofène (1A)	métolachlore (1A+, DEP=1,9) métolachlore-ESA (1A) métolachlore-OXA (1A) AMPA (1A) glyphosate (1A) propyzamide (1A) pendiméthaline (1A)	DiBP (1A+, DEP=1,8) DBP (1A) DEP (1A) éthylparabène (1A)
Garonne aval Bordeaux	perméthrine (1A+, DEP=2,3) imidaclopride (1A+, DEP=1,3) fipronil (1A+, DEP=1,1) carbamazépine (1A) oxazépam (1A) gabapentine (1A) venlafaxine (1A) acébutolol (1A) sotalol (1A) sulfaméthoxazole (1A) paracétamol (1A) kétoprofène (1A)	métolachlore (1A+, DEP=2,5) métazachlore (1A+, DEP=1,4) métolachlore-ESA (1A) métolachlore-OXA (1A) AMPA (1A) propyzamide (1A) pendiméthaline (1A) boscalide (1A)	DiBP (1A+, DEP=6,1) DBP (1A) DEP (1A) éthylparabène (1A)
Gironde	imidaclopride (1A+, DEP=8,4) fipronil (1A+, DEP=4,1) carbamazépine (1A+, DEP=3,1) perméthrine (1A+, DEP=2,3) diclofénac (1A+, DEP=1,4) venlafaxine (1A+, DEP=1,1) oxazépam (1A) gabapentine (1A) sulfaméthoxazole (1A) acébutolol (1A)	métolachlore (1A+, DEP=22) pendiméthaline (1A+, DEP=2,6) métazachlore (1A+, DEP=1,3) métolachlore-ESA (1A) métolachlore-OXA (1A) AMPA (1A) propyzamide (1A)	DiBP (1A+, DEP=34,9) DBP (1A+, DEP=1,3) DEP (1A) éthylparabène (1A)

VII. Conclusions et perspectives

Le projet CONTROL a porté sur les dispositions 1 à 3. L'étape du diagnostic est cruciale. Elle passe par l'identification des substances critiques et la connaissance de leurs principales sources et voies de transfert. Elle passe également par l'évaluation de la sensibilité des milieux à forts enjeux environnementaux appartenant au périmètre du SAGE vis-à-vis de ces substances critiques.

Dans un objectif de réduction des apports pour les substances critiques identifiées, le PAGD du SAGE prévoit de définir des objectifs locaux de qualité des milieux aquatiques (disposition PC4).

La définition d'objectifs locaux est un préalable nécessaire à la définition d'objectifs plus opérationnels et à l'élaboration d'un plan d'actions. Ces objectifs serviront de base pour l'organisation d'un programme d'actions en lien avec les acteurs concernés (dispositions PC5 à PC7).

En parallèle à la définition d'un plan d'actions, un dispositif de suivi de la qualité des eaux devra être envisagé avec les porteurs de réseaux de suivi pour :

- Maintenir à jour la liste des substances sur lesquels agir ;
- Suivre l'effet des plans d'actions.

Références

Abarnou A., Bocquené G., Champin M., Durand G., Gonzalez J. L., Le Moigne M., Masson J. C., Priou P., Tixier C., 2014. Rapport de l'étude prospective sur les contaminants émergents dans les eaux littorales de la métropole et des DOM. Convention ONEMA/Ifremer du 29 juin 2012, 56 p.

Adeel, M., Song, X., Wang, Y., Francis, D., Yang, Y., 2017. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International* 99, 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>

Agence de l'Eau Seine Normandie, 2018. Guide pratique des micropolluants dans les eaux du bassin Seine-Normandie, 386 p.

Agence Européenne pour l'Environnement, 2019. Knowledge for transition to a sustainable europe

Aït-Aïssa, S., Chardon, C., Brion, F., 2020. Surveillance prospective : Apport des bioessais pour l'évaluation de la qualité chimique des milieux aquatiques – Rapport AQUAREF 2020 – DRC-20-172902-02808A – 41 p.

Aït-Aïssa, S., Maillot-Maréchat, E., Creusot, N., Gardia-Parège, C., Budzinski, H., 2017. Détection de composés perturbateurs endocriniens et dioxin-like à l'aide de bioessais in vitro dans les eaux usées pluviales et naturelles. Livrable projet REGARD, 23 p.

Aminot, Y., 2013. Étude de l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV. Université Bordeaux 1.

ANSES, 2018. Etude des expositions des populations aux pyréthrinoïdes.

ANSM, 2014. Analyse des ventes de médicaments en France en 2013.

Aquaref, 2018. Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques – Edition 2018

Arrêté d'évaluation du 25 janvier 2010 modifié relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement

Arrêté de surveillance du 25 janvier 2010 modifié établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement.

Ashauer, R., Kuhl, R., Zimmer, E., Junghans, M., 2020. Effect Modeling Quantifies the Difference Between the Toxicity of Average Pesticide Concentrations and Time-Variable Exposures from Water Quality Monitoring. *Environmental Toxicology and Chemistry* 39, 2158–2168. <https://doi.org/10.1002/etc.4838>

Ashauer, R., Wittmer, I., Stamm, C., Escher, B.I., 2011. Environmental Risk Assessment of Fluctuating Diazinon Concentrations in an Urban and Agricultural Catchment Using Toxicokinetic–Toxicodynamic Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9783–9792. <https://doi.org/10.1021/es202413a>

Benotti, M.J., Brownawell, B.J., 2007. Distributions of Pharmaceuticals in an Urban Estuary during both Dry- and Wet-Weather Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5795–5802. <https://doi.org/10.1021/es0629965>

Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., J-L, P., JM, S.P., 2014. New insight into pesticide partition coefficient K_d for modelling pesticide fluvial transport: application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere* 99, 134–142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.050>.

Bollmann, U.E., Vollertsen, J., Carmeliet, J., Bester, K., 2014. Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment – Concentrations, mass loads and emission processes. *Water Research* 56, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.033>

Botta F., Dulio V., 2014. Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM. Rapport Final, DRC-13-136939-12927A, 139 pp.

Bouvier C., A. Sottolichio, V. Hanquiez, P. Le Hir, V.Foussard, 2016. Test des indicateurs hydro-morphosédimentaires pour l'application de la directive Cadre Eau dans les eaux de transition estuariennes. Rapport ONEMA/Univ. de Bordeaux, 67 p.

Boye, K., Lindström, B., Boström, G., Kreuger, J., 2019. Long-term Data from the Swedish National Environmental Monitoring Program of Pesticides in Surface Waters. *Journal of Environmental Quality* 48, 1109–1119. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0056>

Braun Ch., Gälli R., Leu Ch., Munz N., Schindler Wildhaber Y., Strahm I. et Wittmer I. 2015: Micropolluants dans les cours d'eau provenant d'apports diffus. Analyse de la situation. Office fédéral de l'environnement (OFEV), Berne. Etat de l'environnement n° 1514: 80 p.

