



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 203220 - 2733069 - v2.0

07/12/2022

Substances Pertinentes à Surveiller (SPAS) dans les eaux de surface

Etude des données à l'échelle des bassins hydrographiques et selon les types de pression chimique

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : **Direction Milieux et Impacts sur le Vivant**

Rédaction : ASSOUMANI Azziz - SALOMON MORGANE

Vérification : BIAUDET HUGUES; MALHERBE LAURE; ANDRES SANDRINE

Approbation : Document approuvé le 07/12/2022 par BOUDET CELINE

Correspondant OFB : Pierre-François STAUB

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Pierre-François STAUB (OFB)

Table des matières

1	Contexte de l'étude.....	10
1.1	Etude des données de surveillance des substances pertinentes à surveiller.....	10
1.2	Objectifs de l'étude	10
2	Jeu de données.....	11
2.1	Liste des substances ciblées.....	11
2.2	Jeu de données initial et sélection des données.....	12
2.3	Analyse quantitative.....	12
2.4	Sélection des données avant traitement.....	13
3	Etude des performances analytiques	15
4	Traitement des données de surveillance à l'échelle des bassins hydrographiques.....	16
4.1	Description de l'approche.....	16
4.2	Niveaux d'imprégnation des milieux aquatiques	16
4.2.1	Bassin Adour-Garonne.....	16
4.2.2	Bassin Artois-Picardie	18
4.2.3	Bassin Loire-Bretagne.....	20
4.2.4	Bassin Rhin-Meuse	22
4.2.5	Bassin Rhône-Méditerranée-Corse	24
4.2.6	Bassin Seine-Normandie.....	26
4.2.7	Bassin Martinique	28
4.2.8	Bassin Réunion.....	29
4.2.9	Synthèse de l'imprégnation des milieux à l'échelle des bassins hydrographiques	31
4.3	Indicateurs d'alerte	35
4.3.1	Calcul des indicateurs	35
4.3.2	Bassin Adour-Garonne.....	35
4.3.3	Bassin Artois-Picardie	36
4.3.4	Bassin Loire-Bretagne.....	37
4.3.5	Bassin Rhin-Meuse	37
4.3.6	Bassin Rhône-Méditerranée-Corse	38
4.3.7	Bassin Seine-Normandie.....	38
4.3.8	Bassin Martinique	39
4.3.9	Bassin Réunion.....	39
4.3.10	Synthèse des dépassements de PNEC à l'échelle des bassins hydrographiques.....	40
5	Croisement des données d'imprégnation des milieux avec des données de pressions chimiques régionales	47
5.1	Détermination des pressions chimiques régionales	47
5.1.1	Les données	47
5.1.2	Le traitement des données.....	49
5.1.3	Résultats et nomenclature.....	49
5.2	Analyse quantitative.....	50
5.3	Étude des fréquences de quantification.....	53
5.3.1	Pression agricole	53
5.3.2	Forêts et milieux semi-naturels.....	54

5.3.3	Pression urbaine	55
5.3.4	Pression industrielle	57
5.3.5	Synthèse des fréquences de quantification selon les types de stations	57
5.3.6	Etude des sources de contamination	59
5.4	Étude des concentrations moyennes.....	66
5.4.1	Pression agricole	66
5.4.2	Forêts et milieux semi-naturels.....	67
5.4.3	Pression urbaine	67
5.4.4	Pression industrielle	68
5.4.5	Comparaison des différents types de stations.....	69
5.5	Limites de l'étude des pressions	72
6	Conclusion et perspectives	74
7	Références.....	76
8	Annexes	77

Table des figures

Figure 1. Pourcentage des données avec LQ conformes pour les 26 substances ciblées, dans la présente étude et lors de l'étude de 2020.....	15
Figure 2. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Adour-Garonne	16
Figure 3. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Adour-Garonne	17
Figure 4. Fréquence de quantification et concentrations des métaux et minéraux dans les eaux de surface du bassin Adour-Garonne.....	17
Figure 5. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Artois-Picardie.....	18
Figure 6. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Artois-Picardie	19
Figure 7. Fréquence de quantification et concentrations des métaux dans les eaux de surface du bassin Artois-Picardie	19
Figure 8. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Loire-Bretagne	20
Figure 9. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Loire-Bretagne	21
Figure 10. Fréquence de quantification et concentrations des métaux et minéraux dans les eaux de surface du bassin Loire-Bretagne.....	21
Figure 11. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Rhin-Meuse	22
Figure 12. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Rhin-Meuse.....	23
Figure 13. Fréquence de quantification et concentrations des métaux et minéraux dans les eaux de surface du bassin Rhin-Meuse	23
Figure 14. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Rhône-Méditerranée-Corse.....	24
Figure 15. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Rhône-Méditerranée-Corse	25
Figure 16. Fréquence de quantification et concentrations des métaux dans les eaux de surface du bassin Rhône-Méditerranée-Corse.....	25
Figure 17. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Seine-Normandie	26
Figure 18. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Seine-Normandie	27
Figure 19. Fréquence de quantification et concentrations des métaux et minéraux dans les eaux de surface du bassin Seine-Normandie.....	27
Figure 20. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites et autres produits dans les eaux de surface du bassin Martinique.....	28
Figure 21. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Martinique	29
Figure 22. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites et autres produits dans les eaux de surface du bassin Réunion.....	30
Figure 23. Fréquence de quantification et concentrations des minéraux dans les eaux de surface du bassin Réunion	30
Figure 24. Nombre de substances les plus fréquemment quantifiées et nombre de substances aux concentrations moyennes les plus élevées pour les 6 bassins de métropole.....	34
Figure 25. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Adour-Garonne	36
Figure 26. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Artois-Picardie	36
Figure 27. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Loire-Bretagne.....	37
Figure 28. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Rhin-Meuse.....	37
Figure 29. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Rhône-Méditerranée-Corse.....	38

Figure 30. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Seine-Normandie	38
Figure 31. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Martinique	39
Figure 32. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Réunion	39
Figure 33. Nombre de substances aux dépassements de PNEC les plus fréquents et nombre de substances aux degrés de dépassement de PNEC les plus élevés pour les 6 bassins de métropole	44
Figure 34. Indice de criticité des produits pharmaceutiques à l'échelle des bassins versants	45
Figure 35. Indice de criticité des métaux et minéraux à l'échelle des bassins versants	45
Figure 36. Indice de criticité des produits phytosanitaires à l'échelle des bassins versants	46
Figure 37. Représentation des stations étudiées	47
Figure 38. Cartographie de l'occupation du sol en France métropolitaine et dans les DROM	48
Figure 39. Buffer d'une station découpé selon l'occupation du sol	49
Figure 40. Nombre de stations de caractérisation 1 km ² p pour chaque bassin hydrographique	51
Figure 41. Nombre de stations de caractérisation 5 km ² p pour chaque bassin hydrographique	52
Figure 42. Fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression agricole	53
Figure 43. Nombre et type de substances dont la fréquence de quantification était supérieure à 20 % pour les stations caractérisées par une pression agricole	54
Figure 44. Fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une large surface de forêts et milieux semi-naturels	54
Figure 45. Nombre et type de substances dont la fréquence de quantification était supérieure à 20 % sur les stations caractérisées par une large surface de forêts et milieux semi-naturels	55
Figure 46. Fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression urbaine	56
Figure 47. Nombre et type de substances dont la fréquence de quantification était supérieure à 20 % sur les stations caractérisées par une pression urbaine	56
Figure 48. Fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression industrielle	57
Figure 49. Fréquences de quantification du cobalt obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km	60
Figure 50. Fréquences de quantification du thallium obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km	61
Figure 51. Fréquences de quantification des cyanures libres obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km	62
Figure 52. Fréquences de quantification du métolachlore obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km	63
Figure 53. Fréquences de quantification du métolachlore ESA obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km	63
Figure 54. Fréquences de quantification du métolachlore OXA obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km	64
Figure 55. Fréquences de quantification de l'oxazépam obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km	65
Figure 56. Fréquences de quantification de la carbamazépine obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km	66
Figure 57. Concentrations moyennes des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression agricole	66
Figure 58. Concentrations moyennes des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une large surface de forêts et milieux semi-naturels	67
Figure 59. Concentrations moyennes des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression urbaine	68
Figure 60. Concentrations moyennes des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression industrielle	68
Figure 61. Fréquences de quantification et concentrations moyennes des substances ciblées observées sur les stations agricoles, urbaines, industrielles et forêts	70
Figure 62. Indice de criticité des produits pharmaceutiques selon le type de station	71
Figure 63. Indice de criticité des métaux et minéraux selon le type de station	72
Figure 64. Indice de criticité des produits phytosanitaires selon le type de station	72

Table des tableaux

Tableau 1. Liste des SPAS ciblées dans l'étude, et codes Sandre, n° CAS et PNEC provisoires associés	11
Tableau 2. Liste des SPAS dont la PNEC a évolué entre 2020 et 2021	12
Tableau 3. Description du jeu total de données de surveillance des 26 SPAS sur la période 2016-2019	13
Tableau 4. Nombres de données relatifs aux sélections avant traitement des données.....	14
Tableau 5. Nombres totaux de données pour la sélection n° 1 et la sélection n° 2	14
Tableau 6. Nombres de données et fréquences de quantification par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées	32
Tableau 7. LQ moyennes et concentrations moyennes par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées	33
Tableau 8. Substances dont les dépassements de PNEC étaient moyennement critiques et très critiques pour chaque bassin hydrographique.....	41
Tableau 9. Fréquence de dépassement de la PNEC (%) et degré de dépassement de la PNEC par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées.....	43
Tableau 10. Nomenclature des occupations du sol.....	48
Tableau 11. Description du jeu total de données pour les pressions identifiées selon la caractérisation 1 km 1 p pour la période complète 2016-2019	50
Tableau 12. Description du jeu total de données pour les pressions identifiées selon la caractérisation 1 km 2 p pour la période complète 2016-2019	50
Tableau 13. Description du jeu total de données pour les pressions identifiées selon la caractérisation 5 km 1 p pour la période complète 2016-2019	51
Tableau 14. Description du jeu total de données pour les pressions identifiées selon la caractérisation 5 km 2 p pour la période complète 2016-2019	52
Tableau 15. Fréquences de quantification des métaux et minéraux, produits phytosanitaires et produits pharmaceutiques obtenues sur les stations soumises à différentes pressions chimiques.....	58
Tableau 16. Concentrations moyennes des métaux, produits phytosanitaires et produits pharmaceutiques obtenues sur les stations soumises à différentes pressions chimiques.....	69

Résumé

Cette étude fait suite au travail d'exploitation des données de surveillance des substances pertinentes à surveiller (SPAS) réalisé en 2020 en vue d'une possible inclusion de certaines d'entre elles dans la liste de polluants spécifiques de l'état écologique (PSEE) pour le 3^e cycle de surveillance au titre de la directive cadre sur l'eau (DCE). L'objectif de ce travail était d'étudier les données de surveillance de 26 SPAS (des produits phytosanitaires, des produits pharmaceutiques et des métaux et minéraux) identifiés comme possibles PSEE au prochain cycle de surveillance DCE, dans les eaux de surface à l'échelle des bassins hydrographiques en France métropolitaine et dans les départements et régions d'outre-mer (DROM) sur la période 2016-2019. De plus, les données d'imprégnation des milieux ont été croisées aux données de pressions chimiques régionales afin d'identifier des substances caractéristiques des différentes pressions, et d'éventuelles substances multi-pressions, voire toutes pressions.

Au total, 721 406 données, extraites de la base de données Naiades (www.naiades.eaufrance.fr/) et relatives à 1471 stations du Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS) ont été exploitées dans cette étude. Les fréquences de quantification et les niveaux de concentrations atteints ont été déterminés à l'échelle des bassins et discutés. Des indicateurs d'alerte, calculés à partir de PNEC (concentrations prédites sans effet) provisoires ont permis d'estimer la criticité du risque de dépassement de celles-ci (fréquence et degré de dépassement).

En matière d'imprégnation des milieux, 4 substances ont été quantifiées dans tous les bassins de métropole à une fréquence supérieure à 20 % : le cobalt, le métolachlore ESA, l'oxazépam et la carbamazépine. Les cyanures libres ont été quantifiés à plus de 40 % dans les 4 bassins de métropole où ils ont été recherchés. Parmi les 21 autres SPAS ciblées, des spécificités bassins ont été identifiées en comparant les fréquences de quantification et les limites de quantification moyennes. Pour les DROM, de faibles nombres de données étaient disponibles, ceci a conduit au calcul de fréquences de quantification et concentrations moyennes moins robustes. Ces données n'ont donc pas été comparées à celles des bassins de métropole.

S'agissant du dépassement des seuils écotoxicologiques, six substances présentaient un risque de dépassement sur tous les bassins de métropole : le cobalt, la carbamazépine, le diclofénac, l'ibuprofène, et le diméthénamide se distinguaient par un risque moyennement critique sur tous les bassins, et le métolachlore, par un risque très critique sur le bassin Adour-Garonne et moyennement critique sur les autres bassins. Par ailleurs, deux spécificités bassin au regard de la criticité de dépassement de PNEC ont pu être observées : la flurochloridone pour le bassin Adour-Garonne et la carbendazime pour le bassin Artois-Picardie, toutes deux moyennement critiques.

Quatre types de pression chimique ont été identifiés (pression agricole, pression urbaine, pression industrielle et stations de type forêts et milieux semi-naturels), et les stations ont été caractérisées vis-à-vis d'une pression chimique principale et d'une pression secondaire. Le croisement des données de pressions chimiques aux fréquences de quantification a montré que les substances étaient présentes à des fréquences variables selon le type de pression, notamment à des fréquences faibles pour les stations du type forêts et milieux semi-naturels. Aucune substance n'a été spécifiquement associée à une seule pression chimique. Des produits phytosanitaires, des produits pharmaceutiques et des métaux et minéraux ont été retrouvés sur les quatre types de stations. La forte présence de ces trois types de substances sur les stations agricoles, urbaines et industrielles peut s'expliquer par la contribution des pressions secondaires identifiées au niveau des stations, par le fait que certaines substances peuvent avoir plusieurs types de sources et par des apports depuis des zones éloignées par transferts aériens ou aqueux.

Abstract

This study is a follow-up to the work on the monitoring data of the relevant substances to be monitored (SPAS) carried out in 2020 for a possible inclusion of some of them in the list of specific pollutants of ecological status (PSEE) for the 3rd monitoring cycle under the Water Framework Directive (WFD). The objective of this work was to study the monitoring data of 26 SPAS (pesticides, pharmaceutical products and metals and minerals) identified as possible PSEE for the next WFD monitoring cycle, in surface waters at the scale of river basins in metropolitan France and in the overseas departments and regions (DROM) over the period 2016-2019. In addition, environmental impregnation data were processed with regional chemical pressure data to identify substances characteristic of the different pressures, and possible multi-pressure substances, or even all pressures.

A total of 721,406 data, extracted from the Naiades database (www.naiades.eaufrance.fr) and corresponding to 1471 stations of the Monitoring Network (RCS) were used in this study. The frequencies of quantification and the levels of concentrations reached were determined at the scale of the basins and discussed. Alert indicators, calculated from provisional PNECs (predicted no-effect concentrations), were used to estimate the criticality of the risk of exceeding them (frequency and degree of exceedance).

In terms of environmental impregnation, 4 substances were quantified in all the basins in mainland France at a frequency of over 20%: cobalt, metolachlor ESA, oxazepam and carbamazepine. Free cyanides were quantified at a frequency of more than 40% in the 4 basins in mainland France where they were monitored. Among the 21 other targeted SPAS, basin specificities were identified by comparing the quantification frequencies and the average quantification limits. For the DROM, low numbers of data were available, which led to the calculation of less robust quantification frequencies and average concentrations. These data were therefore not compared with those of the basins of mainland France.

Regarding the exceedance of ecotoxicological thresholds, six substances presented a risk of exceedance in all the basins in mainland France: cobalt, carbamazepine, diclofenac, ibuprofen and dimethenamid, which were moderately critical in all basins, and metolachlor, which was very critical in the Adour-Garonne basin and moderately critical in the other basins. In addition, two basin specificities regarding criticality of PNEC exceedance could be observed: flurochloridone for the Adour-Garonne basin and carbendazim for the Artois-Picardy basin, both moderately critical.

Four types of chemical pressure were identified (agricultural pressure, urban pressure, industrial pressure and forest and semi-natural environment type stations), and the stations were characterized with respect to a main chemical pressure and a secondary pressure. The processing of chemical pressure data with quantification frequencies showed that substances were present at variable frequencies depending on the type of pressure, particularly at low frequencies for forest and semi-natural environment type stations. No substance was specifically associated with a single chemical pressure. Pesticides, pharmaceutical products and metals and minerals were found on all four types of stations. The frequent presence of these three groups of substances at agricultural, urban, and industrial sites can be explained by the contribution of secondary pressures identified at the site level, by the fact that some substances may have several types of sources and by inputs from distant areas by air or water transfers.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Substances Pertinentes à Surveiller (SPAS) dans les eaux de surface - Etude des données à l'échelle des bassins hydrographiques et selon les types de pression chimique ; Institut national de l'environnement industriel et des risques, 2022, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 203220 - 2733069- v2.0, 116 p07/12/2022.

Mots-clés :

Substances pertinentes à surveiller ; eaux de surface ; surveillance ; bassins hydrographiques ; pressions chimiques.

1 Contexte de l'étude

1.1 Etude des données de surveillance des substances pertinentes à surveiller

En 2020, dans le cadre de travaux du Réseau de Surveillance Prospective (RSP), les données de surveillance des Substances Pertinentes à Surveiller¹ (SPAS) dans les eaux de surface, collectées sur la période 2016-2018 en France métropolitaine et dans les départements et régions d'outre-mer (DROM), ont été étudiées en vue d'une possible inclusion de certaines d'entre elles dans la liste de polluants spécifiques de l'état écologique (PSEE) pour le 3^e cycle de surveillance au titre de la directive cadre sur l'eau (DCE) [1]. Cette étude a été conduite sur 102 substances réparties en 10 familles ou catégories d'usage, sur les supports « eau » et « sédiments », en métropole et dans les DROM, sur 1609 stations du réseau de contrôle de surveillance (RCS) mis en place au titre de la DCE. Les fréquences de quantification et les niveaux de concentrations atteints ont été déterminés pour la métropole et les DROM. Des indicateurs d'alerte, calculés à partir de PNEC provisoires (concentrations prédites sans effet) ont permis d'estimer la criticité du risque de dépassement de celles-ci (fréquence et degré de dépassement). Ces travaux ont été transmis au Comité d'Experts Priorisation (CEP), qui avait pour tâche de proposer une liste de substances candidates pour être promues au rang de PSEE. En 2021, sur la base des résultats des travaux de priorisation réalisés par CEP, le GT Substances² a identifié 26 des 102 SPAS comme pouvant intégrer la liste de PSEE.

1.2 Objectifs de l'étude

Cette présente étude avait pour objectif principal de poursuivre le traitement et l'interprétation des données de surveillance des SPAS conduits en 2020, en se focalisant sur de nouveaux aspects. Les données des 26 SPAS pressenties pour devenir des PSEE, collectées sur la période 2016-2019 pour la matrice eau, ont été traitées à l'échelle des bassins hydrographiques de métropole et des DROM. De plus, les stations relatives aux données de surveillance des 26 SPAS ont été caractérisées en matière de pression chimique. Les fréquences de concentrations et les concentrations des SPAS ont été croisées aux données de pressions chimiques dans le but d'identifier des substances caractéristiques des pressions.

¹ Arrêté 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 - NOR: DEVO1001031A

² Groupe de travail piloté par la Direction de l'Eau et de la Biodiversité (Ministère de l'Ecologie) auquel participent notamment l'Office Français de la Biodiversité, les Agences et Offices de l'eau, le CEP et AQUAREF dans le but de discuter des substances surveillées dans les milieux aquatiques de façon réglementaire ou à inclure dans la réglementation

2 Jeu de données

2.1 Liste des substances ciblées

Cette étude a porté sur 26 SPAS identifiées par le CEP et le GT Substances comme possibles futurs PSEE. Le Tableau 1 présente les SPAS ciblées, ainsi que les codes Sandre, n° CAS et PNEC provisoires associés. Ces substances sont des métaux et minéraux, des produits phytosanitaires et des produits pharmaceutiques.

Tableau 1. Liste des SPAS ciblées dans l'étude, et codes Sandre, n° CAS et PNEC provisoires associés

Code sandre	Substance	N° CAS	PNEC provisoire 2021 (µg/L)
1084	Cyanures libres	57-12-5	0,57
1129	Carbendazime	10605-21-7	0,15
1221	Métolachlore	51218-45-2	0,07
1268	Terbutylazine	5915-41-3	0,06
1368	Argent	7440-22-4	0,05
1379	Cobalt	7440-48-4	0,3
1406	Lénacile	01/08/2164	1,215
1414	Propyzamide	23950-58-5	8
1480	Dicamba	1918-00-9	0,5
1528	Pirimicarbe	23103-98-2	0,09
1675	Flurochloridone	61213-25-0	0,028
1678	Diméthénamide	87674-68-8	0,04
1700	Fenpropidine	67306-00-7	0,36
1709	Pipéronyl butoxyde	51-03-6	1,48
2555	Thallium	7440-28-0	0,2
5296	Carbamazépine	298-46-4	0,05
5349	Diclofénac	15307-86-5	0,04
5350	Ibuprofène	51146-56-6	0,011
5353	Kétoprofène	22071-15-4	2,096
5354	Paracétamol	103-90-2	32
5356	Sulfaméthoxazole	723-46-6	0,6
5369	Acide fénofibrique	42017-89-0	3,612
5375	Oxazépam	604-75-1	0,372
6725	Carbamazépine époxyde	36507-30-9	2,57
6853	Métolachlore OXA	152019-73-3	15,4
6854	Métolachlore ESA	171118-09-5	400

Il est à noter que, pour certaines SPAS, les valeurs de PNEC ont changé entre 2020 et 2021. Le Tableau 2 présente ces SPAS avec leurs valeurs de PNEC en 2020 (utilisées dans la précédente étude) et en 2021. Pour ces substances, les valeurs de PNEC de 2021 ont été prises en compte pour les traitements de données. Ces changements sont dus à l'évolution des connaissances qui peuvent conduire à une diminution de la valeur lorsque de nouveaux effets sont identifiés ou une augmentation de la valeur lorsqu'elles permettent de réduire l'incertitude.

Tableau 2. Liste des SPAS dont la PNEC a évolué entre 2020 et 2021

Code Sandre	Substance	PNEC provisoire en 2020 (µg/L)	PNEC provisoire en 2021 (µg/L)	Référence
1221	Métolachlore	0,20	0,07	QS eco (INERIS)
1379	Cobalt	0,28*	0,30	QS eco (INERIS)
1406	Lénacile	0,24	1,215	PNEC expérimentale (ANSES)
1675	Flurochloridone	0,91	0,028	PNEC expérimentale (dossier pesticides, EFSA 2010)
1678	Diméthénamide	0,13	0,04	QS eco (INERIS)
1700	Fenpropidine	0,14	0,36	PNEC expérimentale (dossier pesticides, EFSA 2007)
1709	Pipéronyl butoxyde	0,24	1,48	PNEC expérimentale (dossier biocides, ECHA 2017)
5349	Diclofénac	0,05	0,04	QS water eco (E.C. 2021)
5350	Ibuprofène	1,00	0,011	QS water eco (Suisse, 2016)
5354	Paracétamol	134	32	QS eco (INERIS)
6725	Carbamazépine époxyde	-**	2,57	Valeur utilisée par le CEP
6853	Métolachlore OXA	48,2	15,4	PNEC expérimentale (INERIS)
6854	Métolachlore ESA	184	400	PNEC expérimentale (INERIS)

* : valeur de PNEC min évaluée dans l'étude de sensibilité réalisée en 2020, ** : pas de valeur de PNEC

2.2 Jeu de données initial et sélection des données

Le jeu de données des 26 SPAS sur la matrice eau, sur la période 2016-2019 a été extrait de la base de données Naïades (<http://www.naiades.eaufrance.fr/>) le 10/08/2021 et réexporté pour les bassins du Nord de la France le 11/10/2021. Le jeu de données sur lequel l'exploitation a été réalisée a été obtenu à la suite de l'application de filtres successifs qui sont les suivants :

- Support eau,
- Substances : les 26 substances présentées dans le paragraphe 2.1,
- 1471 stations du réseau de contrôle de surveillance (RCS) sur lesquelles les données de surveillance de l'état des eaux ont été rapportées en 2016 au titre de la DCE,
- Données > LQ (limite de quantification) et < LQ (codes remarque 1 et 10 selon la codification Sandre),
- Résultats classés corrects (code de qualification du résultat 1 selon la codification Sandre),
- Concentrations supérieures à 0.

2.3 Analyse quantitative

Après l'application des filtres sur le jeu de données extrait de Naïades, le jeu final, sur lequel les traitements statistiques ont été réalisés, comprenait 721 406 données. Ce jeu de données correspondait aux 26 substances mesurées sur 1471 stations, pour la période 2016-2019.

Le Tableau 3 présente :

- le nombre de substances suivies,
- les nombres de bassins et de stations où les données ont été acquises,
- le nombre total de données, le nombre de données quantifiées et le nombre de données non quantifiées, et
- le taux de données quantifiées.

Ces informations sont présentées pour chacune des 4 années étudiées ainsi que pour la période complète 2016-2019.

Tableau 3. Description du jeu total de données de surveillance des 26 SPAS sur la période 2016-2019

Année	Nombre de substances	Nombre de bassins	Nombre de stations	Nombre total de données	Nombre de données quantifiées	Nombre de données non quantifiées	Taux de données quantifiées (%)
2016	26	8	1075	159 588	22 948	136 640	14,4
2017	26	8	1094	184 466	32 350	152 116	17,5
2018	26	7	1215	209 182	39 030	170 152	18,7
2019	26	7	1023	168 170	30 498	137 672	18,1
2016-2019	26	9	1471	721 406	124 826	596 580	17,3

Le tableau montre une surveillance et des taux de données quantifiées globalement homogènes sur les quatre années. Aucune année n'a été particulièrement pauvre en matière de nombre de données (plus de 159 000 données ont été bancarisées pour chaque année) ou n'affichait un taux de données quantifiées particulièrement différent des autres. Dans le détail, les données ont été collectées sur 8 bassins en 2016 et 2017, sur 7 bassins en 2018 et 2019, et sur 9 bassins sur la période entière. Pour le bassin Guyane toutefois, seules 38 données non quantifiées relatives à 19 substances ont été collectées. Le nombre total de données, les nombres de données quantifiées et non quantifiées, et le taux de données quantifiées étaient plus élevés en 2018.

S'agissant du taux de données quantifiées, 17,3 % des données acquises sur les 1471 stations du RCS sur la période 2016-2019 étaient quantifiées. A titre de comparaison, le taux de données quantifiées des 61 substances et groupes de substances surveillés au titre de la DCE était de 6 % sur les stations du réseau RCS sur la période 2009-2015 [2].

2.4 Sélection des données avant traitement

Le traitement des données a été mis en œuvre sur une sélection du jeu de données qui dépendait de l'objectif :

- **Sélection n° 1** : pour l'évaluation de l'occurrence des SPAS dans les eaux de surface à l'échelle des bassins hydrographiques et pour le croisement avec les données de pressions chimiques, sur la totalité de la période d'étude (2016-2019), le jeu complet de données a été considéré.
- **Sélection n° 2** : pour l'étude des dépassements des PNEC, les données non quantifiées dont la LQ était supérieure ou égale à la PNEC ont été écartées. En d'autres termes, les données non quantifiées dont la LQ était strictement inférieure à la PNEC, et la totalité des données quantifiées (y compris celles dont la LQ était supérieure ou égale à la PNEC) ont été considérées. Il est rappelé ici qu'il s'agit pour les SPAS de PNEC provisoires, dérivées dans le but de permettre la définition d'une LQ pertinente écologiquement. Le dispositif national pour la surveillance est itératif et prévoit que des valeurs seuils robustes soient définies ultérieurement pour les substances intégrant la surveillance pérenne.

Le Tableau 4 présente pour chaque sélection de données :

- le nombre de substances,
- le nombre total de données, et
- le nombre de données quantifiées.

Comme le montre le Tableau 1, une PNEC était disponible pour les 26 SPAS, les nombres de substances pour la sélection n° 1 et la sélection n° 2 sont donc égaux. De plus, la sélection n° 2 présentait un nombre total de données très proche de celui de la sélection n° 1 (98 %), et un nombre de données quantifiées égal à celui de la sélection n° 1.

Tableau 4. Nombres de données relatifs aux sélections avant traitement des données

Sélection n° 1 (Occurrence)	Nombre de substances	26
	Nombre total de données	721 406
	Nombre de données quantifiées	124 826
Sélection n° 2 (Dépassement de PNEC)	Nombre de substances	26
	Part du nombre de substances vs Sélection n° 1	100 %
	Nombre total de données	707 283
	Part de données totales vs Sélection n° 1	98 %
	Nombre de données quantifiées	124 826
	Part de données quantifiées vs Sélection n° 1	100 %

Pour ces 26 SPAS, très peu de données ont été exclues pour l'étude des dépassements de PNEC. Les données exclues étaient des données non quantifiées qui avaient une LQ supérieure ou égale à la PNEC. Onze SPAS étaient concernées par cette exclusion. Le Tableau 5 présente les nombres de données pour la sélection n° 1 et la sélection n° 2, et le pourcentage de données conservées pour ces 11 substances. Pour le métolachlore, la terbuthylazine, le pirimicarbe, la flurochloridone, le diméthénamide et la carbamazépine, le nombre de données de la sélection n° 2 était très proche de celui de la sélection n° 1 : près de 100 % des données ont été conservées dans la sélection n° 2. Pour les 5 autres SPAS, le pourcentage de données conservées variait entre 61,5 et 97,5 %. Il s'agit des cyanures libres (63,3 %), de l'argent (90,3 %), du cobalt (92,9 %), du thallium (97,5 %) et de l'ibuprofène (61,5 %). Pour ces substances, des variations dans les résultats des traitements de données, notamment les fréquences de quantification, sont possibles entre la sélection n° 1 et la sélection n° 2.

Tableau 5. Nombres totaux de données pour la sélection n° 1 et la sélection n° 2

Code Sandre	Substance	Nombre total de données Sélection n° 1	Nombre total de données Sélection n° 2	Pourcentage de données conservées
1084	Cyanures libres	8216	5198	63,3
1221	Métolachlore	43484	43481	100,0
1268	Terbuthylazine	44003	44001	100,0
1368	Argent	23998	21673	90,3
1379	Cobalt	24455	22718	92,9
1528	Pirimicarbe	40798	40692	99,7
1675	Flurochloridone	43261	43256	100,0
1678	Diméthénamide	43696	43694	100,0
2555	Thallium	23963	23357	97,5
5296	Carbamazépine	13240	13239	100,0
5350	Ibuprofène	16395	10077	61,5

3 Etude des performances analytiques

Avant de réaliser le traitement des données de concentrations des SPAS, les LQ atteintes par les laboratoires ont été étudiées.

Les LQ atteintes par les laboratoires ont été comparées aux LQ prescrites, c'est-à-dire indiquées dans les avis relatifs aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques [3-6], en vigueur sur la période ciblée dans l'étude (du 1^{er} janvier 2016 au 31 décembre 2019). Pour chaque substance et sur toute la période de l'étude, le pourcentage de données avec LQ conformes, c'est-à-dire les LQ inférieures ou égales à la LQ prescrite, a été évalué de la façon suivante :

$$\text{Données}_{LQ\text{ conformes}} (\%) = \frac{\text{nombre données avec } LQ \leq LQ_{\text{prescrite}}}{\text{nombre total de données}} \times 100$$

Pour certaines substances, la LQ prescrite a baissé sur la période 2016-2019, lors de la parution de nouveaux avis. Les valeurs des LQ prescrites sur la période 2016-2019 sont présentées en Annexe 1. L'évolution de ces LQ a été prise en compte dans la détermination du pourcentage de données aux LQ conformes.

La Figure 1 présente le pourcentage de données avec LQ conformes pour les 26 substances ciblées, dans la présente étude et lors de l'étude de 2020, dans laquelle les pourcentages de LQ conformes ont été évalués sur la période 2016-2018. La Figure 1 montre que sur la période 2016-2019, les pourcentages de LQ conformes des substances ciblées variaient de 59 à 100 %, globalement meilleurs que ceux sur la période 2016-2018. Nous pouvons en déduire une amélioration des performances analytiques sur 2019. La Figure 1 montre toutefois une baisse notable du pourcentage des LQ conformes pour le pipéronyl butoxyde et les cyanures libres, en raison d'un pourcentage de LQ conformes plus faible obtenu pour l'année 2019. Cela peut s'expliquer par la baisse de la LQ prescrite au 31 décembre 2018, dans le cas des cyanures libres, de 5 à 0,2 µg/L, et pour le pipéronyl butoxyde de 0,02 à 0,005 µg/L.

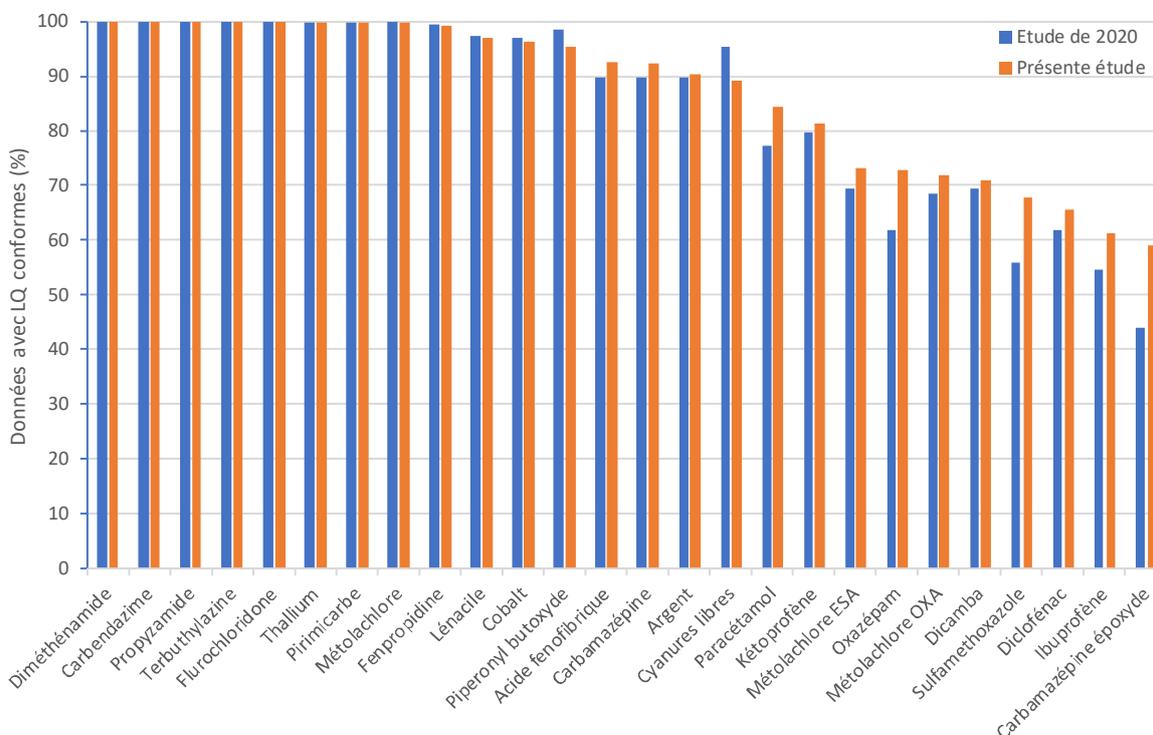


Figure 1. Pourcentage des données avec LQ conformes pour les 26 substances ciblées, dans la présente étude et lors de l'étude de 2020

4 Traitement des données de surveillance à l'échelle des bassins hydrographiques

4.1 Description de l'approche

Dans cette partie de l'étude, les fréquences de quantification, les niveaux des concentrations quantifiées et les indicateurs de dépassement de PNEC des 26 SPAS dans les eaux ont été calculés à l'échelle des bassins. Dans un premier temps, les résultats d'imprégnation des milieux (fréquence de quantification et concentrations quantifiées) sont présentés pour chaque bassin, avant de réaliser une synthèse nationale. Dans le paragraphe suivant, la criticité des dépassements des PNEC est évaluée pour chaque bassin. Enfin, une synthèse nationale des dépassements de PNEC clôt cette étude des données de surveillance à l'échelle des bassins.

Comme il est précisé au paragraphe 2.4, l'étude des fréquences de quantification et des niveaux de concentration a été conduite sur l'ensemble des données (sélection n° 1 des données). Les indicateurs d'alerte ont, quant à eux, été déterminés sur la sélection n° 2 des données. Les traitements de données ont été réalisés à l'aide du logiciel libre R (version 3.6.1).

4.2 Niveaux d'imprégnation des milieux aquatiques

4.2.1 Bassin Adour-Garonne

Sur le bassin Adour-Garonne, les 26 SPAS ont été suivies. Les Figure 2, Figure 3 et Figure 4 montrent les fréquences de quantification et les concentrations dans les eaux de surface du bassin.

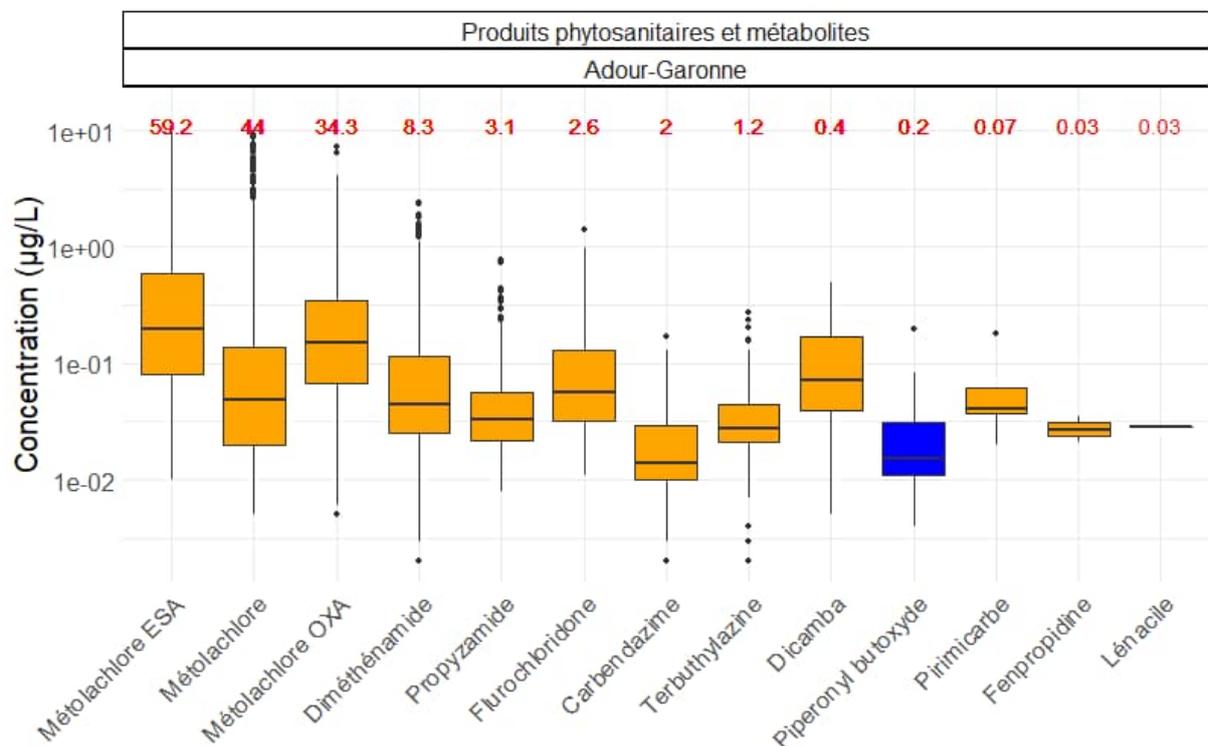


Figure 2. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Adour-Garonne

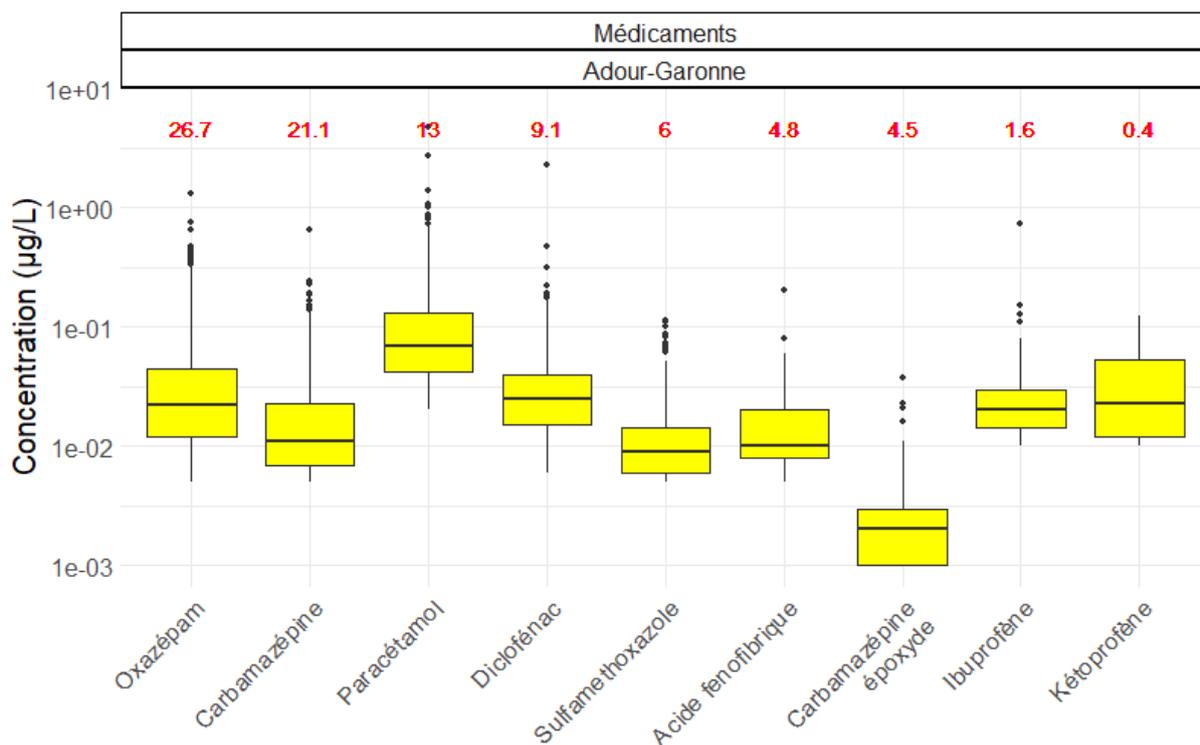


Figure 3. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Adour-Garonne

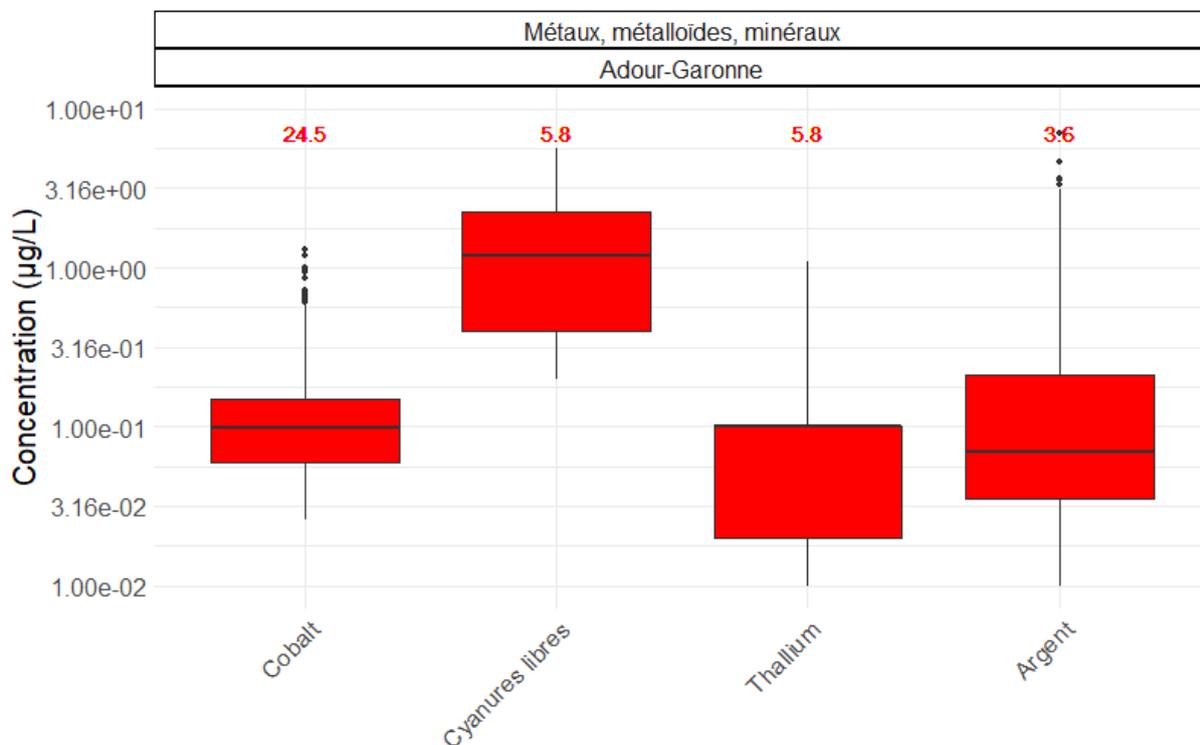


Figure 4. Fréquence de quantification et concentrations des métaux et minéraux dans les eaux de surface du bassin Adour-Garonne

Les produits phytosanitaires ont été les plus fréquemment quantifiés, avec en tête le métolachlore et ses métabolites entre 34 et 59 %. Les 10 autres substances de la catégorie ont été quantifiées à moins

de 10 %. Les produits pharmaceutiques ont été légèrement moins fréquemment quantifiés. L'oxazépam (27 %), la carbamazépine (21 %) et le paracétamol (13 %) ont été les plus fréquemment quantifiés. Les 6 autres pharmaceutiques ont été quantifiés à moins de 10 %. Enfin dans la catégorie des métaux et minéraux, le cobalt a été le plus quantifié, à 24,5 %. Les cyanures libres, le thallium et l'argent ont été quantifiés à moins de 6 %. Les concentrations médianes les plus élevées ont été obtenues pour les cyanures libres (1,2 µg/L), le métolachlore ESA (0,20 µg/L), le métolachlore OXA (0,15 µg/L) et le thallium (0,10 µg/L). Le paracétamol a été retrouvé à la médiane des concentrations quantifiées la plus élevée des produits pharmaceutiques, à 0,07 µg/L.