Buerge, I.J., Poiger, T., Müller, M.D., Buser, H.-R., 2006. Combined Sewer Overflows to Surface Waters Detected by the Anthropogenic Marker Caffeine. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4096–4102. <https://doi.org/10.1021/es052553l>

Campbell, P., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the Free-ion Activity Model. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*.

Carvalho, R.N., Marinov, D., Loos, R., Napierska, D., Chirico, N., Lettieri, T., 2016. Monitoring-based exercise: second review of the priority substances list under the Water Framework Directive. (<https://circabc.europa.eu/w/browse/52c8d8d3-906c-48b5-a75e-53013702b20a>)

CEREMA, 2019. L'artificialisation et ses déterminants d'après les Fichiers fonciers Période 2009-2017 – Chiffres au 1^{er} janvier 2017, décembre 2019. https://artificialisation.biodiversitetousvivants.fr/sites/artificialisation/files/inline-files/rapport%20analyse%20V9_light.pdf

Chevillot, X., Pierre, M., Rigaud, A., Drouineau, H., Chaalali, A., Sautour, B., Lobry, J., 2016. Abrupt shifts in the Gironde fish community: an indicator of ecological changes in an estuarine ecosystem. *Marine Ecology Progress Series* 549, 137–151. <https://doi.org/10.3354/meps11681>

Chollet, C., Cruz, J., Dufour, V., Simmonet-Laprade, C, Labadie, P., Devier, M.H., Budzinski, H., Capdeville, M. J., Granger, D., Pico, R. 2018. Mapping des substances organiques, flux et sources à l'échelle de la métropole et listes des substances traceurs de sources. Livrables n°132 et 135 du projet REGARD, 337 p.

Choubert, J.-M., Pomies, M., Miege, C., Coquery, M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Wisniewski, C., 2012. Élimination des micropolluants par les stations d'épuration domestiques. Sciences Eaux Territoires 6–15.

Connon, R., Geist, J. et Werner, I. 2012. Effect-Based Tools for Monitoring and Predicting the Ecotoxicological Effects of Chemicals in the Aquatic Environment. Sensors 12, 12741-12771

Cruz, J., 2015. Etude de la contamination par les pesticides des milieux eau, air et sols : développement de nouveaux outils et application à l'estuaire de la Gironde. Thèse en Chimie Analytique et Environnementale. Université de Bordeaux. 1-481.

Dabrin, A., Schäfer, J., Blanc, G., Strady, E., Masson, M., Bossy, C., Castelle, S., Girardot, N., and Coynel, A. (2009). Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale: application to the Gironde Estuary. Estuar. Coast. Shelf Sci. 84, 429–439.

Deycard, V., 2015. 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 (These de doctorat). Bordeaux.

Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau. Journal Officiel de l'Union Européenne, L 348/84, 24.12.2008.

Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. Journal Officiel de l'Union Européenne, L 226/1, 24.08.2013.

Dufour, V., 2017. Identification des sources en pesticides en contexte urbain et développements d'échantillonneurs passifs de type POCIS : application à la métropole bordelaise (These de doctorat). Bordeaux.

Dulio V, von der Ohe PC (2013) NORMAN prioritisation framework for emerging substances. NORMAN Association, Verneuil-en-Halatte. ISBN 978-2-9545254-0-2

Dulio, V., Andres, S., 2013.Recommandations du Comité Experts Priorisation auprès du MEDDE pour la sélection des Substances Pertinentes à Surveiller dans les Milieux Aquatiques pour le Second Cycle de la DCE (2016-2021) (Rapport AQUAREF2013).

Dulio, V., Assoumani, A., Andres, S., James-Casas, A. 2021. Synthèse des travaux du Comité national d'Experts pour la Priorisation (CEP) des substances chimiques à surveiller dans les milieux aquatiques pour le 3ème cycle de gestion des eaux. 110 p.

Dulio, V., von der Ohe, P.C., 2013. NORMAN Prioritisation framework for emerging substances.

ECHA, 2008. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of Dose [Concentration]-response for Environment.

Etcheber, H., Taillez, A., Abril, G., Garnier, J., Servais, P., Moatar, F., Commarieu, M.-V., 2007. Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima of the Gironde, Loire and Seine estuaries: origin and lability. *Hydrobiologia* 588, 245–259. <https://doi.org/10.1007/s10750-007-0667-9>

EU Guidance Document N° 27, 2018. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, 2011. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No. 27. ISBN: 978-92-79-16228-2; DOI: 10.2779/43816.

EU Guidance Document N°28, 2012. Technical Guidance on the Preparation of an Inventory of Emissions, Discharges and Losses of Priority and Priority Hazardous Substances. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No. 28. ISBN : 978-92-79-23823-9; DOI : 10.2779/2764.

Fisson C., 2015. Flux en contaminants à l'estuaire de la Seine. GIP Seine aval, 34 p.

Garnier, J., Ramarson, A., Billen, G., Théry, S., Thiéry, D., Thieu, V., Minaudo, C., Moatar, F., 2018. Nutrient inputs and hydrology together determine biogeochemical status of the Loire River (France): Current situation and possible future scenarios. *Science of The Total Environment* 637–638, 609–624. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.045>

Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Kessoo, M.D.K., Saad, M., Schwartz, J.J., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren, C., Millet, M., Barraud, S., Gromaire, M.C., 2014. Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environ Sci Pollut Res* 21, 5267–5281. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2396-0>

Ghestem JP, Lardy Fontan S, Lestremau F, Grouhel A, Yari A, 2019. Substances énantiomères dans les programmes de surveillance réglementaire, Note de position AQUAREF.

Goberville, E., Beaugrand, G., Sautour, B., Tréguer, P., Somlit, T., 2010. Climate-driven changes in coastal marine systems of western Europe. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 408, 129–147. <https://doi.org/10.3354/meps08564>

Götz, C.W., Kase R., Hollender, J., 2011. Micropolluants - Système d'évaluation de la qualité des eaux au vu des composés traces organiques issus de l'assainissement communal. Etude réalisée sur mandat de l'OFEV. Eawag, Dübendorf

Gouriou, L., Trut, G., Auby, I., Rigouin, L., Méteigner, C., Oger-Jeanerret, H., 2018. Valorisation des données de la surveillance chimique DCE dans les masses d'eau du bassin Adour Garonne (2008-2015). IFREMER, 122 p.

Gourves et al., 2018. Diagnostic de l'état de santé des organismes transplantés dans la Jalle de Blanquefort et étude du transcriptome de *C. fluminea* (séquençage haut débit et réponses comparatives). Livrable n°411, 412 et 413 du projet REGARD, 33 p.

- Grandcoin, A., Piel, S., Baurès, E., 2017. AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. *Water Research* 117, 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.055>
- Granger, D., Capdeville, M.-J., Dumora, C., Dufour, V., Polard, T., Gonthier, A., Mazerat, S., Ducos, T., Dalcin, W., Cruz, J., Lemenach, K., Pouly, N., Chambolle, M., Budzinski, H., 2016. Micropollutants reduction strategy at the scale of an urban area: comparison between effluents from stormwater overflows and from wastewater treatment plant. GRAIE, Lyon, France. 8 p.
- Hites, R.A., 2019. Correcting for Censored Environmental Measurements. *Environ. Sci. Technol.* 53, 11059–11060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05042>
- INERIS Guide méthodologique, 2017. Guide pour l'inventaire des émissions, rejets et pertes de micropolluants vers les eaux de surface. DRC-17-136617-04137A.
- INERIS, 2011. Méthodologie utilisée pour la détermination de normes de qualité environnementale (NQE). Rapport d'étude DRC-11-118981-08866A. 36 p.
- INSEE, Tableaux de l'économie française, 2018. Édition 2018. Paris, Institut national de la statistique et des études économiques, coll. Insee Références, 274 p
- Lanceleur, L., Schäfer, J., Bossy, C., Coynel, A., Larrose, A., Masson, M., Blanc, G., 2011. Silver fluxes to the Gironde Estuary – Eleven years (1999–2009) of monitoring at the watershed scale. *Applied Geochemistry* 26, 797–808. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.02.001>
- Lettieri T, Chirico N, Carvalho RN, Napierska D, Loos R, Umlauf G, Ceriani L, Marinov D. (2016). Modelling-based strategy for the Prioritisation Exercise under the Water Framework Directive.
- Leu, C., Singer, H., Stamm, C., Müller, S.R. et Schwarzenbach, R.P. (2004) Simultaneous assessment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment. *Environmental Science & Technology* 38(14), 3827-3834.
- Maltby L. 2006. Environmental risk assessment. In: Hester RE, Harrison RM, editors. *Chemicals in the environment: Assessing and managing risk. Issues in environmental science and technology.* No. 22. London, UK: The Royal Society of Chemistry. p 84-101.
- Masoner, J.R., Kolpin, D.W., Cozzarelli, I.M., Barber, L.B., Burden, D.S., Foreman, W.T., Forshay, K.J., Furlong, E.T., Groves, J.F., Hladik, M.L., Hopton, M.E., Jaeschke, J.B., Keefe, S.H., Krabbenhoft, D.P., Lowrance, R., Romanok, K.M., Rus, D.L., Selbig, W.R., Williams, B.H., Bradley, P.M., 2019. Urban Stormwater: An Overlooked Pathway of Extensive Mixed Contaminants to Surface and Groundwaters in the United States. *Environ. Sci. Technol.* 53, 10070–10081. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02867>
- Moreau P., Ghestem J. P., Lepot B., Yari A., 2016. Risques de contamination des échantillons lors des opérations d'échantillonnage : synthèse opérationnelle –Rapport AQUAREF2016 –15p
- Nzigou, A.R., 2012. Production primaire et fonctionnement écologique en milieu estuarien turbide : cas de l'estuaire de la Gironde (France) (These de doctorat). Bordeaux 1.
- Parot J., 2017. Contamination chimique de l'estuaire de la Gironde et des cours d'eau latéraux à forts enjeux du SAGE Estuaire, 99 p. <http://www.smiddest.fr/media/10622.pdf>

Pasquaud, S., 2006. Les relations trophiques : éléments de structuration des peuplements ichtyologiques en milieu estuarien : application à l'estuaire de la Gironde (These de doctorat). Bordeaux 1.

Pasquaud, S., Béguer, M., Larsen, M.H., Chaalali, A., Cabral, H., Lobry, J., 2012. Increase of marine juvenile fish abundances in the middle Gironde estuary related to warmer and more saline waters, due to global changes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 104–105, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.03.021>

Penru, 2018. Synthèse & Recommandations. Application d'outils biologiques pour la recherche et la caractérisation des effets des micropolluants des eaux usées. Livrable N°04 – Projet MICROPOLIS Indicateurs, 25 p.

Phillips, P.J., Chalmers, A.T., Gray, J.L., Kolpin, D.W., Foreman, W.T., Wall, G.R., 2012. Combined Sewer Overflows: An Environmental Source of Hormones and Wastewater Micropollutants. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5336–5343. <https://doi.org/10.1021/es3001294>

Pougnat, F., 2018. Etat de la qualité des eaux de l'estuaire de la Gironde: cas du cadmium et des butylétains (PhD Thesis). Université de Bordeaux.

Reinert, K.H., Giddings, J.M., Judd, L., 2002. Effects analysis of time-varying or repeated exposures in aquatic ecological risk assessment of agrochemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 1977–1992. <https://doi.org/10.1002/etc.5620210928>

Santé Publique France, 2018. Consommation d'antibiotiques et résistance aux antibiotiques en France : une infection évitée, c'est un antibiotique préservé !, 11 p.

Schmidt Sabine (2020). Rapport scientifique MAGEST sur les données 2019. p. 38.

Schmidt Sabine (2021). Rapport scientifique MAGEST sur les données 2020. p. 36.

Schmidt, S., Etcheber, H, Sottolichio, A., Castaing, P., 2014. Le réseau MAGEST : bilan de 10 ans de suivi haute-fréquence de la qualité des eaux de l'estuaire de laGironde, 14 p.

Spahr, S., Teixidó, M., L. Sedlak, D., G. Luthy, R., 2020. Hydrophilic trace organic contaminants in urban stormwater: occurrence, toxicological relevance, and the need to enhance green stormwater infrastructure. *Environmental Science: Water Research & Technology* 6, 15–44. <https://doi.org/10.1039/C9EW00674E>

Steen, R.J.C.A., van der Vaart, J., Hiep, M., Van Hattum, B., Cofino, W.P., Brinkman, U.A.T., 2001. Gross fluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt Estuary (1995–1997). *Environmental Pollution* 115, 65–79. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00085-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00085-9)

Stenrød, M., 2015. Long-term trends of pesticides in Norwegian agricultural streams and potential future challenges in northern climate. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science* 65, 199–216. <https://doi.org/10.1080/09064710.2014.977339>

Stone, W.W., Gilliom, R.J., Ryberg, K.R., 2014. Pesticides in U.S. Streams and Rivers: Occurrence and Trends during 1992–2011. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11025–11030. <https://doi.org/10.1021/es5025367>

Tack, K., 2012. Prise en compte de la biodisponibilité des métaux selon la DCE, Guide méthodologique. INERIS DRC-12-126834-07511A

Veyssy, E., Etcheber, H., Lin, R.G., Buat-Menard, P., Maneux, E., 1998. Seasonal variation and origin of Particulate Organic Carbon in the lower Garonne River at La Reole (southwestern France). *Hydrobiologia* 391, 113–126. <https://doi.org/10.1023/A:1003520907962>

Whitfield, A.K., Elliott, M., Basset, A., Blaber, S.J.M., West, R.J., 2012. Paradigms in estuarine ecology – A review of the Remane diagram with a suggested revised model for estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 97, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.11.026>

WHO, 2002. Global assessment of the state of the science of Endocrine disruptors. T. Damstra, S. Barlow, A. Bergman, R. Kavlock and G. van Der Kraak. Geneva Switzerland, World Health Organization - International Programme on chemical safety.

WHO, 2013. State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012. Bergman, Åke, Heindel, Jerrold J. et al. World Health Organization, United Nations Environment Programme, Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals.