4.2.2 Bassin Artois-Picardie

Sur le bassin Artois-Picardie, 25 SPAS ont été suivies. Aucune donnée des cyanures libres n'était disponible. Les Figure 5, Figure 6 et Figure 7 montrent les fréquences de quantification et les concentrations dans les eaux de surface du bassin.

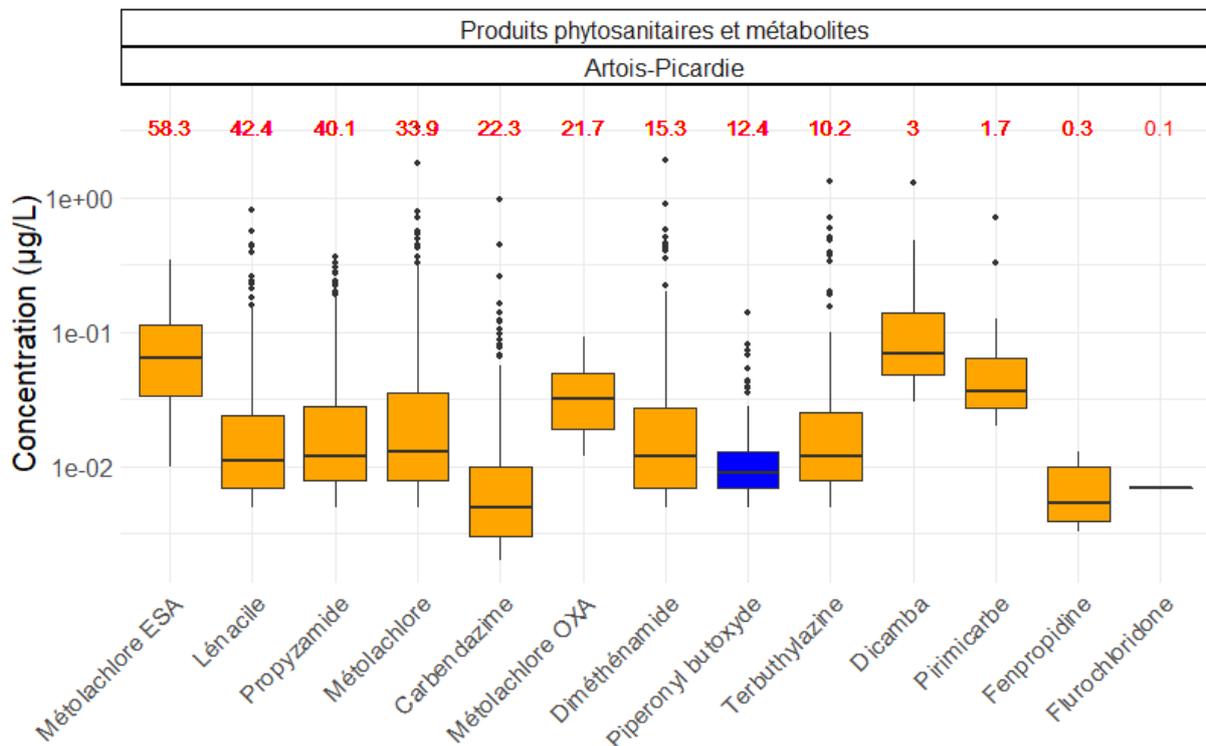


Figure 5. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Artois-Picardie

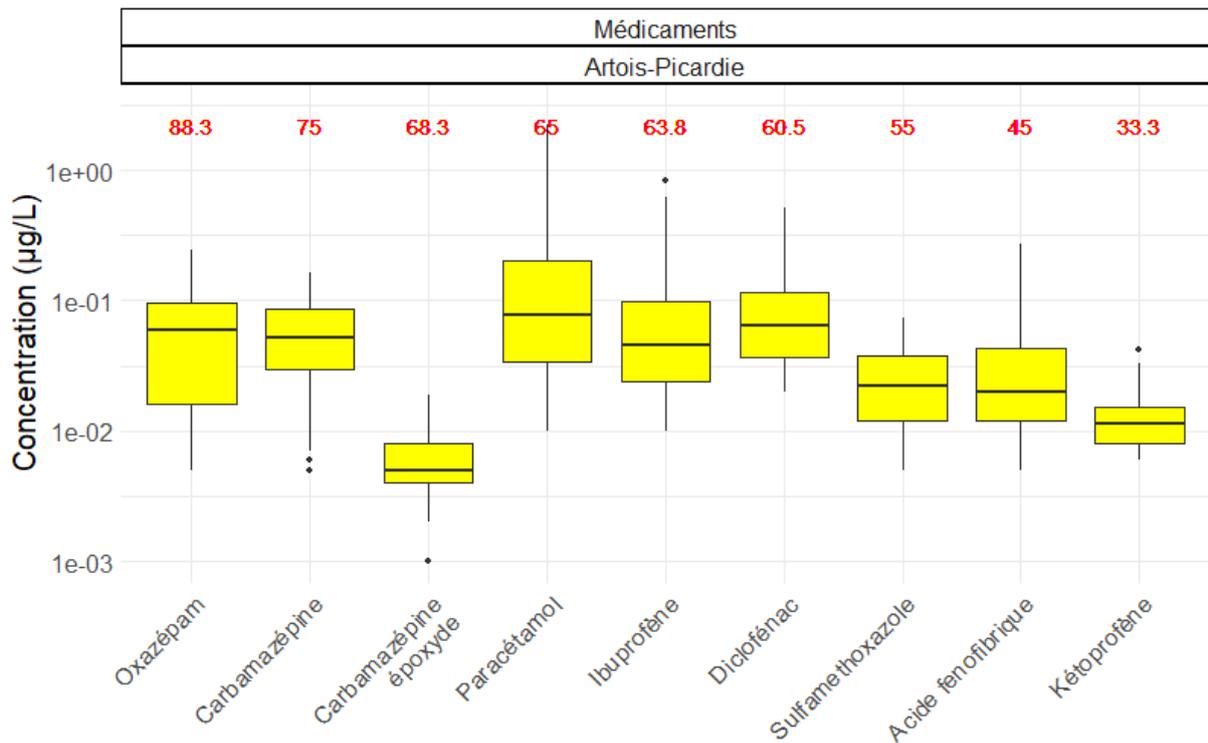


Figure 6. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Artois-Picardie

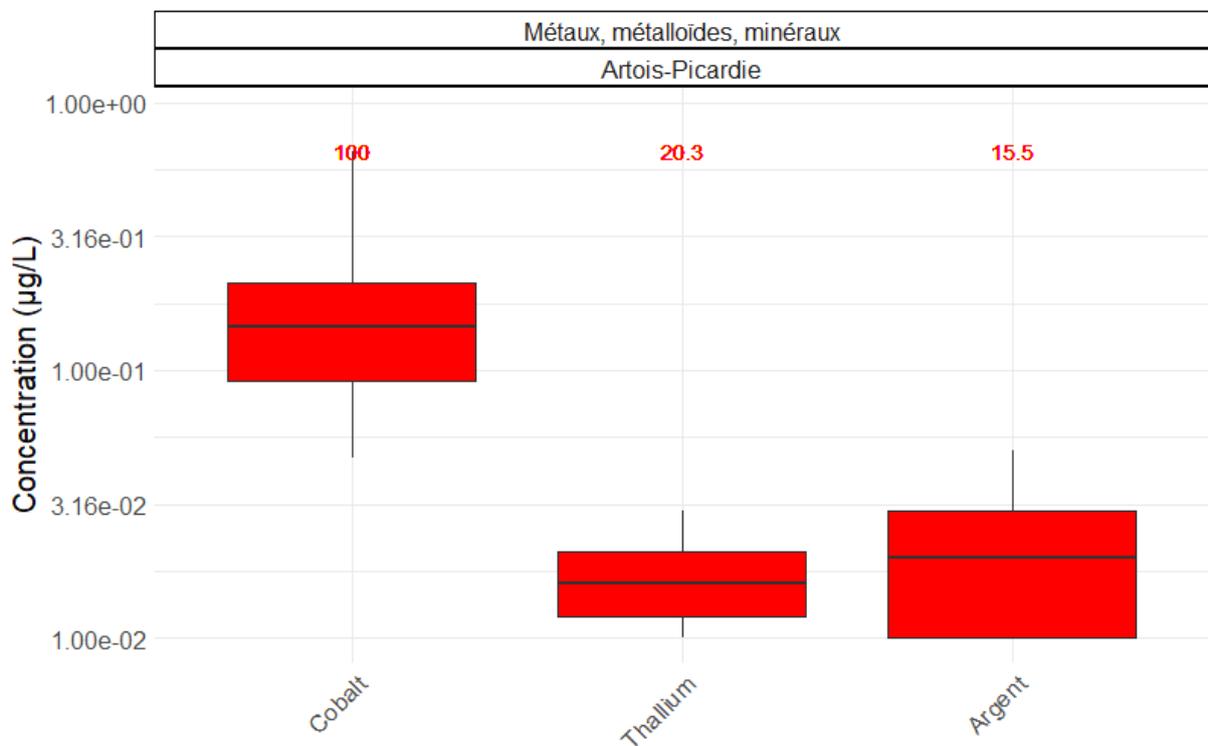


Figure 7. Fréquence de quantification et concentrations des métaux dans les eaux de surface du bassin Artois-Picardie

Dans le bassin Artois-Picardie, les produits pharmaceutiques ont été les plus fréquemment retrouvés dans les eaux de surface. Des fréquences de quantification élevées ont été observées, allant de 33 % pour le kétoprofène à 88 % pour l'oxazépam. Les produits phytosanitaires ont également été fréquemment quantifiés. Neuf des 13 substances de cette catégorie ont été quantifiées à plus de 10 %. Les substances les plus quantifiées étaient le métolachlore ESA (58 %), le lénacile (42 %) et le propyzamide (40 %). Enfin parmi les métaux, le cobalt a été quantifié dans 100 % des échantillons analysés, le thallium a été quantifié à 20 % et l'argent à 15 %. Il faut toutefois noter que pour certaines substances le nombre d'échantillons était faible. C'est le cas de l'oxazépam, de la carbamazépine et de la carbamazépine époxyde, du paracétamol, du sulfaméthoxazole, de l'acide fénofibrique, du kétoprofène, du métolachlore ESA, du métolachlore OXA, du cobalt, du thallium et de l'argent. Le nombre de données pour ces substances était compris entre 60 et 74, bien inférieur à celui des autres substances pour le bassin Artois-Picardie, compris entre 1221 et 1725. Concernant les concentrations médianes, les résultats les plus élevés ont été obtenus pour le cobalt (0,15 µg/L), le paracétamol (0,08 µg/L), et le dicamba (0,07 µg/L).

4.2.3 Bassin Loire-Bretagne

Sur le bassin Loire-Bretagne, les 26 SPAS ont été suivies. Les Figure 8, Figure 9 et Figure 10 montrent les fréquences de quantification et les concentrations dans les eaux de surface du bassin.

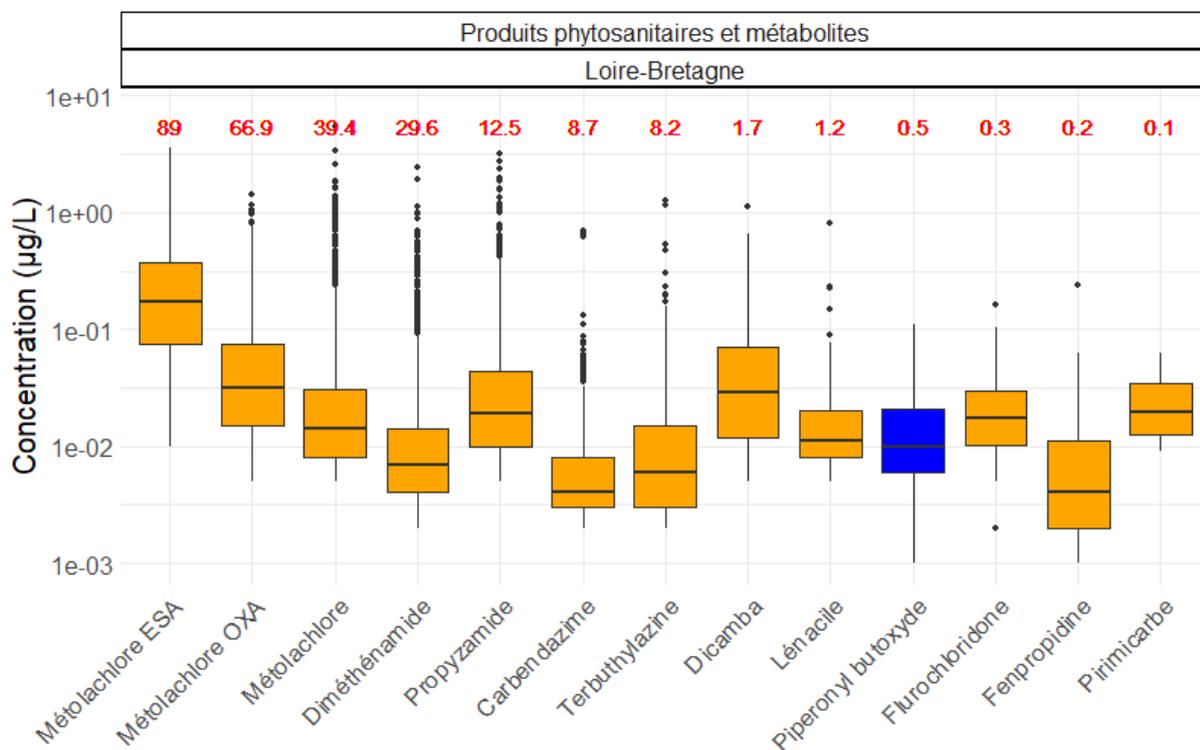


Figure 8. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Loire-Bretagne

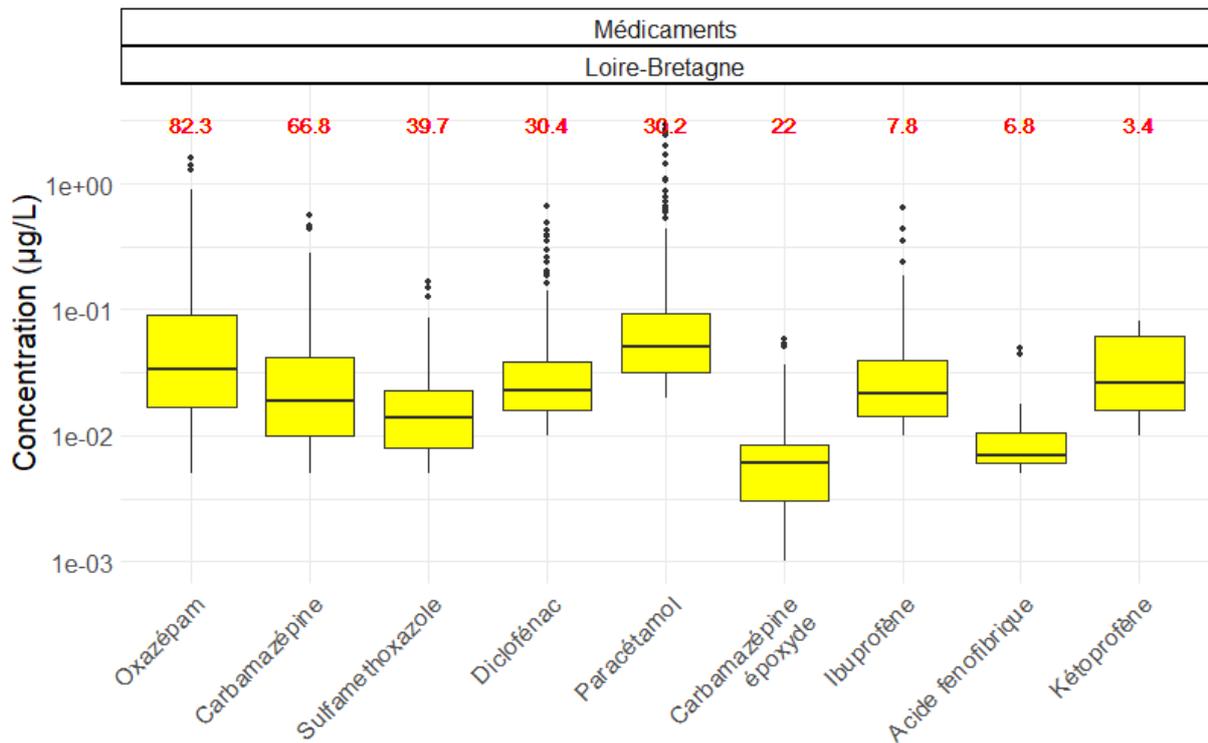


Figure 9. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Loire-Bretagne

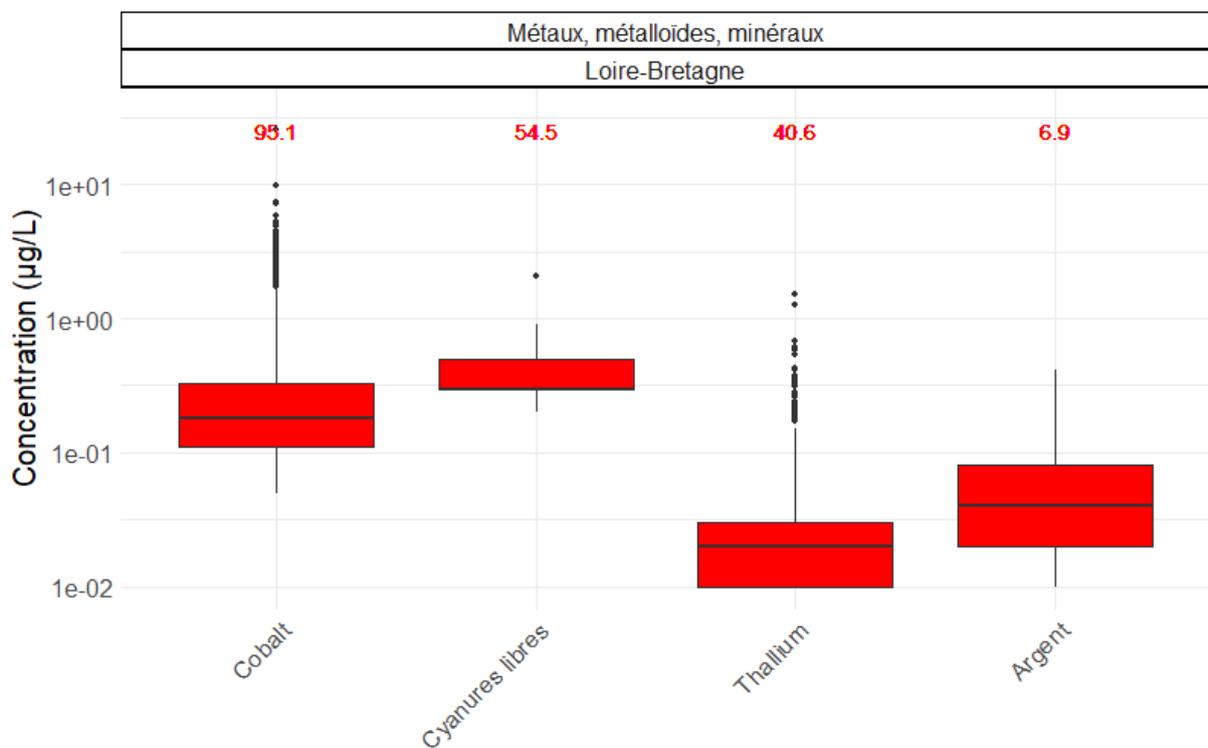


Figure 10. Fréquence de quantification et concentrations des métaux et minéraux dans les eaux de surface du bassin Loire-Bretagne

Parmi les 13 produits phytosanitaires, 5 substances ont été quantifiées à plus de 10 %. Les substances les plus quantifiées étaient le métolachlore ESA (89 %), le lénacile (42 %) et le propyzamide (40 %). Des fréquences de quantification élevées ont également été observées pour 6 des 9 produits pharmaceutiques, allant de 22 % pour la carbamazépine époxyde à 82 % pour l'oxazépam. Enfin, parmi les métaux et minéraux, les éléments les plus fréquemment quantifiés étaient le cobalt (95 %), les cyanures libres (54 %) et le thallium (41 %). Il faut noter une forte hétérogénéité du nombre de données pour les 26 substances, allant de 288 pour les cyanures libres à 13 179 pour la fenpropidine. Les concentrations médianes les plus élevées ont été obtenues pour les cyanures libres (0,30 µg/L), le cobalt (0,18 µg/L), et le métolachlore ESA (0,17 µg/L). Parmi les produits pharmaceutiques, le paracétamol avait la concentration médiane la plus élevée (0,05 µg/L).

4.2.4 Bassin Rhin-Meuse

Sur le bassin Rhin-Meuse, les 26 SPAS ont été suivies. Les Figure 11, Figure 12 et Figure 13 montrent les fréquences de quantification et les concentrations dans les eaux de surface du bassin.

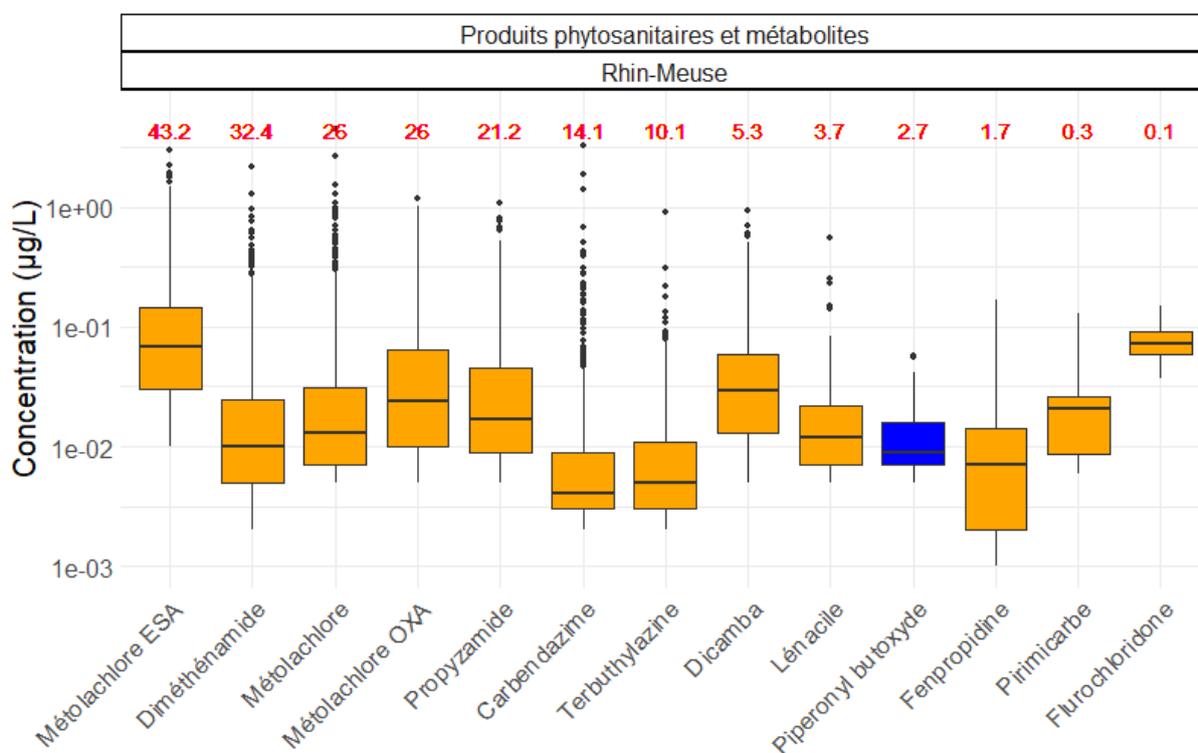


Figure 11. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Rhin-Meuse

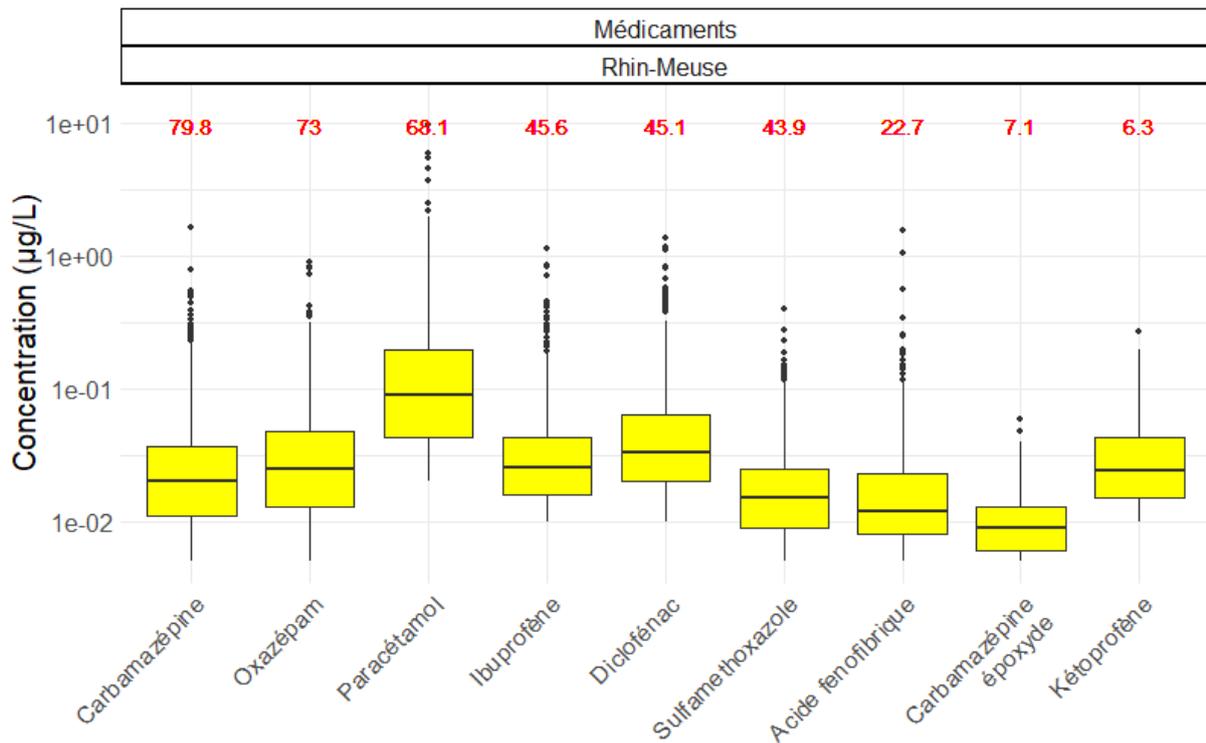


Figure 12. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Rhin-Meuse

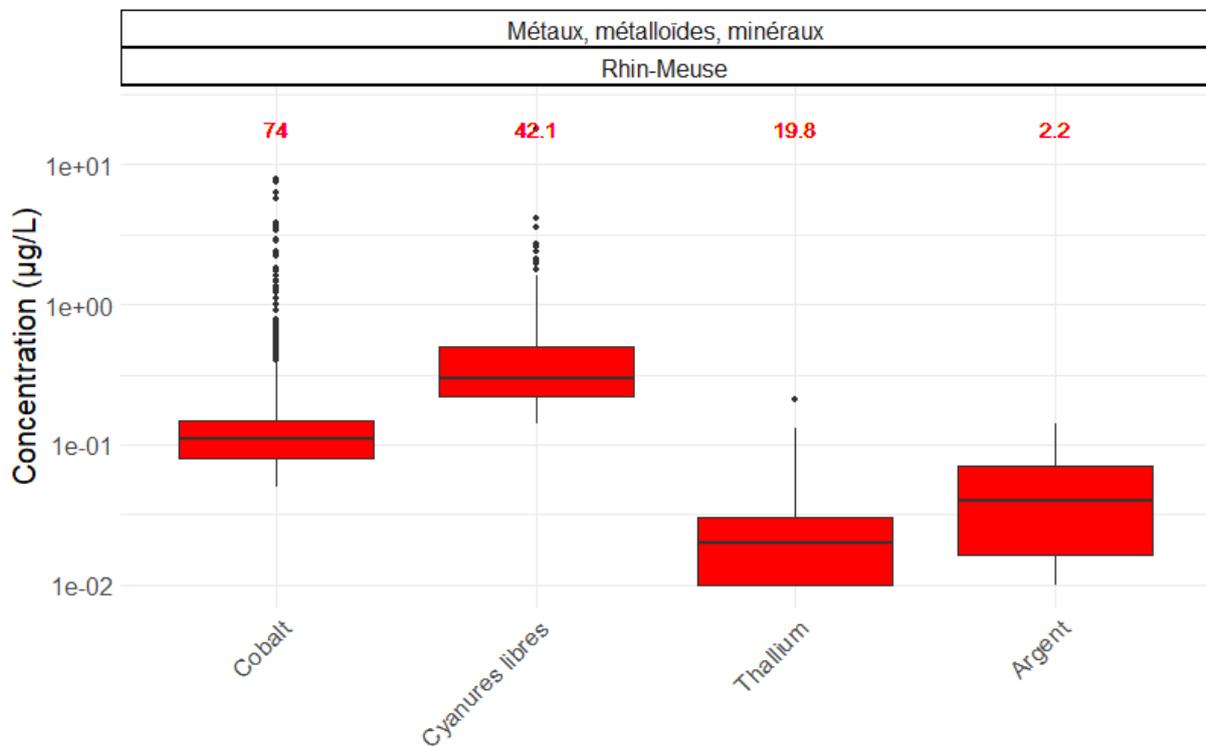


Figure 13. Fréquence de quantification et concentrations des métaux et minéraux dans les eaux de surface du bassin Rhin-Meuse

Les produits pharmaceutiques ont été les plus fréquemment retrouvés dans les eaux de surface. Des fréquences de quantification élevées ont été observées pour 7 des 9 SPAS de cette catégorie, allant de 23 % pour l'acide fénofibrique à 80 % pour la carbamazépine. Les produits phytosanitaires ont également été fréquemment quantifiés. Sept des 13 substances de cette catégorie ont été quantifiées à plus de 10 %. Les substances les plus quantifiées étaient le métolachlore ESA (43 %), le diméthénamide (32 %) et les métolachlore et métolachlore OXA, tous deux à 26 %. Parmi les métaux et minéraux, le cobalt a été quantifié à 74 %, les cyanures libres à 42 %, le thallium à 20 % et l'argent à 2 %. S'agissant des concentrations médianes, les résultats les plus élevés ont été obtenus pour les cyanures libres (0,30 µg/L), le cobalt (0,11 µg/L), le paracétamol (0,09 µg/L), et la fluorchloridone (0,07 µg/L).

4.2.5 Bassin Rhône-Méditerranée-Corse

Sur le bassin Rhône-Méditerranée-Corse, 25 SPAS ont été suivies. Aucune donnée des cyanures libres n'était disponible. Les Figure 14, Figure 15 et Figure 16 montrent les fréquences de quantification et les concentrations dans les eaux de surface du bassin.

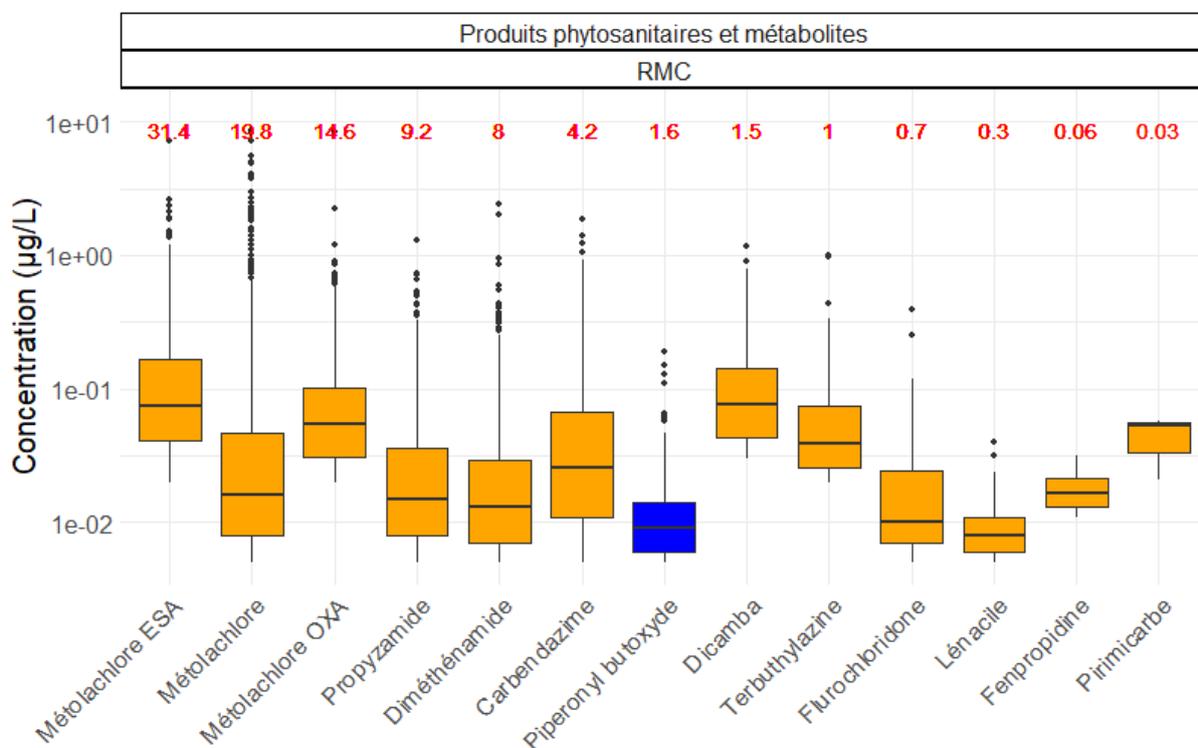


Figure 14. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Rhône-Méditerranée-Corse

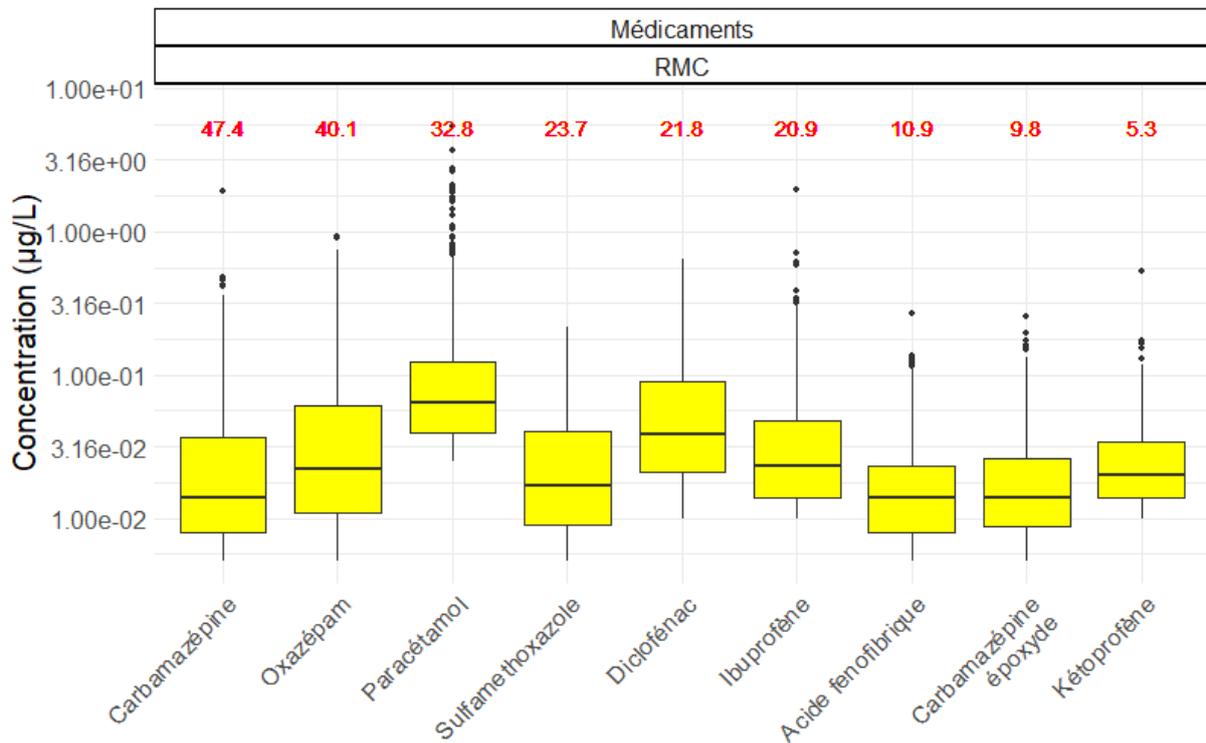


Figure 15. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Rhône-Méditerranée-Corse

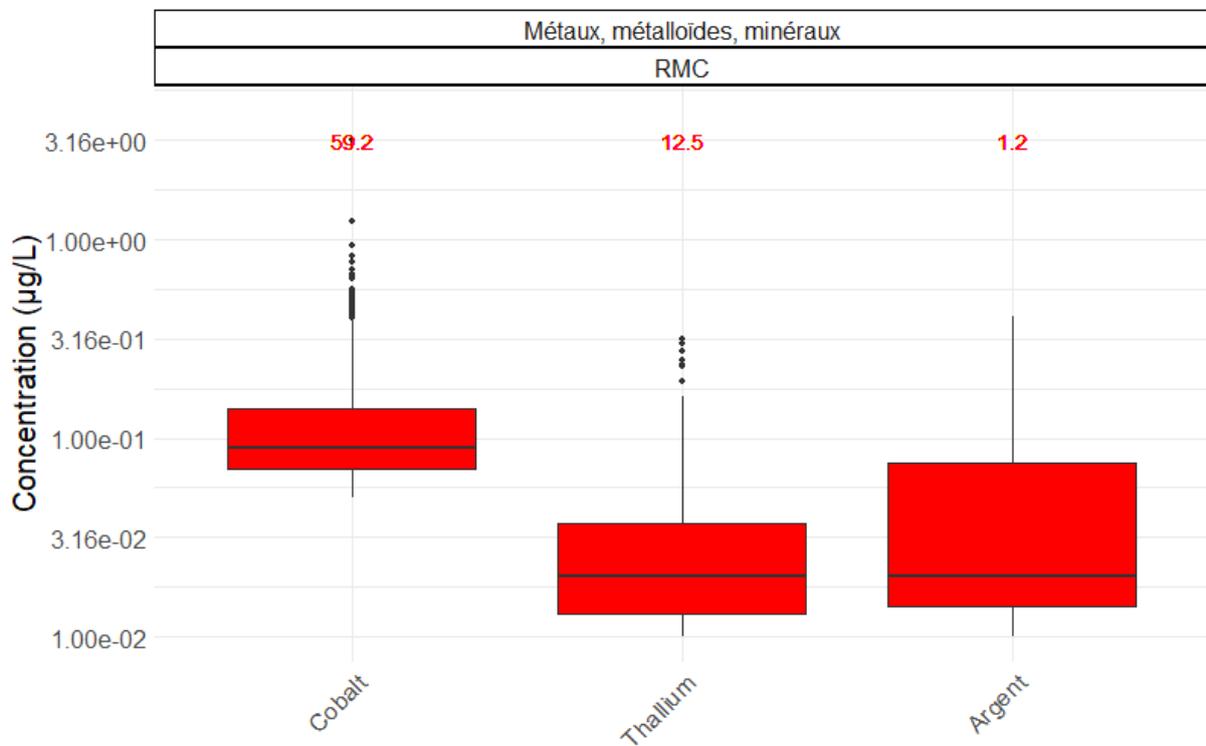


Figure 16. Fréquence de quantification et concentrations des métaux dans les eaux de surface du bassin Rhône-Méditerranée-Corse

Les produits pharmaceutiques ont été les plus fréquemment retrouvés dans les eaux de surface. Des fréquences de quantification supérieures à 10 % ont été observées pour 7 des 9 SPAS de cette catégorie, allant de 11 % pour l'acide fénofibrique à 47 % pour la carbamazépine. Les produits phytosanitaires ont moins été fréquemment quantifiés. Trois des 13 substances de cette catégorie ont été quantifiées à plus de 10 %. Les substances les plus quantifiées étaient le métolachlore ESA (31 %), le métolachlore (20 %) et métolachlore OXA (15 %). Parmi les métaux et minéraux, le cobalt a été quantifié à 59 %, le thallium à 12 % et l'argent à 1 %. Les concentrations médianes les plus élevées ont été obtenues pour le cobalt (0,09 µg/L), le dicamba (0,08 µg/L), le métolachlore ESA (0,08 µg/L) et le paracétamol (0,07 µg/L).

4.2.6 Bassin Seine-Normandie

Sur le bassin Seine-Normandie, les 26 SPAS ont été suivies. Les Figure 17, Figure 18 et Figure 19 montrent les fréquences de quantification et les concentrations dans les eaux de surface du bassin.

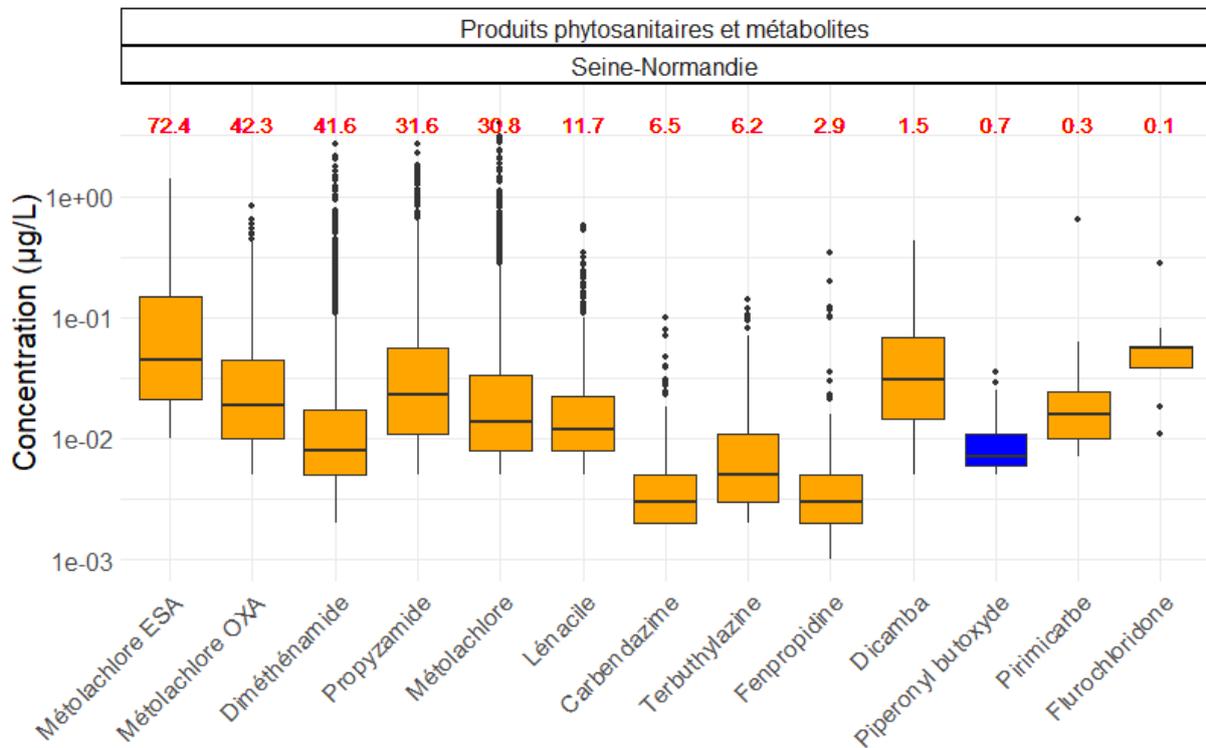


Figure 17. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites (en orange) et autres produits (en bleu) dans les eaux de surface du bassin Seine-Normandie

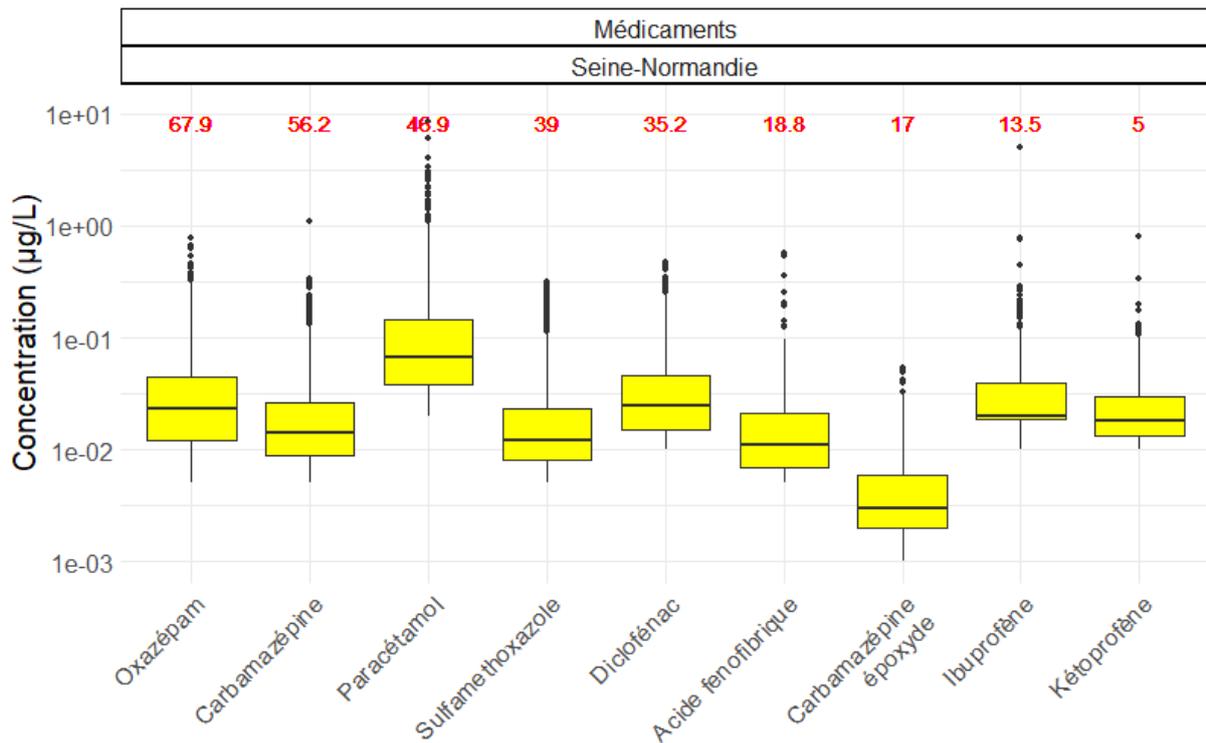


Figure 18. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Seine-Normandie

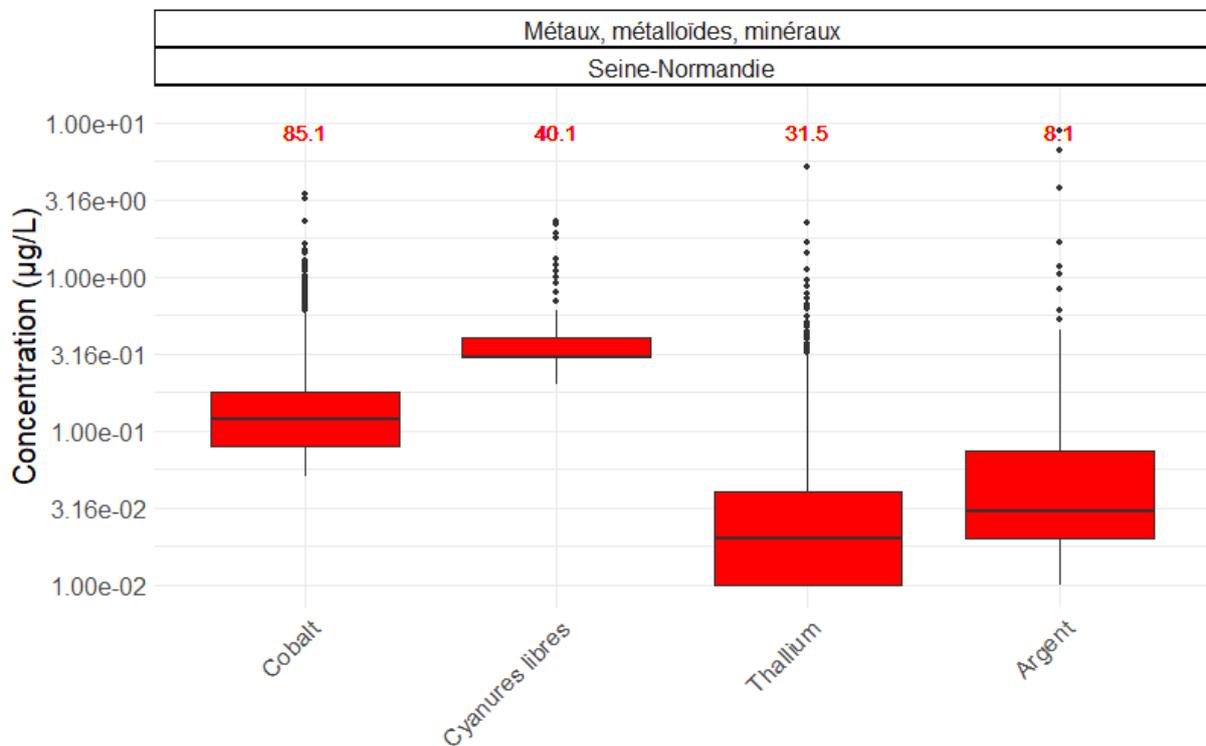


Figure 19. Fréquence de quantification et concentrations des métaux et minéraux dans les eaux de surface du bassin Seine-Normandie

Les produits pharmaceutiques ont été fréquemment retrouvés dans les eaux de surface. Des fréquences de quantification supérieures à 10 % ont été observées pour 8 des 9 SPAS de cette catégorie, allant de 13 % pour l'ibuprofène à 68 % pour la oxazépam. Les produits phytosanitaires ont également été fréquemment quantifiés. Six des 13 substances de cette catégorie ont été quantifiées à plus de 10 %. Les substances les plus quantifiées étaient le métolachlore ESA (72 %), et le métolachlore OXA et le diméthénamide, tous deux à 42 %. Parmi les métaux et minéraux, le cobalt a été quantifié à 85 %, les cyanures libres à 40 %, le thallium à 31 % et l'argent à 8 %. S'agissant des concentrations médianes, les résultats les plus élevés ont été obtenus pour les cyanures libres (0,30 µg/L), le cobalt (0,12 µg/L), le paracétamol (0,07 µg/L), et la flurochloridone (0,06 µg/L).