Wittmer, I., M. Junghans, H. Singer et C. Stamm (2014), « Micropolluants – Stratégie d'évaluation pour les micropolluants organiques de sources non ponctuelles ». Etude réalisée sur mandat de l'OFEV. Eawag, Dübendorf

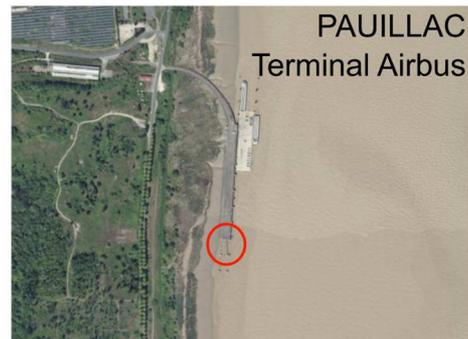
Wittmer, I.K., Bader, H.P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A., Hanke, I., Carlsson, C. et Stamm, C. (2010) Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Research* 44, 2850-2862.

Yari, A., Dabrin, A., Masson, M., 2019. Biais potentiel sur la granulométrie et les concentrations en contaminants dans les matières en suspension échantillonnées par piège à particules – Rapport AQUAREF 2019 – 38 p.

Zhao, H., Zhou, J.L., Zhang, J., 2015. Tidal impact on the dynamic behavior of dissolved pharmaceuticals in the Yangtze Estuary, China. *Science of The Total Environment* 536, 946–954. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.055>

Annexe 1. Localisation et description des points de suivi

Point de suivi	Hydrosystème échantillonné		Localisation	Latitude	Longitude
Cubzac-les-Ponts	Dordogne (rive droite)		<i>Ponton communal</i>	44°57'52.73" N	0°27'38.39" O
Saint-Macaire	Garonne	amont de l'agglomération de Bordeaux (rive droite)	<i>Ponton privé</i>	44°33'51.72" N	0°13'2.15" O
Blanquefort		aval de l'agglomération de Bordeaux (rive gauche)	<i>Terminal de Grattequina</i>	44°56'30.77" N	0°33'8.05" O
Pauillac	Gironde amont (rive gauche)		<i>Terminal Airbus</i>	45°13'4.56" N	0°44'46.22" O



Annexe 2. Substances recherchées dans l'estuaire de la Gironde dans le cadre du projet CONTROL

Substance	N°CAS	Code Sandre	logKow (EPI Suite)	Matrices recommandées ⁽¹⁾	Analyses en phase	
					Dissoute	Particulaire
Pesticides (37 substances)						
Herbicides						
Atrazine (Etat chimique)	1912-24-9	1107	2,61	Eau		
Diuron (Etat chimique)	330-54-1	1177	2,68	Eau		
Métazachlore (Etat écologique – bassin Adour Garonne)	67129-08-2	1670	2,13	Eau		
Aminotriazole (Etat écologique – bassin Adour Garonne)	61-82-5	1105	-0,97	Eau		
AMPA (Etat écologique – bassin Adour Garonne)	1066-51-9	1907	-2,47	Eau		
Glyphosate (Etat écologique – bassin Adour Garonne)	1071-83-6	1506	-3,4	Eau		
Pendiméthaline (Etat écologique - autres bassins métropolitains)	40487-42-1	1234	5,18	Eau, Sédiment		
Métolachlore	51218-45-2	1221	3,13	Eau		
Propyzamide	23950-58-5	1414	3,43	Eau		
Métolachlore OXA	152019-73-3	6853	1,42	Eau		
Métolachlore ESA	171118-09-5	6854	1,69	Eau		
Atrazine déséthyl (DEA)	6190-65-4	1108	1,51	Eau		
Bromoxynil	1689-84-5	1125	3,39	Eau		
Dicamba	1918-00-9	1480	2,21	Eau		
Métazachlore OXA	1231244-60-2	6894	0,56	-		
Métazachlore ESA	172960-62-2	6895	0,83	-		
Prométryne	7287-19-6	1254	3,51	-		
Fongicides						
Iprodione (Etat écologique - autres bassins métropolitains)	36734-19-7	1206	3	Eau		
Azoxystrobine (Etat écologique - autres bassins métropolitains)	131860-33-8	1951	2,5	Eau		
Boscalid (Etat écologique - autres bassins métropolitains)	188425-85-6	5526	2,96	Eau		
Tébuconazole (Etat écologique - autres bassins métropolitains)	107534-96-3	1694	3,7	Eau		
Carbendazime	10605-21-7	1129	1,52	Eau		
Fenpropidine	67306-00-7	1700	6,42	Eau		
Flusilazole	85509-19-9	1194	3,7	Sédiment		
Spiroxamine	118134-30-8	2664	5,51	-		
Diméthomorphe	110488-70-5	1403	2,68	-		
Propiconazole	60207-90-1	1257	3,72	-		
Insecticides						

Cyperméthrine (Etat chimique)	52315-07-8	1140	6,6	Eau		
Imidacloprid (Etat écologique - autres bassins métropolitains)	138261-41-3	1877	0,57	Eau		
Thiaméthoxam	153719-23-4	6390	0,8	-		
Deltaméthrine	52918-63-5	1149	6,2	Eau, sédiment		
Permethrine	52645-53-1	1523	6,5	Sédiment		
Diméthoate	60-51-5	1175	0,78	Eau		
Malathion	121-75-5	1210	2,36	Eau		
Lambda cyhalothrine	91465-08-6	1094	6,8	Sédiment		
Fipronil	120068-37-3	2009	4,0	-		
Carbofuran	1563-66-2	1130	2,32	-		
Hormones (3 substances)						
17-alpha-éthynylestradiol (EE2)	57-63-6	2629	3,67	-		
17-beta-estradiol (E2)	50-28-2	5397	4,01	-		
Estrone (E1)	53-16-7	5396	3,13	Eau		
Pharmaceutiques (28 substances)						
Clarithromycine	81103-11-9	6537	3,16	-		
Carbamazépine	298-46-4	5296	2,45	Eau		
Diclofénac	15307-86-5	5349	4,51	Eau		
Ibuprofène	15687-27-1	5350	3,97	Eau		
Kétoprofène	22071-15-4	5353	3,12	Eau		
Paracétamol	103-90-2	5354	0,46	Eau		
Sulfaméthoxazole	723-46-6	5356	0,89	Eau		
Oxazépam	604-75-1	5375	2,24	Eau		
Ofloxacine	82419-36-1	6533	-0,39	Eau		
Acide fénofibrique	26129-32-8	5369	4,45	Eau		
Cyclophosphamide	50-18-0	6733	0,63	Eau		
1-hydroxy ibuprofène	53949-53-4	7011	2,25	Eau		
Abacavir	136470-78-5	7948	1,22	-		
Méprobamate	57-53-4	7958	0,7	-		
Propranolol	525-66-6	5363	3,48	-		
Sotalol	3930-20-9	5424	0,24	-		
Acébutolol	37517-30-9	6456	1,71	-		
Cétirizine	83881-51-0	7952	1,7	-		
Caféine	58-08-2	6519	-0,07	-		
Théophylline	58-55-9	7616	-0,02	-		
Losartan	114798-26-4	6699	4,01	-		
Bezafibrate	41859-67-0	5366	4,25	-		
Clopidogrel	113665-84-2	7954	3,82	-		
Disopyramide	3737-09-5	7955	2,58	-		
Gabapentine	60142-96-3	7602	-1,10	-		
Venlafaxine	93413-69-5	7611	3,28	-		
Lévétiracétam	102767-28-2	8611	-0,49	-		
Citalopram	59729-32-7	7599	3,74	-		
Phtalates et bisphénols (plastifiants) (5 substances)						
Diisobutyl phtalate (DiBP)	84-69-5	5325	4,11	Eau, Sédiment		
n-butyl phtalate (DBP)	84-74-2	1462	4,5	Eau, Sédiment		
Diéthyl phtalate (DEP)	84-66-2	1527	2,42	Eau		