4.2.7 Bassin Martinique

Sur le bassin Martinique, 9 SPAS ont été suivies : la carbendazime, le métolachlore, le dicamba, le métolachlore OXA, le métolachlore ESA, la carbamazépine, le diclofénac, le sulfaméthoxazole et l'oxazépam. Les Figure 20 et Figure 21 montrent les fréquences de quantification et les concentrations dans les eaux de surface du bassin. Il est à noter que très peu de données (de 1 à 20 selon les substances) ont été collectées sur ce bassin, uniquement en 2017. Les fréquences de quantification et les concentrations présentées dans ces deux figures sont donc moins robustes que pour les bassins présentés jusqu'ici. L'ensemble des SPAS suivies ont été quantifiées dans 100 % des échantillons. De plus, les concentrations maximales allaient de 0,02 µg/L pour la carbendazime à 1,24 µg/L pour l'oxazépam.

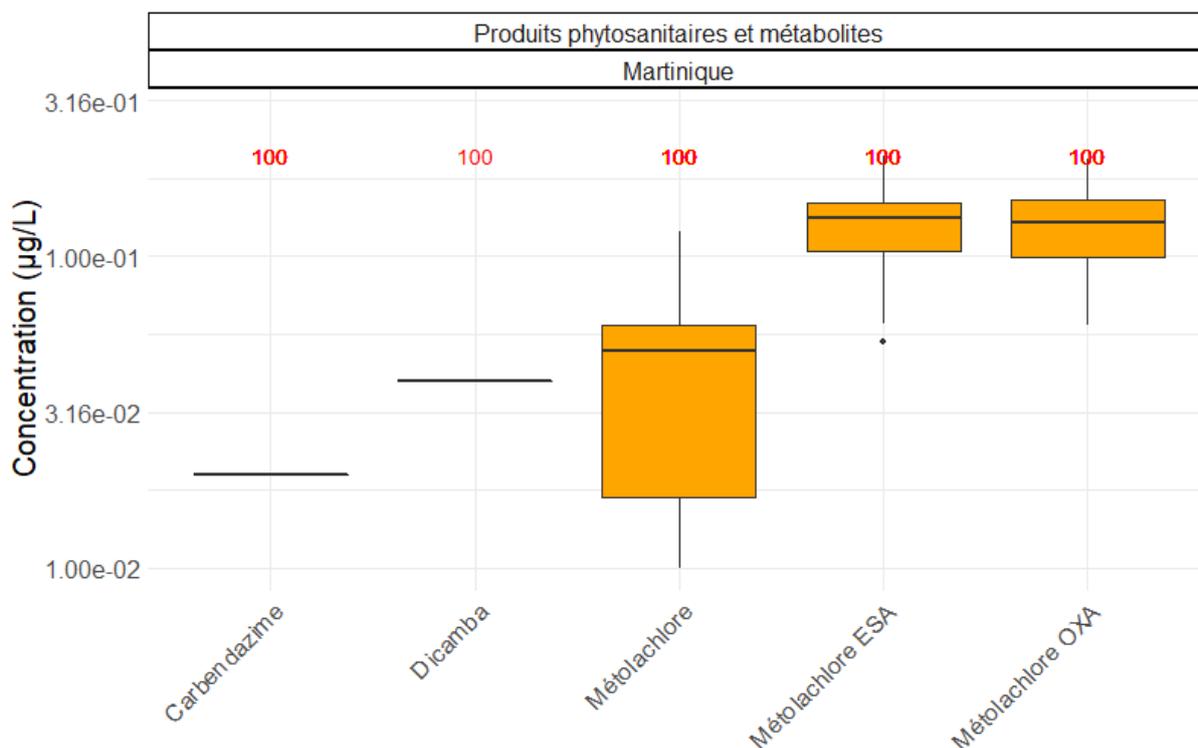


Figure 20. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites et autres produits dans les eaux de surface du bassin Martinique

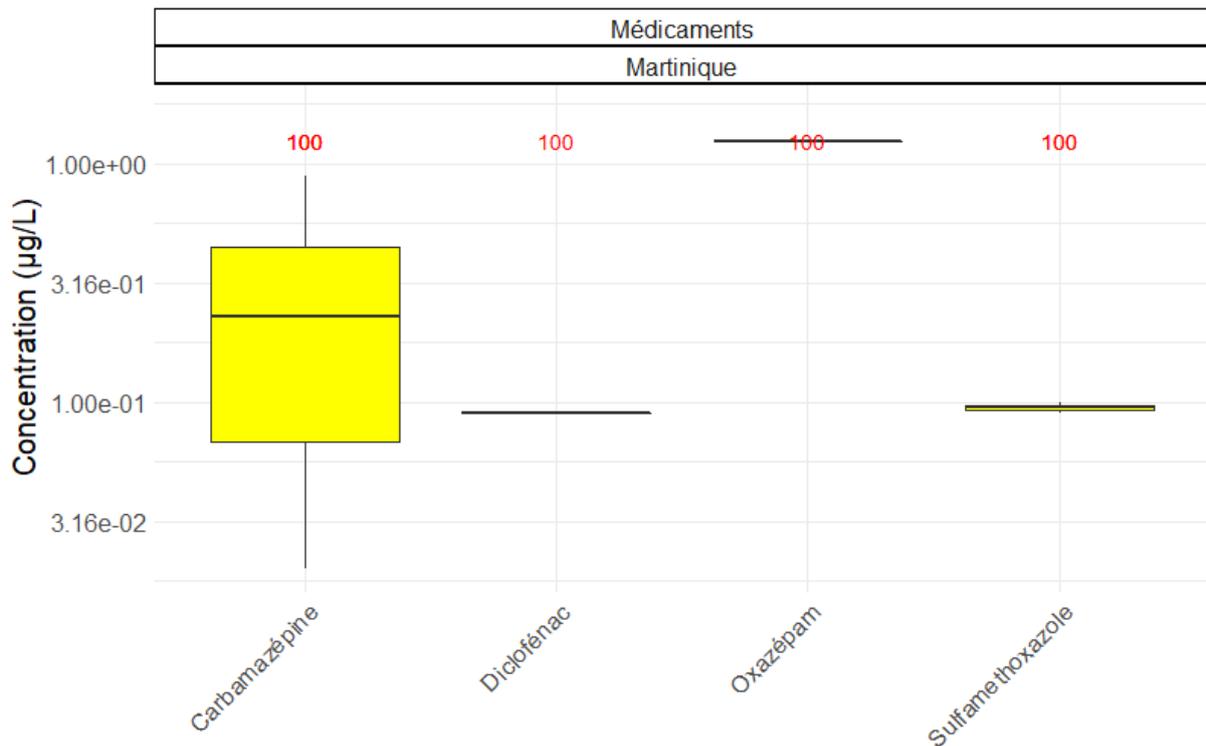


Figure 21. Fréquence de quantification et concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface du bassin Martinique

4.2.8 Bassin Réunion

Sur le bassin Réunion, 23 SPAS ont été suivies. Aucune donnée de l'argent, du cobalt et du thallium n'était disponible. De plus, aucun produit pharmaceutique n'a été quantifié, toutefois sur seulement 16 à 52 échantillons collectés et analysés en 2018, selon la substance. Les Figure 22 et Figure 23 montrent les fréquences de quantification et les concentrations dans les eaux de surface du bassin.

Trois produits phytosanitaires sur six ont été quantifiés à plus de 10 % ; il s'agit du métolachlore ESA (32 %), du métolachlore (23 %), et du métolachlore OXA (13 %). Les cyanures libres ont été quantifiés une seule fois sur 15 prélèvements, à la concentration de 0,3 µg/L. S'agissant des concentrations médianes, les résultats les plus élevés ont été obtenus pour le métolachlore ESA (0,04 µg/L) et le métolachlore OXA (0,03 µg/L).

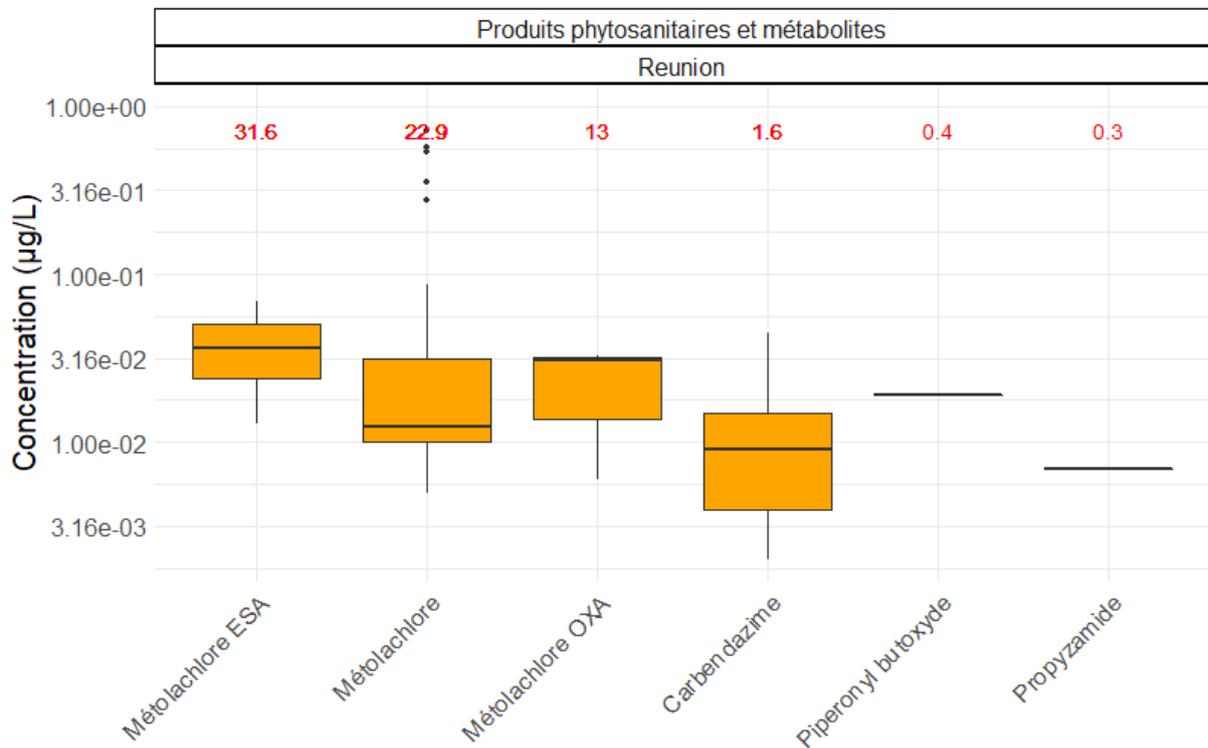


Figure 22. Fréquence de quantification et concentrations des produits phytosanitaires, métabolites et autres produits dans les eaux de surface du bassin Réunion

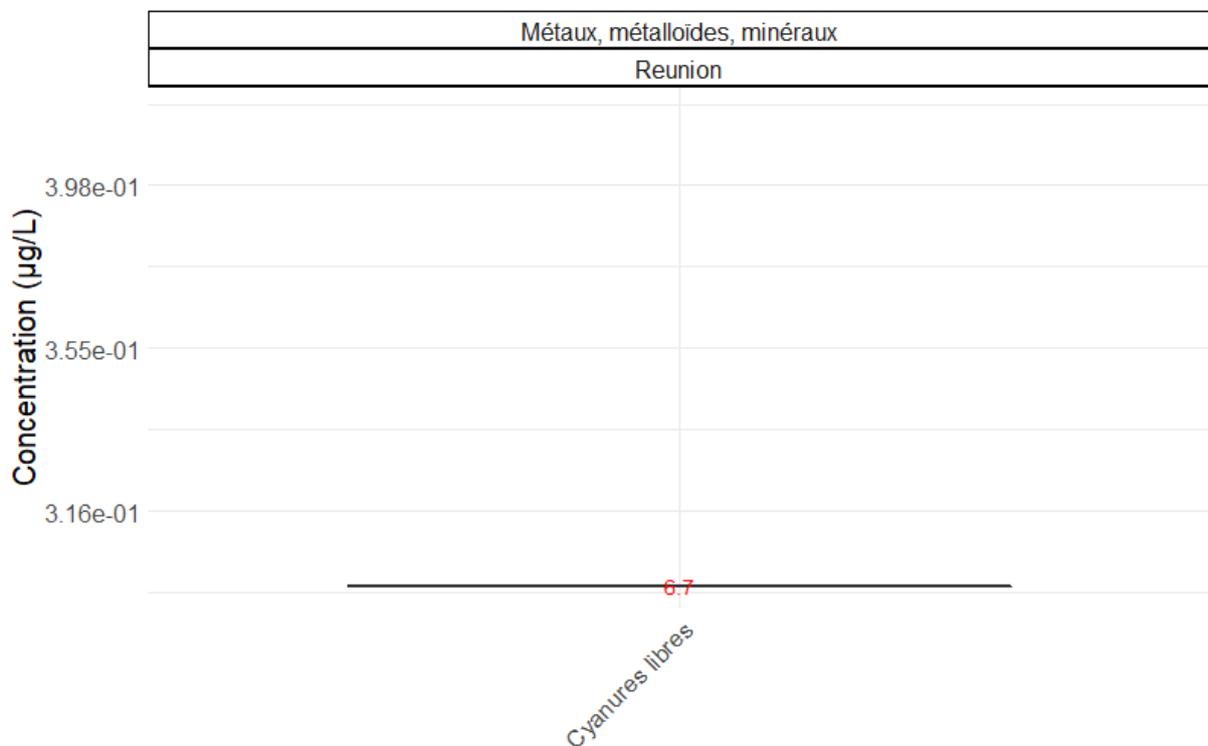


Figure 23. Fréquence de quantification et concentrations des minéraux dans les eaux de surface du bassin Réunion

4.2.9 Synthèse de l'imprégnation des milieux à l'échelle des bassins hydrographiques

Le Tableau 6 présente les nombres de données et les fréquences de quantification par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées dans cette étude. Les substances sont classées par ordre décroissant des moyennes des fréquences de quantification au niveau des bassins. Il est à noter que ces fréquences de quantification ont été calculées sur la sélection n° 1 des données, dont les limites de quantification pouvaient grandement varier d'un bassin à l'autre et pour un même bassin. C'est le cas par exemple du cobalt et des cyanures libres sur le bassin Adour-Garonne. Si l'on calcule les fréquences de quantification de ces deux substances à partir de la sélection n° 2 des données, ce qui élimine les données non quantifiées dont la LQ est supérieure à la PNEC, la fréquence de quantification et le nombre de données variaient notablement pour le bassin Adour-Garonne. Les fréquences de quantification des 26 substances sont présentées pour chaque bassin en Annexe 2. Par ailleurs, les LQ moyennes et les concentrations moyennes calculées à partir de la sélection n° 1 des données sont présentées pour chaque bassin dans le Tableau 7. L'Annexe 3 présente ces mêmes données calculées à partir de la sélection n° 2. Il est à noter que, dans l'ensemble du rapport, la concentration moyenne correspond à la moyenne des concentrations quantifiées. Enfin, les fréquences de quantification et les concentrations obtenues dans chaque bassin sont présentées sous forme de graphique pour les 26 substances en Annexe 4.

Les fréquences de quantification obtenues montrent tout d'abord que 4 substances étaient présentes dans tous les bassins de métropole à une fréquence supérieure à 20 % : le cobalt, le métolachlore ESA, l'oxazépam et la carbamazépine (Tableau 6). Les données de la Martinique et de la Réunion ne sont pas comparées à celles de la métropole car elles étaient en très faible nombre. Les cyanures libres n'ont pas été suivis dans les bassins Rhône-Méditerranée-Corse et Artois-Picardie. Dans les 4 autres bassins de métropole et en tenant compte des données conformes pour le bassin Adour-Garonne, leurs fréquences de quantification étaient supérieures à 40 %. Les concentrations moyennes du cobalt étaient équivalentes pour tous les bassins de métropole, entre 0,13 et 0,17 µg/L, sauf pour le bassin Loire-Bretagne, avec une concentration moyenne plus élevée de 0,31 µg/L (Tableau 7).

Des spécificités selon les bassins ont également été recherchées en comparant les fréquences de quantification et les limites de quantification moyennes. Une spécificité bassin a été déduite pour une substance lorsque la fréquence de quantification pour le bassin était supérieure à la moyenne des fréquences de quantification des bassins majorée de l'écart-type, et que la limite de quantification moyenne sur le bassin était égale ou supérieure à celles des autres bassins.

Sur le bassin Adour-Garonne, c'est le cas du métolachlore et de la flurochloridone. Ces deux substances y ont été les plus fréquemment quantifiées, de surcroît aux concentrations moyennes les plus élevées (0,27 et 0,12 µg/L, respectivement).

Sur le bassin Artois-Picardie, 11 substances ont été quantifiées à des fréquences notablement plus élevées que la moyenne de métropole : l'oxazépam, le sulfaméthoxazole, le diclofénac, l'ibuprofène, la carbendazime, le propyzamide, l'acide fénofibrique, le lénacile, l'argent, le pipéronyl butoxyde et le pirimicarbe. Des fréquences de quantification élevées ont également été observées pour le cobalt, la carbamazépine époxyde et le kétoprofène, mais celles-ci étaient dues en partie à des limites de quantification basses. Parmi ces 11 substances, les concentrations moyennes étaient les plus élevées sur le bassin Artois-Picardie pour le diclofénac (0,09 µg/L), l'ibuprofène (0,08 µg/L), l'acide fénofibrique (0,04 µg/L) et le pirimicarbe (0,08 µg/L).

Sur le bassin Loire-Bretagne, le métolachlore ESA, le métolachlore OXA, le thallium et les cyanures libres, en prenant en compte les données de la sélection n°2 pour le calcul de la moyenne et l'écart-type des fréquences de quantification, ont été quantifiés à des fréquences notablement plus élevées que la moyenne de métropole. Ces quatre substances n'étaient en revanche pas aux concentrations les plus élevées dans ce bassin.

Sur le bassin Rhin-Meuse, la carbamazépine, le paracétamol et le dicamba ont été quantifiés à des fréquences notablement plus élevées que la moyenne de métropole. Parmi ces trois substances, seul le paracétamol présentait la concentration moyenne la plus élevée (0,20 µg/L).

Tableau 6. Nombres de données et fréquences de quantification par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées

Substance	Nombre de données - Fréquence de quantification (%)															
	AG		AP		LB		RM		RMC		SN		Mar		Réu	
Cobalt	3246	24,5	74	100	8486	95,1	3478	74,0	3425	59,2	5744	85,1				
Métolachlore ESA	6348	59,2	60	58,3	4363	89,0	3326	43,2	5255	31,4	4620	72,4	12	100	19	31,6
Oxazépam	3195	26,7	60	88,3	413	82,3	1613	73,0	3334	40,1	4472	67,9	1	100	16	0
Carbamazépine	3272	21,1	60	75,0	413	66,8	1601	79,8	3334	47,4	4540	56,2	3	100	15	0
Métolachlore OXA	6628	34,3	60	21,7	4480	66,9	3318	26,0	5255	14,6	4620	42,3	10	100	23	13,0
Métolachlore	6517	44,0	1700	33,9	12974	39,4	3967	26,0	10530	19,8	7389	30,8	20	100	385	22,9
Sulfaméthoxazole	3447	6,0	60	55,0	413	39,7	1594	43,9	3335	23,7	4540	39,0	2	100	16	0
Diclofénac	3375	9,1	1222	60,5	740	30,4	1627	45,1	7155	21,8	4620	35,2	1	100	52	0
Paracétamol	3321	13,0	60	65,0	960	30,2	1600	68,1	1611	32,8	4687	46,9			16	0
Cyanures libres	3459	5,8			288	54,5	1970	42,1			2484	40,1			15	6,7
Diméthénamide	6760	8,3	1702	15,3	13090	29,6	3947	32,4	10530	8,0	7391	41,6			276	0
Ibuprofène	3478	1,6	1221	63,8	800	7,8	1755	45,6	4583	20,9	4540	13,5			16	0
Thallium	3372	5,8	74	20,3	8487	40,6	2859	19,8	3425	12,5	5744	31,5				
Carbendazime	6845	2,0	1630	22,3	11248	8,7	3963	14,1	10531	4,2	6248	6,5	6	100	309	1,6
Carbamazépine époxyde	3486	4,5	60	68,3	413	22,0	1611	7,1	3334	9,8	4540	17,0			16	0
Acide fénofibrique	3461	4,8	60	45,0	413	6,8	1611	22,7	3334	10,9	4473	18,8			16	0
Propyzamide	6849	3,1	1699	40,1	13113	12,5	3924	21,2	10531	9,2	7390	31,6			373	0,3
Dicamba	6844	0,4	1691	3,0	12856	1,7	3294	5,3	7403	1,5	5778	1,5	1	100	277	0
Lénacile	3494	0,03	1701	42,4	13130	1,2	3941	3,7	10523	0,3	7391	11,7			277	0
Kétoprofène	3488	0,4	60	33,3	413	3,4	1611	6,3	3334	5,3	4473	5,0			16	0
Argent	3453	3,6	71	15,5	8486	6,9	2789	2,2	3425	1,2	5772	8,1				
Terbutylazine	6861	1,2	1703	10,2	13108	8,2	3991	10,1	10530	1,0	7398	6,2			410	0
Pipéronyl butoxyde	6862	0,2	1282	12,4	13046	0,5	3917	2,7	10531	1,6	7288	0,7			277	0,4
Fenpropidine	6862	0,03	1725	0,3	13179	0,2	3240	1,7	10523	0,1	7392	2,9			313	0
Flurochloridone	6837	2,6	1282	0,1	13122	0,3	3917	0,1	10531	0,7	7295	0,1			277	0
Pirimicarbe	6862	0,1	1630	1,7	11275	0,1	3973	0,3	10531	0,03	6248	0,3			277	0

Dégradé de couleurs (selon mise en forme générique Excel) : vert à rouge = valeur faible à valeur élevée sur l'ensemble des données

Tableau 7. LQ moyennes et concentrations moyennes par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées

Substance	LQ moyennes - Concentrations moyennes (µg/L)															
	AG		AP		LB		RM		RMC		SN		Mar		Réu	
Cobalt	0,44	0,14	0,01	0,17	0,05	0,31	0,05	0,17	0,05	0,13	0,05	0,16				
Métolachlore ESA	0,04	0,48	0,01	0,08	0,01	0,28	0,03	0,13	0,02	0,16	0,01	0,13	0,05	0,13	0,01	0,04
Oxazépam	0,05	0,05	0,005	0,08	0,005	0,08	0,005	0,04	0,008	0,06	0,005	0,04	0,01	1,24	0,005	
Carbamazépine	0,01	0,02	0,005	0,06	0,005	0,04	0,005	0,04	0,005	0,04	0,005	0,02	0,01	0,38	0,005	
Métolachlore OXA	0,04	0,29	0,01	0,04	0,009	0,07	0,03	0,06	0,02	0,11	0,007	0,04	0,05	0,13	0,005	0,02
Métolachlore	0,009	0,27	0,005	0,06	0,006	0,05	0,005	0,06	0,005	0,11	0,005	0,06	0,01	0,04	0,007	0,05
Sulfaméthoxazole	0,01	0,02	0,006	0,03	0,005	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,005	0,03	0,02	0,10	0,005	
Diclofénac	0,01	0,05	0,02	0,09	0,01	0,05	0,01	0,07	0,01	0,08	0,01	0,04	0,01	0,09	0,01	
Paracétamol	0,10	0,14	0,01	0,19	0,02	0,15	0,02	0,20	0,03	0,17	0,02	0,16			0,02	
Cyanures libres	4,27	1,54			0,20	0,40	0,17	0,46			0,20	0,37			0,20	0,30
Diméthénamide	0,02	0,14	0,005	0,05	0,003	0,02	0,004	0,04	0,005	0,04	0,003	0,03			0,00	
Ibuprofène	0,20	0,04	0,01	0,08	0,04	0,07	0,01	0,05	0,03	0,05	0,04	0,05			0,01	
Thallium	0,10	0,11	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,05				
Carbendazime	0,009	0,03	0,007	0,02	0,003	0,01	0,01	0,03	0,01	0,07	0,002	0,005	0,02	0,02	0,004	0,02
Carbamazépine époxyde	0,20	0,003	0,001	0,007	0,004	0,009	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,005			0,01	
Acide fénofibrique	0,01	0,02	0,005	0,04	0,005	0,01	0,005	0,03	0,005	0,02	0,005	0,02			0,005	
Propyzamide	0,02	0,07	0,005	0,03	0,006	0,06	0,005	0,05	0,005	0,04	0,005	0,07			0,009	0,007
Dicamba	0,05	0,12	0,03	0,13	0,02	0,07	0,01	0,07	0,03	0,14	0,03	0,06	0,04	0,04	0,005	
Lénacile	0,03	0,03	0,005	0,03	0,005	0,02	0,005	0,03	0,005	0,01	0,005	0,03			0,005	
Kétoprofène	0,03	0,04	0,005	0,02	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,03			0,01	
Argent	0,41	0,40	0,01	0,02	0,01	0,06	0,01	0,05	0,01	0,06	0,01	0,11				
Terbutylazine	0,02	0,04	0,005	0,05	0,004	0,02	0,01	0,02	0,02	0,08	0,009	0,01			0,008	
Pipéronyl butoxyde	0,02	0,03	0,005	0,01	0,005	0,02	0,005	0,01	0,005	0,02	0,006	0,01			0,005	0,02
Fenpropidine	0,02	0,03	0,003	0,007	0,004	0,02	0,005	0,02	0,01	0,02	0,001	0,01			0,007	
Flurochloridone	0,02	0,12	0,005	0,007	0,02	0,03	0,01	0,08	0,005	0,03	0,01	0,07			0,02	
Pirimicarbe	0,02	0,07	0,02	0,08	0,007	0,03	0,01	0,03	0,02	0,04	0,009	0,06			0,005	

Dégradé de couleurs (selon mise en forme générique Excel) : vert à rouge = valeur faible à valeur élevée sur l'ensemble des données

Sur le bassin Rhône-Méditerranée-Corse, aucune substance ne présentait de fréquence de quantification notablement supérieure à la moyenne de métropole. En matière de concentrations moyennes, les plus fortes valeurs ont été observées sur ce bassin pour la carbamazépine époxyde (0,02 µg/L), la carbendazime (0,07 µg/L), le dicamba (0,14 µg/L) et le sulfaméthoxazole (0,03 µg/L).

Sur le bassin Seine-Normandie, les fréquences de quantification du diméthénamide et de la fenpropidine étaient notablement supérieures à la moyenne de métropole. En revanche, les concentrations moyennes de ces deux substances n'étaient pas les plus élevées sur ce bassin.

Sur le bassin de la Martinique, seules 9 substances disposaient de données, en faible nombre. Ces 9 substances ont été quantifiées dans 100 % des cas. A la Réunion, 23 substances ont été suivies et 7 ont été quantifiées, à des fréquences inférieures à 10 % pour 4 d'entre elles, et à des fréquences allant de 13 à 32 % pour le métolachlore et ses métabolites. Les concentrations moyennes observées à la Martinique et à la Réunion étaient du même ordre de grandeur que celles observées en métropole, sauf pour l'oxazépam (une seule donnée acquise et quantifiée à 1,24 µg/L) et la carbamazépine (3 données acquises et quantifiées avec une moyenne à 0,38 µg/L à la Martinique).

La Figure 24 présente le nombre de substances les plus fréquemment quantifiées et le nombre de substances aux concentrations moyennes les plus élevées pour les 6 bassins de métropole. Le bassin Artois-Picardie présentait le plus grand nombre de substances les plus fréquemment quantifiées (15 substances sur 26) et globalement des fréquences de quantification plus élevées que les autres bassins (Tableau 6). Ce bassin disposait cependant de moins de 100 données pour 12 substances. En matière de concentrations moyennes, le bassin Artois-Picardie présentait les valeurs les plus élevées pour 5 substances. Les bassins Loire-Bretagne, Rhin-Meuse et Seine-Normandie présentaient des nombres de substances les plus fréquemment quantifiées compris entre 2 et 4 et des fréquences de quantification équivalentes et légèrement plus faibles que le bassin Artois-Picardie. Ces trois bassins sont ceux dont les nombres de substances aux concentrations moyennes les plus élevées sont les plus faibles (entre 1 et 3 substances). Le bassin Adour-Garonne présentait 2 substances aux fréquences de quantification les plus élevées et globalement les plus faibles fréquences de quantification de métropole, que seules les données conformes à la LQ prescrite ou que l'ensemble des données soient prises en compte. En revanche, ce bassin présentait le plus grand nombre de substances aux concentrations moyennes les plus élevées (11 substances sur 26) et globalement des concentrations moyennes plus élevées que les autres bassins. Enfin, le bassin Rhône-Méditerranée-Corse ne présentait aucune substance à la fréquence de quantification la plus élevée et des fréquences de quantification globalement plus élevées que le bassin Adour-Garonne (Tableau 6). En revanche, à l'instar du bassin Artois-Picardie, ce bassin présentait les concentrations moyennes les plus élevées pour 5 substances.

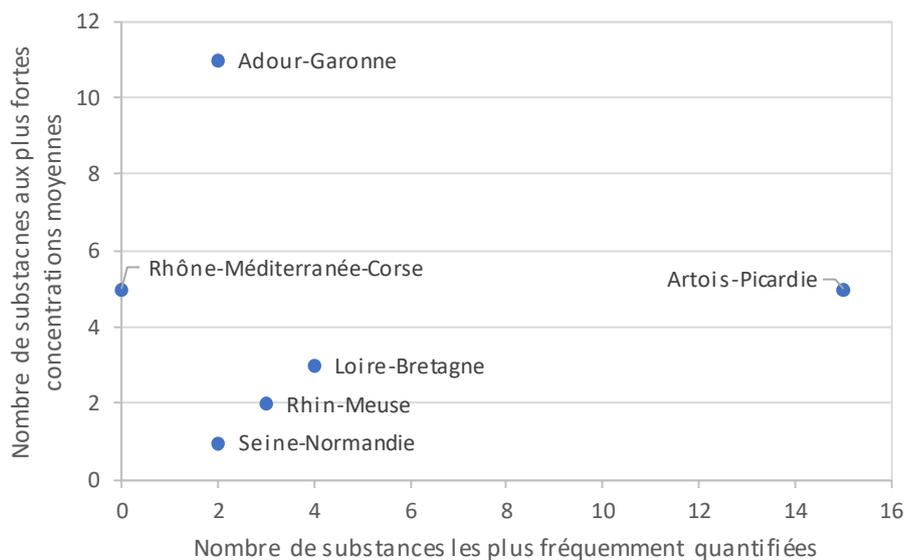


Figure 24. Nombre de substances les plus fréquemment quantifiées et nombre de substances aux concentrations moyennes les plus élevées pour les 6 bassins de métropole

4.3 Indicateurs d'alerte

4.3.1 Calcul des indicateurs

Deux indicateurs d'alerte relatifs au dépassement des PNEC ont été déterminés pour chaque substance, sur la sélection n° 2 des données. Ils ont été calculés en se basant sur la PNEC déterminée pour chaque molécule dans une perspective de pire cas. Les valeurs de PNEC disponibles pour les substances suivies dans cette étude sont présentées dans le Tableau 1. Il est rappelé ici que les PNEC ne sont pas toutes robustes et doivent être utilisées avec prudence pour l'interprétation de ces résultats.

Le premier indicateur calculé était la fréquence spatiale de dépassement de la PNEC pour une molécule donnée, calculée de la manière suivante :

$$Freq, \text{dépassement PNEC} = \frac{n}{N}$$

Avec n, le nombre de stations pour lesquelles le rapport $C_{MAX_station}/PNEC > 1$ pour une molécule donnée et N, le nombre total de stations, sur la sélection n° 2 des données, pour lesquelles cette molécule a été analysée.

La fréquence spatiale de dépassement de la PNEC, qui se réfère à un nombre de stations, diffère de la fréquence spatiale de quantification, qui se réfère à un nombre de données.

Le deuxième indicateur calculé était le degré de dépassement de la PNEC calculé de la manière suivante :

$$Degré \text{ dépassement PNEC} = \frac{MEC95}{PNEC}$$

avec MEC95, le 95^{ème} percentile des concentrations maximales par station relevées pour une molécule donnée.

Cet indicateur met en évidence l'amplitude élevée de dépassement de la PNEC. L'utilisation des concentrations maximales plutôt que les concentrations moyennes suit les recommandations du Comité d'Experts Priorisation (CEP). Cela permet d'éviter le traitement de données non quantifiées (< LQ) et de définir une situation au « pire cas » dans une logique de priorisation des substances émergentes pour la surveillance des eaux de surface.

Un degré de dépassement de PNEC supérieur à 1 a été considéré significatif.

Dans la suite de ce rapport, le niveau de criticité de dépassement de PNEC des substances sera défini selon les critères suivants, identiques à ceux appliqués lors de l'étude de 2020 :

- peu critique : fréquence spatiale de dépassement de la PNEC inférieure à 8 %
- moyennement critique : fréquence spatiale de dépassement de la PNEC comprise entre 8 et 50 % et degré de dépassement de la PNEC supérieur à 1
- très critique : fréquence spatiale de dépassement de la PNEC supérieure à 50 % et degré de dépassement de la PNEC supérieur à 100

4.3.2 Bassin Adour-Garonne

La Figure 25 montre la fréquence spatiale et le degré de dépassement des PNEC des 26 substances suivies dans les eaux de surface du bassin. Huit substances présentaient un dépassement de PNEC moyennement critique : l'argent, le cobalt, les cyanures libres, la carbamazépine, le diclofénac, l'ibuprofène, le diméthénamide et la flurochloridone. Leurs fréquences de dépassement de la PNEC allaient de 10 à 45 %, et leurs degrés de dépassement de la PNEC s'échelonnaient de 2,2 à 71. Le métolachlore présentait, quant à lui, un dépassement de PNEC très critique avec une fréquence de dépassement de 53 % et un degré de dépassement de 106.

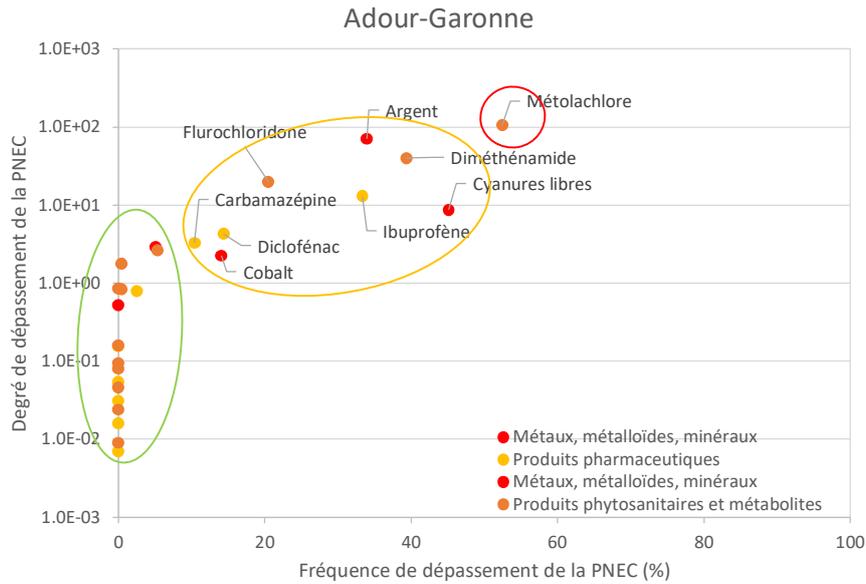


Figure 25. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Adour-Garonne

4.3.3 Bassin Artois-Picardie

La Figure 26 montre la fréquence et le degré de dépassement des PNEC des 25 substances suivies dans les eaux de surface du bassin. Huit substances présentaient un dépassement de PNEC moyennement critique : le cobalt, la carbamazépine, le diclofénac, l'ibuprofène, la carbendazime, le diméthénamide, le métolachlore et la terbuthylazine. Leurs fréquences de dépassement de la PNEC allaient de 8,8 à 94 %, et leurs degrés de dépassement de la PNEC s'échelonnaient de 1,6 à 51. Aucune substance ne présentait de dépassement de PNEC très critique.

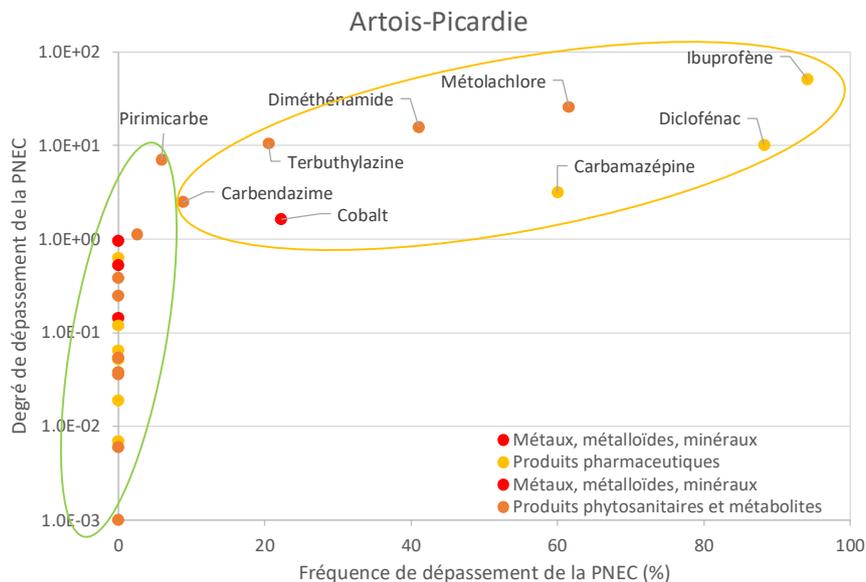


Figure 26. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Artois-Picardie

4.3.4 Bassin Loire-Bretagne

La Figure 27 montre la fréquence et le degré de dépassement des PNEC des 26 substances suivies dans les eaux de surface du bassin. Huit substances présentaient un dépassement de PNEC moyennement critique : l'argent, le cobalt, les cyanures libres, la carbamazépine, le diclofénac, l'ibuprofène, le diméthénamide, le métolachlore et la terbuthylazine. Leurs fréquences de dépassement de la PNEC allaient de 9,1 à 66 %, et leurs degrés de dépassement de la PNEC s'échelonnaient de 1,6 à 36. Aucune substance ne présentait de dépassement de PNEC très critique.

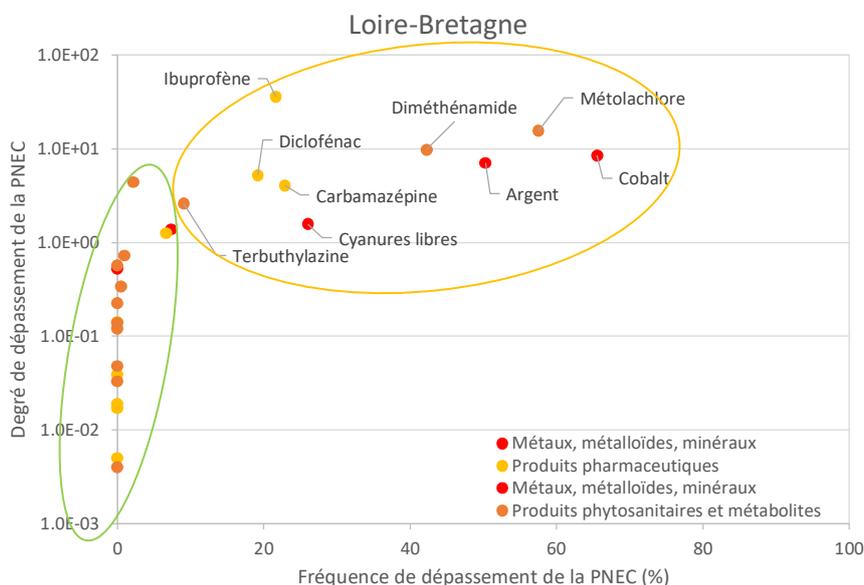


Figure 27. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Loire-Bretagne

4.3.5 Bassin Rhin-Meuse

La Figure 28 montre la fréquence et le degré de dépassement des PNEC des 26 substances suivies dans les eaux de surface du bassin. Neuf substances présentaient un dépassement de PNEC moyennement critique : l'argent, le cobalt, les cyanures libres, la carbamazépine, le diclofénac, l'ibuprofène, le diméthénamide, le métolachlore et la terbuthylazine. Leurs fréquences de dépassement de la PNEC allaient de 13 à 92 %, et leurs degrés de dépassement de la PNEC s'échelonnaient de 1,8 à 36. Aucune substance ne présentait de dépassement de PNEC très critique.

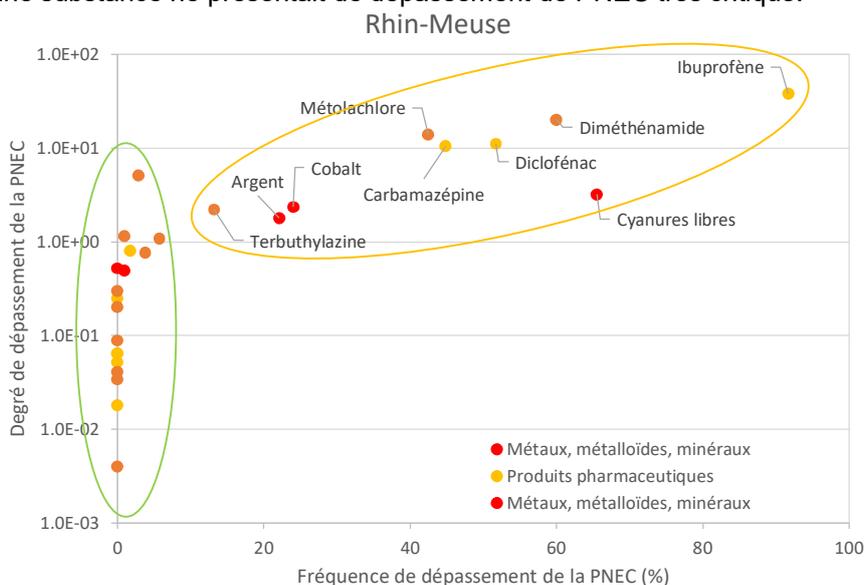


Figure 28. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Rhin-Meuse

4.3.6 Bassin Rhône-Méditerranée-Corse

La Figure 29 montre la fréquence et le degré de dépassement des PNEC des 25 substances suivies dans les eaux de surface du bassin. Six substances présentaient un dépassement de PNEC moyennement critique : le cobalt, la carbamazépine, le diclofénac, l'ibuprofène, le diméthénamide et le métolachlore. Leurs fréquences de dépassement de la PNEC allaient de 10 à 45 %, et leurs degrés de dépassement de la PNEC s'échelonnaient de 1,8 à 21. Aucune substance ne présentait de dépassement de PNEC très critique.