Butyl benzyl phtalate (BBP)	85-68-7	1924	4,73	Eau, Sédiment		
Bisphénol A (BPA)	80-05-7	2766	3,32	Eau		
Conservateurs (produits de soins corporels et cosmétiques) (5 substances)						
Triclosan	3380-34-5	5430	4,76	Eau		
Ethylparaben	120-47-8	6644	2,47	Eau		
Propylparaben	94-13-3	6693	3,04	Eau		
Methylparaben	99-76-3	6695	1,96	Eau		
Isopropylparaben	4191-73-5	-	2,91	-		

(1) Matrices recommandées dans l'Arrêté établissant le programme de surveillance de l'état des eaux du 25 janvier 2010 modifié

Annexe 3. Protocoles d'extraction et d'analyse utilisées pour la mesure des contaminants

Substances	Préparation des échantillons	Analyse
Pesticides dissous		
Multirésidus	extraction sur phase solide	LC-MS/MS (+) LC-MS/MS (-)
Glyphosate, AMPA	dérivation, extraction liquide/liquide, extraction sur phase solide	LC-MS/MS
Fipronil	microextraction sur phase solide en ligne	GC-MS/MS
Lambda-cyhalothrine, perméthrine	microextraction sur phase solide en ligne	GC-MS/MS
Aminotriazole	injection directe	LC-MS/MS
Dicamba		LC-MS/MS
Pesticides particulaire		
Cyperméthrine, perméthrine, lambda-cyhalothrine, deltaméthrine, flusilazole	extraction	GC-MS/MS
Pharmaceutiques et hormones dissous		
Multirésidus	extraction sur phase solide	LC-MS/MS (+) LC-MS/MS (-)
Cyclophosphamide	injection directe	LC-MS/MS
Ofloxacine		LC-MS/MS
Ketoprofene		LC-MS/MS
Gabapentine, levetiracetam		LC-MS/MS
Hormones	extraction sur phase solide	LC-MS/MS
Phtalates et bisphénols dissous		
DBP, DEP, DiBP, BBP	microextraction sur phase solide	GC-MS/MS
Bisphénol a	extraction sur phase solide	LC-MS/MS
Phtalates particulaire		
DBP, DEP, DiBP, BBP	extraction	GC-MS/MS
Conservateurs dissous		
Triclosan	injection directe	LC-MS/MS
Parabènes	extraction sur phase solide	LC-MS/MS

Annexe 4. Degrés de dépassement des concentrations (éco)toxicologiques de référence obtenus avec différents indicateurs de position (Cmax, MEC95, Cmoy)

Cmax : concentrations maximales.

MEC95 : 95^{ème} percentile des concentrations maximales mesurées pour chaque point. Seules les valeurs supérieures à la limite de quantification sont prises en compte.

MCmoy : maximum des concentrations moyennes mesurées pour chaque point. Les concentrations moyennes par point sont uniquement calculées lorsque les fréquences de quantification par point sont supérieures ou égales à 50% et en remplaçant les valeurs inférieures à la limite de quantification par la LQ/2.

Les résultats obtenus sont les mêmes que l'on considère la concentration maximale ou la MEC95. L'utilisation de la concentration moyenne conduit à la priorisation d'un nombre plus restreint de substance.

Substance	Cmax			MEC95			MCmoy		
	Cmax/ NQE ou PNEC	Score Dép	Ordre	MEC95/ NQE ou PNEC	Score Dép	Ordre	MCmoy/ NQE ou PNEC	Score Dép	Ordre
Eaux douces (Dordogne, Garonne)									
Perméthrine (tot)	12	1	1	11	1	1	1,3	0,1	1
DiBP (tot)	6	0,25	2	6	0,25	2	<1	-	-
Métolachlore	2	0,1	3	2	0,1	3	<1	-	-
Métazachlore	1	0,1	4	1	0,1	4	<1	-	-
Fipronil	1	0,1	5	1	0,1	5	<1	-	-
Eaux marines (Gironde amont)									
DiBP (tot)	35	1	1	35	1	1	12	1	1
Métolachlore	22	1	2	22	1	2	1	0,1	4
Fipronil	4	0,1	3	4	0,1	3	1	0,1	3
Carbamazépine	3	0,1	4	3	0,1	4	2	0,1	2
Pendiméthaline	3	0,1	5	3	0,1	5	<1	-	-
Diclofénac	1	0,1	6	1	0,1	6	<1	-	-
DBP (tot)	1	0,1	7	1	0,1	7	<1	-	-
Métazachlore	1	0,1	8	1	0,1	8	<1	-	-
Venlafaxine	1	0,1	9	1	0,1	9	<1	-	-

Annexe 5. Normes de qualité environnementale (NQE) et concentrations prédites sans effets sur les écosystèmes (PNEC) pour les substances recherchées dans l'estuaire de la Gironde dans le cadre du projet CONTROL

Les concentrations (éco)toxicologique de référence utilisés dans le présent rapport sont en **gras et fond bleu**. Les valeurs seuils utilisés dans le cadre d'autres exercices de priorisation et les différences avec celles utilisées ici sont également présentées (fond blanc).

Substance de l'état chimique						
Substance	Catégorie d'usage	NQE (µg/L) pour les eaux de surface intérieures ⁽¹⁾		NQE (µg/L) pour les autres eaux de surface ⁽²⁾		Référence
		Type	Valeur	Type	Valeur	
Atrazine	Pesticides	NQE-MA ⁽³⁾	0,6	NQE-MA ⁽³⁾	0,6	Directive 2013/29/UE
		NQE-CMA ⁽⁴⁾	2,0	NQE-CMA ⁽⁴⁾	2,0	Directive 2013/29/UE
Diuron	Pesticides	NQE-MA ⁽³⁾	0,2	NQE-MA ⁽³⁾	0,2	Directive 2013/29/UE
		NQE-CMA ⁽⁴⁾	1,8	NQE-CMA ⁽⁴⁾	1,8	Directive 2013/29/UE
Cyperméthrine	Pesticides	NQE-MA ⁽³⁾	0,00008	NQE-MA ⁽³⁾	0,000008	Directive 2013/29/UE
		NQE-CMA ⁽⁴⁾	0,0006	NQE-CMA ⁽⁴⁾	0,00006	Directive 2013/29/UE

⁽¹⁾ Les eaux de surface intérieures comprennent les rivières et les lacs et les masses d'eau artificielles ou sérieusement modifiées qui y sont reliées

⁽²⁾ Les autres eaux de surface comprennent les eaux de transition telles que les estuaires

⁽³⁾ Moyenne Annuelle : protection vis-à-vis d'une exposition prolongée ou chronique

⁽⁴⁾ Concentration Maximale Admissible : protection vis-à-vis d'une exposition de courte durée ou aiguë

Substance de l'état écologique					
Substance	Catégorie d'usage	NQE / PNEC (µg/L) pour l'eau douce			Référence
		Type	Valeur		
Métazachlore	Pesticides	NQE-MA ⁽¹⁾	0,019		Arrêté d'évaluation ⁽²⁾
		PNEC	0,08 (4x)		Carvalho et al., 2016/EQS NL
Aminotriazole	Pesticides	NQE-MA ⁽¹⁾	0,08		Arrêté d'évaluation ⁽²⁾
		-	-		-
AMPA	Pesticides	NQE-MA ⁽¹⁾	452		Arrêté d'évaluation ⁽²⁾
		PNEC	540 (≈)		Carvalho et al., 2016
Glyphosate	Pesticides	NQE-MA ⁽¹⁾	28		Arrêté d'évaluation ⁽²⁾
		PNEC	56 (2x)		Carvalho et al., 2016
Imidacloprid	Pesticides	PNEC	0,0083		Carvalho et al., 2016
		NQE-MA ⁽¹⁾	0,2 (x24)		Arrêté d'évaluation ⁽²⁾
Iprodione	Pesticides	NQE-MA ⁽¹⁾	0,35		Arrêté d'évaluation ⁽²⁾
		PNEC	0,35 (≈)		Carvalho et al., 2016
Azoxystrobine	Pesticides	NQE-MA ⁽¹⁾	0,95		Arrêté d'évaluation ⁽²⁾
		PNEC	0,2 (/5)		Carvalho et al., 2016/EQS CH
Boscalid	Pesticides	NQE-MA ⁽¹⁾	11,6		Arrêté d'évaluation ⁽²⁾
		PNEC	11,6 (≈)		Carvalho et al., 2016/ EQS CH
Tébuconazole	Pesticides	NQE-MA ⁽¹⁾	1		Arrêté d'évaluation ⁽²⁾
		PNEC	0,578 (/2)		Carvalho et al., 2016
Pendiméthaline	Pesticides	NQE-MA ⁽¹⁾	0,02		Arrêté d'évaluation ⁽²⁾
		PNEC	0,01 (/2)		Carvalho et al., 2016/ EQS DK

⁽¹⁾ Moyenne Annuelle : protection vis-à-vis d'une exposition prolongée ou chronique

⁽²⁾ Arrêté d'évaluation du 27 juillet 2018 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement

Surveillance prospective				
Substance	Catégorie d'usage	NQE / PNEC (µg/L) pour l'eau douce		Référence
		Type	Valeur	
Thiaméthoxam	Pesticides	EU EQS proposal	0,042	CIRCA EQS dossier, 2016
		PNEC	0,14 (x3)	Carvalho et al., 2016/EQS NL
Carbendazime	Pesticides	PNEC	0,15	Carvalho et al., 2016
		PNEC	0,15 (=)	INERIS, 2011
Deltaméthrine	Pesticides	EU EQS proposal	0,00007	CIRCA EQS dossier, 2017
		EQS NL	0,0000031 (/23)	Carvalho et al., 2016/EQS NL
Métolachlore	Pesticides	PNEC	0,2	Dulio et al., 2021
		PNEC	0,91 (5x)	Carvalho et al., 2016
Propyzamide	Pesticides	PNEC	8,0	INERIS
		PNEC	8,2 (=)	Carvalho et al., 2016
Fenpropidine	Pesticides	PNEC	0,0032	Carvalho et al., 2016
		-	-	-
Métolachlore OXA	Pesticides	QSAR	8,27	Dulio et al., 2021
		PNEC métolachlore	0,2	Carvalho et al., 2016
Métolachlore ESA	Pesticides	QSAR	8,63	Dulio et al., 2021
		PNEC métolachlore	0,2	Carvalho et al., 2016
Permethrine	Pesticides	EU EQS proposal	0,00047	CIRCA EQS dossier, 2017
		EQS UK	0,0015 (/3)	Carvalho et al., 2016
Atrazine déséthyl (DEA)	Pesticides	EQS LU	0,2	Carvalho et al., 2016
		PNEC	0,03 (/10)	Dulio et al., 2021
Bromoxynil	Pesticides	PNEC chronique	0,5	INERIS
		EQS DE	0,5 (=)	Carvalho et al., 2016
Diméthoate	Pesticides	EQS IE	0,01	Carvalho et al., 2016
		PNEC	0,1 (10x)	INERIS, 2009
Malathion	Pesticides	EU EQS proposal	0,0012	CIRCA EQS dossier, 2017
		EQS RO	0,0002 (6x)	Carvalho et al., 2016/EQS RO
Dicamba	Pesticides	PNEC chronique	0,5	INERIS, 2011
		PNEC	0,5 (=)	Carvalho et al., 2016
Lambda cyhalothrine	Pesticides	PNEC chronique	0,00019	INERIS, 2011
		EQS NL	0,0002 (=)	Carvalho et al., 2016
Flusilazole	Pesticides	PNEC chronique	0,3	INERIS
		PNEC	0,3 (=)	Carvalho et al., 2016
Fipronil	Pesticides	PNEC	0,00077	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Métazachlore OXA	Pesticides	QSAR	1,98	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Spiroxamine	Pesticides	PNEC	0,02	Carvalho et al., 2016
		-	-	-
Diméthomorphe	Pesticides	PNEC chronique	5,6	INERIS, 2012
		PNEC	5,6 (=)	Carvalho et al., 2016
Carbofuran	Pesticides	PNEC	0,016	Carvalho et al., 2016
		PNEC chronique	0,02 (≈)	INERIS
Métazachlore ESA	Pesticides	QSAR	3,31	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Prométryne	Pesticides	EQS DE	0,5	Carvalho et al., 2016
		-	-	-
Propiconazole	Pesticides	PNEC chronique	1,6	INERIS, 2014
		PNEC	6,1 (4x)	Carvalho et al., 2016
17-alpha-éthynylestradiol (EE2)	Pharma/ Hormones	PNEC	0,000035	Carvalho et al., 2016
		-	-	-
17-beta-estradiol (E2)	Pharma/ Hormones	PNEC	0,0004	Carvalho et al., 2016
		-	-	-