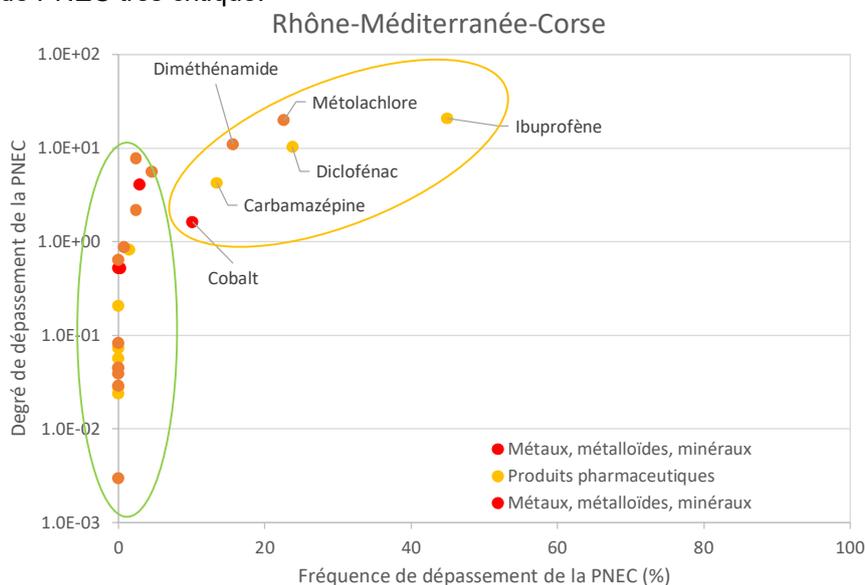


Figure 29. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Rhône-Méditerranée-Corse

4.3.7 Bassin Seine-Normandie

La Figure 30 montre la fréquence et le degré de dépassement des PNEC des 26 substances suivies dans les eaux de surface du bassin. Huit substances présentaient un dépassement de PNEC moyennement critique : l'argent, le cobalt, les cyanures libres, la carbamazépine, le diclofénac, l'ibuprofène, le diméthénamide et le métolachlore. Leurs fréquences de dépassement de la PNEC allaient de 19 à 60 %, et leurs degrés de dépassement de la PNEC s'échelonnaient de 2,0 à 26. Aucune substance ne présentait de dépassement de PNEC très critique.

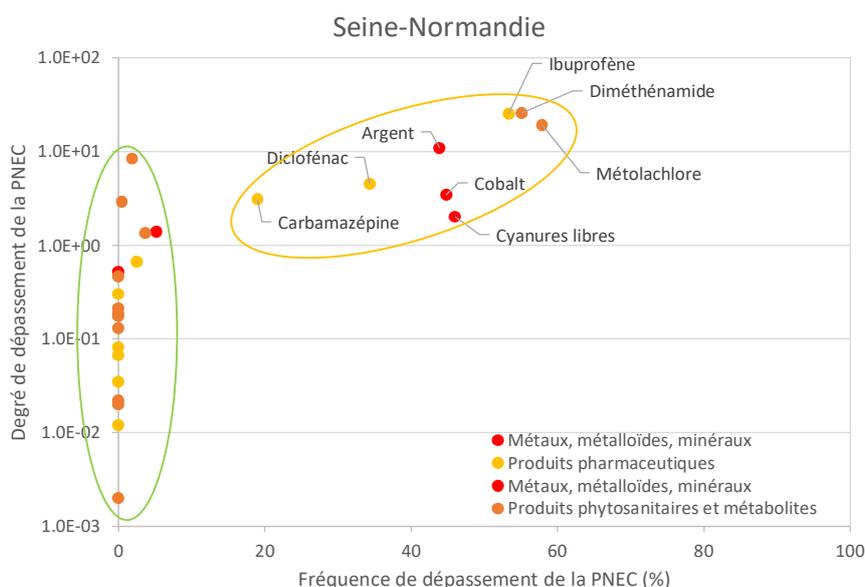


Figure 30. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Seine-Normandie

4.3.8 Bassin Martinique

La Figure 31 montre la fréquence et le degré de dépassement des PNEC des 9 substances suivies dans les eaux de surface du bassin. Entre 1 et 20 données étaient disponibles pour ce bassin, les indicateurs de dépassement de PNEC ne sont donc pas robustes. Quatre substances présenteraient un dépassement de PNEC moyennement critique : la carbamazépine, le diclofénac, l'oxazépan et le métolachlore, tandis qu'aucune substance ne présenterait de dépassement de PNEC très critique.

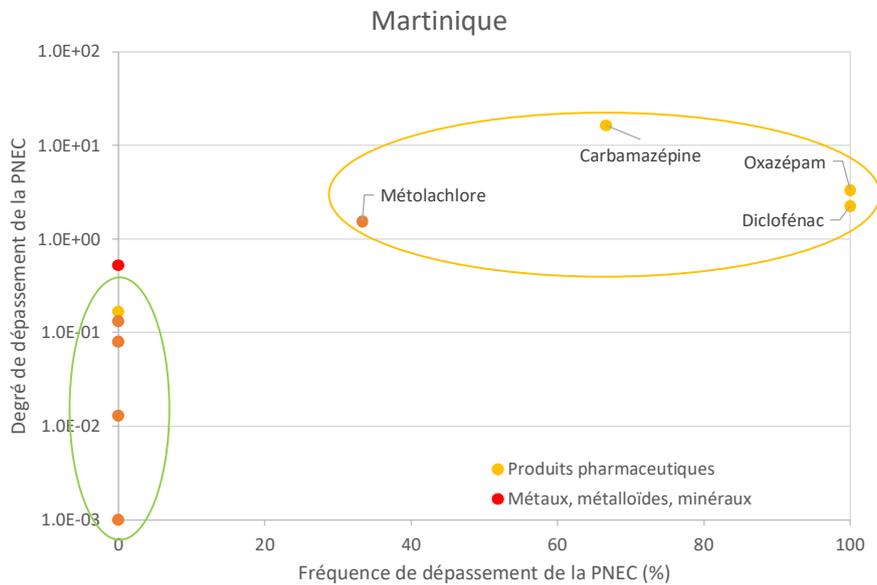


Figure 31. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Martinique

4.3.9 Bassin Réunion

La Figure 32 montre la fréquence et le degré de dépassement des PNEC des 7 substances quantifiées sur les 23 suivies dans les eaux de surface du bassin. Peu de données étaient disponibles pour les cyanures libres, le métolachlore ESA et le métolachlore OXA. Seul le métolachlore présentait un dépassement de PNEC moyennement critique avec une fréquence de dépassement à 18 % et un degré de dépassement de 9,6. Aucune substance ne présentait de dépassement de PNEC très critique.

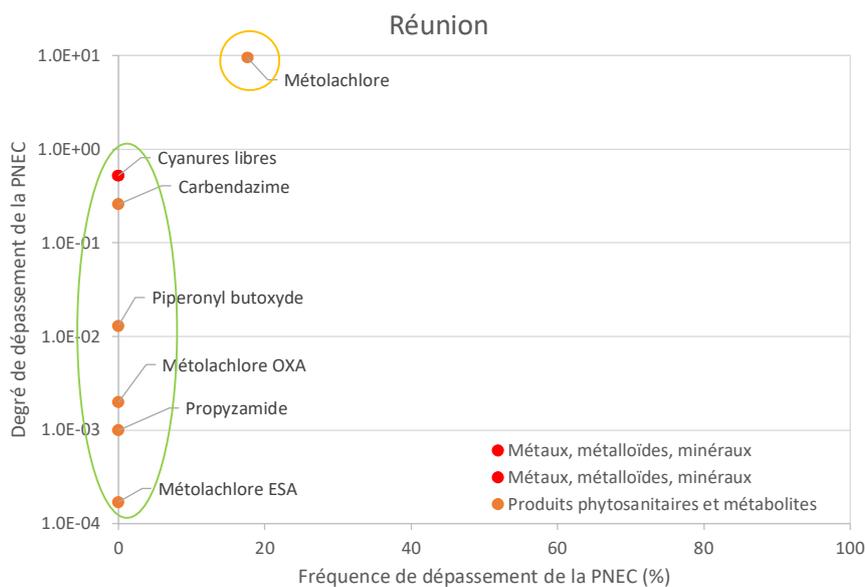


Figure 32. Fréquence et degré de dépassement des PNEC dans les eaux de surface du bassin Réunion

4.3.10 Synthèse des dépassements de PNEC à l'échelle des bassins hydrographiques

Le Tableau 8 présente les substances dont les dépassements de PNEC étaient moyennement critiques et très critiques pour chaque bassin hydrographique. Le Tableau 8 montre que cinq substances présentaient un risque de dépassement de PNEC moyennement critique dans tous les bassins de métropole : le cobalt, la carbamazépine, le diclofénac, l'ibuprofène et le diméthénamide. De plus, le métolachlore présentait un risque très critique dans le bassin Adour-Garonne, et moyennement critique dans les autres bassins, y compris dans les bassins de la Martinique et de la Réunion. Parmi ces substances, le cobalt et la carbamazépine faisaient partie des quatre substances fréquemment retrouvées dans tous les bassins de métropole (cf. § 4.2.9). *A contrario*, l'oxazépam et métolachlore ESA, les deux autres substances fréquemment présentes dans les milieux, présentaient des dépassements de PNEC peu critiques, en raison des PNEC bien supérieures aux concentrations mesurées (0,3 et 400 µg/L, respectivement).

Par ailleurs, deux spécificités bassin au regard de la criticité de dépassement de PNEC peuvent être observées : la flurochloridone pour le bassin Adour-Garonne et la carbendazime pour le bassin Artois-Picardie.

Tableau 8. Substances dont les dépassements de PNEC étaient moyennement critiques et très critiques pour chaque bassin hydrographique

Dépassement de PNEC	AG	AP	LB	RM	RMC	SN	Mar	Réu
Très critique	Métolachlore							
Moyennement critique	Argent	Carbamazépine	Argent	Argent	Carbamazépine	Argent	Carbamazépine	Métolachlore
	Carbamazépine	Carbendazime	Carbamazépine	Carbamazépine	Cobalt	Carbamazépine	Diclofénac	
	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Diclofénac	Cobalt	Métolachlore	
	Cyanures libres*	Diclofénac*	Cyanures libres	Cyanures libres	Diméthénamide	Cyanures libres	Oxazépam	
	Diclofénac	Diméthénamide	Diclofénac	Diclofénac	Ibuprofène*	Diclofénac		
	Diméthénamide	Ibuprofène*	Diméthénamide	Diméthénamide	Métolachlore	Diméthénamide		
	Flurochloridone*	Métolachlore	Ibuprofène*	Ibuprofène*		Ibuprofène*		
	Ibuprofène*	Terbutylazine	Métolachlore	Métolachlore		Métolachlore		
		Terbutylazine	Terbutylazine					

Les substances en gras présentaient un dépassement de PNEC critique dans un seul bassin

* : substances pour lesquelles les indicateurs de dépassement de la PNEC sont moins robustes car $PNEC/LQ_{moy}$ est compris entre 1 et 2

Le Tableau 9 présente la fréquence et le degré de dépassement de la PNEC par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées. Les substances sont classées par ordre décroissant des moyennes des fréquences de dépassement de la PNEC sur l'ensemble des bassins. Les fréquences et degrés de dépassement de PNEC des bassins ont été comparés aux valeurs moyennes majorées de l'écart-type afin d'identifier les valeurs notablement élevées.

Sur le bassin Adour-Garonne, la flurochloridone présentait une fréquence de dépassement de la PNEC très élevée par rapport à la moyenne de métropole (20 %). En matière de degré de dépassement de la PNEC uniquement, six substances présentaient des valeurs (supérieures à 1) notablement plus élevées que la moyenne : le métolachlore (106), le diméthénamide (40), la flurochloridone (20), l'argent (71), les cyanures libres (8,7) et le thallium (2,9).

Sur le bassin Artois-Picardie, 6 substances présentaient des fréquences de dépassement de la PNEC notablement plus élevées que la moyenne : l'ibuprofène (94 %), le diclofénac (88 %) la carbamazépine (60 %), la terbuthylazine (21 %), la carbendazime (8,8 %) et le pirimicarbe (5,9 %). Cinq substances présentaient des degrés de dépassement de la PNEC notablement élevés : l'ibuprofène (51), la terbuthylazine (10), le pirimicarbe (7,0), la carbendazime (2,5) et le dicamba (1,1).

Sur le bassin Loire-Bretagne, 4 substances présentaient des fréquences de dépassement de la PNEC notablement plus élevées que la moyenne : le cobalt (66 %), l'argent (50 %), le thallium (7,3 %) et l'oxazépam (6,7 %). Le cobalt et l'oxazépam présentaient également des degrés de dépassement de la PNEC plus élevés que la moyenne, avec des valeurs à 8,5 et 1,3, respectivement.

Sur le bassin Rhin-Meuse, 4 substances présentaient des fréquences de dépassement de la PNEC notablement plus élevées que la moyenne : l'ibuprofène (92 %), les cyanures libres (66 %), le diméthénamide (60 %) et le dicamba (5,7 %). Le diclofénac et la carbamazépine présentaient, quant à eux, des degrés de dépassement de la PNEC supérieurs à la moyenne de métropole (11 dans les deux cas).

Sur le bassin Rhône-Méditerranée-Corse, aucune substance ne présentait de fréquence de dépassement de la PNEC notablement supérieure à la moyenne de métropole. Et seule la carbendazime présentait un degré de dépassement de la PNEC supérieur à la moyenne, avec une valeur à 2,2.

Sur le bassin Seine-Normandie, aucune substance ne présentait de fréquence et de degré de dépassement de la PNEC notablement supérieurs à la moyenne de métropole.

Les indicateurs d'alerte pour le bassin Martinique sont peu robustes car calculés avec un très faible nombre de données. Le diclofénac et l'oxazépam ont été analysés une fois et quantifiés au-dessus de la PNEC. La carbamazépine a été analysée sur trois stations et quantifiée sur deux d'entre elles au-dessus de la PNEC, avec le plus haut degré de dépassement tous bassins confondus. Le métolachlore a été analysé sur 9 stations et quantifié sur 3 d'entre eux.

Sur le bassin de la Réunion, le métolachlore a été analysé sur 17 stations et quantifié au-dessus de la PNEC sur trois d'entre elles, avec un degré de dépassement de la PNEC de 9,6.

Tableau 9. Fréquence de dépassement de la PNEC (%) et degré de dépassement de la PNEC par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées

Substance	Fréquence de dépassement de la PNEC (%) - Degré de dépassement de la PNEC																
	PNEC (µg/L)	AG		AP		LB		RM		RMC		SN		Mar		Réu	
Ibuprofène	0,011	33,3	13,1	94,1	51,2	21,6	36,2	91,7	38,5	45,0	20,8	53,3	25,5			0,0	0,0
Métolachlore	0,07	52,5	105,7	61,5	25,7	57,5	15,6	42,5	14,1	22,6	20,0	57,9	19,3	33,3	1,5	17,6	9,6
Diclofénac	0,04	14,4	4,3	88,2	10,1	19,2	5,2	51,7	11,2	23,8	10,4	34,3	4,6	100,0	2,3	0,0	0,0
Cyanures libres	0,57	45,1	8,7			26,0	1,6	65,5	3,2			46,0	2,0			0,0	0,5
Diméthénamide	0,04	39,3	40,0	41,0	15,6	42,2	9,8	60,0	20,3	15,6	11,0	55,1	25,9			0,0	0,0
Carbamazépine	0,05	10,4	3,3	60,0	3,2	22,9	4,1	44,8	10,6	13,5	4,3	19,0	3,1	66,7	16,3	0,0	0,0
Cobalt	0,3	14,0	2,2	22,2	1,6	65,5	8,5	24,0	2,4	10,1	1,6	44,8	3,5				
Argent	0,05	33,9	70,7	0,0	1,0	50,3	7,1	22,1	1,8	2,9	4,1	43,9	11,0				
Oxazépan	0,372	2,5	0,8	0,0	0,6	6,7	1,3	1,8	0,8	1,4	0,8	2,5	0,7	100,0	3,3	0,0	0,0
Terbutylazine	0,06	5,3	2,6	20,5	10,5	9,1	2,6	13,2	2,2	4,6	5,6	3,7	1,4			0,0	0,0
Flurochloridone	0,028	20,5	20,0	0,0	0,3	2,1	4,4	2,9	5,1	2,4	7,8	1,9	8,4			0,0	0,0
Thallium	0,2	5,1	2,9	0,0	0,1	7,3	1,4	1,0	0,5	0,2	0,5	5,2	1,4				
Carbendazime	0,15	0,4	0,8	8,8	2,5	0,5	0,3	3,8	0,8	2,4	2,2	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,3
Dicamba	0,5	0,0	0,9	2,6	1,1	1,0	0,7	5,7	1,1	0,7	0,9	0,0	0,5	0,0	0,1	0,0	0,0
Pirimicarbe	0,09	0,4	1,8	5,9	7,0	0,0	0,6	1,0	1,2	0,0	0,6	0,5	2,9			0,0	0,0
Sulfaméthoxazole	0,6	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,0
Lénacile	1,215	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2			0,0	0,0
Fenpropidine	0,36	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	0,1			0,0	0,0
Propyzamide	8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2			0,0	0,0
Kétoprofène	2,096	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1			0,0	0,0
Métolachlore OXA	15,4	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pipéronyl butoxyde	1,48	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0			0,0	0,0
Paracétamol	32	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1			0,0	0,0
Acide fénofibrique	3,612	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0			0,0	0,0
Carbamazépine époxyde	2,57	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0			0,0	0,0
Métolachlore ESA	400	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Dégradé de couleurs (selon mise en forme générique Excel) : vert à rouge = valeur faible à valeur élevée sur l'ensemble des données

La Figure 33 présente le nombre de substances aux dépassements de la PNEC les plus fréquents et le nombre de substances aux degrés de dépassement de la PNEC les plus élevés pour les 6 bassins de métropole. Le bassin Artois-Picardie présentait six substances aux dépassements de la PNEC les plus fréquents, le nombre le plus élevé parmi les bassins. De plus, le bassin Artois-Picardie présentait pour 5 substances les degrés de dépassement de la PNEC les plus élevés. Sur ce bassin, l'ibuprofène, la terbuthylazine, la carbendazime et le pirimicarbe présentaient à la fois la fréquence et le degré de dépassement de la PNEC les plus élevés. Les bassins Loire-Bretagne et Rhin-Meuse présentaient trois substances aux fréquences de dépassement de la PNEC les plus élevées et deux substances aux degrés de dépassement de la PNEC les plus élevés. Sur le bassin Loire-Bretagne, le cobalt et l'oxazépam présentaient la fréquence et le degré de dépassement de la PNEC les plus élevés. *A contrario*, sur le bassin Rhin-Meuse, aucune substance ne présentait à la fois la fréquence et le degré de dépassement de PNEC les plus élevés. Le bassin Adour-Garonne présentait une substance à la fréquence de dépassement de la PNEC la plus élevée et six substances aux degrés de dépassement de la PNEC les plus élevés. Sur ce bassin, la flurochloridone a le plus fréquemment dépassé la PNEC, avec le degré de dépassement le plus élevé. Enfin, les bassins Rhône-Méditerranée-Corse et Seine-Normandie ne présentaient aucune substance à la fréquence ou au degré de dépassement de la PNEC la ou le plus élevé(e).

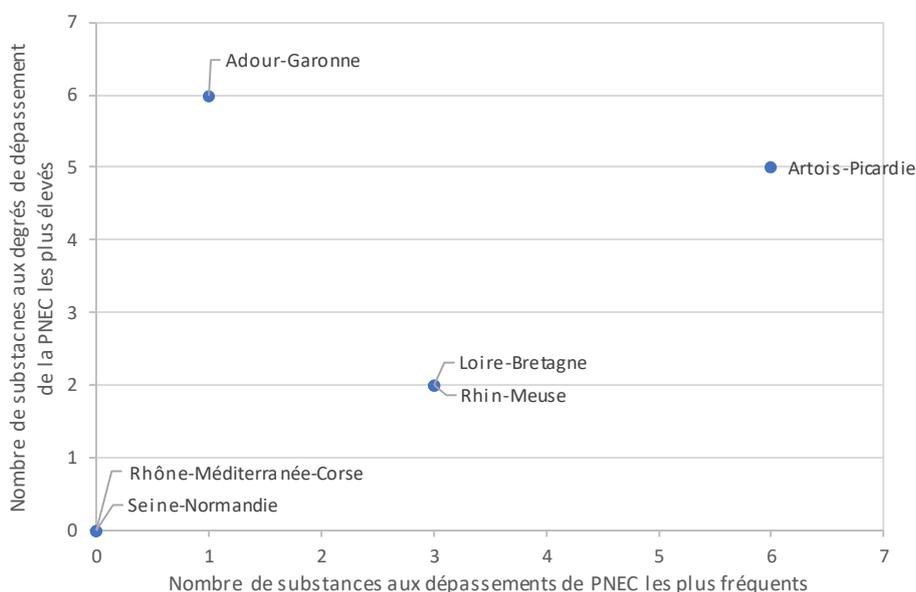


Figure 33. Nombre de substances aux dépassements de PNEC les plus fréquents et nombre de substances aux degrés de dépassement de PNEC les plus élevés pour les 6 bassins de métropole

En complément, un indice de criticité a été calculé en multipliant les fréquences de quantification au ratio des concentrations moyennes et des PNEC ($FQ * C_{moy}/PNEC$). Les Figure 34, Figure 35 et Figure 36 présentent ces indices pour les produits pharmaceutiques, les métaux et minéraux, et les produits phytosanitaires, respectivement. La Figure 34 montre que l'indice de criticité de la famille des produits pharmaceutiques suivait la densité de population dans les différents bassins. Le bassin Adour-Garonne affichait les indices les plus faibles sauf pour l'acide fénofibrique, et le bassin Artois-Picardie affichait les indices les plus élevés sauf pour le paracétamol. Sur le bassin de la Martinique, les indices de criticité étaient nettement supérieurs à ceux observés dans les bassins de métropole. Cela est probablement du fait de la pression d'un assainissement encore trop déficient. Pour les autres familles, et notamment les produits phytosanitaires, les résultats étaient très variables selon les bassins, mais le métolachlore et le diméthénamide faisaient l'unanimité en matière de criticité.

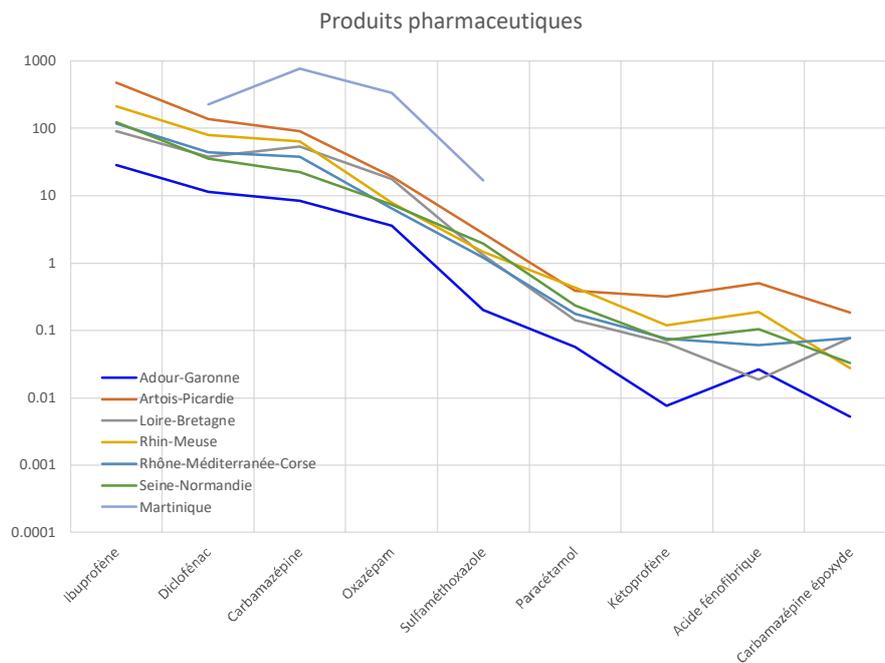


Figure 34. Indice de criticité des produits pharmaceutiques à l'échelle des bassins versants

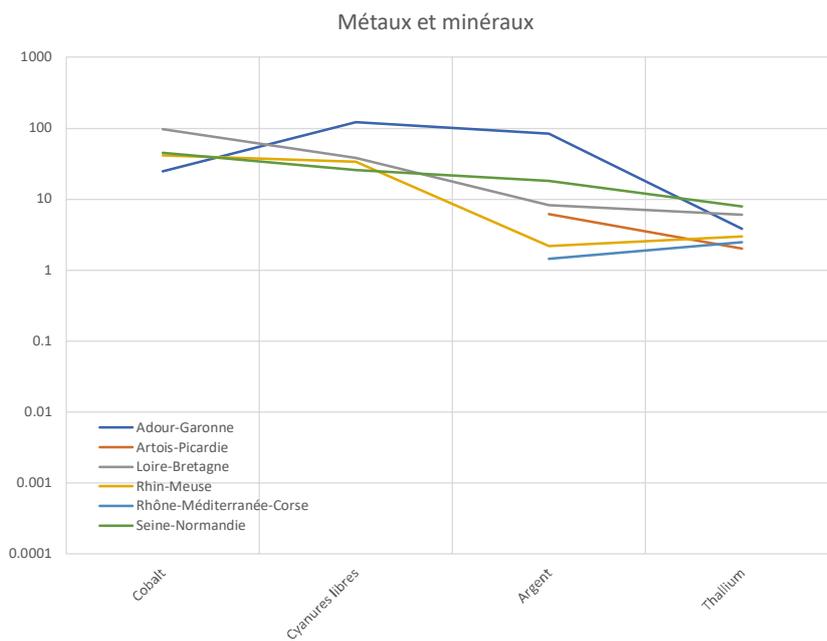


Figure 35. Indice de criticité des métaux et minéraux à l'échelle des bassins versants

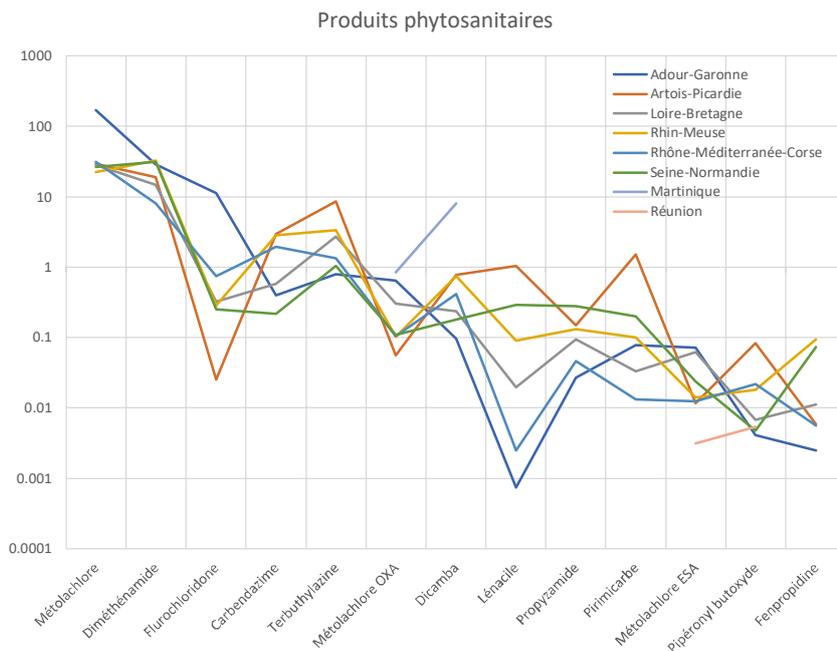


Figure 36. Indice de criticité des produits phytosanitaires à l'échelle des bassins versants

5 Croisement des données d'imprégnation des milieux avec des données de pressions chimiques régionales

Les données d'imprégnation des milieux (fréquences de quantification et concentrations moyennes des substances dans les eaux de surface) ont été croisées aux données de pressions chimiques régionales afin d'identifier des substances caractéristiques des différentes pressions, et d'éventuelles substances multi-pressions, voire toutes pressions. Les traitements de données ont été réalisés sur la sélection n° 1 des données de métropole et des DROM (excepté la Guyane pour laquelle les données d'occupation du sol n'étaient pas exhaustives).

Dans un premier temps, les stations ont été caractérisées en matière de pressions chimiques. Les fréquences de quantification et les concentrations moyennes des 26 substances ciblées ont ensuite été déterminées pour chaque type de pression. Enfin, ces données ont été présentées et interprétées.

5.1 Détermination des pressions chimiques régionales

Le travail consistait dans un premier temps à déterminer les pressions associées à chaque station étudiée. Ces pressions ont été déduites des données d'occupation du sol de 2018 de CORINE Land Cover (CLC). L'ensemble du traitement a été réalisé sous QGIS (version 3.4.9).

5.1.1 Les données

Afin de déterminer les pressions associées à chaque station étudiée, deux types de données étaient nécessaires : les coordonnées GPS des stations (Figure 37) et les données d'occupation des sols.

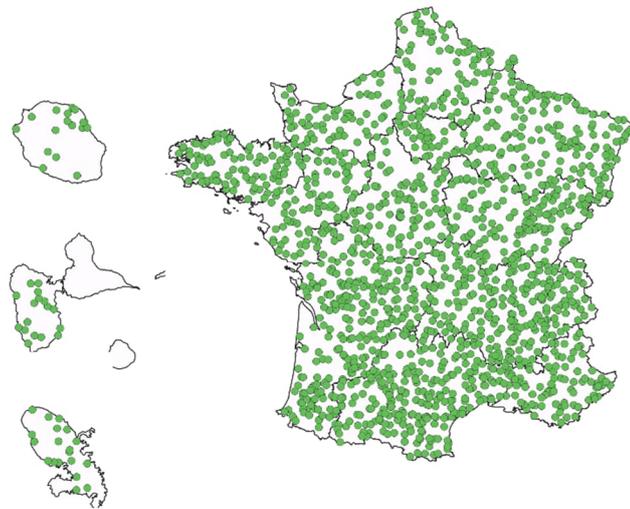


Figure 37. Représentation des stations étudiées

La base de données géographiques CORINE Land Cover est construite à partir de l'interprétation visuelle d'images satellitaires. La Figure 38 représente l'occupation des sols en métropole et DROM, dont les couleurs sont décrites dans le Tableau 10.

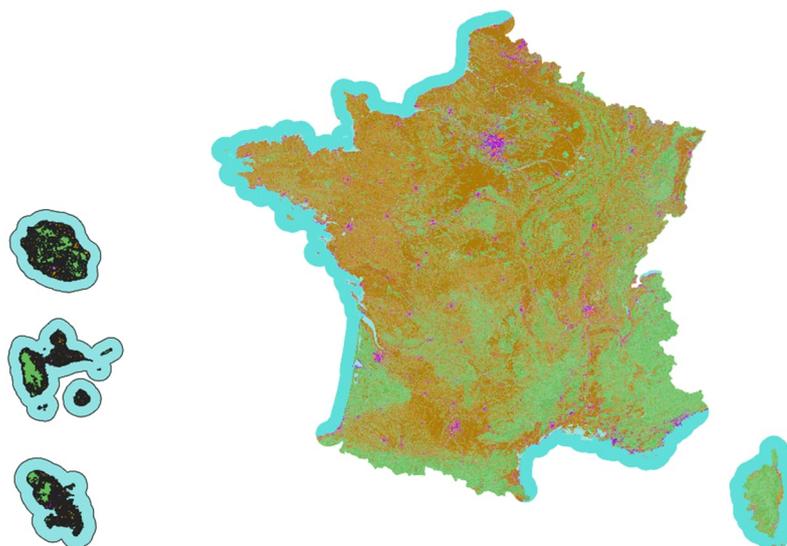


Figure 38. Cartographie de l'occupation du sol en France métropolitaine et dans les DROM

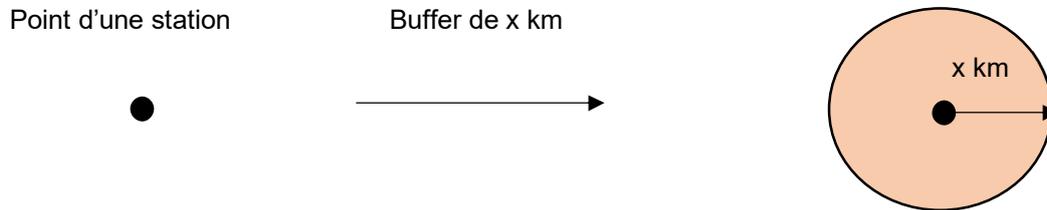
Les occupations du sol décrites dans la colonne « Libellé » du Tableau 10 ont été regroupées en 5 catégories (Pressions Urbaine, Industrielle, Agricole, Forêts et milieux semi-naturels, et Surfaces en eau). La catégorie « Surfaces en eau » ne sera pas étudiée dans la suite des traitements.

Code	Pression	Libellé	Couleur
111	Urbaine	Tissu urbain continu	
112	Urbaine	Tissu urbain discontinu	
121	Industrielle	Zones industrielles ou commerciales et installations publiques	
122	Industrielle	Réseaux routier et ferroviaire et espaces associés	
123	Industrielle	Zones portuaires	
124	Industrielle	Aéroports	
131	Industrielle	Extraction de matériaux	
132	Industrielle	Décharges	
133	Industrielle	Chantiers	
141	Urbaine	Espaces verts urbains	
142	Urbaine	Équipements sportifs et de loisirs	
211	Agricole	Terres arables hors périmètres d'irrigation	
212	Agricole	Périmètres irrigués en permanence	
213	Agricole	Rizières	
221	Agricole	Vignobles	
222	Agricole	Vergers et petits fruits	
223	Agricole	Oliveraies	
231	Agricole	Prairies et autres surfaces toujours en herbe à usage agricole	
241	Agricole	Cultures annuelles associées à des cultures permanentes	
242	Agricole	Systèmes culturaux et parcellaires complexes	
243	Agricole	Surfaces essentiellement agricoles, interrompues par des espaces naturels importants	
244	Agricole	Territoires agroforestiers	
311	Forêts et milieux semi-naturels	Forêts de feuillus	
312	Forêts et milieux semi-naturels	Forêts de conifères	
313	Forêts et milieux semi-naturels	Forêts mélangées	
321	Forêts et milieux semi-naturels	Pelouses et pâturages naturels	
322	Forêts et milieux semi-naturels	Landes et broussailles	
323	Forêts et milieux semi-naturels	Végétation sclérophylle	
324	Forêts et milieux semi-naturels	Forêt et végétation arbustive en mutation	
331	Forêts et milieux semi-naturels	Plages, dunes et sable	
332	Forêts et milieux semi-naturels	Roches nues	
333	Forêts et milieux semi-naturels	Végétation clairsemée	
334	Forêts et milieux semi-naturels	Zones incendiées	
335	Forêts et milieux semi-naturels	Glaciers et neiges éternelles	
411	Surfaces en eau	Marais intérieurs	
412	Surfaces en eau	Tourbières	
421	Surfaces en eau	Marais maritimes	
422	Surfaces en eau	Marais salants	
423	Surfaces en eau	Zones intertidales	
511	Surfaces en eau	Cours et voies d'eau	
512	Surfaces en eau	Plans d'eau	
521	Surfaces en eau	Lagunes littorales	
522	Surfaces en eau	Estuaires	
523	Surfaces en eau	Mers et océans	

Tableau 10. Nomenclature des occupations du sol

5.1.2 Le traitement des données

Dans un premier temps, un buffer de x km a été créé à partir des données GPS des stations. Deux buffers ont été choisis dans notre étude : 1 et 5 km. Ce buffer a créé un cercle dont le centre est la station (point de départ) et le rayon la distance de x km.



Dans un second temps, la part que représentaient les différentes occupations du sol a été calculée pour chaque station et chaque buffer. Pour cela, le buffer précédemment créé a été intersecté avec la couche des occupations du sol (Figure 39).

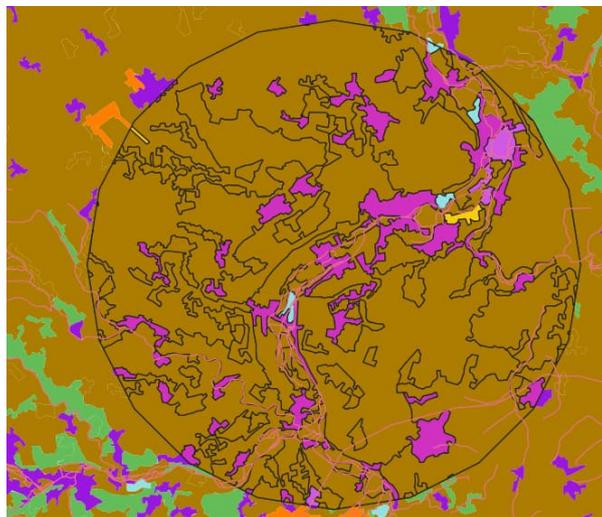


Figure 39. Buffer d'une station découpé selon l'occupation du sol

5.1.3 Résultats et nomenclature

Les résultats ont montré dans de nombreux cas des stations caractérisées par les quatre occupations des sols, avec parfois certaines d'entre elles à des pourcentages très faibles. Afin de simplifier la mise en œuvre et l'interprétation des croisements de données, l'occupation du sol majoritaire a été retenue pour caractériser la pression de chaque station, avec les buffers de 1 km et de 5 km. Dans ce cas, les stations étaient caractérisées par une pression principale. Par exemple, si l'occupation du sol d'une station était découpée de la façon suivante : Agricole : 75 %, Urbaine : 15 %, Forêts : 10 % et Industrielle : 5 %, la pression agricole était associée à la station.

Dans un second temps, ces mêmes stations ont été caractérisées de façon plus fine, à partir des deux occupations majoritaires et supérieures à 10 %, avec les buffers de 1 km et de 5 km. Dans ce cas, les stations étaient caractérisées par une pression principale et une pression secondaire. Par exemple, si l'occupation du sol d'une station était découpée de la façon suivante : Agricole : 75 %, Urbaine : 15 %, Forêts : 10 % et Industrielle : 5 %, la pression agricole-urbaine était associée à la station. Dans les cas où seule une occupation du sol dépassait 10 %, par exemple, si l'occupation du sol d'une station était découpée de la façon suivante : Agricole : 90 %, Urbaine : 1 %, Forêts : 8 % et Industrielle : 1 %, il n'y avait pas de pression secondaire déterminée pour cette station. La pression agricole uniquement était associée à la station.

Quatre types de caractérisation des pressions chimiques associées aux stations ont donc été effectués : avec un buffer de 1 ou 5 km, et en considérant une pression ou deux pressions. Dans la suite de ce rapport, ces quatre caractérisations, et les traitements et interprétations des données qui en découlent, porteront les codes suivants afin de les identifier :

- 1 km 1 p : Caractérisation avec buffer de 1 km et identification d'une pression
- 1 km 2 p : Caractérisation avec buffer de 1 km et identification de deux pressions
- 5 km 1 p : Caractérisation avec buffer de 5 km et identification d'une pression
- 5 km 2 p : Caractérisation avec buffer de 5 km et identification de deux pressions

5.2 Analyse quantitative

Le jeu relatif aux 1469 stations caractérisées et sur lequel les traitements statistiques ont été effectués comprenait 721 368 données.

Le Tableau 11 présente, pour chacune des 4 pressions identifiées selon la caractérisation 1 km 1 p, pour la période complète 2016-2019 :

- le nombre de bassins,
- le nombre de stations,
- le nombre de substances,
- le nombre de données, et
- le nombre de données quantifiées.

Tableau 11. Description du jeu total de données pour les pressions identifiées selon la caractérisation 1 km 1 p pour la période complète 2016-2019

Caractérisation 1 km 1 p	Nombre de bassins	Nombre de stations	Nombre de substances	Nombre de données	Nombre de données quantifiées
Agricole	8	1037	26	518871	94659
Forêts et milieux semi-naturels	8	310	26	126873	12182
Industrielle	5	9	26	7180	1733
Urbaine	8	113	26	68444	16252

Le Tableau 12 présente les mêmes informations pour chaque pression identifiée selon la caractérisation 1 km 2 p, pour la période complète 2016-2019.

Tableau 12. Description du jeu total de données pour les pressions identifiées selon la caractérisation 1 km 2 p pour la période complète 2016-2019

Caractérisation 1 km 2 p	Nombre de bassins	Nombre de stations	Nombre de substances	Nombre de données	Nombre de données quantifiées
Agricole	7	305	26	151046	29642
Agricole-Forêts	8	432	26	203690	33272
Agricole-Industrielle	7	26	26	12053	2410
Agricole-Urbaine	8	274	26	152082	29335
Forêts et milieux semi-naturels	5	59	26	20478	588
Forêts-Agricole	8	214	26	88188	8438
Forêts-Industrielle	5	6	26	2824	441
Forêts-Urbaine	6	31	26	15383	2715
Industrielle-Agricole	3	3	26	1636	333
Industrielle-Forêts	2	3	26	3368	629
Industrielle-Urbaine	3	3	26	2176	771
Urbaine	4	11	26	5578	1750
Urbaine-Agricole	7	62	26	35827	8234
Urbaine-Forêts	6	21	26	13454	3046
Urbaine-Industrielle	6	19	26	13585	3222

Il est à noter que les informations du Tableau 11 et du Tableau 12 sont liées. En effet, les nombres totaux de stations sont égaux (1469) et le nombre de stations relatif à une pression dans le Tableau 11 (par exemple pour la pression Agricole, 1037 stations) est égal à la somme des nombres de stations de cette même pression principale (Agricole, agricole-forêts, agricole-industrielle et agricole-urbaine, au total, 1037 stations). La caractérisation 1 km 2 p offre donc une description plus fine des stations caractérisées selon la méthode 1 km 1 p.

En complément, la Figure 40 présente, pour chaque bassin hydrographique, le nombre de stations pour chaque caractérisation 1 km 2 p. Le bassin Loire-Bretagne présentait le plus grand nombre de stations (419), avec le plus grand pourcentage de stations agricoles (83 %). Le bassin Rhône-Méditerranée-Corse présentait presque autant de stations que le bassin Loire-Bretagne (416) avec le plus grand pourcentage de stations de type forêts pour la métropole (35 %). Le bassin Artois-Picardie présentait 39 stations, avec le plus grand pourcentage de stations urbaines (23 %) pour la métropole. Le bassin Rhin-Meuse présentait 106 stations, et le plus grand pourcentage de stations industrielles. La bassin Réunion présentait 17 stations, le plus faible pourcentage de stations agricoles (41 %) et le plus grand pourcentage de stations de type forêts (47 %). Enfin, le bassin de la Martinique présentait 11 stations et le plus grand pourcentage de stations urbaines (27 %).

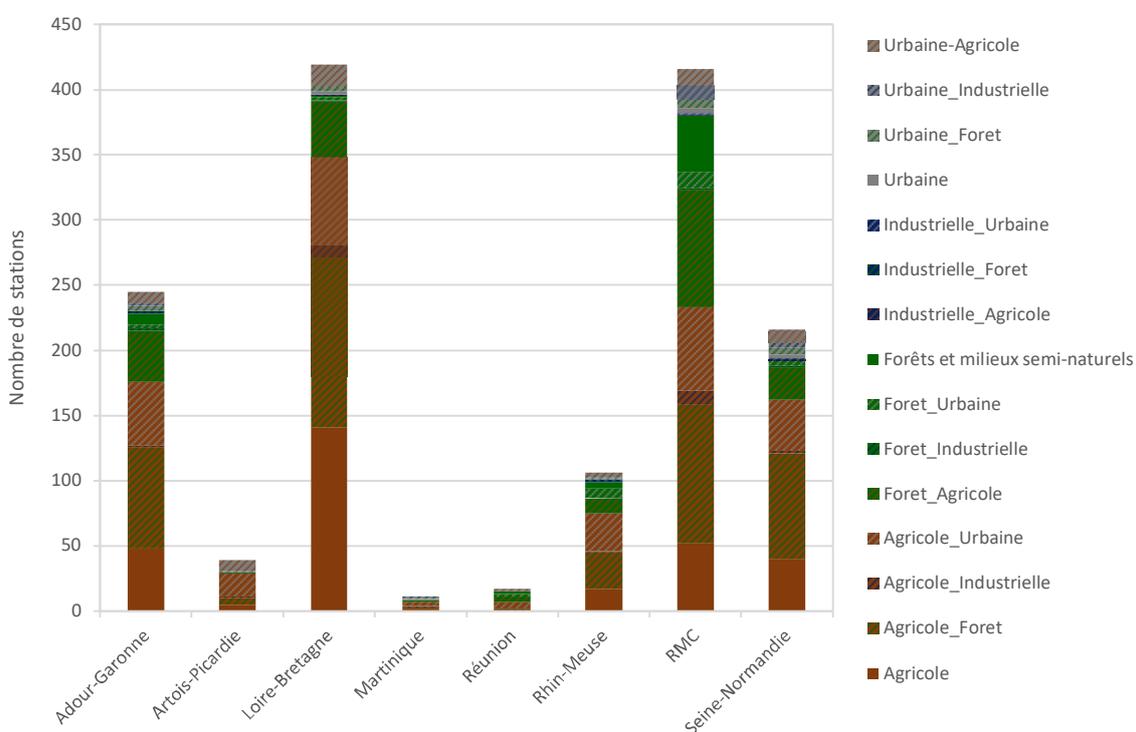


Figure 40. Nombre de stations de caractérisation 1 km 2 p pour chaque bassin hydrographique

Les Tableau 13 et Tableau 14 présentent les mêmes informations pour chaque pression identifiée selon les caractérisations 5 km 1 p et 5 km 2 p, pour la période complète 2016-2019.

Tableau 13. Description du jeu total de données pour les pressions identifiées selon la caractérisation 5 km 1 p pour la période complète 2016-2019

Caractérisation 5 km 1 p	Nombre de bassins	Nombre de stations	Nombre de substances	Nombre de données	Nombre de données quantifiées
Agricole	8	1080	26	556544	107184
Forêts et milieux semi-naturels	7	357	26	142444	11507
Urbaine	6	32	26	22380	6135

Tableau 14. Description du jeu total de données pour les pressions identifiées selon la caractérisation 5 km 2 p pour la période complète 2016-2019

Caractérisation 5 km 2 p	Nombre de bassins	Nombre de stations	Nombre de substances	Nombre de données	Nombre de données quantifiées
Agricole	8	282	26	156029	30042
Agricole-Forêts	8	677	26	335745	63957
Agricole-Urbaine	7	121	26	64770	13185
Forêts-Agricole	7	275	26	111860	9575
Forêts-Urbaine	4	8	26	4995	1291
Forêts et milieux semi-naturels	5	74	26	25589	641
Urbaine	3	6	26	2560	673
Urbaine-Agricole	4	9	26	5850	1037
Urbaine-Forêts	2	11	26	8460	2617
Urbaine-Industrielle	3	6	26	5510	1808

Le buffer de 5 km n'a pas permis d'identifier des stations caractérisées par une pression industrielle, car l'occupation du sol des activités industrielles devenait minoritaire sur des surfaces plus larges prises autour des stations. Seules trois pressions ont donc été identifiées : agricole, urbaine et forêts. Comme le Tableau 12, le Tableau 14 présente une description plus fine de données du Tableau 13, avec les stations caractérisées par des pressions principales et secondaires.