Estrone	Pharma/ Hormones	PNEC	0,0036	Carvalho et al., 2016
		-	-	-
Clarithromycine	Pharma/ Hormones	EU EQS proposal	0,12	CIRCA EQS dossier, 2016
		PNEC	0,13 (≈)	Carvalho et al., 2016
Carbamazépine	Pharma/ Hormones	PNEC	0,05	Dulio et al., 2021
		PNEC	0,5 (10x)	Carvalho et al., 2016
Diclofénac	Pharma/ Hormones	PNEC	0,05	Carvalho et al., 2016
		-	-	-
Ibuprofène	Pharma/ Hormones	PNEC	0,3	Carvalho et al., 2016
		-	-	-
Kétoprofène	Pharma/ Hormones	QSAR	2,1	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Paracétamol	Pharma/ Hormones	PNEC	136	Carvalho et al., 2016
		-	-	-
Sulfamethoxazole	Pharma/ Hormones	EU EQS proposal	0,6	CIRCA EQS dossier, 2015
		-	-	-
Oxazépam	Pharma/ Hormones	QSAR	0,37	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Ofloxacine	Pharma/ Hormones	PNEC	0,11	Dulio et Andres, 2014
		-	-	-
Acide fénofibrique	Pharma/ Hormones	QSAR	3,61	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Cyclophosphamide	Pharma/ Hormones	QSAR	6,96	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
1-hydroxy ibuprofène	Pharma/ Hormones	QSAR	10,6	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Abacavir	Pharma/ Hormones	QSAR	0,056	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Méprobamate	Pharma/ Hormones	QSAR	27	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Propranolol	Pharma/ Hormones	PNEC	0,411	Carvalho et al., 2016
		-	-	-
Sotalol	Pharma/ Hormones	QSAR	6,52	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Acébutolol	Pharma/ Hormones	QSAR	2,93	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Cétirizine	Pharma/ Hormones	QSAR	0,41	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Caféine	Pharma/ Hormones	PNEC chronique	87	INERIS
		PNEC	87 (=)	Carvalho et al., 2016
Théophylline	Pharma/ Hormones	QSAR	14,8	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Losartan	Pharma/ Hormones	PNEC	78	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Bezafibrate	Pharma/ Hormones	EQS CH	0,46	Carvalho et al., 2016
		-	-	-
Clopidogrel	Pharma/ Hormones	QSAR	0,62	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Disopyramide	Pharma/ Hormones	QSAR	0,27	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Gabapentine	Pharma/ Hormones	PNEC	10	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Venlafaxine	Pharma/ Hormones	PNEC	0,038	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Lévétiracétam	Pharma/ Hormones	QSAR	38	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Citalopram	Pharma/ Hormones	PNEC	10	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
n-butyl phtalate (DBP)	Plastifiants	PNEC chronique	10	INERIS
		EQS DE	10 (=)	Carvalho et al., 2016

Diéthyl phtalate (DEP)	Plastifiants	PNEC	12	Carvalho et al., 2016
		PNEC	73 (6x)	INERIS
Diisobutyl phtalate (DiBP)	Plastifiants	QSAR	1,11	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Butyl benzyl phtalate (BBP)	Plastifiants	EQS DE	5,2	Carvalho et al., 2016
		PNEC	7,5 (≈)	INERIS
Bisphénol A (BPA)	Plastifiants	EU EQS proposal	0,2	CIRCA EQS dossier, 2016
		PNEC chronique	1,6 (x8)	INERIS
Triclosan	Produits corporels soins	EQS DE	0,02	Carvalho et al., 2016
		PNEC	0,05 (2x)	INERIS
Ethylparaben	Produits corporels soins	QSAR	13,3	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Propylparaben	Produits corporels soins	PNEC	12,3	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Methylparaben	Produits corporels soins	PNEC	5	NORMAN Lowest PNEC
		-	-	-
Isopropylparaben	Produits corporels soins	QSAR	11,3	NORMAN Lowest PNEC

Annexe 6. Limites de quantification (LQ), fréquences de quantification (FQ) et concentrations des substances quantifiées au moins une fois dans les eaux de la Gironde

Les valeurs moyennes et médianes ne sont calculées que pour les substances ayant des fréquences de quantification supérieures ou égales à 50%. Pour le calcul de la moyenne et de la médiane, les valeurs inférieures à la limite de quantification sont remplacées par ces limites de quantification divisées par deux.

Résultats en phase dissoute

Substance	Catégorie d'usage	Nbre d'analyses	LQ max (µg/L)	FQ (%)	Nbre de stations	Concentrations (µg/L)			
						Moy	Méd	Max	Ratio Max/Méd
Paracetamol	Pharmaceutiques	96	0,002	57,3	4	0,0598	0,0053	1,7938	338,5
Cafeine	Pharmaceutiques	96	0,012	89,6	4	0,0734	0,0527	1,0072	19,1
Theophylline	Pharmaceutiques	96	0,0005	72,9	4	0,0207	0,0132	0,1936	14,7
Gabapentine	Pharmaceutiques	96	0,015	100	4	0,05	0,0423	0,141	3,3
Ketoprofene	Pharmaceutiques	96	0,011	36,5	4	-	-	0,1326	-
Sulfamethoxazole	Pharmaceutiques	96	0,0005	97,9	4	0,0087	0,0063	0,1058	16,8
Oxazepam	Pharmaceutiques	96	0,002	100	4	0,0229	0,0202	0,0573	2,8
Sotalol	Pharmaceutiques	96	0,001	96,9	4	0,0099	0,0087	0,0317	3,6
Carbamazepine	Pharmaceutiques	96	0,0015	100	4	0,0106	0,0096	0,028	2,9
Acebutolol	Pharmaceutiques	96	0,0004	99	4	0,0029	0,0022	0,0144	6,5
Cetirizine	Pharmaceutiques	96	0,0003	94,8	4	0,0032	0,0023	0,0115	5,0
Venlafaxine	Pharmaceutiques	96	0,0008	100	4	0,0036	0,0029	0,0099	3,4
Losartan	Pharmaceutiques	96	0,0001	80,2	4	0,0007	0,0005	0,0027	5,4
Hydroxy-ibuprofene	Pharmaceutiques	96	0,0002	65,6	4	0,0079	0,004	0,0451	11,3
Levetiracetam	Pharmaceutiques	96	0,005	50	4	0,0054	0,0031	0,0199	6,4
Diclofenac	Pharmaceutiques	96	0,0005	68,8	4	0,0035	0,0027	0,0147	5,4
Propranolol	Pharmaceutiques	96	0,0001	62,5	4	0,0007	0,0003	0,0037	12,3
Disopyramide	Pharmaceutiques	96	0,0001	70,8	4	0,0005	0,0003	0,0029	9,7
Clopidogrel	Pharmaceutiques	96	0,0001	53,1	4	0,0002	0,0001	0,0035	35,0
Citalopram	Pharmaceutiques	96	0,0001	40,6	4	-	-	0,0246	-
Ofloxacin	Pharmaceutiques	96	0,001	31,2	3	-	-	0,0197	-
Ibuprofene	Pharmaceutiques	96	0,0004	47,9	4	-	-	0,0169	-
Acide fenofibrique	Pharmaceutiques	96	0,0001	47,9	44	-	-	0,0143	-
Meprobamate	Pharmaceutiques	96	0,0001	36,5	4	-	-	0,0019	-
Abacavir	Pharmaceutiques	96	0,0001	47,9	4	-	-	0,0012	-
Cyclophosphamide	Pharmaceutiques	96	0,0002	14,6	2	-	-	0,0002	-
Clarithromycine	Pharmaceutiques	96	0,0005	12,5	4	-	-	0,0068	-
Bezafibrate	Pharmaceutiques	96	0,0002	10,4	3	-	-	0,0053	-
- Estrone (E1)	Hormones	14	0,0001	28,6	2	-	-	0,0003	-
Metolachlor	Pesticides	96	0,0007	100	4	0,0562	0,0197	0,4957	25,2
AMPA	Pesticides	96	0,045	97,9	4	0,1162	0,1033	0,3419	3,3
Metolachlor ESA	Pesticides	96	0,004	100	4	0,1049	0,0956	0,3407	3,6
Metolachlor OA	Pesticides	96	0,002	100	4	0,0477	0,0379	0,2312	6,1
Propyzamide	Pesticides	96	0,0005	95,8	4	0,0037	0,0011	0,0537	48,8
Metazachlor	Pesticides	96	0,0001	93,8	4	0,0012	0,0005	0,0261	52,2
Azoxystrobine	Pesticides	96	0,0003	87,5	4	0,0013	0,0005	0,0192	38,4
Diuron	Pesticides	96	0,0008	79,2	4	0,0008	0,0008	0,0035	4,4
Fipronil	Pesticides	96	0,0002	77,1	4	0,0002	0,0002	0,0009	4,5
Tebuconazole	Pesticides	96	0,0008	56,2	4	0,0018	0,001	0,0351	35,1
Diméthomorphe	Pesticides	96	0,0005	61,5	4	0,0013	0,0006	0,0102	17,0
DEA (atrazine desethyl)	Pesticides	96	0,003	66,7	4	0,0033	0,0035	0,0081	2,3
Glyphosate	Pesticides	96	0,025	41,7	4	-	-	0,0707	-
Boscalid	Pesticides	96	0,004	40,6	4	-	-	0,0444	-
Metazachlor OA	Pesticides	96	0,006	44,8	4	-	-	0,0202	-

Imidacloprid	Pesticides	96	0,006	6,2	4	-	-	0,0107	-
Carbendazime	Pesticides	96	0,002	27,1	4	-	-	0,0086	-
Metazachlor ESA	Pesticides	96	0,005	22,9	3	-	-	0,0089	-
Propiconazole	Pesticides	96	0,008	11,5	4	-	-	0,0049	-
Atrazine	Pesticides	96	0,003	33,3	4	-	-	0,0039	-
Fenpropidin	Pesticides	96	0,0007	1	4	-	-	0,0017	-
Flusilazole	Pesticides	96	0,001	7,3	4	-	-	0,0008	-
Thiamethoxam	Pesticides	96	0,0007	3,1	4	-	-	0,0011	-
Spiroxamine	Pesticides	96	0,0004	1	4	-	-	0,0011	-
Carbofuran	Pesticides	96	0,0004	1	4	-	-	0,001	-
Dimethoate	Pesticides	96	0,0005	2,1	4	-	-	0,0008	-
Prometryne	Pesticides	96	0,0003	1	4	-	-	0,0008	-
Bromoxynil	Pesticides	96	0,0005	1	4	-	-	0,0006	-
DiBP	Phtalates	96	0,05	100	4	0,3491	0,2282	6,1586	27,0
DBP	Phtalates	96	0,025	76	4	0,0624	0,0337	1,2568	37,3
DEP	Phtalates	96	0,035	84,4	4	0,0678	0,0373	0,4019	10,8
BBP	Phtalates	96	0,004	67,7	4	0,0033	0,002	0,023	11,5
Bisphénol A	Bisphénols	96	0,003	45,8	3	-	-	0,0437	-
Methylparaben	Conservateurs	96	0,0005	81,2	4	0,0018	0,0015	0,0073	4,9
Ethylparaben	Conservateurs	96	0,0005	96,9	4	0,0047	0,0036	0,0319	8,9
Propylparaben	Conservateurs	96	0,001	69,8	4	0,0014	0,0007	0,0154	22,0
FQ = 0%									
17-alpha-éthinyloestradiol (EE2)	Hormones	14	0,004	0		-	-	-	-
17-beta-estradiol (E2)	Hormones	14	0,002	0		-	-	-	-
Aminotriazole	Pesticides	96	0,03	0		-	-	-	-
Deltamethrine	Pesticides	96	0,08	0		-	-	-	-
Iprodione	Pesticides	96	0,002	0		-	-	-	-
Lambda-cyhalothrine	Pesticides	96	0,002	0		-	-	-	-
Malathion	Pesticides	96	0,001	0		-	-	-	-
Dicamba	Pesticides	96	0,02	0		-	-	-	-
Pendimethaline	Pesticides	96	0,002	0		-	-	-	-
Perméthrine	Pesticides	96	0,002	0		-	-	-	-
Triclosan	Conservateurs	96	0,003	0		-	--	-	-
Isopropylparaben	Conservateurs	96	0,0005	0		-	-	-	-

Résultats en phase particulaire ($\mu\text{g/g}$)

Substance	Catégorie d'usage	Nbre d'analyses	LQ max ($\mu\text{g/g}$)	FQ (%)	Concentrations ($\mu\text{g/g}$)			
					Moy	Méd	Max	Ratio Max/Méd
DiBP	Phtalates	36	0,12	100	1,2324	1,0477	2,8524	2,7
DBP	Phtalates	36	0,065	100	0,4384	0,3792	1,386	3,7
DEP	Phtalates	36	0,03	100	0,1068	0,088	0,3397	3,9
BBP	Phtalates	36	0,006	86,1	0,0104	0,0081	0,0379	4,7
Bisphénol A	Phtalates	36	0,002	55,6	0,0021	0,001	0,0075	7,5
Pendimethaline	Pesticides	48	0,0003	95,8	0,0028	0,0012	0,0333	27,8
Perméthrine	Pesticides	48	0,001	56,2	0,0023	0,0008	0,0217	27,1

Résultats en phase dissoute et particulaire (concentration totale exprimée en $\mu\text{g/L}$)

Substance	Catégorie d'usage	Nbre d'analyses	LQ max	FQ (%)	Concentrations ($\mu\text{g/L}$)			
					Moy	Méd	Max	Ratio Max/Méd
DiBP	Phtalates	36	-	100	1,3191	0,9262	6,7525	7,3
DBP	Phtalates	36	-	100	0,3987	0,2845	1,4879	5,2
DEP	Phtalates	36	-	100	0,1591	0,113	0,5708	5,1
BBP	Phtalates	36	-	91,7	0,0107	0,0083	0,0389	4,7
Bisphénol A	Phtalates	36	-	83,3	0,0066	0,0063	0,0199	3,2
Pendimethaline	Pesticides	48	-	95,8	0,0012	0,0004	0,0072	18
Perméthrine	Pesticides	48	-	56,2	0,0008	0,0003	0,0058	19,3