En complément, la Figure 41 présente, pour chaque bassin hydrographique, le nombre de stations pour chaque caractérisation 5 km 2 p. Selon ce mode de caractérisation des stations, le bassin Artois-Picardie présentait le plus grand pourcentage de stations agricoles (100 %) à l'échelle nationale. Le bassin Rhône-Méditerranée-Corse présentait le plus grand pourcentage de stations de type forêts pour l'ensemble du territoire (48 %). Le bassin Seine-Normandie présentait le plus grand pourcentage de stations urbaines de métropole (5 %), et le bassin Martinique (11 stations) le plus grand pourcentage de stations urbaines pour l'ensemble du territoire (18 %).

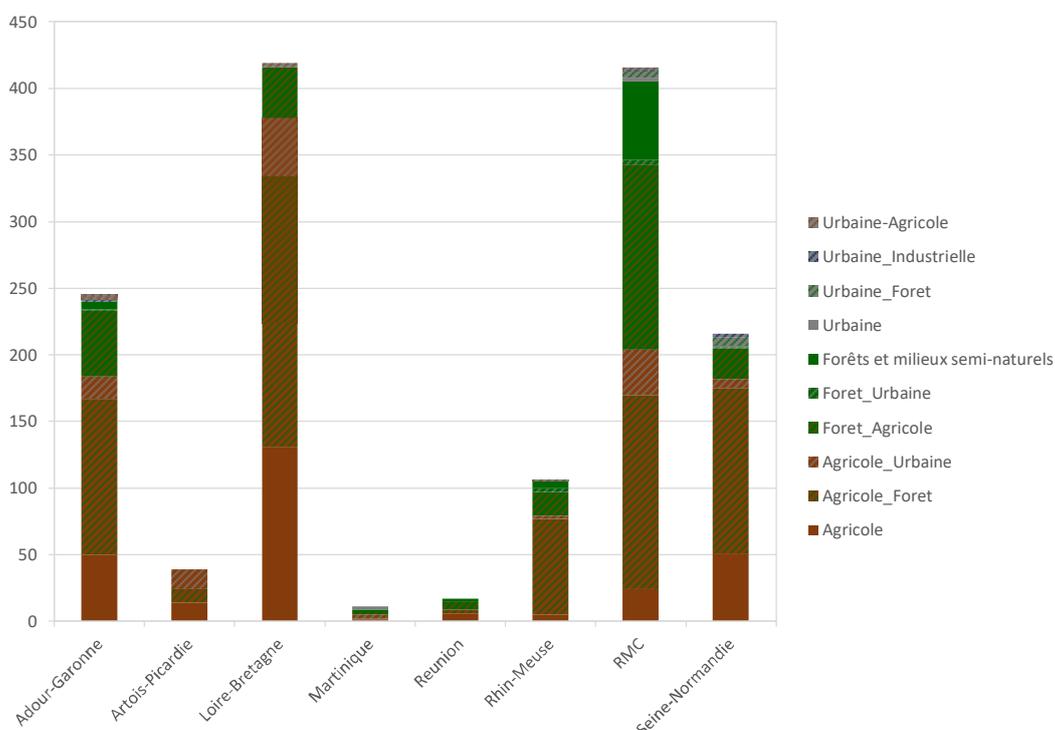


Figure 41. Nombre de stations de caractérisation 5 km 2 p pour chaque bassin hydrographique

5.3 Étude des fréquences de quantification

5.3.1 Pression agricole

La Figure 42 présente les fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression agricole, selon les quatre caractérisations (5 km 1 p, 5 km 2 p, 1 km 1 p et 1 km 2 p). Les substances sont classées par ordre décroissant des fréquences de quantification moyennes. Les fréquences de quantification variaient de 0,2 à 83 %. Six substances ont été quantifiées à plus de 40 % sur les stations de type agricoles : le cobalt (moyenne des fréquences de quantification des quatre caractérisations de pressions à 83 %), le métolachlore ESA (73 %), l'oxazépam (55 %), la carbamazépine (49 %), le métolachlore OXA (47 %) et le métolachlore (40 %).

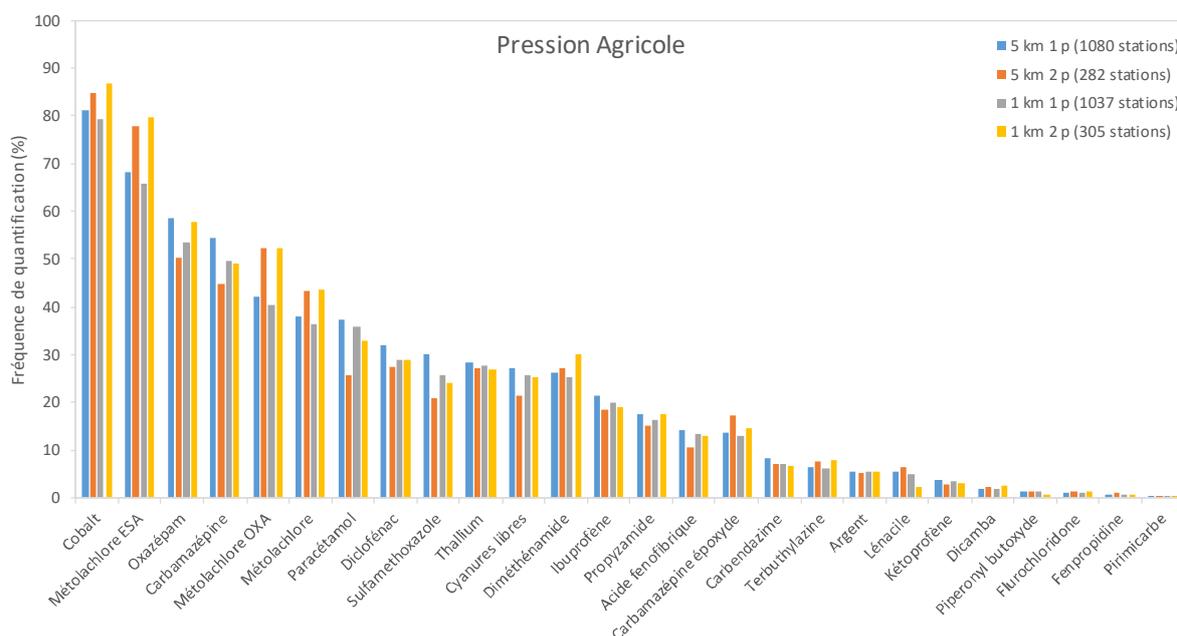


Figure 42. Fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression agricole

La Figure 42 montre également peu de variations dans les fréquences de quantification d'une caractérisation des pressions à l'autre. Les fréquences de quantification obtenues sur les stations agricoles 1 p (avec surface agricole d'au moins 20,5 %) sont proches des celles obtenues sur les stations de type 2 p, caractérisées par une forte surface agricole (au moins 90 %). On note pour le métolachlore et ses métabolites des fréquences de quantification légèrement plus élevées pour les stations de type 2 p, c'est-à-dire celles dont l'occupation des sols est au moins à 90 % agricole. La Figure 43 montre que le nombre et le type de substances avec une fréquence de quantification supérieure à 20 % étaient sensiblement identiques quel que soit le type de caractérisation.

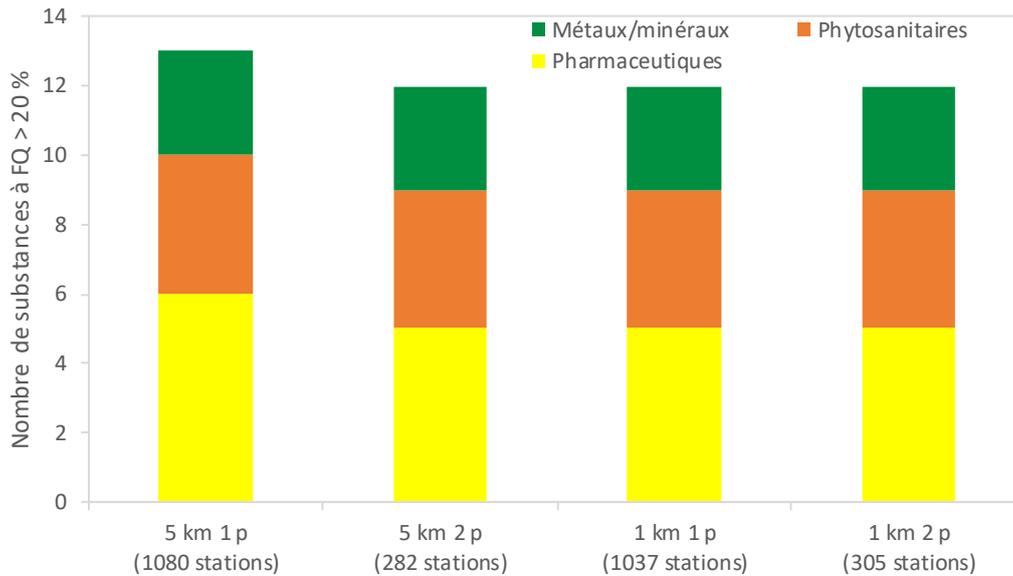


Figure 43. Nombre et type de substances dont la fréquence de quantification était supérieure à 20 % pour les stations caractérisées par une pression agricole

Quel que soit le type de station agricole, des produits pharmaceutiques, des produits phytosanitaires et des métaux et minéraux ont été fréquemment quantifiés. Pour les stations de type 5 km 1 p, un produit pharmaceutique supplémentaire a été quantifié à plus de 20 %. La caractérisation 5 km 1 p peut être privilégiée pour l'étude des fréquences de quantification pour les stations agricoles, car elle permet de collecter les données sur le plus grand nombre de stations (1080).

5.3.2 Forêts et milieux semi-naturels

La Figure 44 présente les fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une surface majoritaire de forêts et milieux semi-naturels. Les substances sont classées par ordre décroissant des fréquences de quantification.

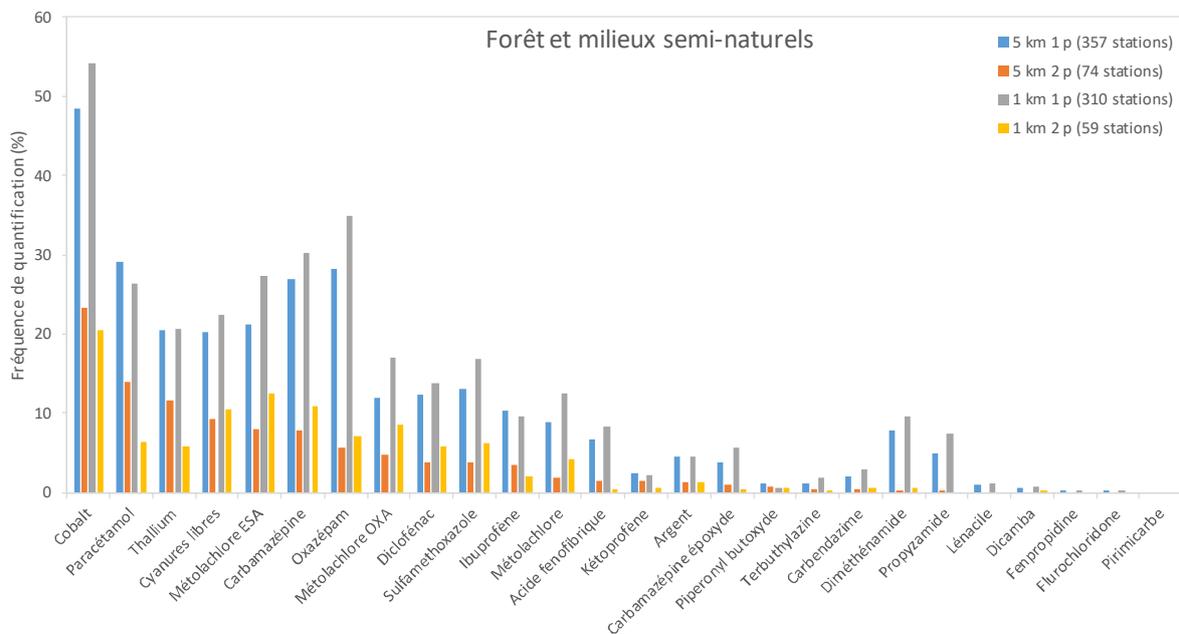


Figure 44. Fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une large surface de forêts et milieux semi-naturels

Les fréquences de quantification moyennes variaient de 0 à 37 %. Seul le cobalt a été quantifié à plus de 40 % sur les stations de type 1 p. Les 5 autres substances les plus fréquemment quantifiées étaient le paracétamol, la carbamazépine et l'oxazépam (19 %), le métolachlore ESA (17 %) et les cyanures libres (16 %). La Figure 44 montre de fortes variations dans les fréquences de quantification, d'une caractérisation des pressions à l'autre. Les fréquences de quantification obtenues sur les stations de type 1 p (avec une occupation du sol par des forêts et milieux semi-naturels d'au moins 19,1 %) sont nettement supérieures à celles obtenues sur les stations de type 2 p, caractérisées par au moins 90 % de forêts et milieux semi-naturels. La Figure 45 montre que le nombre de substances avec une fréquence de quantification supérieure à 20 % était très faible pour les stations de type 2 p. Ces résultats montrent d'une part que les stations de type 2 p reflètent possiblement le mieux la réalité des stations de type forêts et milieux semi-naturels, peu exposées aux contaminations chimiques. Les stations de type 2 p peuvent être privilégiées pour l'étude des fréquences de quantification. D'autre part, les résultats obtenus pour les stations de type 1 p montrent l'impact des pressions secondaires (agricoles, urbaine et industrielle) sur les fréquences de quantification des substances ciblées. La taille de la surface considérée pour caractériser la pression de la station (buffer de 1 ou 5 km) ne semble pas avoir d'impact sur les fréquences de quantification. La caractérisation 5 km 2 p peut donc être privilégiée pour l'étude des fréquences de quantification pour les stations forêts et milieux semi-naturels, car elle permet de collecter les données sur le plus grand nombre de stations (74) que la caractérisation 1 km 2 p.



Figure 45. Nombre et type de substances dont la fréquence de quantification était supérieure à 20 % sur les stations caractérisées par une large surface de forêts et milieux semi-naturels

5.3.3 Pression urbaine

La Figure 46 présente les fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression urbaine. Les fréquences de quantification variaient de 0,1 à 83 %. Onze substances ont été quantifiées à plus de 40 % sur les stations urbaines : le cobalt (83 %), la carbamazépine (75 %), l'oxazépam (75 %), le paracétamol (73 %), le métolachlore ESA (66 %), le sulfaméthoxazole (64 %), le métolachlore OXA (53 %), le diclofénac (51 %), le métolachlore (48 %), les cyanures libres (45 %) et l'ibuprofène (43 %).

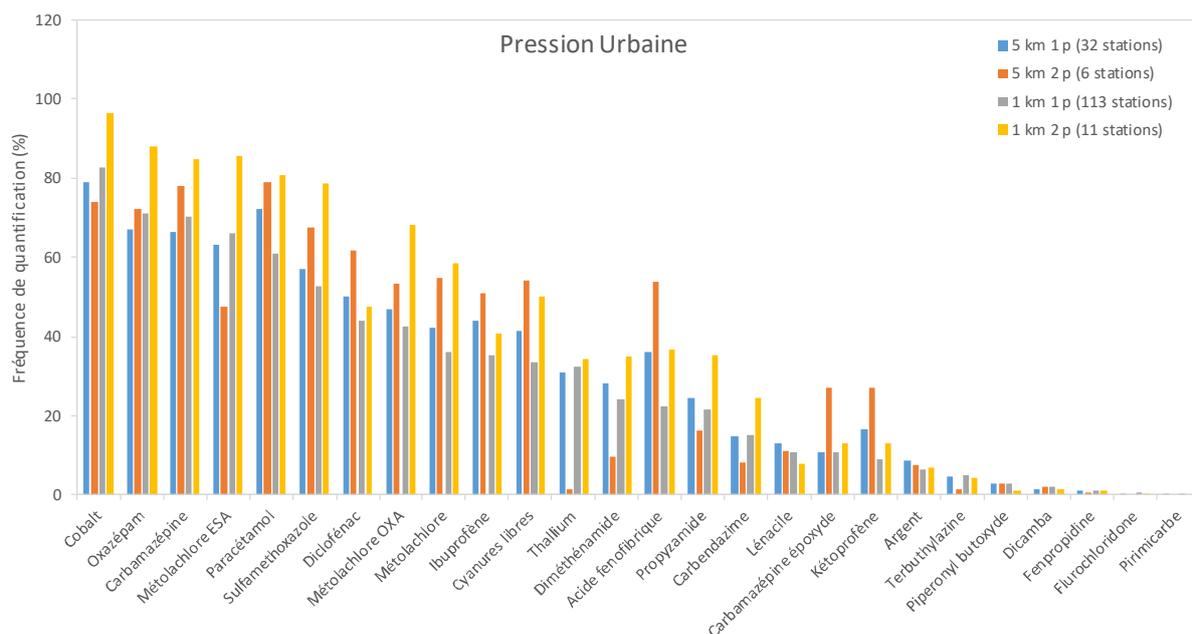


Figure 46. Fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression urbaine

La Figure 46 montre quelques variations dans les fréquences de quantification, d'une caractérisation des pressions à l'autre. Les fréquences de quantification obtenues sur les stations urbaines 2 p (avec une occupation du sol par une zone urbaine d'au moins 90 %) sont légèrement supérieures à celles obtenues sur les stations de type 1 p, caractérisées par une plus faible surface urbaine (au moins 24,4 %).

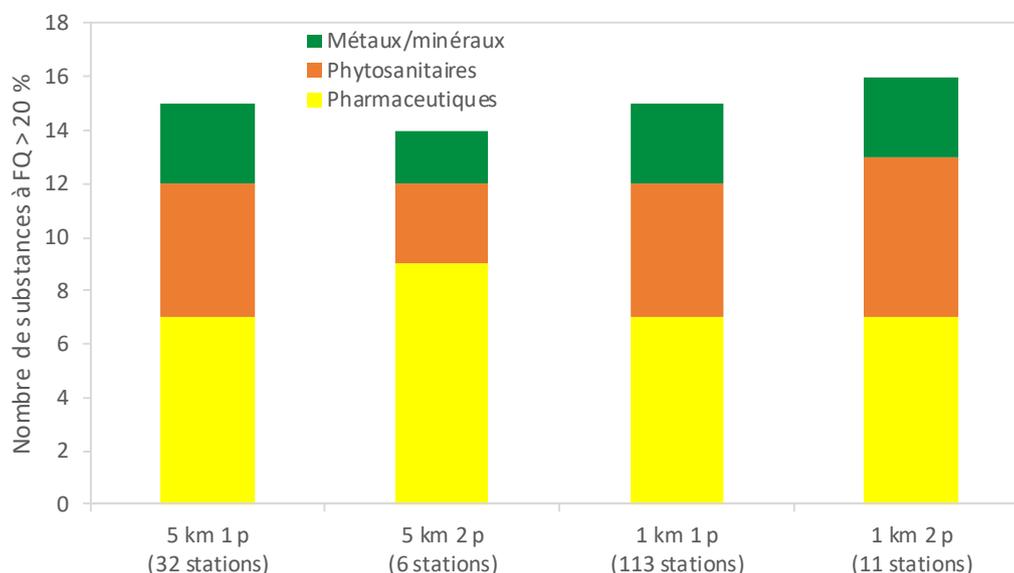


Figure 47. Nombre et type de substances dont la fréquence de quantification était supérieure à 20 % sur les stations caractérisées par une pression urbaine

La Figure 47 montre que le nombre et le type de substances avec une fréquence de quantification supérieure à 20 % variaient peu selon le type de caractérisation. Les 6 stations urbaines de type 5 km 2 p, c'est-à-dire les grandes villes (buffer de 5 km autour de la station avec au moins 90 % de surface urbaine), présentaient le nombre de substances avec une fréquence de quantification supérieure à 20 % le plus faible (14), mais le nombre de pharmaceutiques le plus élevé (9). Les stations de type 1 p peuvent

être privilégiées pour l'étude des fréquences de quantification pour les stations urbaines car elles permettent de collecter les données sur un plus grand nombre de stations. La taille de la surface considérée pour caractériser la pression de la station (buffer de 1 ou 5 km) ne semble pas avoir d'impact sur les fréquences de quantification. La caractérisation 1 km 1 p peut donc être privilégiée pour l'étude des fréquences de quantification pour les stations urbaines, car elle permet de collecter les données sur le plus grand nombre de stations (113) que la caractérisation 5 km 1 p (32).

5.3.4 Pression industrielle

Seul le type de caractérisation 1 km 1 p a permis d'identifier des stations industrielles, car l'occupation des sols relative aux activités industrielles est globalement faible. Il s'agit de stations avec un buffer de 1 km et avec une occupation du sol par des activités industrielles d'au moins 29,3 %. La Figure 48 présente les fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression industrielle. Les fréquences de quantification variaient de 0 à 78 %. Huit substances ont été quantifiées à plus de 40 % sur les stations industrielles : la carbamazépine (78 %), l'oxazépam (62 %), le sulfaméthoxazole (62 %), le paracétamol (61 %), le cobalt (61 %), le diclofénac (50 %), les cyanures libres (48 %) et le métolachlore ESA (47 %). Contrairement à la majorité des cas précédents, le cobalt n'était pas la substance la plus fréquemment quantifiée sur les 9 stations industrielles. Quatre produits pharmaceutiques ont été quantifiés plus fréquemment que le cobalt.

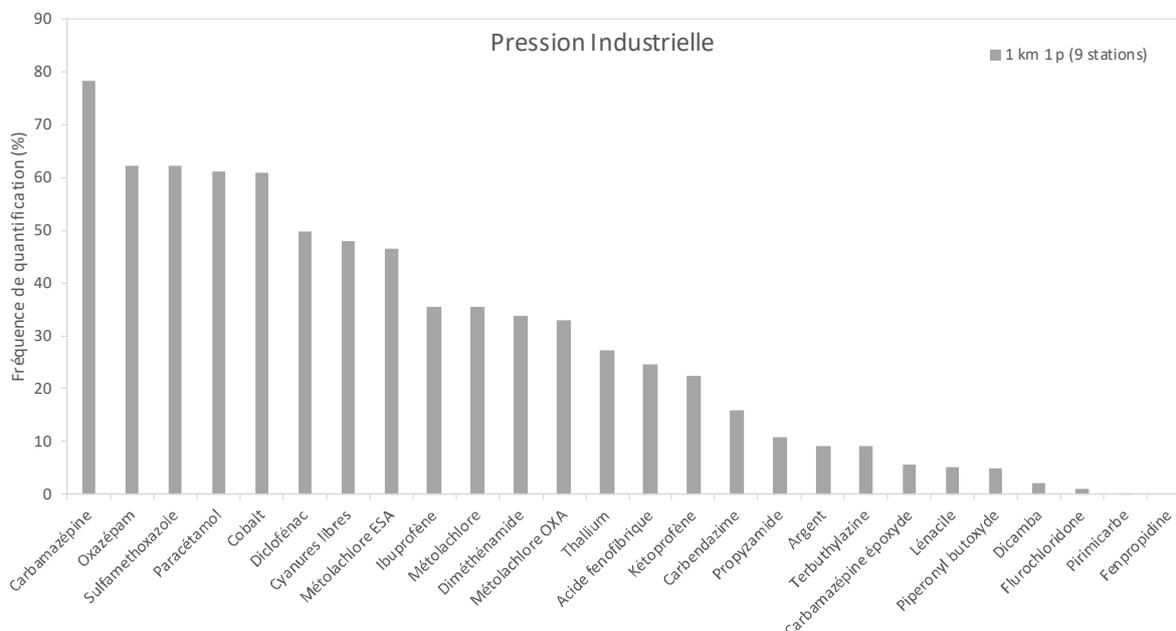


Figure 48. Fréquences de quantification des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression industrielle

5.3.5 Synthèse des fréquences de quantification selon les types de stations

Le Tableau 15 présente les fréquences de quantification obtenues pour les métaux et minéraux, les produits phytosanitaires et les produits pharmaceutiques sur les stations soumises à des pressions chimiques agricole, urbaine et industrielle, et celles caractérisées par des forêts et milieux semi-naturels. Ce tableau permet d'une part de comparer les pressions entre elles en matière d'occurrence des substances ciblées, et d'autre part d'identifier des substances éventuellement caractéristiques d'une pression, multi-pressions, voire toutes pressions.

Tout d'abord, les 74 stations situées sur des espaces couverts majoritairement de forêts et espaces semi-naturels affichaient des fréquences de quantification nettement inférieures aux autres types de stations. On note toutefois que le cobalt, substance à caractère industriel, a été retrouvé à 23 % et le paracétamol, substance à caractère urbain, à 14 % dans les eaux de ces stations.

Parmi les trois autres types de pressions, les stations agricoles semblaient présenter un nombre de substances fréquemment retrouvées légèrement plus faible et des fréquences de quantification légèrement inférieures à ceux des stations urbaines et industrielles. Les stations agricoles présentaient logiquement des fréquences de quantification élevées pour certains produits phytosanitaires (métolachlore et ses métabolites en tête des quantifications), mais également pour certaines substances de type industriel comme le cobalt, le thallium et les cyanures libres, et de type urbain telles que l'oxazépam, la carbamazépine, le paracétamol, le diclofénac et le sulfaméthoxazole.

Tableau 15. Fréquences de quantification des métaux et minéraux, produits phytosanitaires et produits pharmaceutiques obtenues sur les stations soumises à différentes pressions chimiques

Substance	Fréquences de quantification (%) – Pressions chimiques			
	Agricole (5 km 1 p - 1080 stations)	Forêts et milieux semi-naturels (5 km 2 p - 74 stations)	Urbaine (1 km 1 p - 113 stations)	Industrielle (1 km 1 p - 9 stations)
Cobalt	81,2	23,4	82,6	60,8
Thallium	28,3	11,7	32,3	27,2
Cyanures libres	27,2	9,2	33,7	47,8
Argent	5,5	1,3	6,3	9,3
Métolachlore ESA	68,4	8,0	66,0	46,5
Métolachlore OXA	42,1	4,8	42,5	32,9
Métolachlore	37,8	1,8	36,0	35,3
Diméthénamide	26,1	0,2	24,1	33,9
Propyzamide	17,4	0,1	21,8	10,9
Carbendazime	8,1	0,4	15,3	16
Terbuthylazine	6,3	0,5	5,0	9,2
Lénacile	5,5	0,0	10,9	5,2
Dicamba	2,0	0,0	2,2	2,0
Pipéronyl butoxyde	1,3	0,8	2,8	4,9
Flurochloridone	0,9	0,0	0,7	1,1
Fenpropidine	0,8	0,0	0,9	0,0
Pirimicarbe	0,2	0,0	0,1	0,3
Oxazépam	58,7	5,6	71,1	62,3
Carbamazépine	54,4	7,9	70,5	78,3
Paracétamol	37,3	14,0	61,0	61,1
Diclofénac	31,9	3,9	44,0	49,8
Sulfaméthoxazole	30,1	3,8	52,8	62,3
Ibuprofène	21,3	3,5	35,2	35,4
Acide fénofibrique	14,1	1,6	22,2	24,6
Carbamazépine époxyde	13,6	1,0	10,8	5,7
Kétoprofène	3,8	1,6	9,0	22,3

Dégradé de couleurs (selon mise en forme générique Excel) : vert à rouge = valeur faible à valeur élevée sur l'ensemble des données

Les stations urbaines et industrielles présentaient des niveaux de quantification équivalents, mais de typologies différentes au regard des substances fréquemment quantifiées. Les stations urbaines présentaient logiquement de fortes fréquences de quantification pour les produits pharmaceutiques. Les substances industrielles telles que le cobalt, le thallium et les cyanures libres ont également été fréquemment quantifiées. De plus, certains produits phytosanitaires ont été fréquemment retrouvés

dans les eaux de ces stations, notamment le diméthénamide, la carbendazime, la terbuthylazine, le pipéronyl butoxyde et la flurochloridone à des fréquences plus élevées que pour les stations agricoles.

Les trois types de substances ont également été retrouvées sur les 9 stations industrielles : les produits pharmaceutiques étaient les substances les plus fréquemment retrouvées dans l'eau, les métaux et minéraux étaient légèrement moins fréquemment quantifiés que les médicaments, et enfin les produits phytosanitaires étaient les moins fréquemment retrouvés avec tout de même des fréquences de quantification comprises entre 33 et 47 % pour le métolachlore et ses métabolites.

Au regard des résultats présentés, il apparaît que les substances ciblées dans cette étude étaient présentes à des fréquences variables selon le type de pression, notamment à des fréquences faibles pour les stations du type forêts et milieux semi-naturels. Aucune substance n'a été spécifiquement associée à une seule pression chimique. Des produits phytosanitaires, des produits pharmaceutiques et des métaux ont été retrouvés sur les trois types de stations. Ceci peut s'expliquer d'une part par la contribution des pressions secondaires identifiées au niveau des stations. En effet, pour les pressions urbaine, agricole et industrielle, les résultats du Tableau 15 concernent des stations de type 1 p. Il est possible que la présence de certaines substances dans les eaux s'explique par la pression secondaire identifiée sur ces stations. D'autre part, certaines substances peuvent avoir plusieurs types de sources, et provenir par exemple aussi bien d'activités industrielles qu'urbaines.

5.3.6 Etude des sources de contamination

Afin de tenter d'expliquer les fortes fréquences de quantification obtenues pour certaines substances sur les stations urbaines, agricoles et industrielles, une comparaison des fréquences de quantification obtenues sur les différents types de station a été réalisée. Afin de pouvoir identifier pour cette comparaison des stations de pression principale et/ou secondaire de type industriel, les données relatives aux stations caractérisées avec un buffer de 1 km ont été considérées dans cette partie de l'étude.

Cobalt

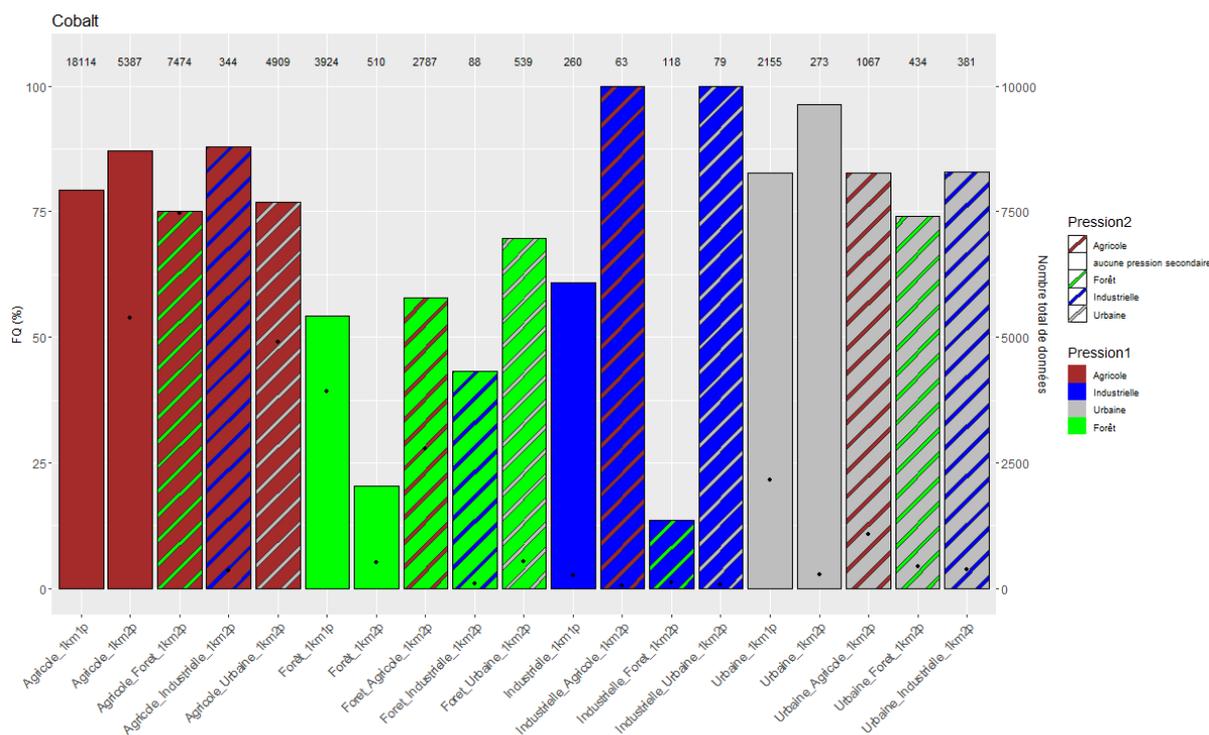
Le cobalt est présent naturellement dans les sols. La poussière entraînée par le vent, les éruptions volcaniques et les feux de forêts constituent les principales sources naturelles d'exposition [7]. Les principales sources anthropiques sont :

- les fumées des centrales thermiques et des incinérateurs ;
- les échappements des véhicules à moteur thermique ;
- les activités industrielles liées à l'extraction du minerai et aux processus d'élaboration du cobalt et de ses composés.

La contamination des eaux et des sols résulte du dépôt des particules atmosphériques provenant des diverses sources. Le lessivage produit par les eaux de pluie lorsqu'elles traversent les sols ou les roches contenant du cobalt est également responsable de la contamination des eaux résurgentes.

La Figure 49 présente les fréquences de quantification obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions chimiques : les pressions chimiques principales identifiées (1 p), et les pressions chimiques principales et secondaires (2 p), les deux types d'information étant liées.

Par exemple, pour la pression agricole (les 5 barres à dominante marron à gauche de la figure), la fréquence de quantification obtenue sur les stations 1 km 1 p (79 %) peut être décomposée et expliquée par les quatre fréquences de quantification obtenues sur les stations 1 km 2 p. En effet, la somme des nombres de données affichés au-dessus des barres correspondant aux stations 2 p est égale au nombre de données des stations 1 p (18114). Ainsi, il apparaît que le cobalt a été fréquemment quantifié sur tous les types de stations agricoles, avec des fréquences légèrement plus élevées pour les stations agricoles très majoritairement (agricole 1 km 2 p) et agricoles-industrielles.



Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données

Figure 49. Fréquences de quantification du cobalt obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km

La présence de cobalt dans les eaux semble également liée à la pression urbaine. En effet, le cobalt a fréquemment été quantifié sur tous les types de stations urbaines, avec des fréquences légèrement plus élevées pour la grande majorité des stations urbaines (urbaine 1 km 2 p). Les stations urbaines avec une composante secondaire de type forêts et milieux semi-naturels affichaient la fréquence de quantification la plus basse.

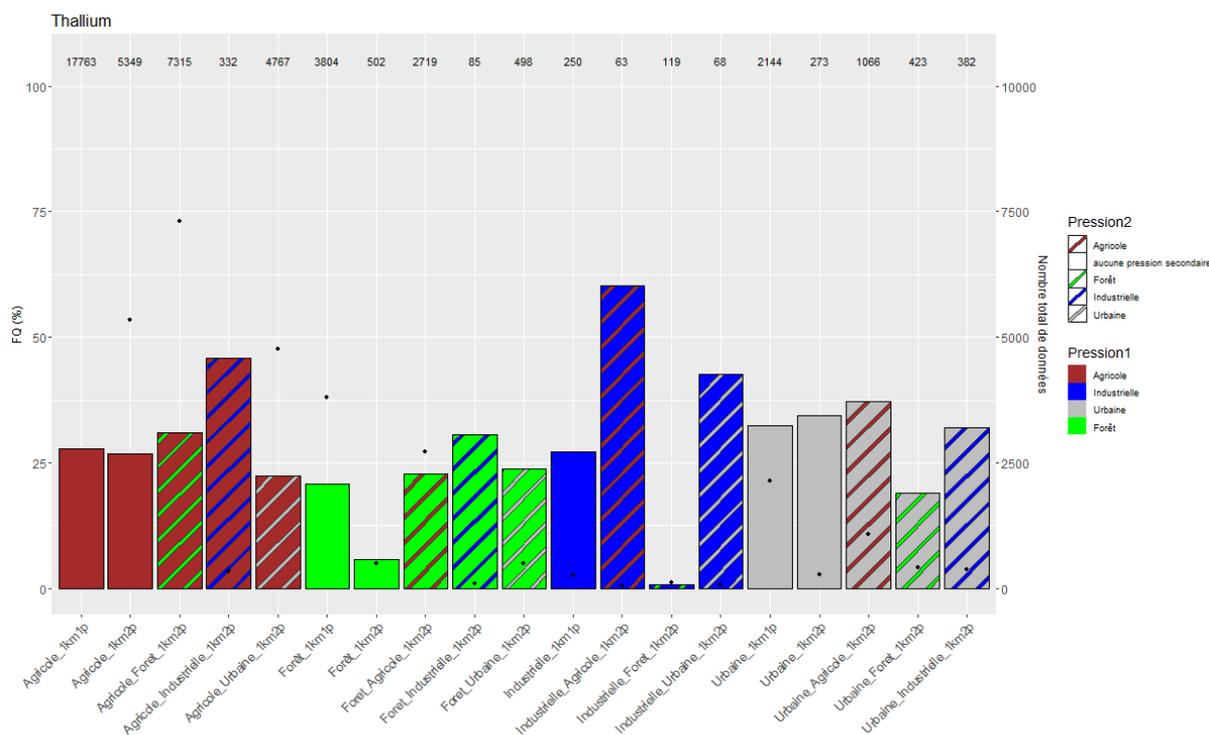
La présence de cobalt dans les eaux semblait à première vue, mais dans une moindre mesure, liée à la pression industrielle (industrielle 1 km 1 p). Une fréquence de 61 % a été obtenue sur les 9 stations industrielles. Cependant, dans le détail, de fortes variations des fréquences de quantification peuvent être notées selon le type de pression secondaire. Des fréquences à 100 % ont été obtenues sur les 3 stations industrielles-urbaines et les 3 stations industrielles-agricoles, tandis qu'une fréquence de 14 % a été observée sur les 3 stations industrielles-forêts. Ainsi, même si les 9 stations en question sont principalement industrielles, il est possible que le cobalt provienne plutôt des activités agricoles et urbaines situées sur les stations industrielles.

La Figure 49 montre enfin que le cobalt était le moins fréquemment quantifié sur les stations de type forêts et milieux semi-naturels, en particulier celles caractérisées par plus de 90 % de forêts (stations forêts 1 km 2 p). La fréquence de quantification de 54 % obtenue sur l'ensemble des stations forêts (1 km 1 p) s'explique par la contribution des stations caractérisées par des pressions secondaires urbaines, agricoles et industrielles.

Ces résultats semblent être en cohérence avec les informations des sources anthropiques du cobalt. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de stations caractérisées avec un buffer de 5 km. Les fréquences de quantification sont présentées en Annexe 5.

Thallium

On trouve du thallium dans certains minerais où il est associé au zinc, au plomb et au cadmium. Le thallium est utilisé dans la fabrication de certains cristaux, des fibres optiques et des composants électroniques. Il a été également préconisé pour l'élimination des fourmis.



Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données

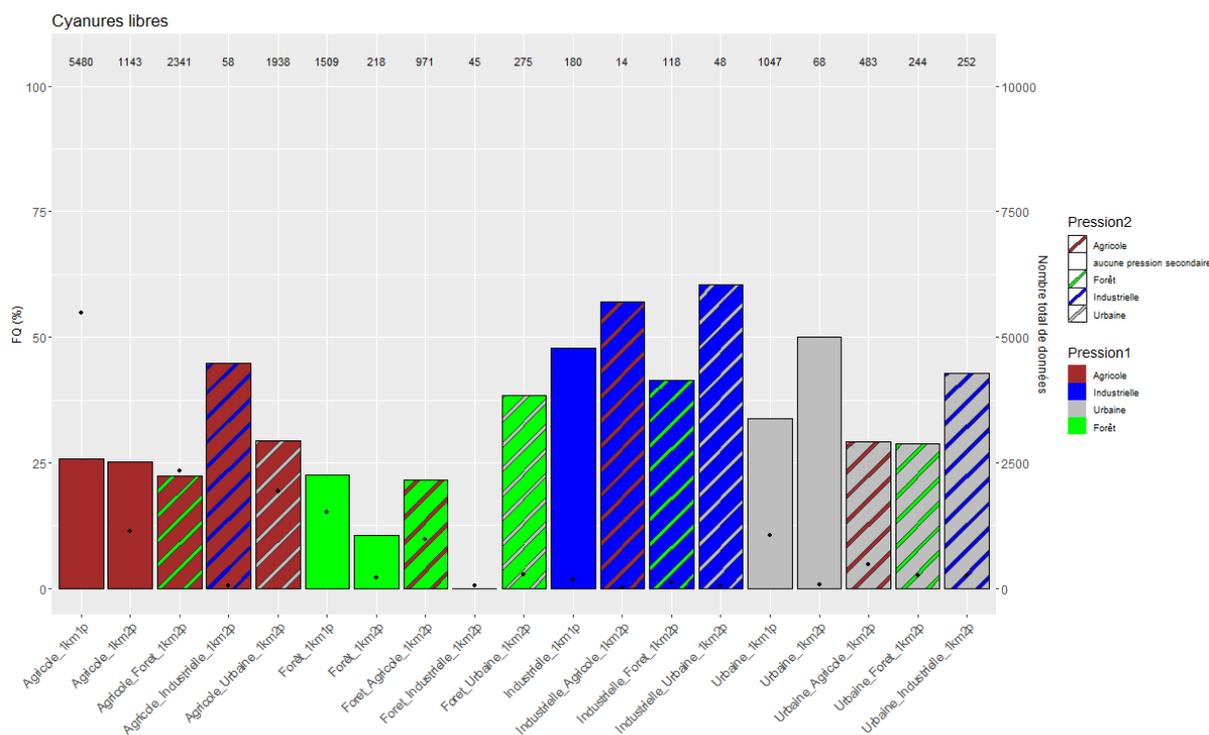
Figure 50. Fréquences de quantification du thallium obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km

La Figure 50 présente les fréquences de quantification obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions chimiques. La même analyse que le cobalt peut être faite. En effet, il apparaît que le thallium a pour origines principales les stations agricoles et urbaines. Pour les stations industrielles, il semble également que les quantifications de thallium soient liées aux surfaces urbaines et agricoles situées sur les stations industrielles. De faibles fréquences de quantification ont été obtenues pour les stations situées en zones forestières, avec une fréquence de quantification très faible pour les stations très fortement forestières et des valeurs les plus élevées pour les stations forestières liées à des activités agricoles, urbaines et industrielles. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de stations caractérisées avec un buffer de 5 km. Les fréquences de quantification sont présentées en Annexe 5.

Cyanures libres

Dans l'environnement naturel, les plantes, les algues, les champignons, les bactéries ainsi que les arthropodes (insectes, arachnides, crustacés) contiennent des glycosides cyanogéniques produisant des cyanures, notamment du cyanure d'hydrogène [8]. La décomposition des plantes constitue également une source naturelle de cyanure d'hydrogène. Les échappements des automobiles constituent la principale source anthropique de contamination de l'environnement par les cyanures. D'autres émissions provenant des industries chimiques (engrais, caoutchouc synthétique), des industries métallurgiques (fer, acier, extraction de l'or et de l'argent, galvanoplastie), des raffineries de pétrole, des incinérateurs d'ordures ménagères, de la combustion de polyuréthanes, d'acrylonitriles, de polyamides, de bois et de papier, lors d'incendies, ou provenant de la fumée de cigarette ou de traitements par fumigation, contribuent également à la contamination de l'environnement par les cyanures.

La Figure 51 présente les fréquences de quantification obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions chimiques.



Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données

Figure 51. Fréquences de quantification des cyanures libres obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km

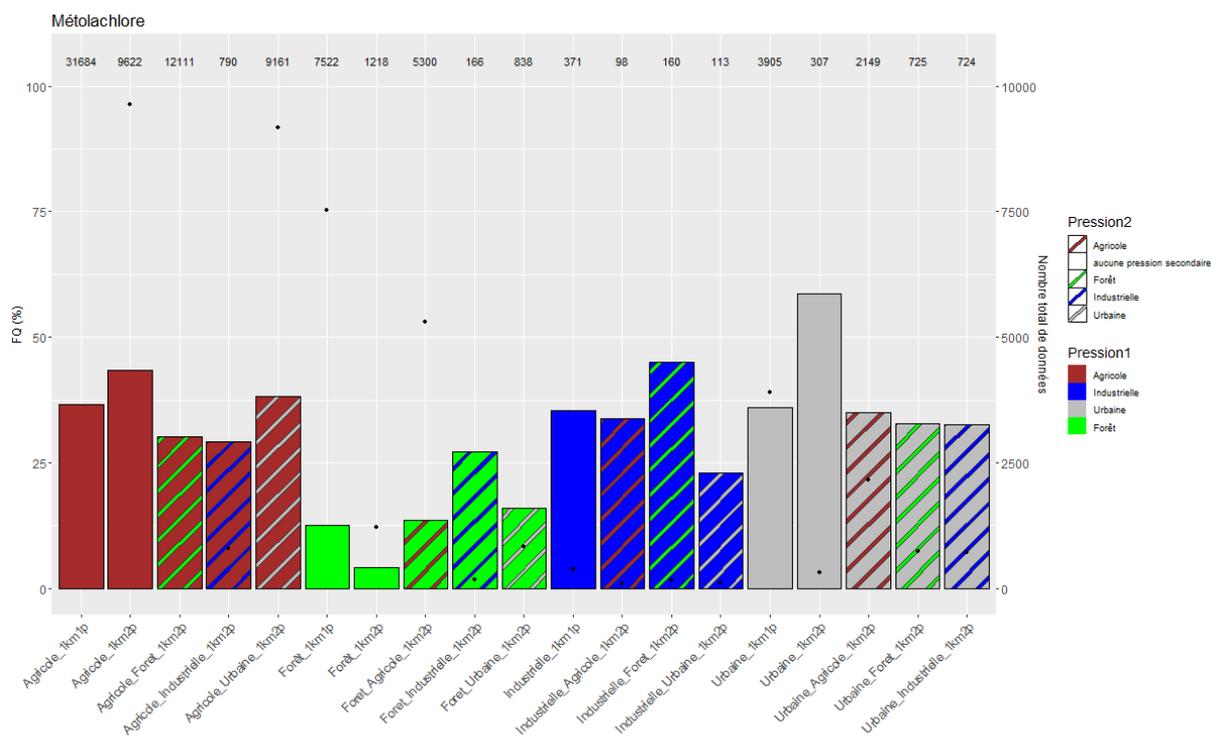
Il apparaît que les cyanures libres ont pour origine principale les stations industrielles, avec des fréquences légèrement plus élevées pour les stations industrielles-urbaines et industrielles-agricoles. Ceci est cohérent avec les informations relatives aux émissions industrielles de ces substances. Les cyanures libres provenaient également des zones urbaines et agricoles. Les milieux de type forêts et milieux semi-naturels ne semblent pas être une source de cyanures libres retrouvés dans les eaux. En effet, ces substances ont plutôt été quantifiées sur des stations forêts-industrielles, forêts-agricoles et forêts-urbaines.

Des résultats légèrement différents ont été obtenus dans le cas de stations caractérisées avec un buffer de 5 km (Annexe 5). En effet, avec ce buffer, aucune station industrielle n'a pu être identifiée. Les fréquences de quantification obtenues sur ce type de stations n'ont donc pas pu être déterminées, et les pressions urbaines et agricoles apparaissaient comme les principales sources de cyanures libres identifiables.

Métolachlore et ses métabolites

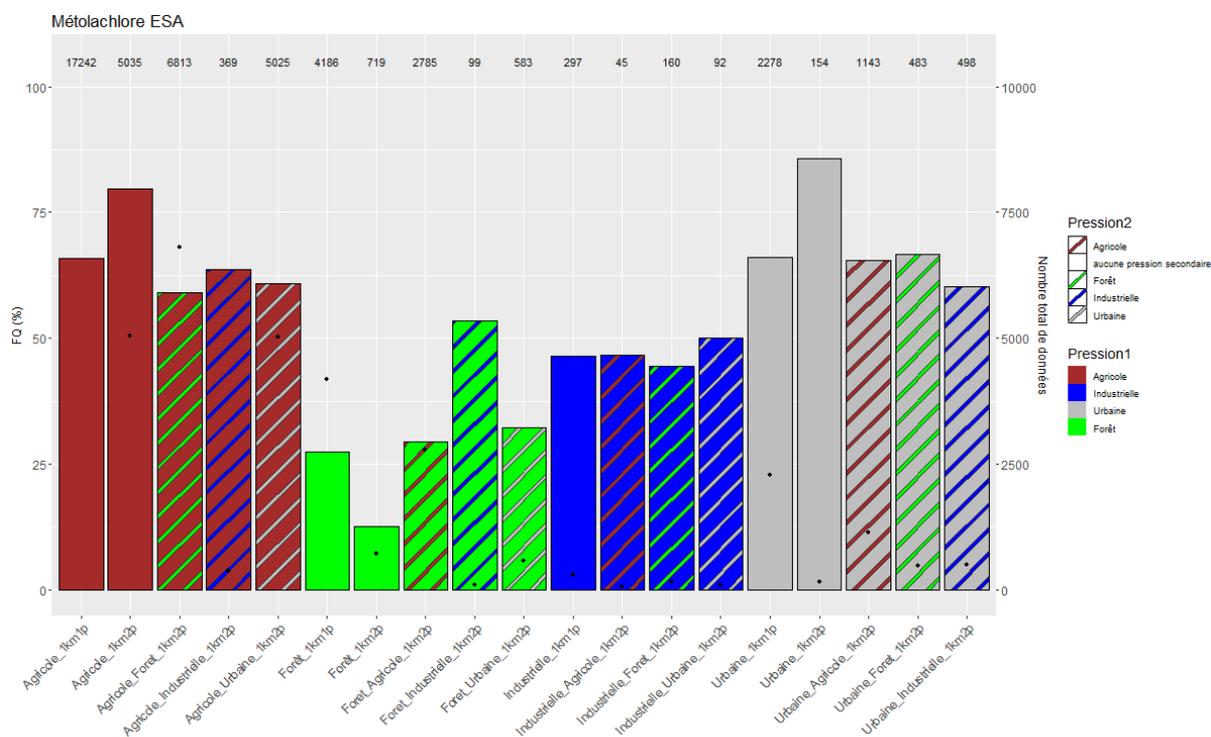
Le métolachlore est un herbicide largement utilisé à l'échelle nationale en zones rurales pour la culture du maïs notamment. Sa dégradation dans le sol produit 2 types de métabolites (métolachlore ESA et le métolachlore OXA) que l'on peut retrouver dans les cours d'eau par ruissellement et les nappes par infiltration dans le sol. Le métolachlore est un mélange racémique des formes énantiomériques R et S, la forme S étant la plus active en tant qu'herbicide. Le métolachlore a été interdit en 2003, et remplacé par le S-métolachlore (produit vendu qui contient 80 % de la forme énantiomérique S). S'agissant des SPAS, c'est le métolachlore total (code sandre 1221) qui est suivi dans les eaux de surface. Il s'agit d'un mélange des formes R et S en proportion non définie.

Les Figure 52, Figure 53 et Figure 54 présentent les fréquences de quantification du métolachlore, métolachlore ESA et métolachlore OXA, respectivement, obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions chimiques.



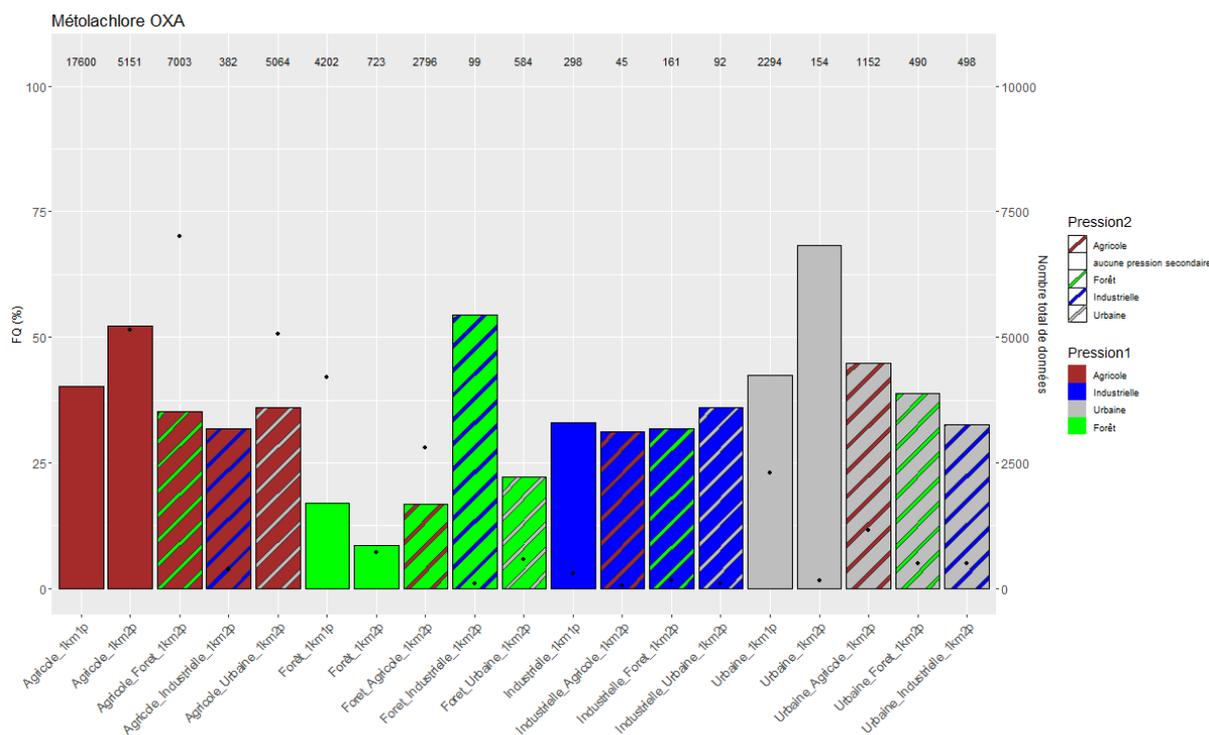
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données

Figure 52. Fréquences de quantification du métolachlore obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km



Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données

Figure 53. Fréquences de quantification du métolachlore ESA obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km



Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données

Figure 54. Fréquences de quantification du métolachlore OXA obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km

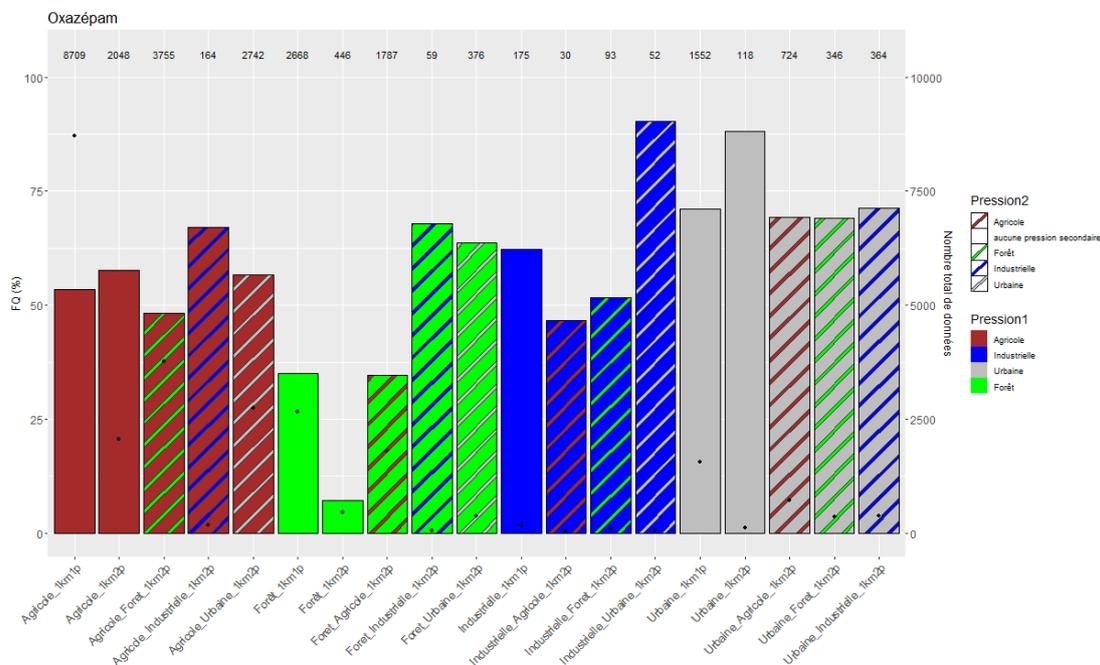
Les fréquences de quantification du métolachlore sont globalement plus faibles que celles de ses métabolites. Les trois figures montrent des sources urbaines, agricoles et industrielles pour chaque substance. Les fréquences de quantification pour les stations urbaines de type 2 p (urbaines, urbaines-agricoles, urbaines-forêts et urbaines-industrielles) sont homogènes avec une valeur plus élevée pour les stations urbaines 2 p. La même chose peut être observée pour les stations agricoles et industrielles. Dans les zones très forestières (stations 2 p), ces trois substances ont été peu retrouvées dans les eaux. Les fréquences de quantification élevées observées sur les stations de type forêts semblent causées par les surfaces industrielles, urbaines et agricoles situées à proximité des zones forestières.

Bien que le métolachlore soit utilisé en zone rurale, ce dernier et ses métabolites ont été fréquemment quantifiés dans les eaux situées sur des zones urbaines et industrielles. En 2016, une campagne de mesure de 171 pesticides dans l'air francilien, à Paris et en zone rurale, a montré que 64 % des quantifications en ville correspondaient à des produits utilisés spécifiquement en zone rurale [9]. L'étude en conclut que ces produits phytosanitaires étaient présents dans l'air de Paris en raison du transport aérien. Le métolachlore faisait partie de ces produits, et était d'ailleurs le 5^e produit phytosanitaire le plus fréquemment quantifié en Ile-de-France, aussi bien à Paris qu'en zone rurale. Une étude similaire, d'envergure nationale, a été conduite par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) [10]. La campagne de mesure a été menée sur 12 mois (juin 2018 à juin 2019) en 50 points du territoire (DROM et métropole). Le métolachlore faisait partie des 75 substances dont les données ont été exploitées (90 substances ont été ciblées dans l'étude). Les mesures ont montré la forte présence du métolachlore (6^e produit phytosanitaire le plus fréquemment quantifié en métropole), aussi bien en ville qu'en milieu rural. Les résultats de ces études pourraient expliquer la présence de métolachlore et, en raison de sa dégradation, de ses métabolites en zones urbaine et industrielle via transports aériens.

Le diméthénamide et le propyzamide ont également été quantifiés, non seulement dans les zones agricoles, mais également dans les zones urbaines et industrielles (voir Annexe 5 et Annexe 6) alors qu'ils sont spécifiquement utilisés en zone rurale. Ces deux produits phytosanitaires ont également été suivis dans l'étude conduite par le LCSQA, et ont été quantifiés en zone rurale et en zone urbaine.

Oxazépam

L'oxazépam est utilisé chez l'homme dans la prise en charge de l'anxiété, de crises d'angoisse, de delirium tremens et de sevrages alcooliques. Il n'est pas utilisé en médecine vétérinaire. La Figure 55 présente les fréquences de quantification obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions chimiques.



Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données

Figure 55. Fréquences de quantification de l'oxazépam obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km

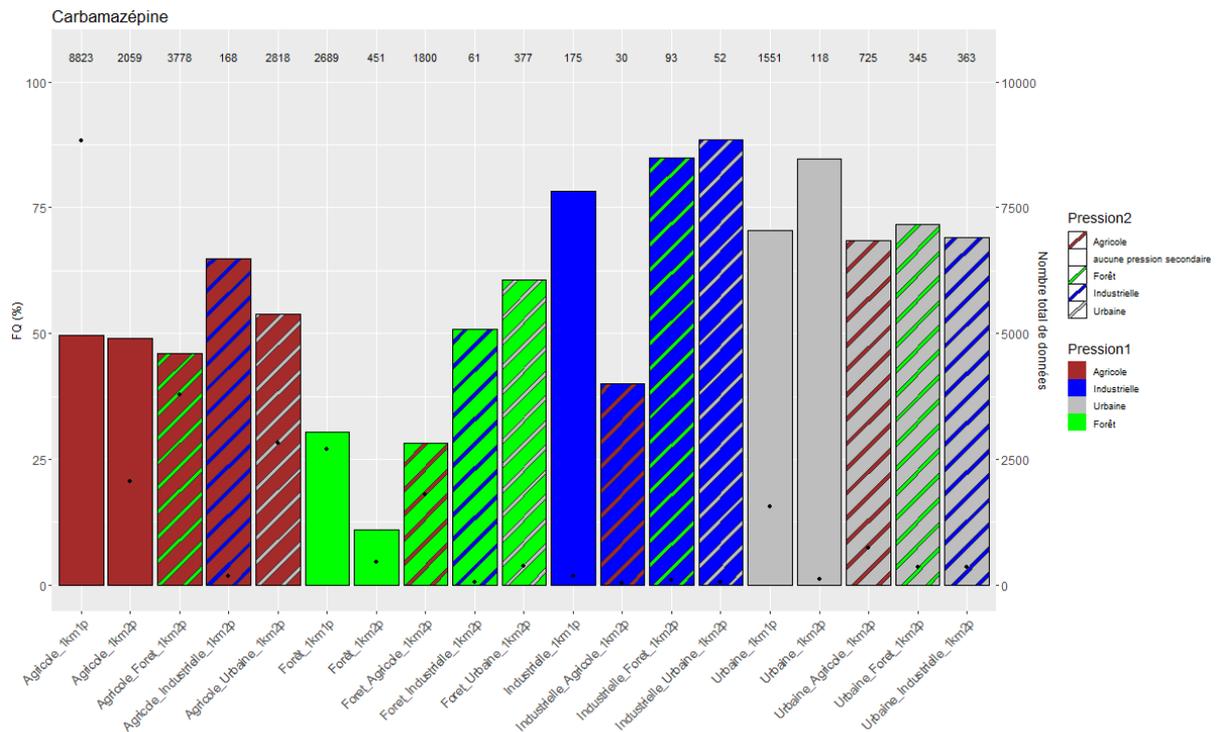
La Figure 55 montre des fortes fréquences de quantification sur les stations urbaines, agricoles et industrielles. Les fréquences de quantification pour les stations urbaines de type 2 p (urbaines, urbaines-agricoles, urbaines-forêts et urbaines-industrielles) sont homogènes avec une valeur légèrement plus élevée pour les stations urbaines 2 p. La même chose peut être observée pour les stations industrielles, avec une fréquence de quantification plus élevée pour les stations industrielles-urbaines, et les stations agricoles, avec une valeur légèrement plus élevée pour les stations agricoles-industrielles. Dans les zones très forestières (stations forêts 2 p), cette substance est peu retrouvée dans les eaux. Les fréquences de quantification élevées observées sur les stations de type forêts semblent causées par les surfaces industrielles, urbaines et, dans une moindre mesure, agricoles situées à proximité des zones forestières.

Les fréquences de quantification de l'oxazépam sont étonnamment élevées au niveau des stations très agricoles (agricoles 2 p, surface agricole supérieure à 90 %) et agricoles situées à proximité de zones forestières. Elle est bien plus élevée que celle au niveau des stations très forestières (2 p). Cela peut être dû à la présence d'habitations ou de stations d'épuration sur ces zones agricoles.

Carbamazépine

La carbamazépine est l'un des quatre principaux antiépileptiques de première génération. Elle est utilisée dans la prise en charge de douleurs neuropathiques, d'épilepsies, de névralgies faciales et de troubles bipolaires. Elle n'est pas utilisée en médecine vétérinaire. La Figure 56 présente les fréquences de quantification obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions chimiques. Des résultats similaires à l'oxazépam ont été obtenus. De fortes fréquences de quantification ont été obtenues sur les stations industrielles, urbaines et agricoles. Des fréquences de quantification élevées ont étonnamment été obtenues sur les stations très agricoles (2 p) et agricoles situées à proximité de zones forestières, tandis qu'une faible fréquence de quantification a été obtenue sur les stations très

forestières (2 p). La présence d'habitations ou de stations d'épuration sur ces zones agricoles pourrait expliquer cette différence.



Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données

Figure 56. Fréquences de quantification de la carbamazépine obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km

5.4 Étude des concentrations moyennes

5.4.1 Pression agricole

La Figure 57 présente les concentrations moyennes des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression agricole, selon les quatre caractérisations (5 km 1 p, 5 km 2 p, 1 km 1 p et 1 km 2 p). Les substances sont classées par ordre décroissant des concentrations.

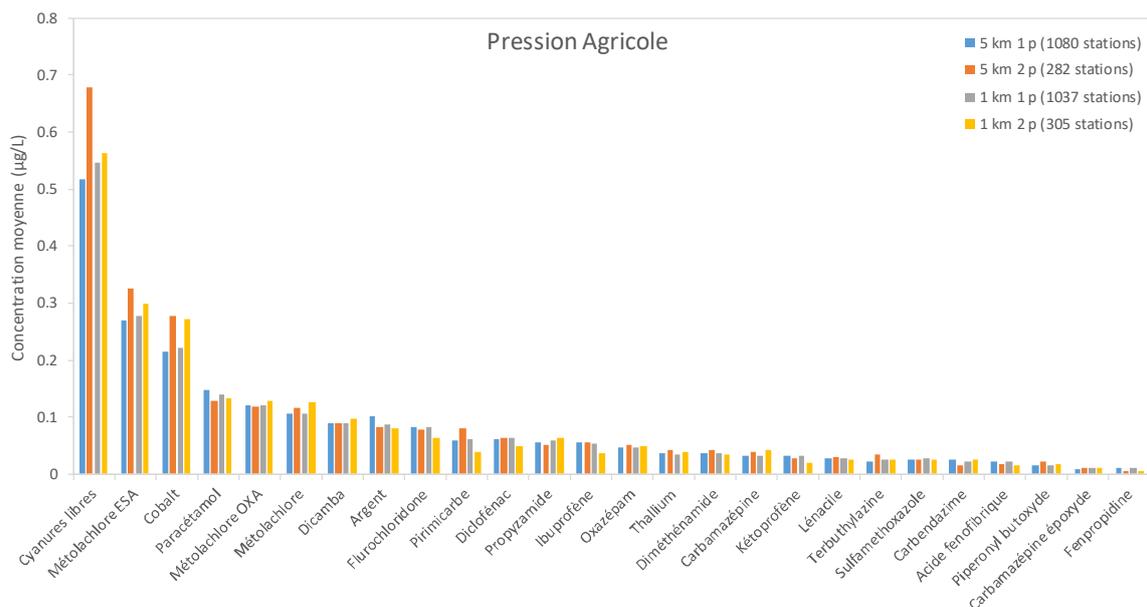


Figure 57. Concentrations moyennes des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression agricole

Les concentrations variaient de 0,005 à 0,68 µg/L selon les substances. Six substances ont été quantifiées à plus de 0,1 µg/L sur les stations agricoles : les cyanures libres (moyenne des concentrations moyennes des quatre caractérisations de pressions à 0,58 µg/L), le métolachlore ESA (0,29 µg/L), le cobalt (0,25 µg/L), le paracétamol (0,14 µg/L), le métolachlore OXA (0,12 µg/L) et le métolachlore (0,11 µg/L). Comme pour les fréquences de quantification, la Figure 57 montre peu de variations dans les concentrations moyennes d'une caractérisation des pressions à l'autre. On note pour les cyanures libres des concentrations légèrement plus élevées pour les stations de type 5 km 2 p.

5.4.2 Forêts et milieux semi-naturels

La Figure 58 présente les concentrations moyennes des 26 SPAS sur les stations caractérisées par une surface majoritaire de forêts et milieux semi-naturels. Les concentrations variaient de 0,005 à 0,68 µg/L, comme pour les stations soumises à une pression agricole. Six substances ont été quantifiées à plus de 0,1 µg/L : le métolachlore ESA (0,46 µg/L), les cyanures libres (0,38 µg/L), le métolachlore OXA (0,31 µg/L), le cobalt (0,19 µg/L), l'argent (0,14 µg/L) et le paracétamol (0,13 µg/L). La Figure 58 montre quelques variations dans les concentrations moyennes d'une caractérisation des pressions à l'autre, légèrement moins fortes que celles des fréquences de quantification (Figure 44). Les fréquences de quantification les plus élevées avaient été observées pour les stations de type 1 p, pour la majorité des substances. S'agissant des concentrations moyennes, c'est également le cas pour une douzaine de substances. Les concentrations moyennes du métolachlore ESA et métolachlore OXA étaient en revanche plus élevées sur les stations de type 2 p.

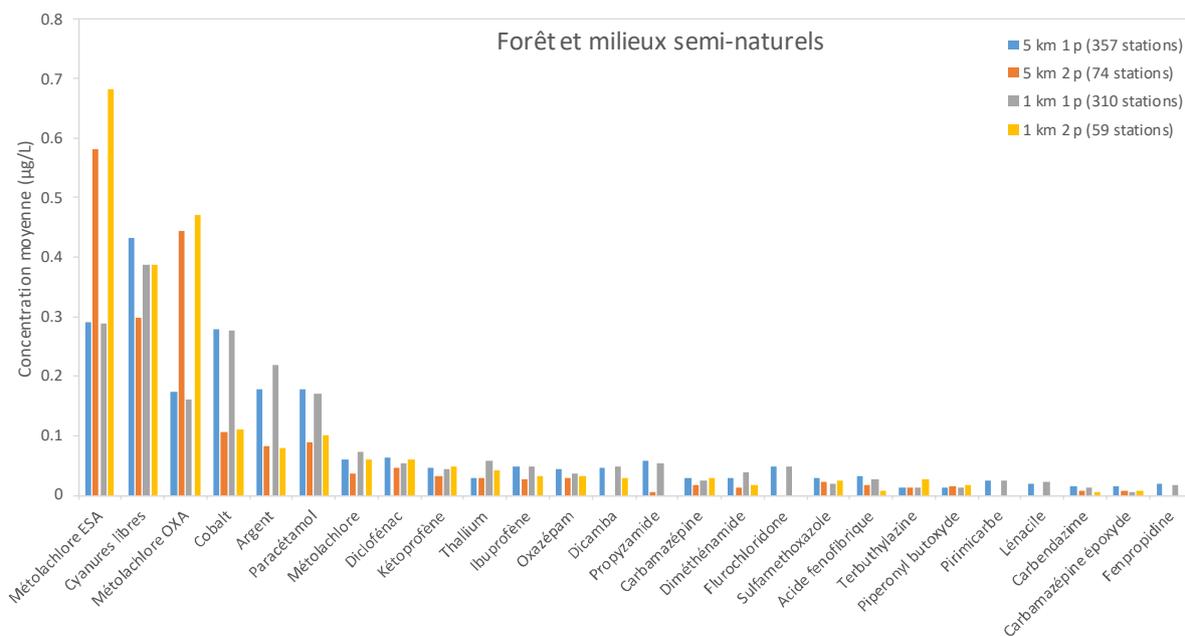


Figure 58. Concentrations moyennes des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une large surface de forêts et milieux semi-naturels

5.4.3 Pression urbaine

La Figure 59 présente les concentrations moyennes des 26 SPAS sur les stations caractérisées par une pression urbaine. Les concentrations variaient de 0,002 à 0,57 µg/L, et étaient légèrement inférieures à celles observées sur les stations soumises à une pression agricole et les stations forêts et milieux semi-naturels. Cinq substances ont été quantifiées à plus de 0,1 µg/L sur les stations urbaines : les cyanures libres (0,45 µg/L), le paracétamol (0,28 µg/L), le cobalt (0,17 µg/L), le métolachlore ESA (0,12 µg/L) et le métolachlore (0,11 µg/L).

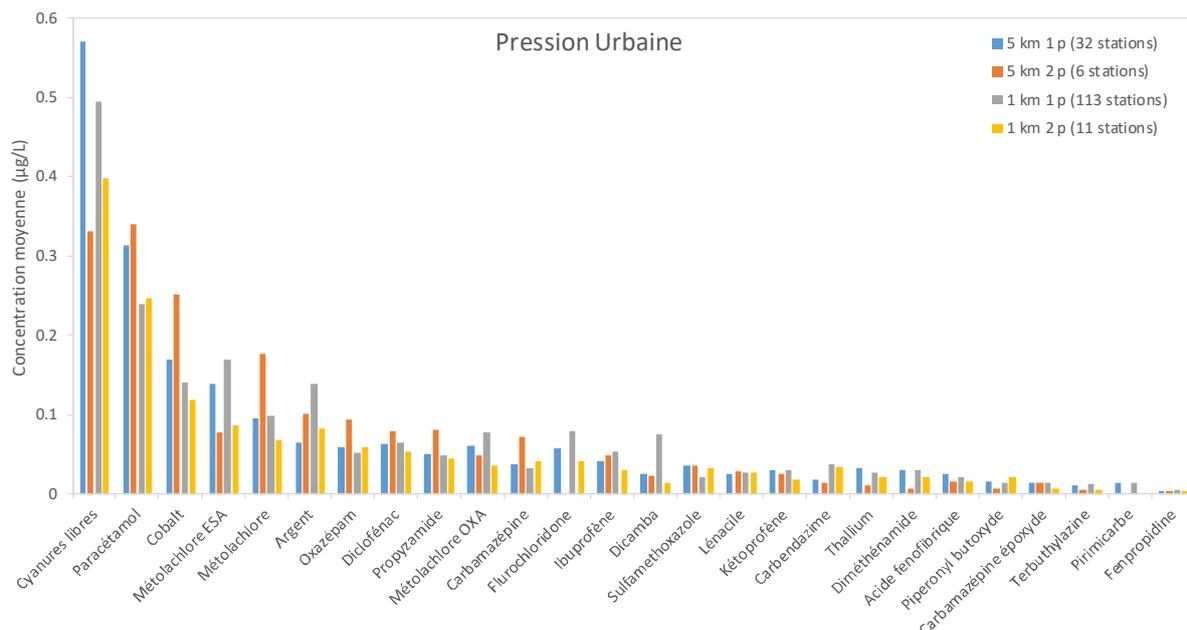


Figure 59. Concentrations moyennes des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression urbaine

La Figure 59 montre quelques variations dans les concentrations moyennes d'une caractérisation des pressions à l'autre, légèrement moins fortes que celles des fréquences de quantification (Figure 46). Les fréquences de quantification les plus élevées avaient été observées pour les stations de type 2 p, pour la majorité des substances. S'agissant des concentrations moyennes, selon les substances, les concentrations moyennes les plus élevées ont été observées tantôt sur des stations de type 1 p (par exemple, les cyanures libres et le métolachlore ESA), tantôt sur des stations de type 2 p (par exemple, le cobalt et le métolachlore).

5.4.4 Pression industrielle

La Figure 60 présente les concentrations moyennes des 26 SPAS sur les stations caractérisées par une pression industrielle.

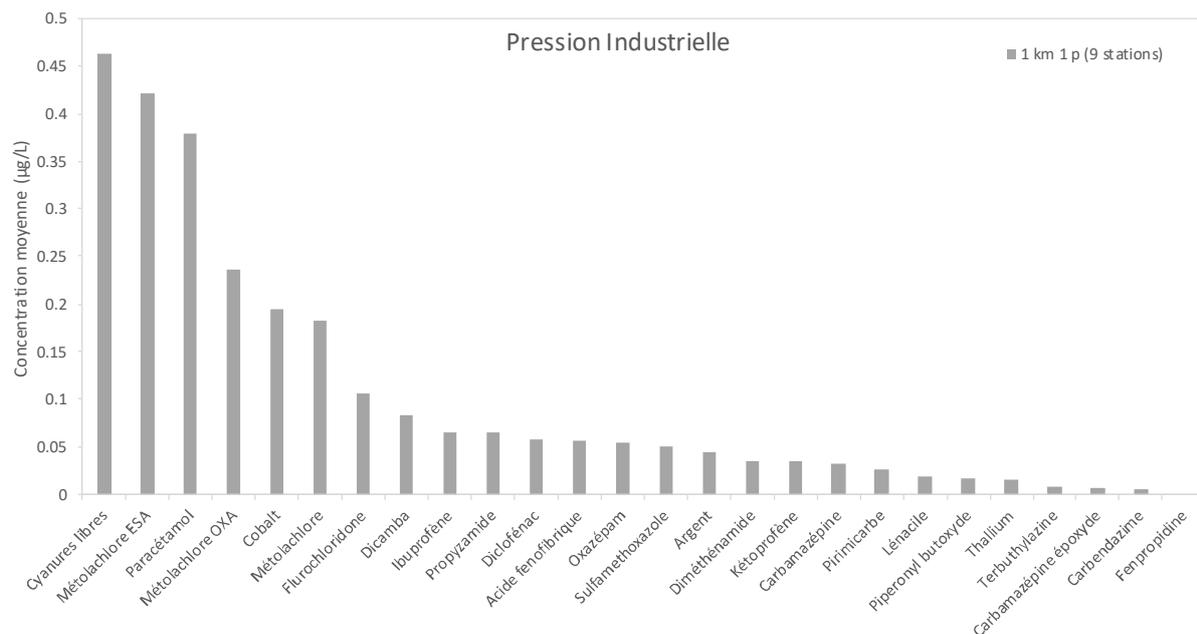


Figure 60. Concentrations moyennes des 26 SPAS ciblées sur les stations caractérisées par une pression industrielle

Les concentrations variaient de 0,006 à 0,46 µg/L, et étaient légèrement inférieures à celles observées sur les autres types de stations. Sept substances ont été quantifiées à plus de 0,1 µg/L sur les stations industrielles : les cyanures libres (0,46 µg/L), le métolachlore ESA (0,42 µg/L), le paracétamol (0,38 µg/L), le métolachlore OXA (0,24 µg/L), le cobalt (0,20 µg/L), le métolachlore (0,18 µg/L) et la flurochloridone (0,11 µg/L).

5.4.5 Comparaison des différents types de stations

Le Tableau 16 présente les concentrations moyennes obtenues pour les métaux et minéraux, les produits phytosanitaires et les produits pharmaceutiques sur les stations soumises à des pressions chimiques agricole, urbaine et industrielle, et celles caractérisées par des forêts et milieux semi-naturels.

Sur les stations situées sur des espaces couverts majoritairement de forêts et d'espaces semi-naturels, les concentrations moyennes étaient globalement inférieures à celles des autres types de stations, notamment pour les produits phytosanitaires, qui ont été quantifiés en faible nombre. En revanche, dans cette catégorie de substances, les concentrations moyennes du métolachlore ESA et du métolachlore OXA étaient plus élevées que celles des autres types de stations.

Tableau 16. Concentrations moyennes des métaux, produits phytosanitaires et produits pharmaceutiques obtenues sur les stations soumises à différentes pressions chimiques

Substance	Concentrations moyennes (µg/L) – Pressions chimiques			
	Agricole (5 km 1 p - 1080 stations)	Forêts et milieux semi-naturels (5 km 2 p - 74 stations)	Urbaine (1 km 1 p - 113 stations)	Industrielle (1 km 1 p - 9 stations)
Cyanures libres	0,52	0,30	0,50	0,46
Cobalt	0,21	0,11	0,14	0,20
Argent	0,10	0,08	0,14	0,05
Thallium	0,04	0,03	0,03	0,02
Métolachlore ESA	0,27	0,58	0,17	0,42
Métolachlore OXA	0,12	0,45	0,08	0,24
Métolachlore	0,11	0,04	0,10	0,18
Dicamba	0,09	0	0,08	0,08
Flurochloridone	0,08	0	0,08	0,11
Pirimicarbe	0,06	0	0,01	0,03
Propyzamide	0,06	0,01	0,05	0,07
Diméthénamide	0,04	0,01	0,03	0,04
Lénacile	0,03	0	0,03	0,02
Carbendazime	0,03	0,01	0,04	0,006
Terbuthylazine	0,02	0,01	0,01	0,009
Pipéronyl butoxyde	0,02	0,02	0,01	0,02
Fenpropidine	0,01	0	0,005	0
Paracétamol	0,15	0,09	0,24	0,38
Diclofénac	0,06	0,05	0,07	0,06
Ibuprofène	0,06	0,03	0,05	0,07
Oxazépam	0,05	0,03	0,05	0,06
Carbamazépine	0,03	0,02	0,03	0,03
Kétoprofène	0,03	0,03	0,03	0,04
Sulfaméthoxazole	0,02	0,02	0,02	0,05
Acide fénofibrique	0,02	0,02	0,02	0,06
Carbamazépine époxyde	0,009	0,01	0,01	0,007

Dégradé de couleurs (selon mise en forme générique Excel) : vert à rouge = valeur faible à valeur élevée sur l'ensemble des données

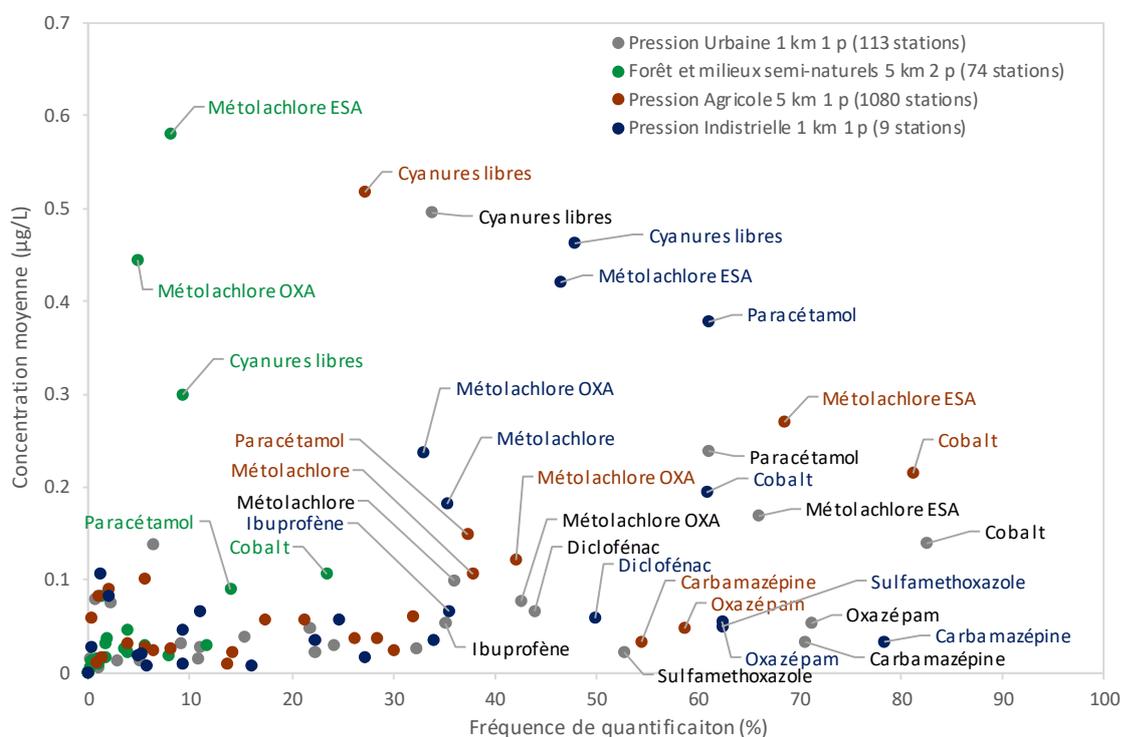
Les stations agricoles, urbaines et industrielles présentaient des concentrations moyennes équivalentes, à quelques exceptions près telles que le métolachlore, le métolachlore ESA, le métolachlore OXA, substances à caractère agricole, et le paracétamol, substance à caractère urbain, qui ont été retrouvés aux plus fortes concentrations sur les stations industrielles.

Dans le détail, les stations agricoles présentaient logiquement des concentrations moyennes élevées pour certains produits phytosanitaires, le métolachlore et ses métabolites, mais également pour certaines substances de type industriel comme le cobalt et les cyanures libres, et pour le paracétamol, substance de type urbain.

Les stations urbaines présentaient des concentrations moyennes pour les produits pharmaceutiques du même ordre de grandeur que les stations agricoles, hormis pour le paracétamol, mesuré à une concentration moyenne plus élevée. Les concentrations moyennes des métaux étaient globalement du même ordre de grandeur que pour les stations agricoles, hormis pour le cobalt, mesuré à une concentration moyenne plus faible. Enfin, les concentrations moyennes des produits phytosanitaires dans les eaux des stations urbaines étaient globalement plus faibles que celles mesurées sur les stations agricoles.

Les trois types de substances ont également été retrouvées sur les stations industrielles à des concentrations moyennes globalement similaires à celles des stations agricoles et urbaines. On note, pour les produits pharmaceutiques, la concentration moyenne du paracétamol, la plus élevée parmi les quatre types de stations.

Les stations agricoles, urbaines, industrielles et forêts ont été comparées dans la Figure 61 au regard des fréquences de quantification et des concentrations moyennes des substances ciblées. La figure présente les résultats pour les mêmes types de stations que celles présentées dans le Tableau 16. Tout d'abord, la figure montre un ensemble de substances avec une fréquence de quantification inférieure à 40 % et une concentration moyenne inférieure à 0,1 µg/L. Les concentrations moyennes de ces substances étaient proches quel que soit le type de station.



La figure montre un second ensemble de substances qui affichent une plus grande amplitude de concentrations moyennes et de fréquences de quantification. On peut notamment observer pour quelques substances de nettes différences d'imprégnation des milieux d'un type de station à un autre. Par exemple, le cobalt a été peu quantifié sur les stations forêts, et beaucoup plus sur les stations industrielles, agricoles et urbaines, les concentrations moyennes observées sur les quatre types de stations étaient toutefois relativement proches (de 0,11 à 0,21 µg/L). Les fréquences de quantification et concentrations moyennes du paracétamol augmentent dans l'ordre suivant : stations forêts, stations agricoles, stations urbaines et stations industrielles. Le métolachlore a été observé à des concentrations moyennes et fréquences de quantification proches pour les stations agricoles, urbaines et industrielles. En revanche, on observe de fortes variations pour ses métabolites. Le métolachlore OXA et le métolachlore ESA ont été peu quantifiés sur les stations forêts mais présentent les concentrations moyennes les plus élevées sur ces stations. Pour ces deux substances, globalement, les fréquences de quantification augmentent et les concentrations moyennes diminuent dans l'ordre suivant : stations forêts et milieux semi-naturels, stations industrielles, stations agricoles et stations urbaines.

Les Figure 62, Figure 63 et Figure 64 présentent, pour les stations de type forêts, et les stations agricoles, urbaines et industrielles, les indices de criticité pour les produits pharmaceutiques, les métaux et minéraux, et les produits phytosanitaires, respectivement. Les indices de criticité pour les stations de type forêts étaient, pour toutes les substances, inférieurs à ceux des autres types de station, comme cela a été observé pour les fréquences de quantification et les concentrations moyennes. Pour les produits pharmaceutiques, les indices de criticité observés sur les stations agricoles étaient moins élevés que ceux pour les stations urbaines ou industrielles. En revanche pour les métaux et minéraux et les produits phytosanitaires, aucune hiérarchie entre les divers types de station pour ces familles de molécules n'a clairement été observée.

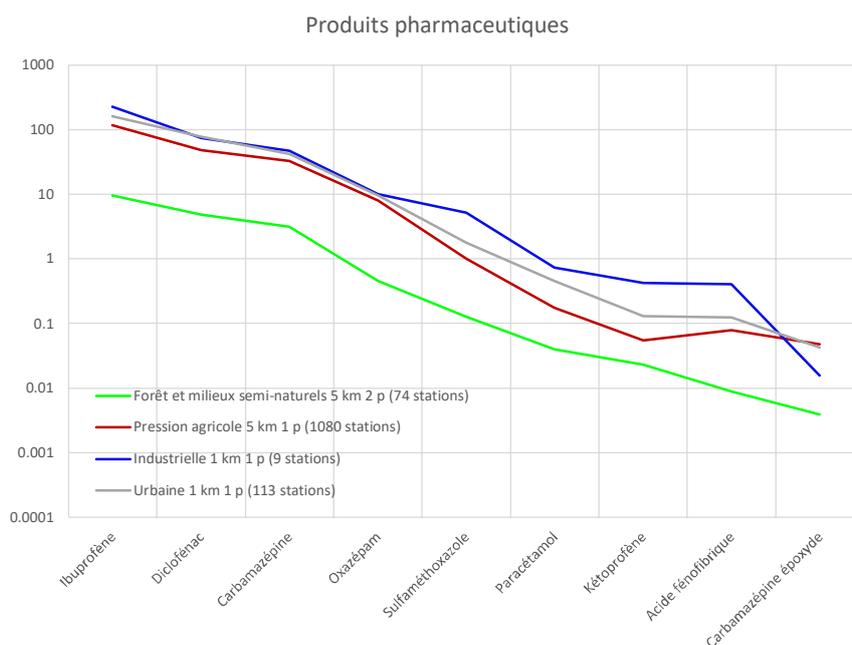


Figure 62. Indice de criticité des produits pharmaceutiques selon le type de station

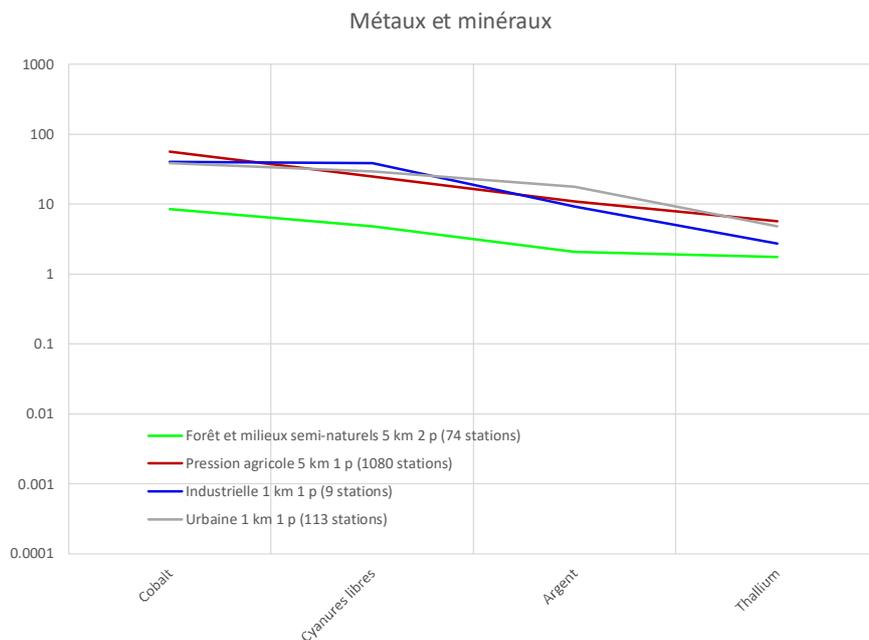


Figure 63. Indice de criticité des métaux et minéraux selon le type de station

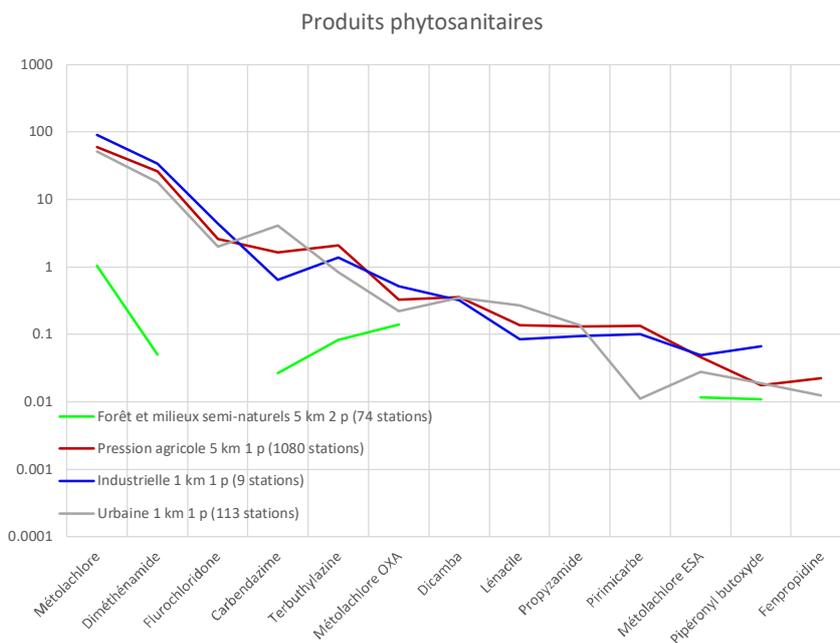


Figure 64. Indice de criticité des produits phytosanitaires selon le type de station

5.5 Limites de l'étude des pressions

Les pressions chimiques régionales ont été déterminées sur la base de l'occupation des sols sur des zones de 1 et 5 km autour des stations. Quatre types de pression chimique ont été identifiés, et les stations ont été caractérisées vis-à-vis d'une pression chimique principale et d'une pression secondaire. Les niveaux d'imprégnation des milieux aquatiques par les substances ciblées ont ensuite été étudiés pour chaque catégorie de station, dans le but d'identifier des substances caractéristiques d'un ou plusieurs types de pression chimique. Cette étude était basée sur l'hypothèse que les substances

retrouvées dans les eaux d'une station provenaient essentiellement de sources ponctuelles (station d'épuration, rejets industriels) et diffuses (lessivage des sols urbains, industriels et agricoles) situées sur la zone de 1 et 5 km autour des stations.

La limite principale de cette étude réside dans le fait que cette hypothèse est possiblement trop simple, et peu représentative de la complexité de l'origine des sources de contaminations. Notamment, certaines substances pourraient provenir de zones éloignées, au-delà de celles choisies pour caractériser les pressions d'une station, et possiblement se retrouver dans les eaux de cette station du fait de transferts aériens, fluviaux, ou de drainages de bassins versants étendus. Cela pourrait être le cas par exemple du métolachlore, appliqué en milieux ruraux et très fréquemment retrouvé dans l'air et les eaux des zones urbaines.

Ce travail de croisement des données de l'imprégnation des milieux et des types de pression chimique nécessite probablement d'être complété par un travail de recherche de sources de substances retrouvées dans les eaux d'une zone donnée (par exemple, collecte de données sur les usages locaux, étude des fréquences et concentrations des substances sur les continuums fluviaux, données sur la présence de certaines substances dans l'air) afin de discriminer celles dont la source est réellement locale de celles qui ont été apportées par transfert aériens ou aqueux.

6 Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier les données de surveillance de 26 substances pertinentes à surveiller (SPAS) dans les eaux de surface à l'échelle des bassins hydrographiques en France métropolitaine et dans les départements et régions d'outre-mer (DROM) sur la période 2016-2019. Les fréquences de quantification, les niveaux de concentration atteints, et la criticité des dépassements de valeurs seuils écotoxicologiques (concentrations sans effet ou PNEC, provisoires, établies pour certaines pour les besoins de ce travail) ont été présentés à l'échelle des bassins et discutés. De plus, les données d'imprégnation des milieux ont été croisées avec les données de pressions chimiques régionales afin d'identifier des substances caractéristiques des différentes pressions, et d'éventuelles substances multi-pressions, voire toutes pressions.

Au total, 721 406 données, extraites de la base de données Naiades (<http://www.naiades.eaufrance.fr/>) et relatives à 1471 stations du Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS) ont été exploitées dans cette étude. Globalement, la qualité des données acquises était bonne puisque les pourcentages de LQ conformes des substances ciblées variaient de 59 à 100 %. En matière d'imprégnation des milieux, 4 substances ont été quantifiées dans tous les bassins de métropole à une fréquence supérieure à 20 % : le cobalt, le métolachlore ESA, l'oxazépam et la carbamazépine. Les cyanures libres ont été quantifiés à plus de 40 % dans les 4 bassins de métropole où ils ont été recherchés. Pour ces cinq substances, les niveaux de concentrations étaient équivalents entre les bassins à quelques exceptions près. Parmi les 21 autres SPAS ciblées, des spécificités bassins, traduites par une plus grande fréquence de quantification, ont été identifiées en comparant les fréquences de quantification et les limites de quantification moyennes. Les spécificités suivantes ont été identifiées :

- Adour-Garonne : le métolachlore et la flurochloridone ;
- Artois-Picardie : l'oxazépam, le sulfaméthoxazole, le diclofénac, l'ibuprofène, la carbendazime, le propyzamide, l'acide fénofibrique, le lénacile, l'argent, le pipéronyl butoxyde et le pirimicarbe ;
- Loire-Bretagne : le métolachlore ESA, le métolachlore OXA, le thallium et les cyanures libres ;
- Rhin-Meuse : la carbamazépine, le paracétamol et le dicamba ;
- Rhône-Méditerranée-Corse : aucune spécificité n'a été identifiée ;
- Seine-Normandie : le diméthénamide et la fenpropidine.

L'étude croisée des fréquences de quantification et des concentrations moyennes au niveau des bassins a montré que le bassin Artois-Picardie présentait le plus grand nombre de substances les plus fréquemment quantifiées (15 substances sur 26) et globalement des fréquences de quantification plus élevées que les autres bassins. Ce bassin présentait les concentrations moyennes les plus élevées pour 5 substances. *A contrario*, le bassin Adour-Garonne présentait seulement 2 substances aux fréquences de quantification les plus élevées et globalement les plus faibles fréquences de quantification de métropole. En revanche, ce bassin présentait le plus grand nombre de substances aux concentrations moyennes les plus élevées (11 substances sur 26) et globalement des concentrations moyennes plus élevées que les autres bassins.

Pour les DROM, de faibles nombres de données étaient disponibles, ceci a conduit au calcul de fréquences de quantification et concentrations moyennes moins robustes. Ces données n'ont donc pas été comparées à celles des bassins de métropole. En Martinique, les 9 substances qui disposaient de données, en faible nombre, ont été quantifiées dans 100 % des cas. A la Réunion, 23 substances ont été suivies et 7 ont été quantifiées, à des fréquences inférieures à 10 % pour 4 d'entre elles, et à des fréquences allant de 13 à 32 % pour le métolachlore et ses métabolites. Les concentrations moyennes observés en Martinique et à la Réunion étaient du même ordre de grandeur que celles observées en métropole, sauf pour l'oxazépam et la carbamazépine, plus élevées en Martinique.

S'agissant du dépassement des seuils écotoxicologiques (déterminés pour certains de façon provisoire pour les besoins de ces travaux), six substances présentaient un risque de dépassement sur tous les bassins de métropole : le cobalt, la carbamazépine, le diclofénac, l'ibuprofène, et le diméthénamide se distinguaient par un risque moyennement critique sur tous les bassins, et le métolachlore, par un risque très critique sur le bassin Adour-Garonne et moyennement critique sur les autres bassins. Par ailleurs, deux spécificités bassin au regard de la criticité de dépassement de PNEC ont pu être observées : la flurochloridone pour le bassin Adour-Garonne et la carbendazime pour le bassin Artois-Picardie. Pour les DROM, la carbamazépine, le diclofénac, le métolachlore et l'oxazépam étaient moyennement critiques en Martinique, et le métolachlore était moyennement critique à la Réunion.

Les pressions chimiques régionales ont été déterminées sur la base de l'occupation des sols sur des zones de 1 et 5 km autour des stations. Quatre types de pression chimique ont été identifiés (pression agricole, pression urbaine, pression industrielle et stations de type forêts et milieux semi-naturels), et les stations ont été caractérisées vis-à-vis d'une pression chimique principale et d'une pression secondaire. Les niveaux d'imprégnation des milieux aquatiques par les substances ciblées ont ensuite été étudiés pour chaque type de pression, dans le but d'identifier des substances caractéristiques d'un ou plusieurs types de pression chimique.

S'agissant des fréquences de quantification, il apparaît que les substances ciblées dans cette étude étaient présentes à des fréquences variables selon le type de pression, notamment à des fréquences faibles pour les stations du type forêts et milieux semi-naturels. En outre, aucune substance n'a été spécifiquement associée à une seule pression chimique. Des produits phytosanitaires, des produits pharmaceutiques et des métaux et minéraux ont été retrouvés sur les quatre types de stations. L'étude des concentrations moyennes a montré des valeurs globalement plus faibles pour les stations de type forêts et milieux semi-naturels, à l'exception du métolachlore ESA et du métolachlore OXA dont les concentrations étaient plus élevées que celles des autres types de stations. Les stations agricoles, urbaines et industrielles présentaient des concentrations moyennes équivalentes, à quelques exceptions près telles que le métolachlore, le métolachlore ESA, le métolachlore OXA, substances à caractère agricole, et le paracétamol, substance à caractère urbain, qui ont été retrouvés aux plus fortes concentrations sur les stations industrielles.

La présence des métaux et minéraux, des produits phytosanitaires et des produits pharmaceutiques sur les stations agricoles, urbaines et industrielles peut s'expliquer d'une part par la contribution des pressions secondaires identifiées au niveau des stations. En effet, il est possible que la présence de certaines substances dans les eaux s'explique par la pression secondaire identifiée sur ces stations. D'autre part, certaines substances peuvent avoir plusieurs types de sources, et provenir par exemple aussi bien d'activités industrielles qu'urbaines. Il est également possible que certaines substances proviennent de zones éloignées (par exemple, une zone agricole pour les produits phytosanitaires) et se retrouvent dans les eaux d'une autre zone (par exemple urbaine) par contamination diffuse du fait de transferts aériens, fluviaux, ou de drainages de bassins versants étendus.

Ce dernier point constitue une perspective d'étude possible. Cette étude était basée sur l'hypothèse que les substances retrouvées dans les eaux d'une station provenaient essentiellement de sources ponctuelles et diffuses situées sur la zone de 1 et 5 km autour des stations. Cette hypothèse est possiblement trop simple, et peu représentative de la complexité de l'origine des sources de contaminations. Un travail complémentaire de recherche de sources de substances retrouvées dans les eaux d'une zone donnée (par exemple, collecte de données sur les usages locaux, étude des fréquences et concentrations des substances sur les continuums fluviaux, données sur la présence de certaines substances dans l'air), afin de discriminer celles dont la source est réellement locale de celles qui ont été apportées par transfert aériens ou aqueux, permettrait possiblement d'affiner les observations faites dans l'étude des pressions chimiques.

7 Références

- [1] Assoumani, A., Salomon, M. Substances Pertinentes à Surveiller (SPAS) - Bilan des données de surveillance acquises de 2016 à 2018 pour l'eau et le sédiment ; Institut national de l'environnement industriel et des risques, 2020, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 181881 - v3.0, 148 p 19/11/2020.
- [2] Assoumani, A., Bilan du 1^{er} cycle de surveillance de la Directive Cadre sur l'Eau - Evolution des tendances des concentrations, Rapport INERIS 2018, N° DRC-18-167427-11774A
- [3] Avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, 8 novembre 2015 NOR : DEVL1525745V
- [4] Avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, 11 février 2017 NOR : DEVL1703763V
- [5] Avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, 14 avril 2018 NOR : TREL1809689V
- [6] Avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, 19 octobre 2019 NOR : TREL1929393V
- [7] Cobalt et ses dérivés, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2006, INERIS – DRC-02-25590-02DF55
- [8] Cyanures et dérivés, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2011, INERIS – DRC-11-117259-10314A
- [9] Les pesticides dans l'air francilien – Partie I et Partie II : Campagne 2013/2014 – Airparif
- [10] LCSQA/Ineris-DRC-20-172794-02007D - Résultats de la Campagne Nationale Exploratoire de mesure des résidus de Pesticides dans l'air ambiant (2018-2019)

8 Annexes

Liste des annexes :

- Annexe 1 : LQ prescrites dans les eaux de surface sur la période 2016-2019 pour les 26 SPAS ciblées
- Annexe 2 : Nombres de données de la sélection n° 2 et fréquences de quantification par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées
- Annexe 3 : LQ moyennes et concentrations moyennes de la sélection n° 2 par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées
- Annexe 4 : Fréquences de quantification et concentrations de la sélection n° 1 par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées
- Annexe 5 : Fréquences de quantification obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 5 km
- Annexe 6 : Fréquences de quantification obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km

Annexe 1 : LQ prescrites dans les eaux de surface sur la période 2016-2019 pour les 26 SPAS ciblées

Code SANDRE	Substance	LQ au 01/01/2016 ^a (µg/L)	LQ au 08/05/2016 ^a (µg/L)	LQ au 11/02/2017 ^b (µg/L)	LQ au 14/04/2018 ^c (µg/L)	LQ au 31/12/2018 ^c (µg/L)	LQ au 19/10/2019 ^d (µg/L)
1084	Cyanures libres	5	5	5	5	0,2	0,5
1129	Carbendazime	0,03	0,03	0,03	0,03	0,005	0,005
1221	Métolachlore	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1268	Terbutylazine	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
1368	Argent	0,05	0,05	0,05	0,05	0,01	0,05
1379	Cobalt	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
1406	Lénacile	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1414	Propyzamide	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1480	Dicamba	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1528	Pirimicarbe	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1675	Flurochloridone	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
1678	Dimethenamide	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1700	Fenpropidine	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1709	Pipéronyl butoxyde	0,02	0,02	0,02	0,02	0,005	0,01
2555	Thallium	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
5296	Carbamazépine	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
5349	Diclofénac	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
5350	Ibuprofène	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
5353	Kétoprofène	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
5354	Paracétamol	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
5356	Sulfaméthoxazole	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
5369	Acide fénofibrique	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
5375	Oxazépam	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
6725	Carbamazépine époxyde	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
6853	Métolachlore OXA	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
6854	Métolachlore ESA	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

^a Avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, 8 novembre 2015 NOR : DEVL1525745V

^b Avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, 11 février 2017 NOR : DEVL1703763V

^c Avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques 14 avril 2018 NOR : TREL1809689V

^d Avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, 19 octobre 2019 NOR : TREL1929393V

Annexe 2 : Nombres de données de la sélection n° 2 et fréquences de quantification par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées

Substance	Nombre de données de la sélection n° 2 - Fréquence de quantification (%) -															
	AG		AP		LB		RM		RMC		SN		Mar		Réu	
Cobalt	1509	52,8	74	100	8486	95,1	3478	74	3425	59,2	5744	85,1				
Métolachlore ESA	6348	59,2	60	58,3	4363	89	3326	43,2	5255	31,4	4620	72,4	12	100	19	31,6
Oxazépam	3195	26,7	60	88,3	413	82,3	1613	73	3334	40,1	4472	67,9	1	100	16	0
Carbamazépine	3272	21,1	60	75	413	66,8	1601	79,8	3333	47,4	4540	56,2	3	100	15	0
Métolachlore OXA	6628	34,3	60	21,7	4480	66,9	3318	26	5255	14,6	4620	42,3	10	100	23	13
Cyanures libres	441	45,1			288	54,5	1970	42,1			2484	40,1			15	6,7
Métolachlore	6516	44,0	1700	33,9	12974	39,4	3967	26	10528	19,8	7389	30,8	20	100	385	22,9
Sulfaméthoxazole	3447	6,0	60	55	413	39,7	1594	43,9	3335	23,7	4540	39	2	100	16	0
Diclofénac	3375	9,1	1222	60,5	740	30,4	1627	45,1	7155	21,8	4620	35,2	1	100	52	0
Paracétamol	3321	13,0	60	65	960	30,2	1600	68,1	1611	32,8	4687	46,9			16	0
Ibuprofène	694	7,8	1202	64,8	438	14,2	1715	46,6	3713	25,7	2299	26,7			16	0
Diméthénamide	6760	8,3	1702	15,3	13089	29,6	3947	32,4	10529	8	7391	41,6			276	0
Thallium	2766	7,0	74	20,3	8487	40,6	2859	19,8	3425	12,5	5744	31,5				
Carbendazime	6845	2,0	1630	22,3	11248	8,7	3963	14,1	10531	4,2	6248	6,5	6	100	309	1,6
Carbamazépine époxyde	3486	4,5	60	68,3	413	22	1611	7,1	3334	9,8	4540	17			16	0
Acide fénofibrique	3461	4,8	60	45	413	6,8	1611	22,7	3334	10,9	4473	18,8			16	0
Propyzamide	6849	3,1	1699	40,1	13113	12,5	3924	21,2	10531	9,2	7390	31,6			373	0,3
Dicamba	6844	0,4	1691	3	12856	1,7	3294	5,3	7403	1,5	5778	1,5	1	100	277	0
Lénacile	3494	0,03	1701	42,4	13130	1,2	3941	3,7	10523	0,3	7391	11,7			277	0
Kétoprofène	3488	0,4	60	33,3	413	3,4	1611	6,3	3334	5,3	4473	5			16	0
Argent	1186	10,5	71	15,5	8485	6,9	2789	2,2	3425	1,2	5715	8,2				
Terbutylazine	6861	1,2	1703	10,2	13108	8,2	3991	10,1	10528	1	7398	6,2			410	0
Pipéronyl butoxyde	6862	0,2	1282	12,4	13046	0,5	3917	2,7	10531	1,6	7288	0,7			277	0,4
Fenpropidine	6862	0,03	1725	0,3	13179	0,2	3240	1,7	10523	0,1	7392	2,9			313	0
Flurochloridone	6836	2,6	1282	0,1	13119	0,3	3917	0,1	10530	0,7	7295	0,1			277	0
Pirimicarbe	6758	0,1	1630	1,7	11275	0,1	3973	0,3	10529	0,03	6248	0,3			277	0

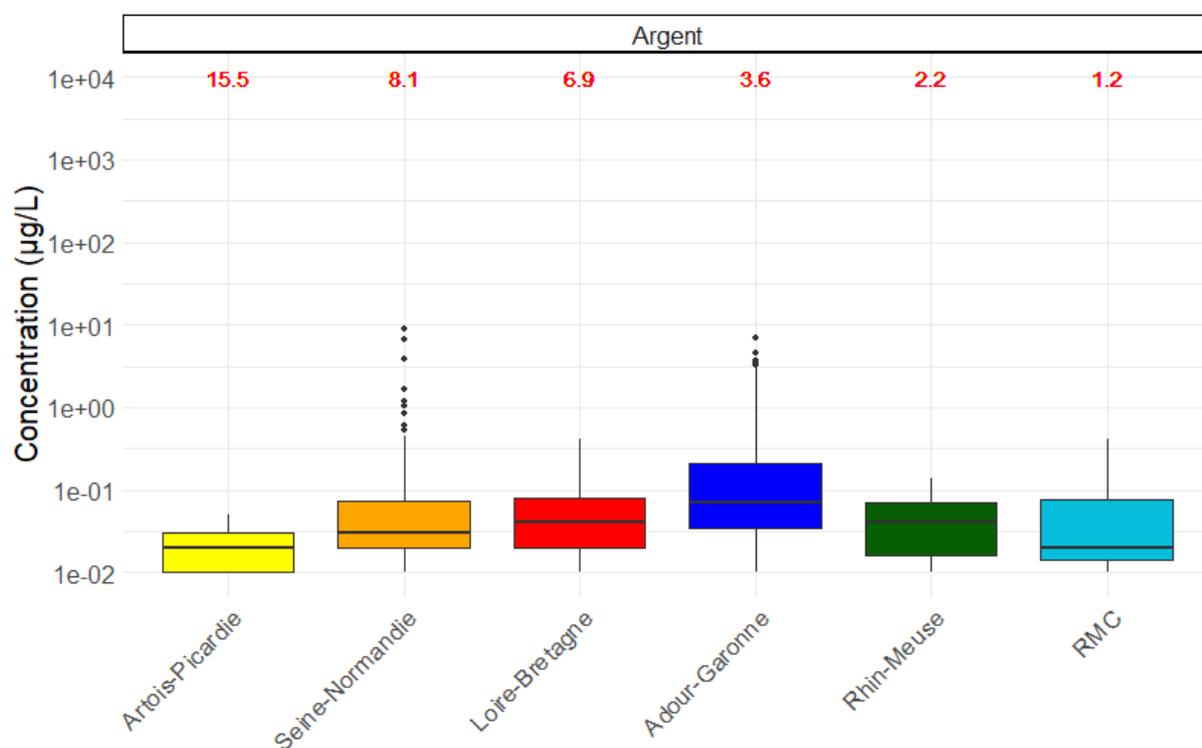
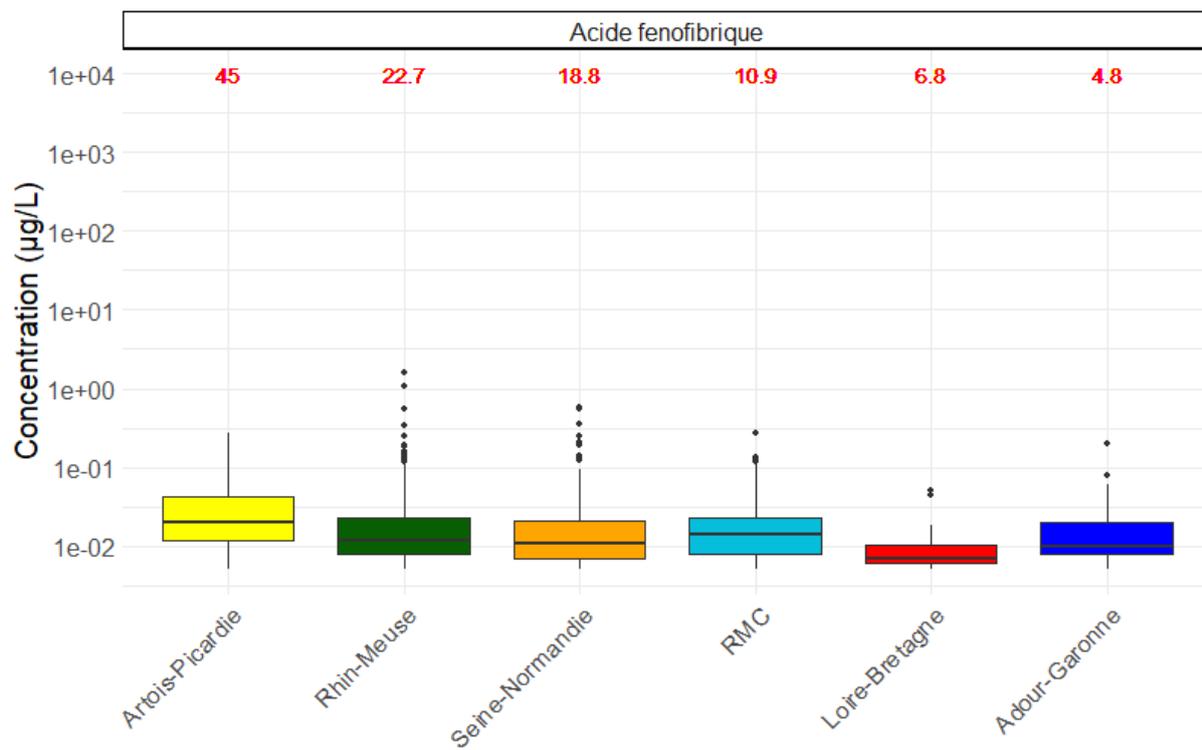
Dégradé de couleurs (selon mise en forme générique Excel) : vert à rouge = valeur faible à valeur élevée sur l'ensemble des données

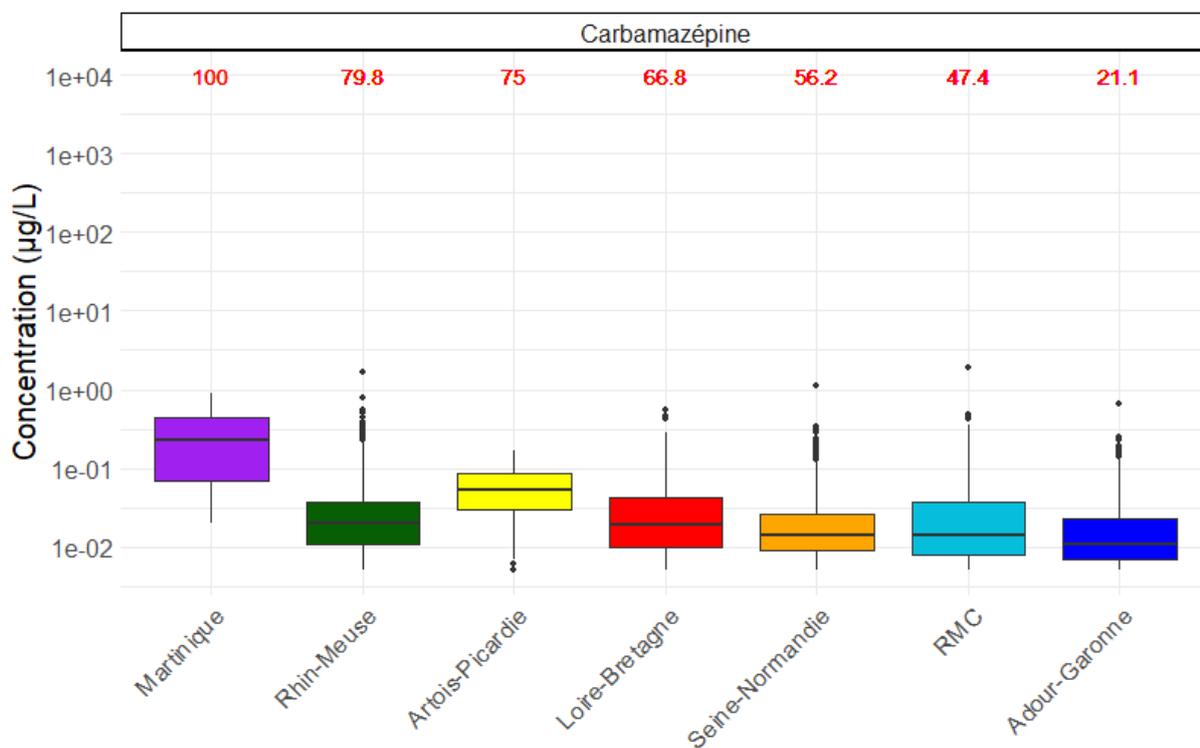
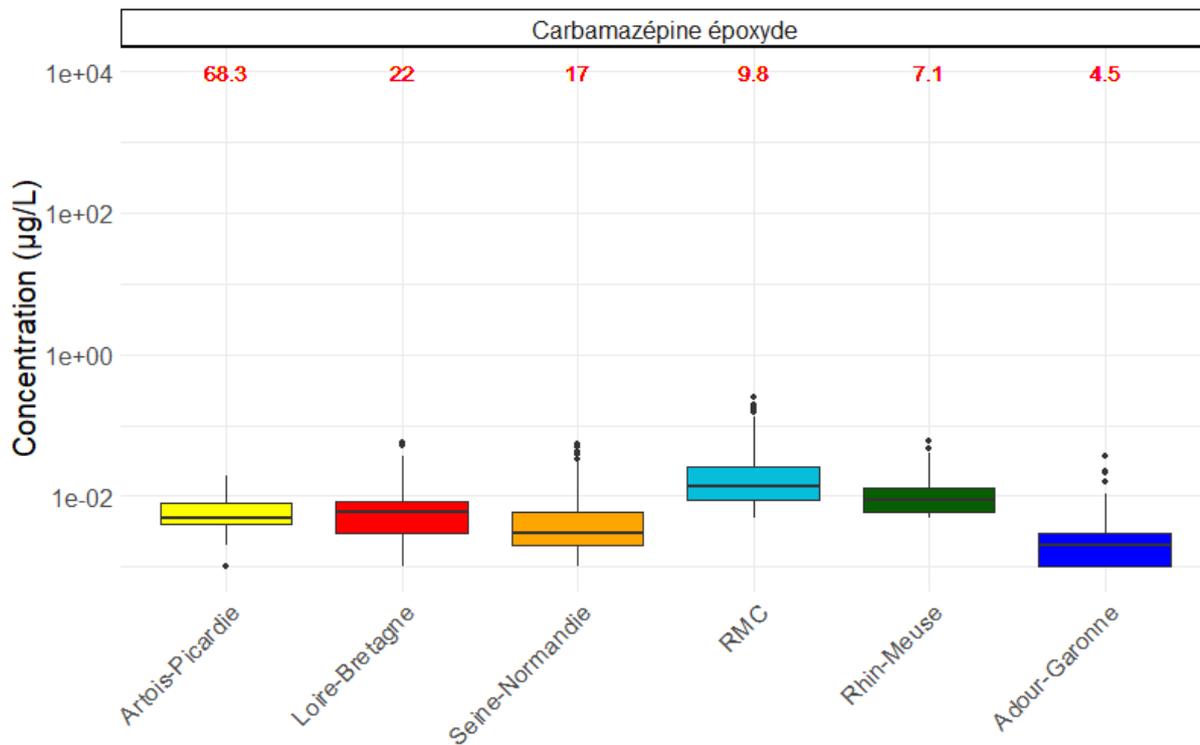
Annexe 3 : LQ moyennes et concentrations moyennes de la sélection n° 2 par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées

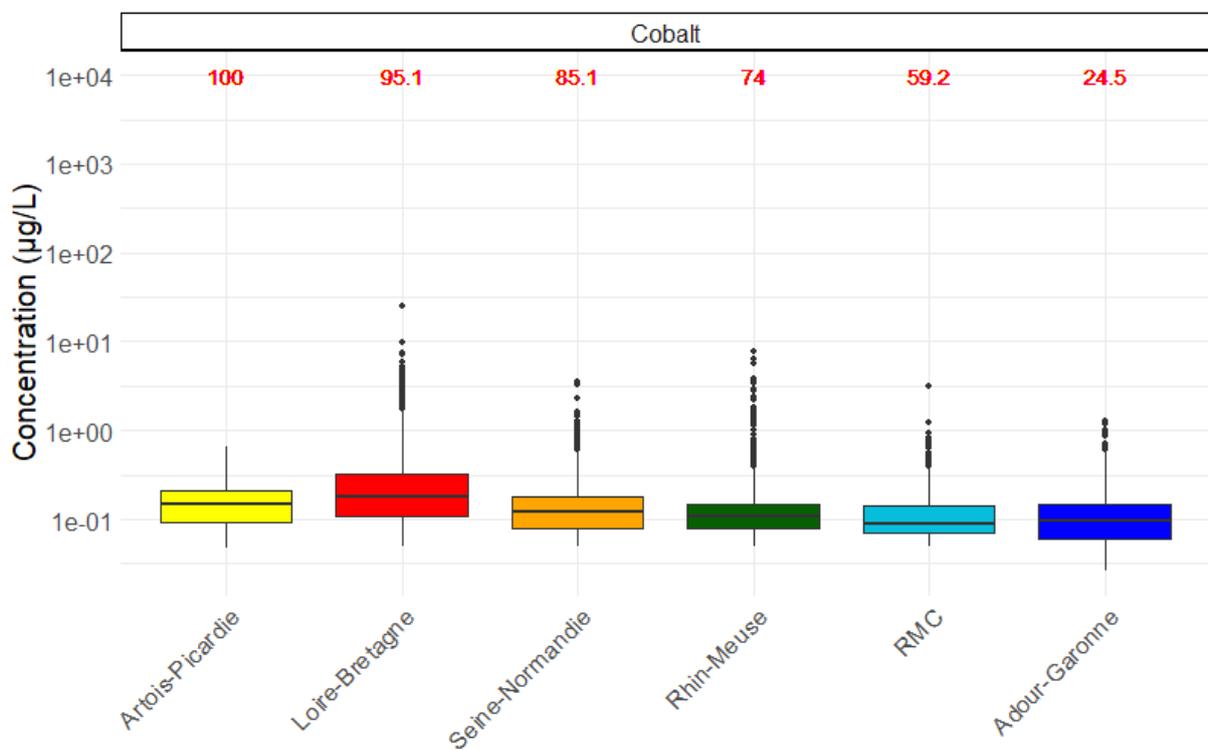
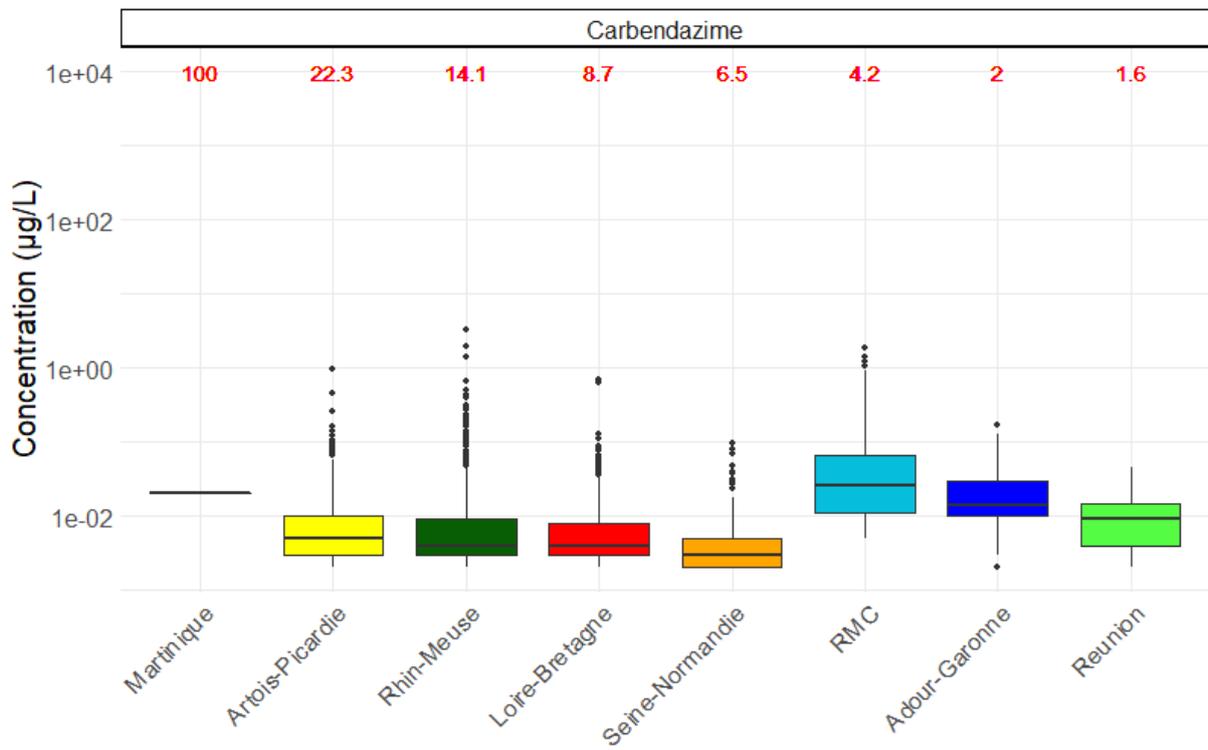
Substance	LQ moyennes - Concentrations moyennes (µg/L)															
	AG		AP		LB		RM		RMC		SN		Mar		Réu	
Cobalt	0,07	0,14	0,01	0,17	0,05	0,31	0,05	0,17	0,05	0,13	0,05	0,16				
Métolachlore ESA	0,04	0,48	0,01	0,08	0,01	0,28	0,03	0,13	0,02	0,16	0,01	0,13	0,05	0,13	0,01	0,04
Oxazépan	0,05	0,05	0,005	0,08	0,005	0,08	0,01	0,04	0,008	0,06	0,005	0,04	0,01	1,24	0,005	
Carbamazépine	0,01	0,02	0,005	0,06	0,005	0,04	0,00	0,04	0,005	0,04	0,005	0,02	0,01	0,38	0,005	
Métolachlore OXA	0,04	0,29	0,01	0,04	0,009	0,07	0,03	0,06	0,02	0,11	0,007	0,04	0,05	0,13	0,005	0,02
Métolachlore	0,009	0,27	0,005	0,06	0,006	0,05	0,005	0,06	0,005	0,11	0,005	0,06	0,01	0,04	0,007	0,05
Sulfaméthoxazole	0,01	0,02	0,006	0,03	0,005	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,005	0,03	0,02	0,10	0,005	
Diclofénac	0,01	0,05	0,02	0,09	0,01	0,05	0,01	0,07	0,01	0,08	0,01	0,04	0,01	0,09	0,01	
Paracétamol	0,10	0,14	0,01	0,19	0,02	0,15	0,02	0,20	0,03	0,17	0,02	0,16			0,02	
Cyanures libres	0,44	1,54			0,20	0,40	0,17	0,46			0,20	0,37			0,20	0,30
Diméthénamide	0,02	0,14	0,005	0,05	0,003	0,02	0,004	0,04	0,005	0,04	0,003	0,03			0,002	
Ibuprofène	0,01	0,04	0,01	0,08	0,01	0,07	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,05			0,01	
Thallium	0,07	0,11	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,05				
Carbendazime	0,009	0,03	0,007	0,02	0,003	0,01	0,01	0,03	0,01	0,07	0,002	0,005	0,02	0,02	0,004	0,02
Carbamazépine époxyde	0,20	0,003	0,001	0,007	0,004	0,009	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,005			0,01	
Acide fénofibrique	0,01	0,02	0,005	0,04	0,005	0,01	0,005	0,03	0,005	0,02	0,005	0,02			0,005	
Propyzamide	0,02	0,07	0,005	0,03	0,006	0,06	0,005	0,05	0,005	0,04	0,005	0,07			0,009	0,007
Dicamba	0,05	0,12	0,03	0,13	0,02	0,07	0,01	0,07	0,03	0,14	0,03	0,06	0,04	0,04	0,005	
Lénacile	0,03	0,03	0,005	0,03	0,005	0,02	0,005	0,03	0,005	0,01	0,005	0,03			0,005	
Kétoprofène	0,03	0,04	0,005	0,02	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,03			0,01	
Argent	0,02	0,40	0,01	0,02	0,01	0,06	0,01	0,05	0,01	0,06	0,01	0,11				
Terbutylazine	0,02	0,04	0,005	0,05	0,004	0,02	0,01	0,02	0,02	0,08	0,009	0,01			0,008	
Pipéronyl butoxyde	0,02	0,03	0,005	0,01	0,005	0,02	0,005	0,01	0,005	0,02	0,006	0,01			0,005	0,02
Fenpropidine	0,02	0,03	0,003	0,007	0,004	0,02	0,005	0,02	0,01	0,02	0,001	0,009			0,007	
Flurochloridone	0,02	0,12	0,005	0,007	0,02	0,03	0,01	0,08	0,005	0,03	0,01	0,07			0,02	
Pirimicarbe	0,02	0,07	0,02	0,08	0,007	0,03	0,01	0,03	0,02	0,04	0,009	0,06			0,005	

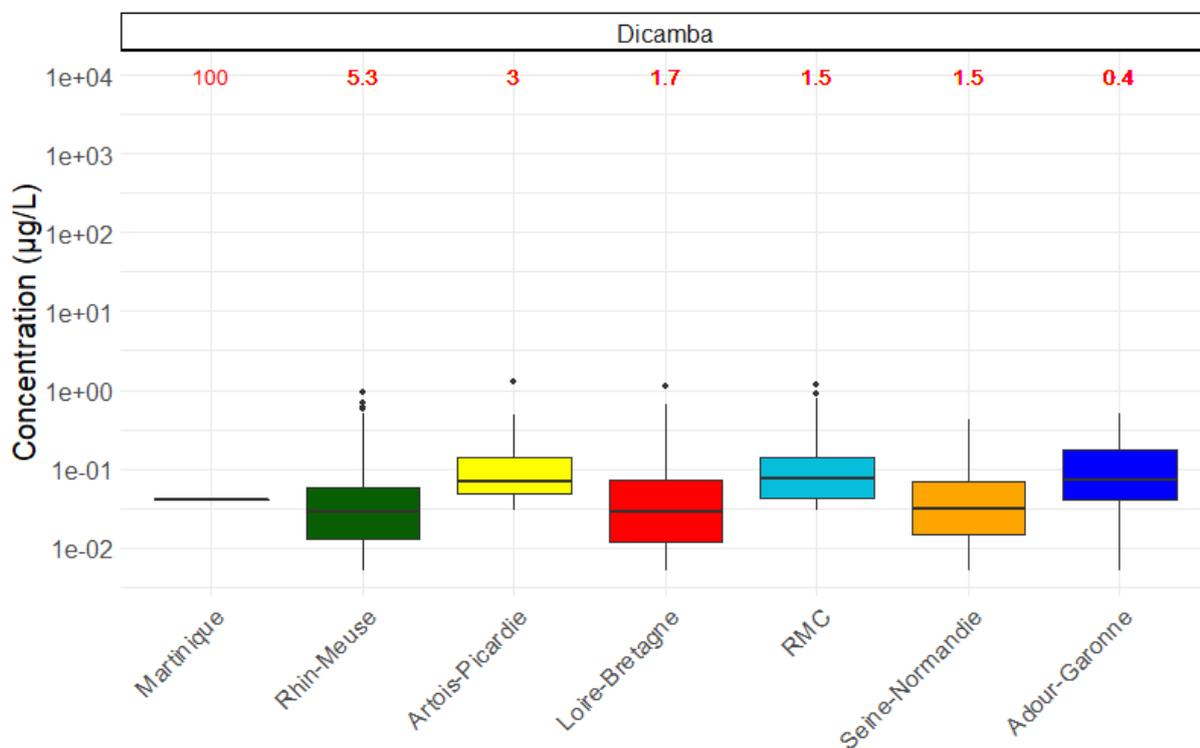
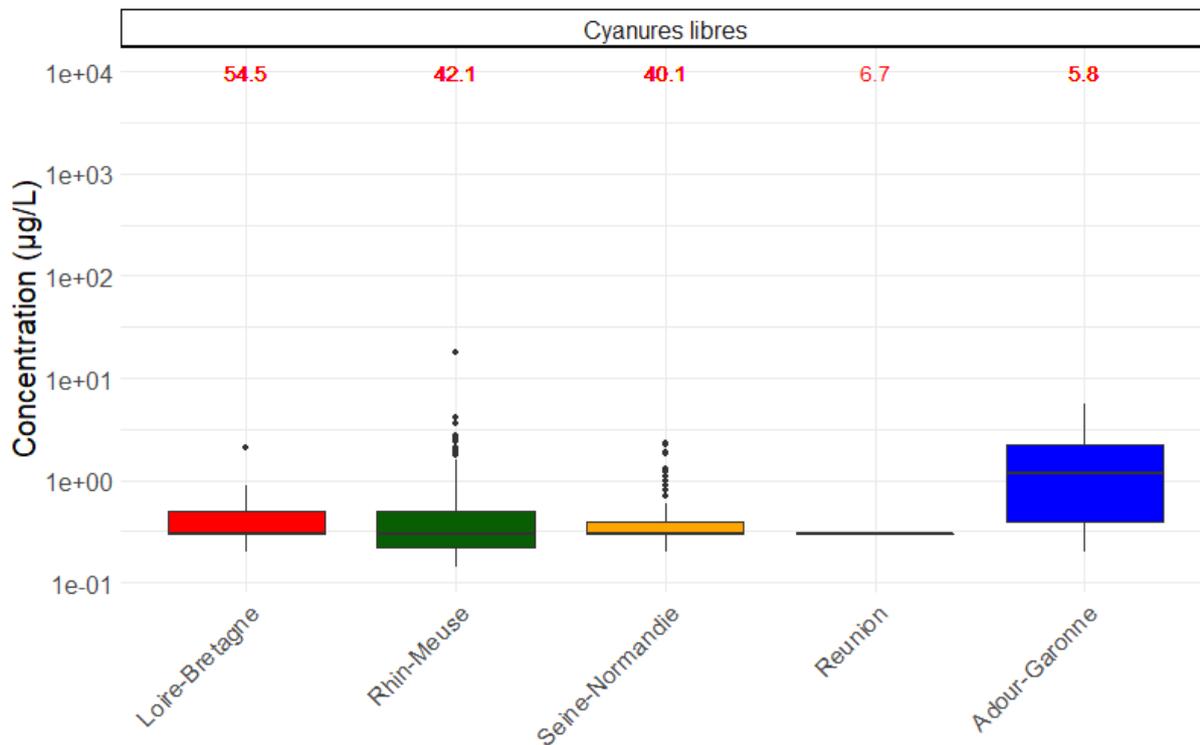
Dégradé de couleurs (selon mise en forme générique Excel) : vert à rouge = valeur faible à valeur élevée sur l'ensemble des données

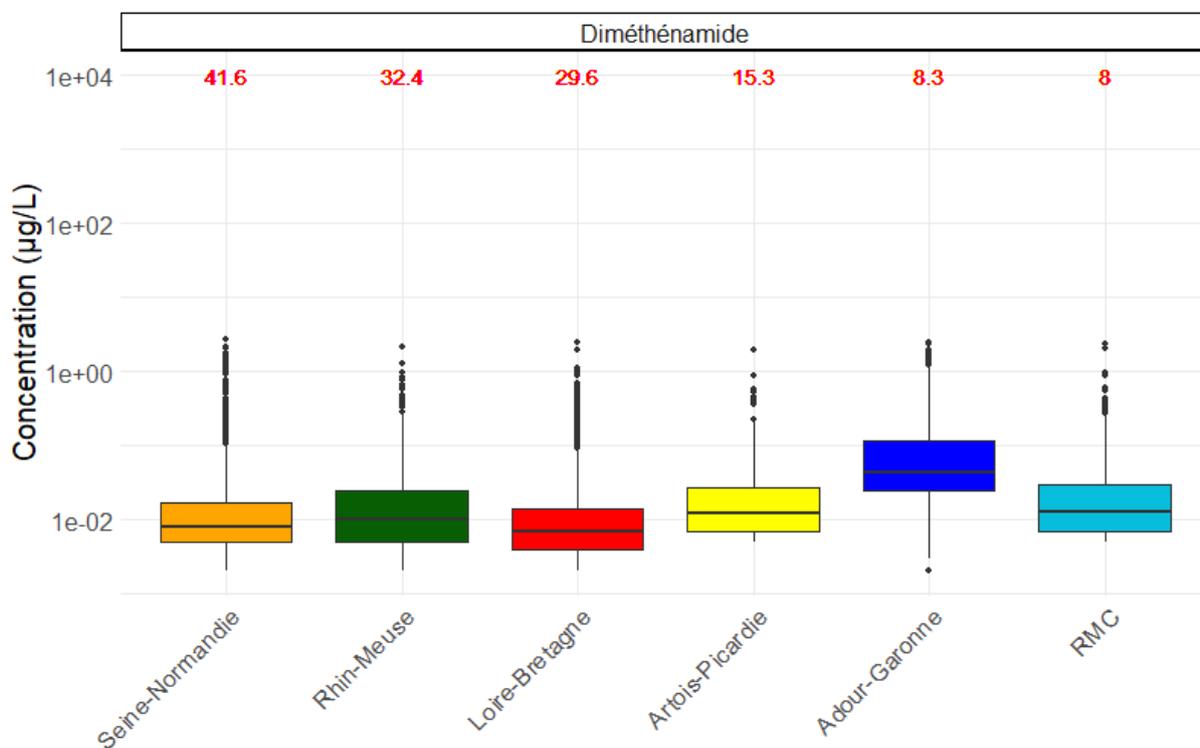
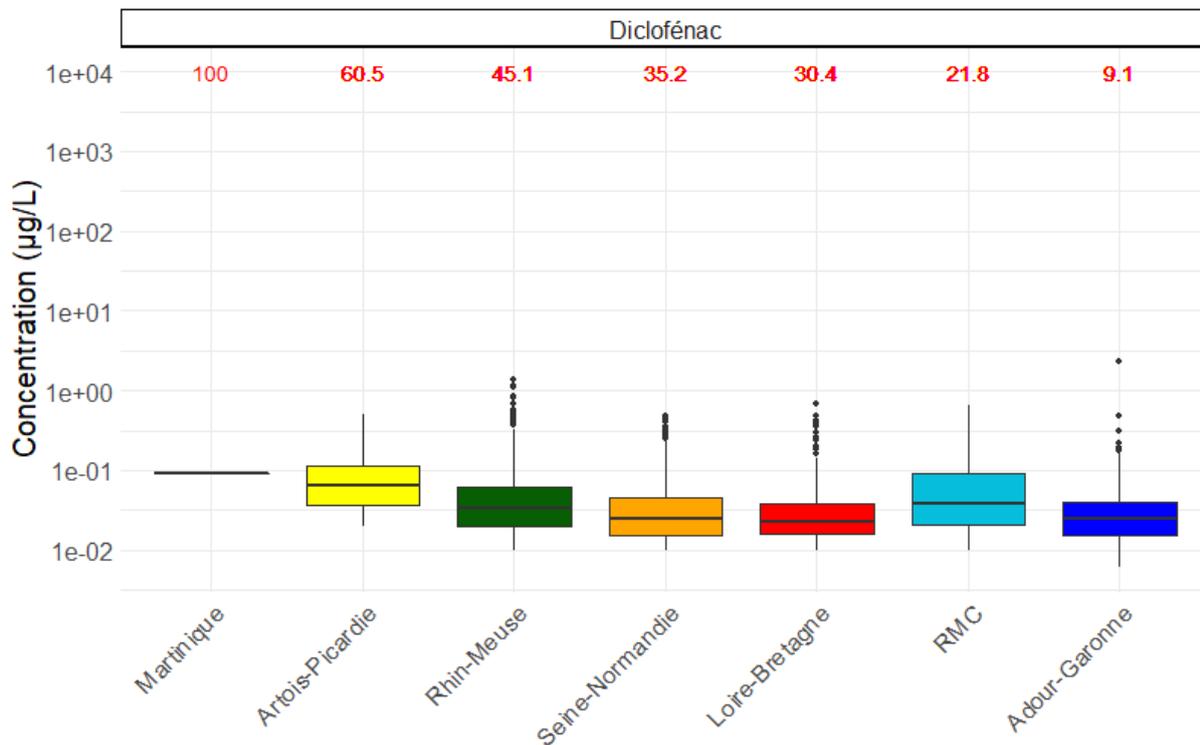
Annexe 4 : Fréquences de quantification et concentrations de la sélection n° 1 par bassin hydrographique pour les 26 SPAS ciblées

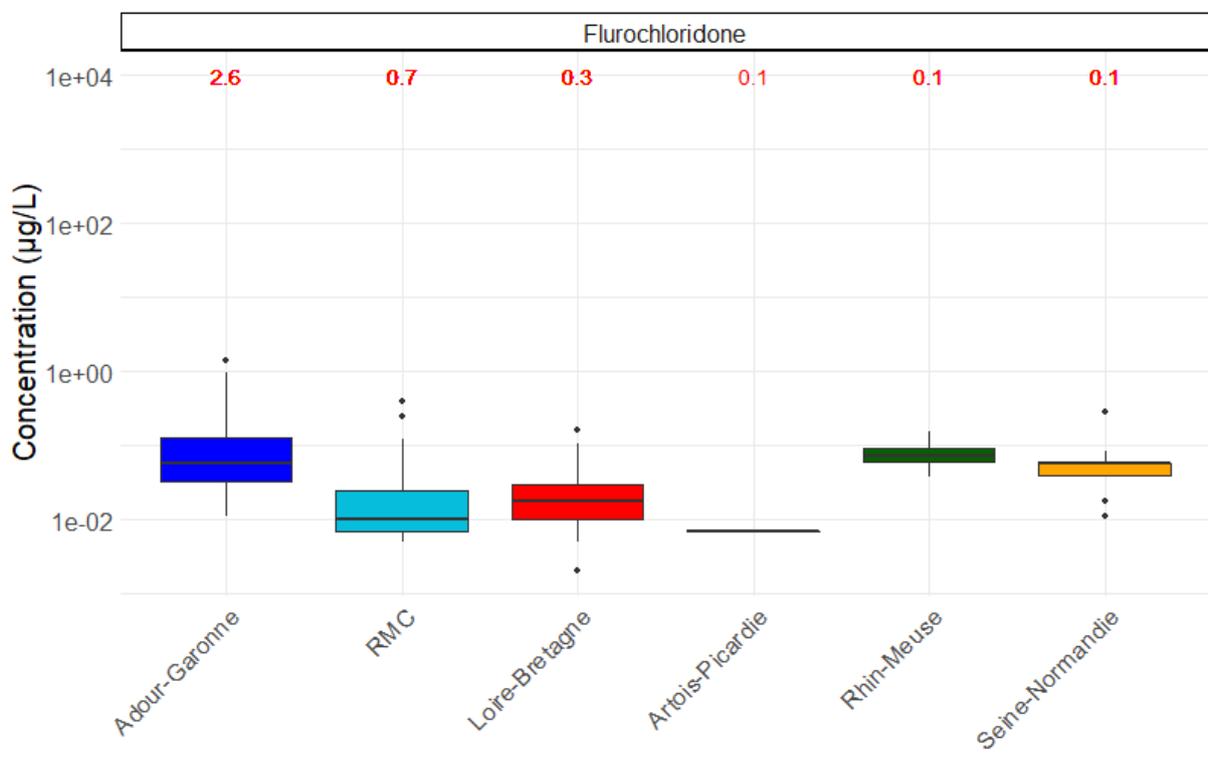
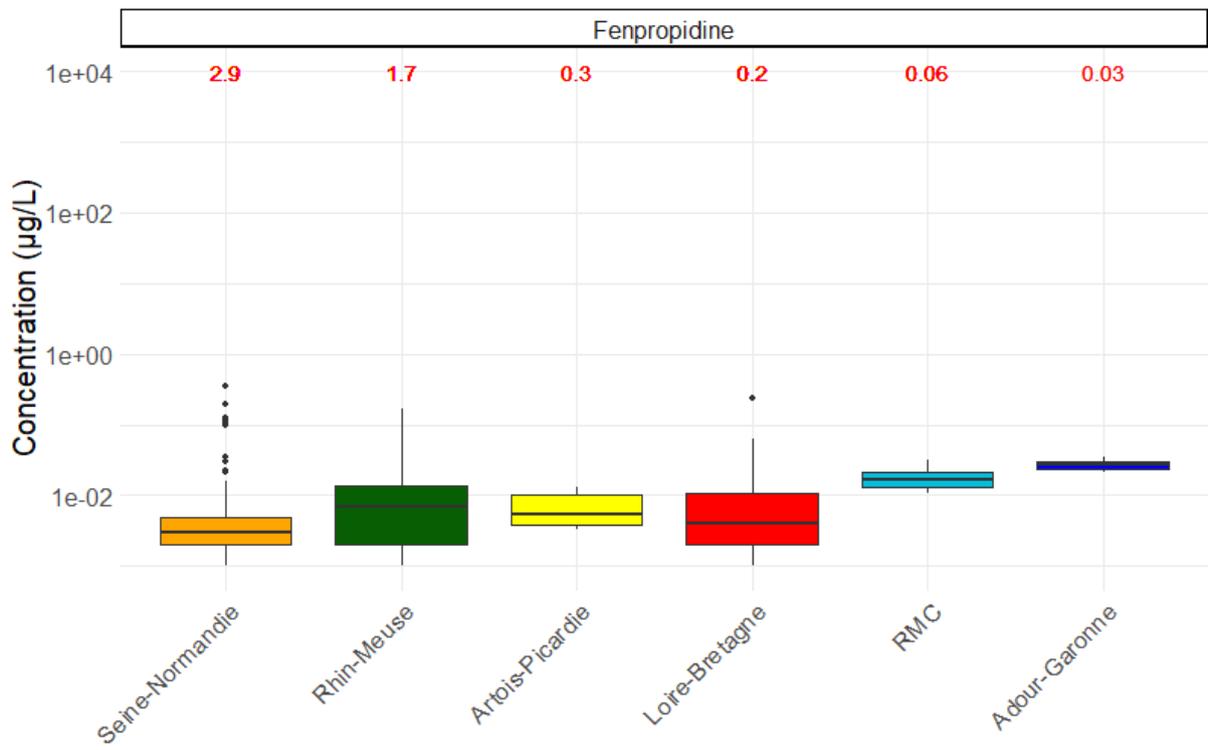


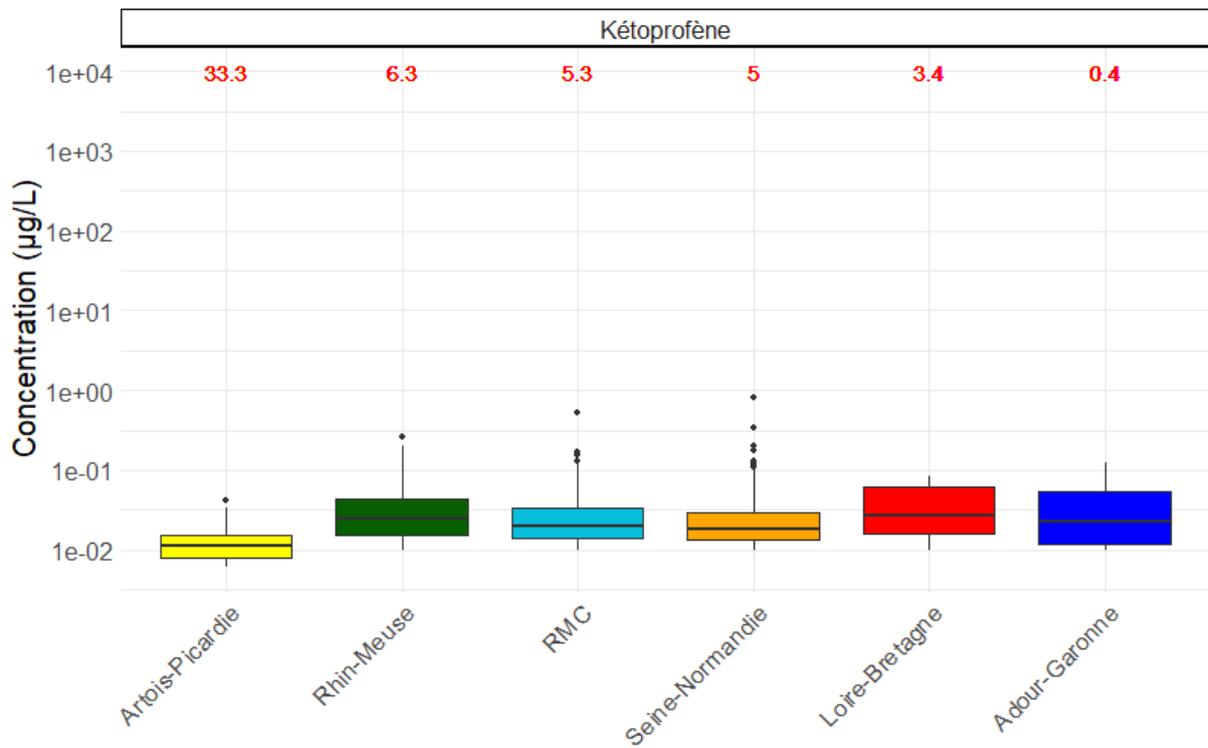
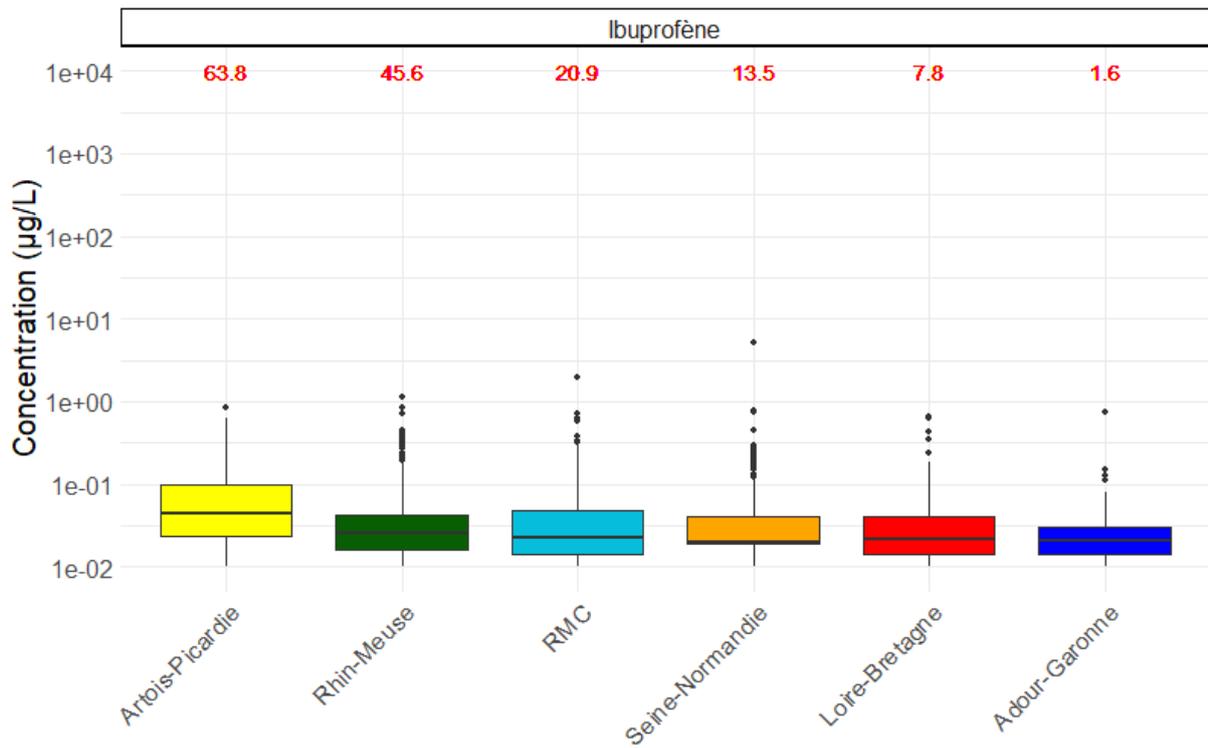


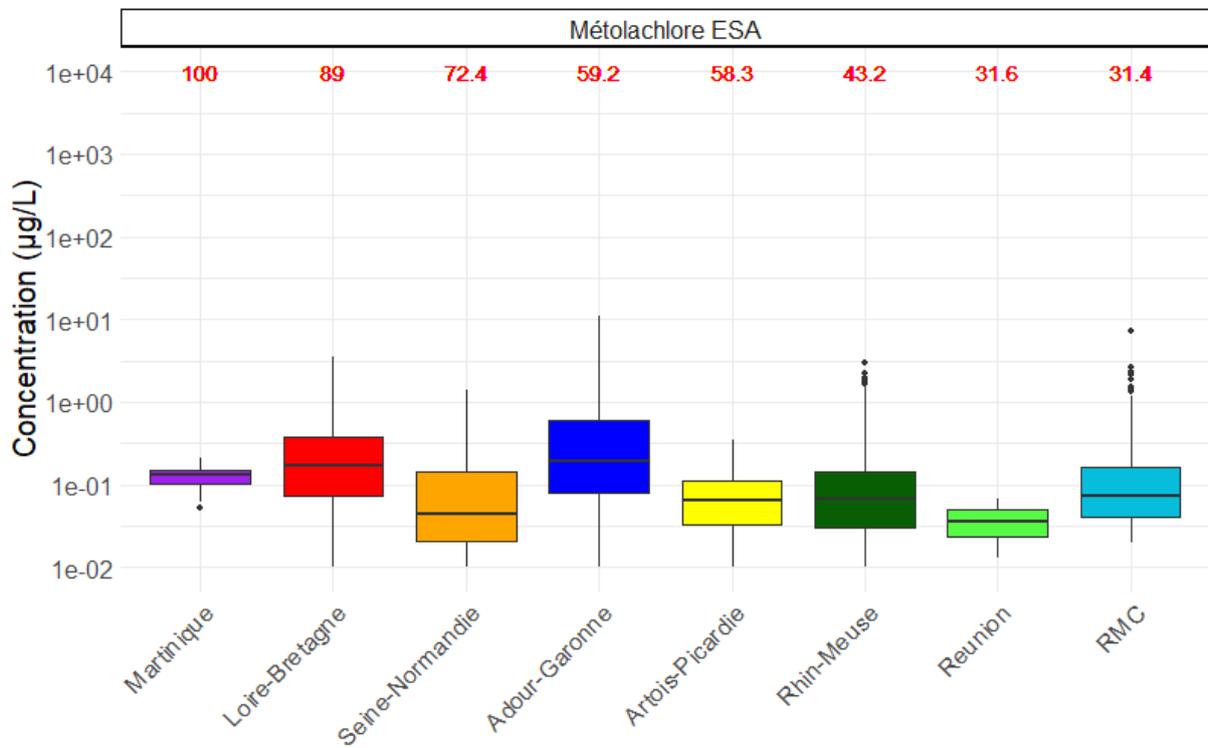
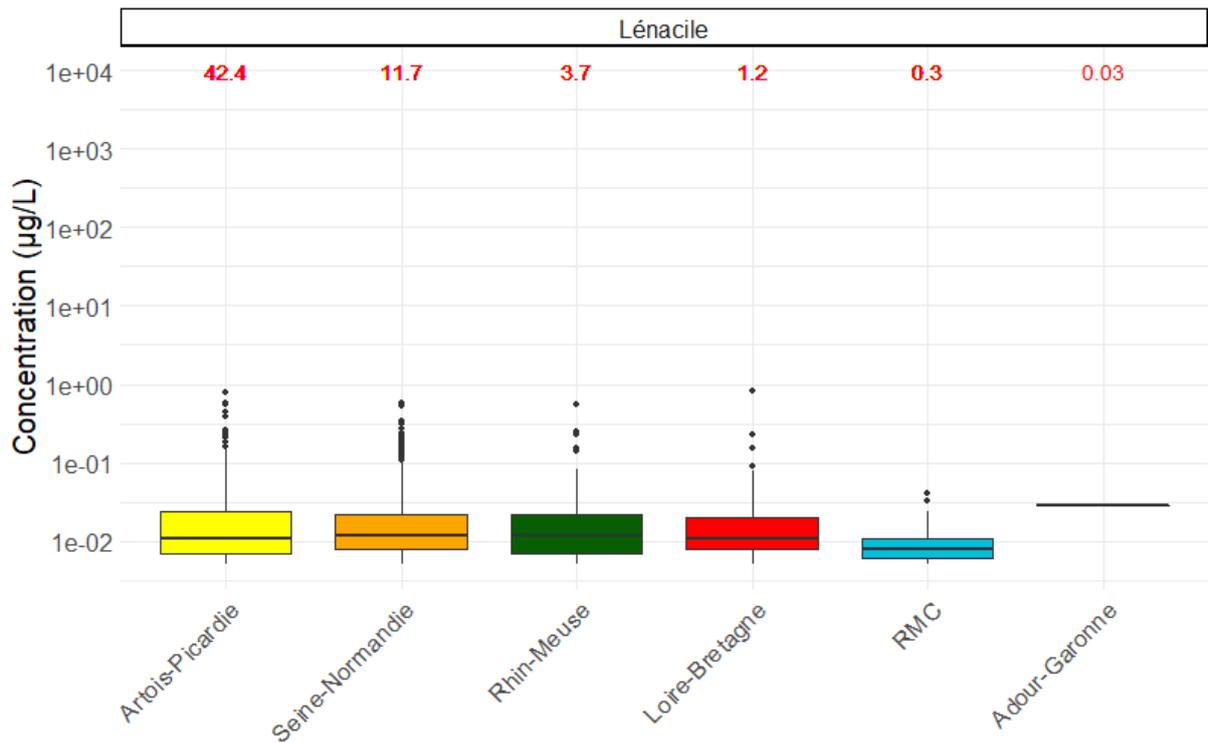


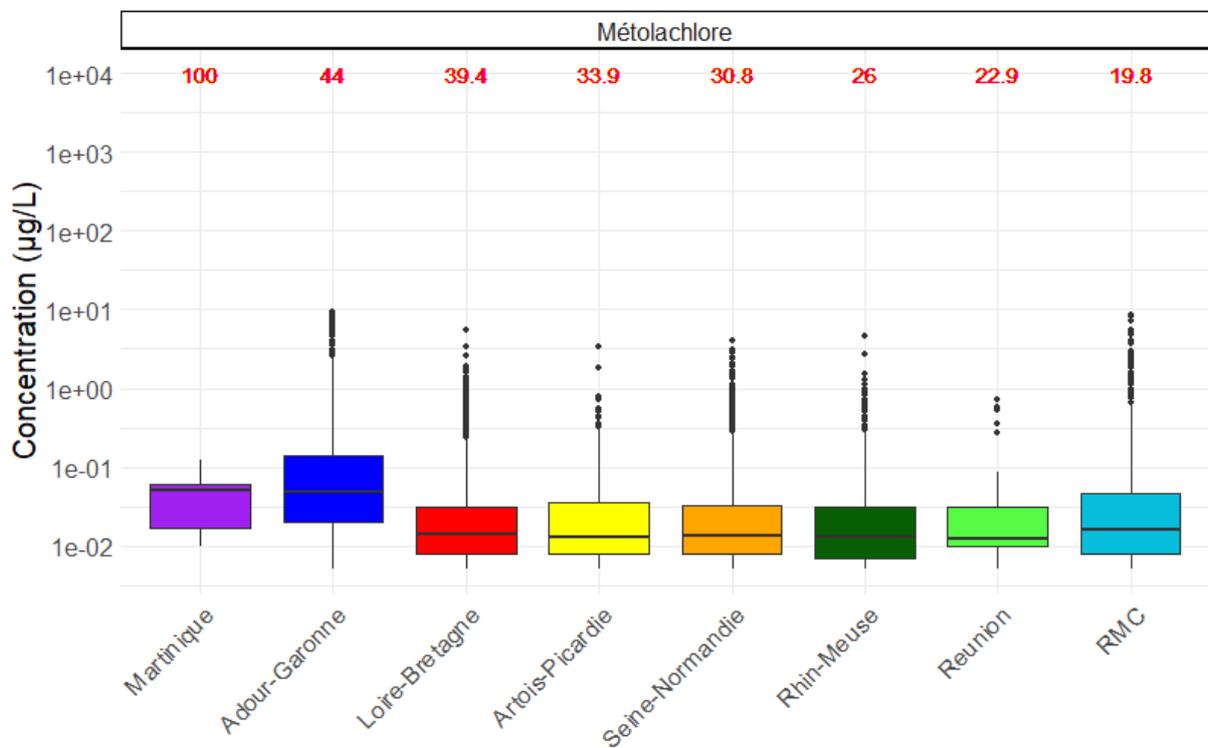
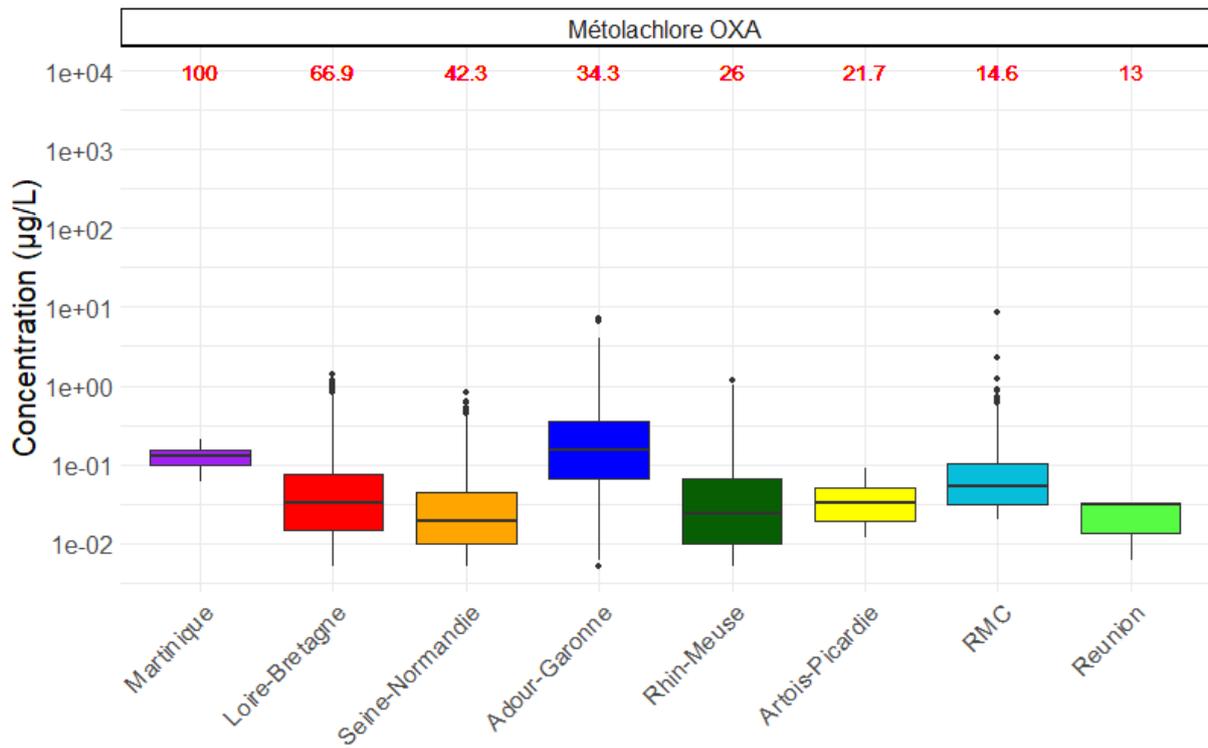


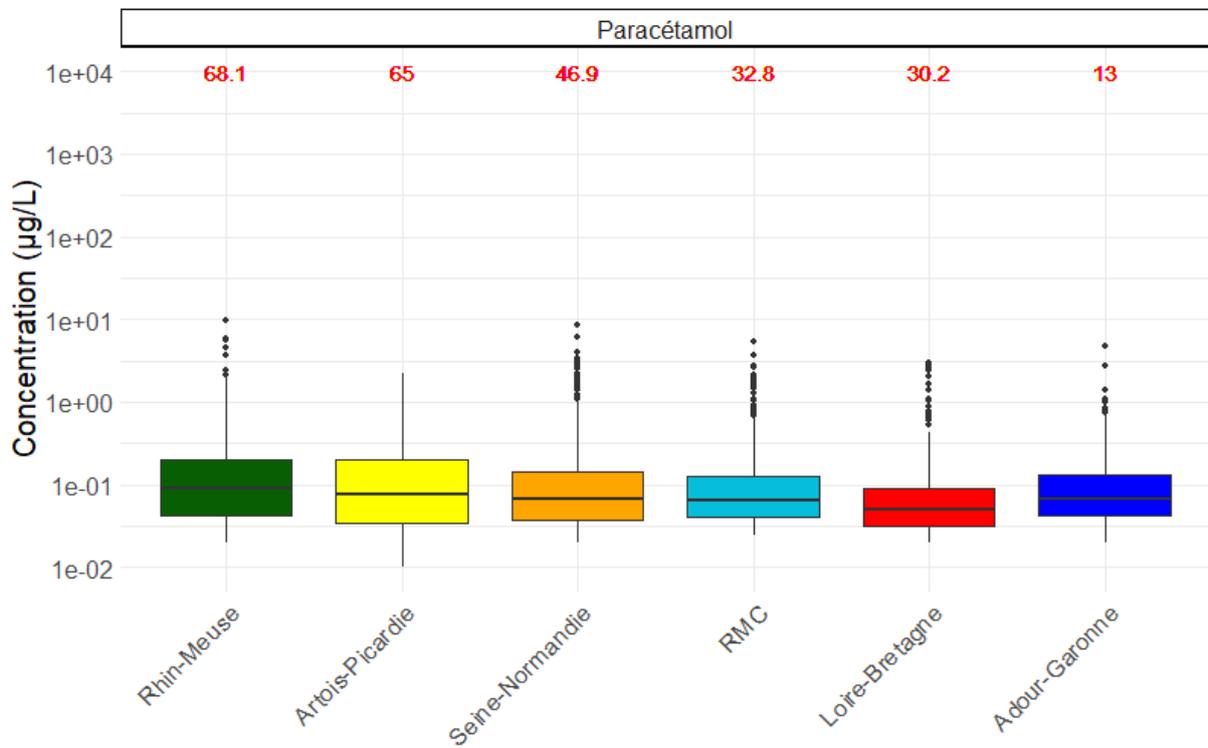
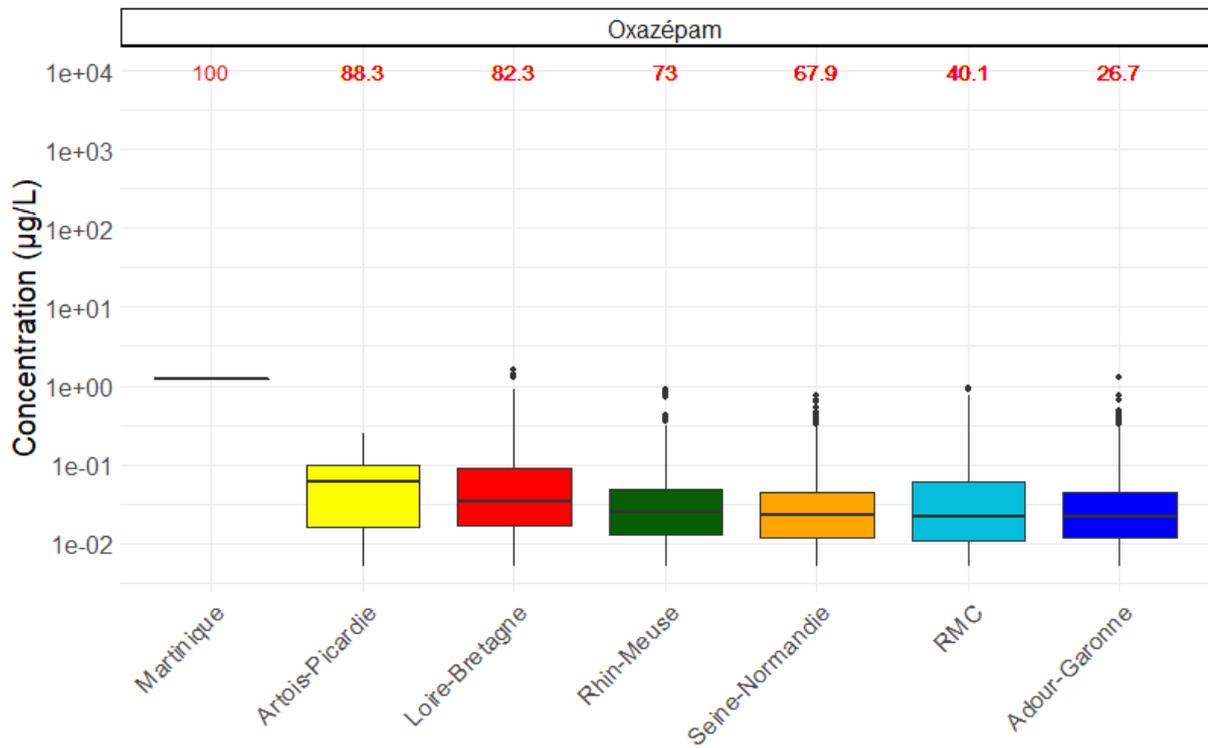


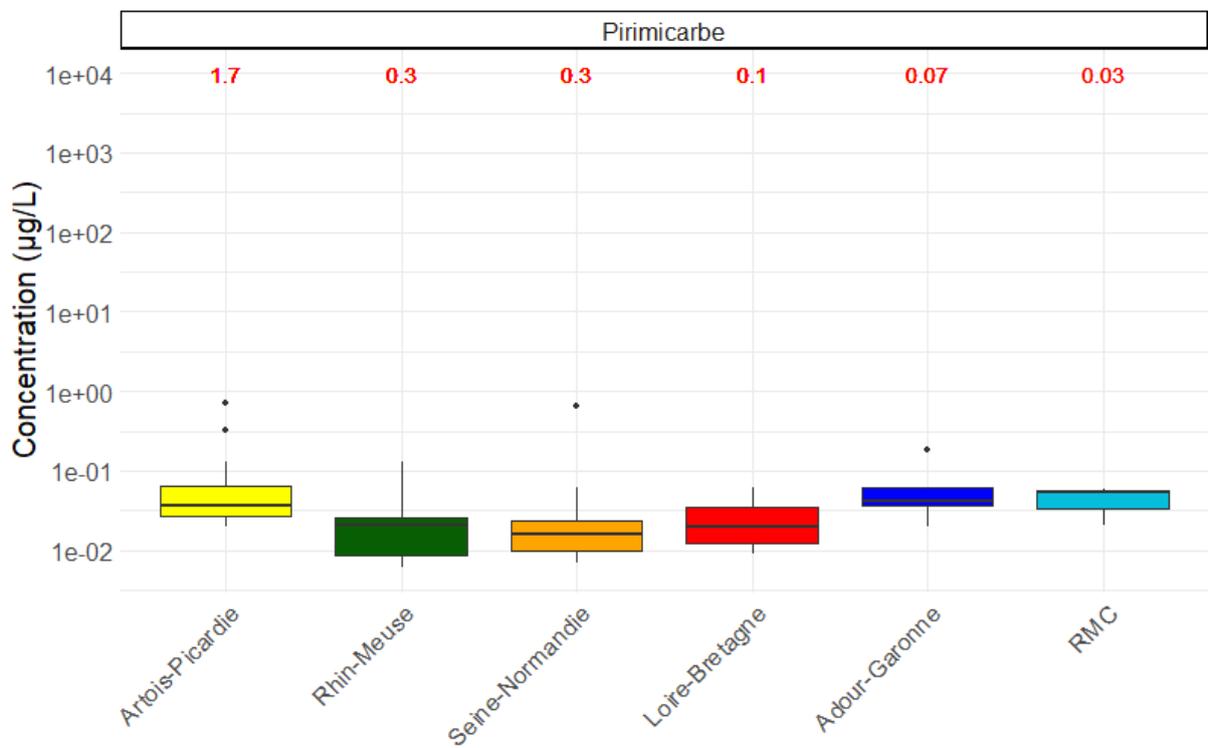
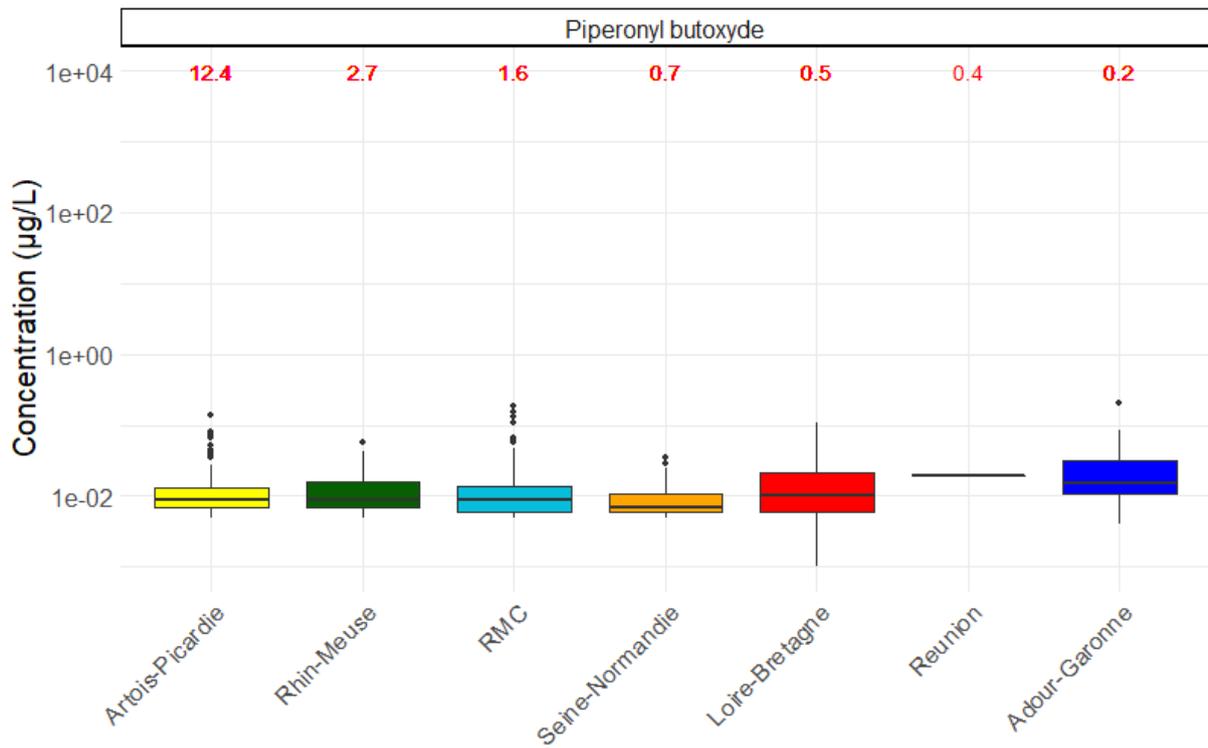


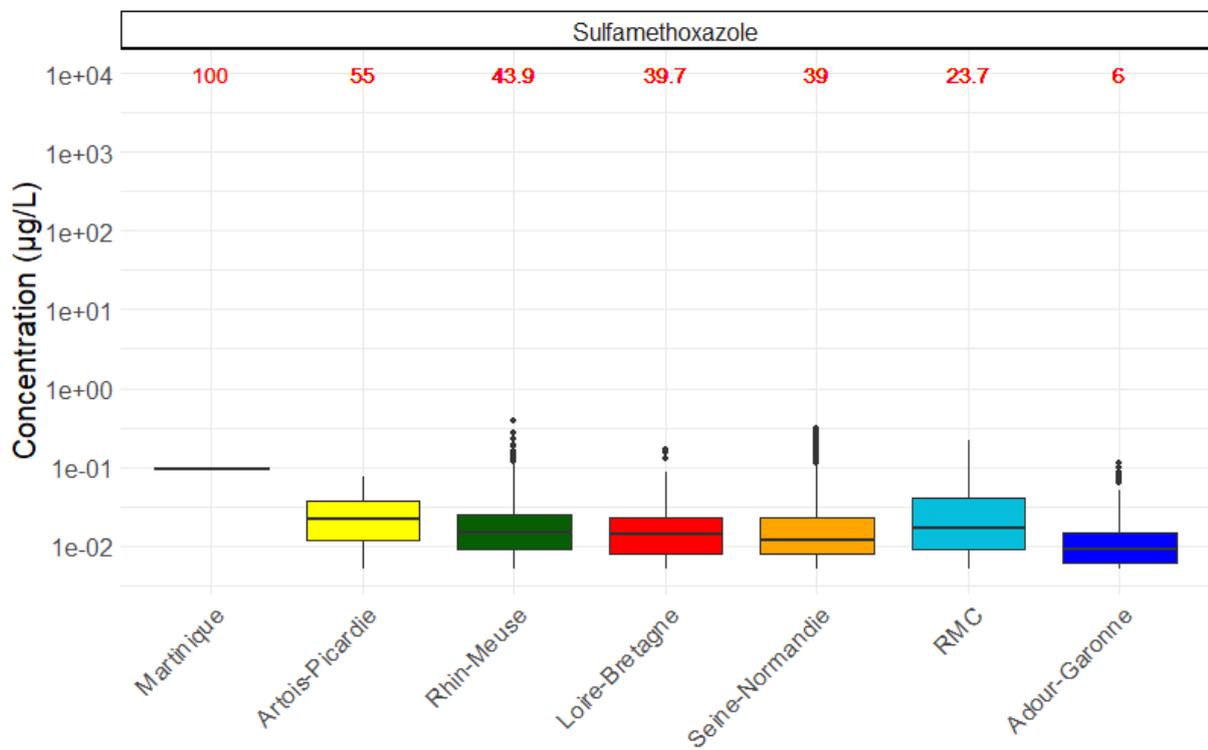
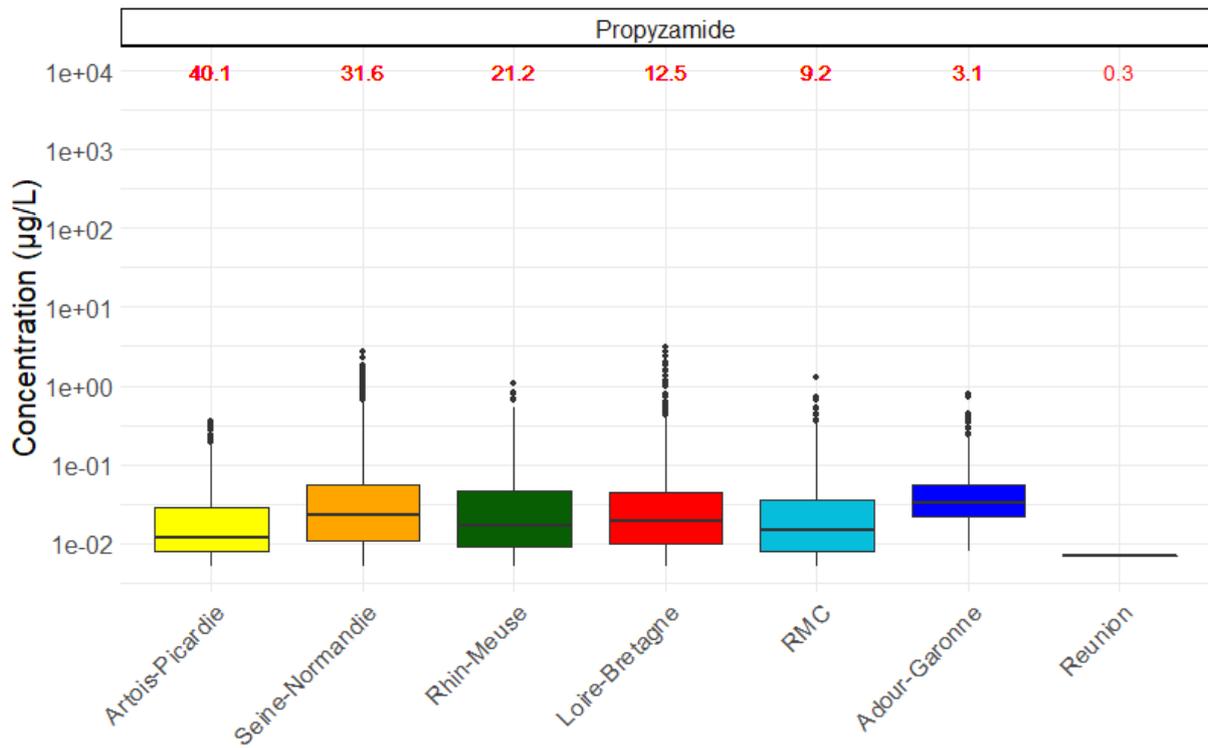


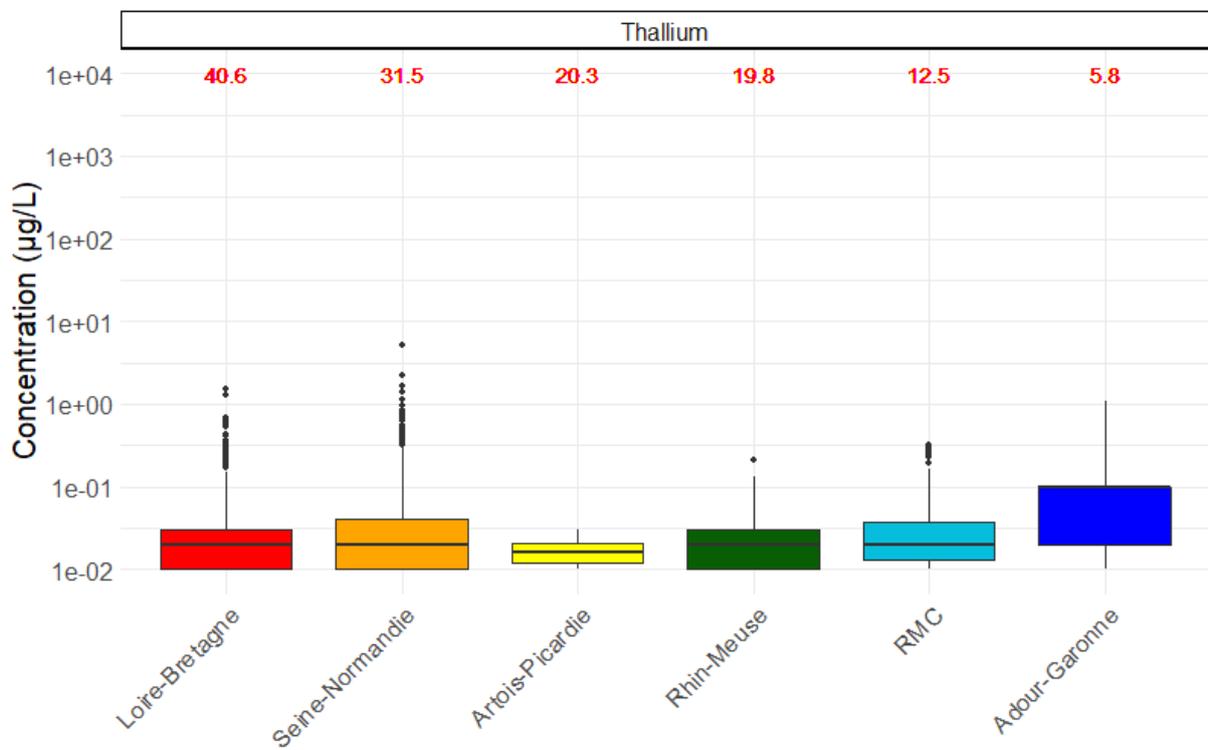
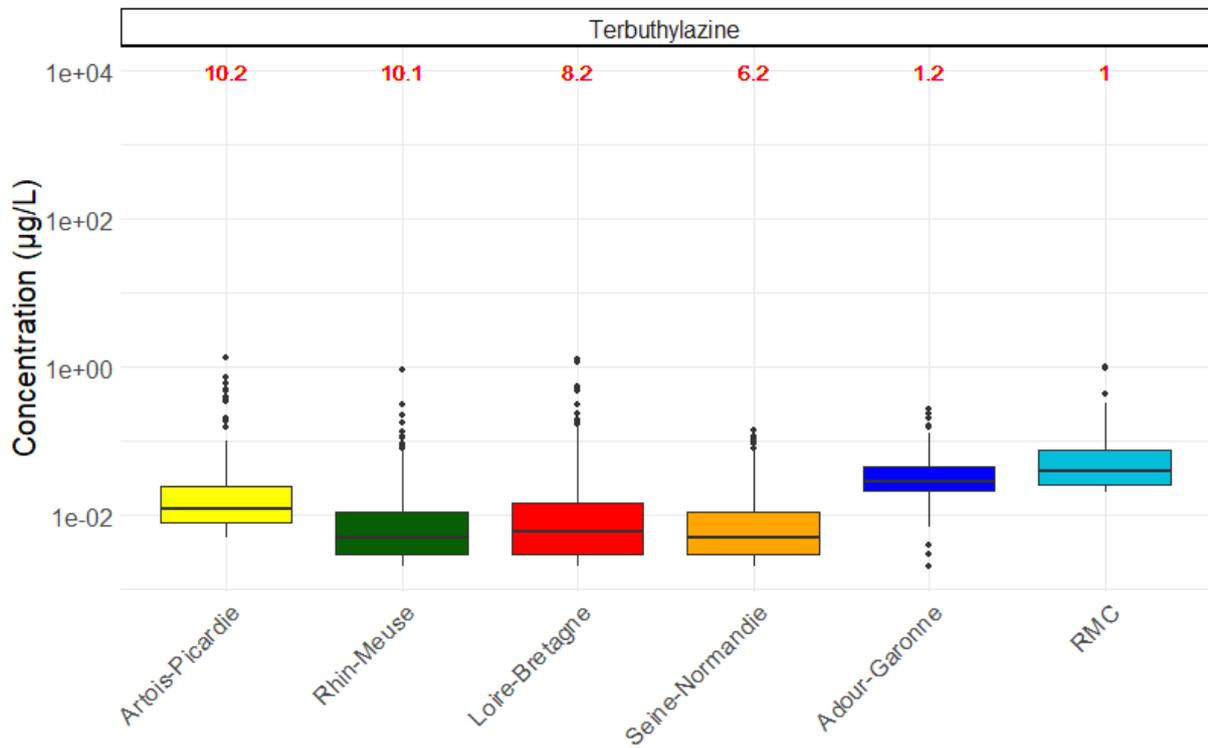




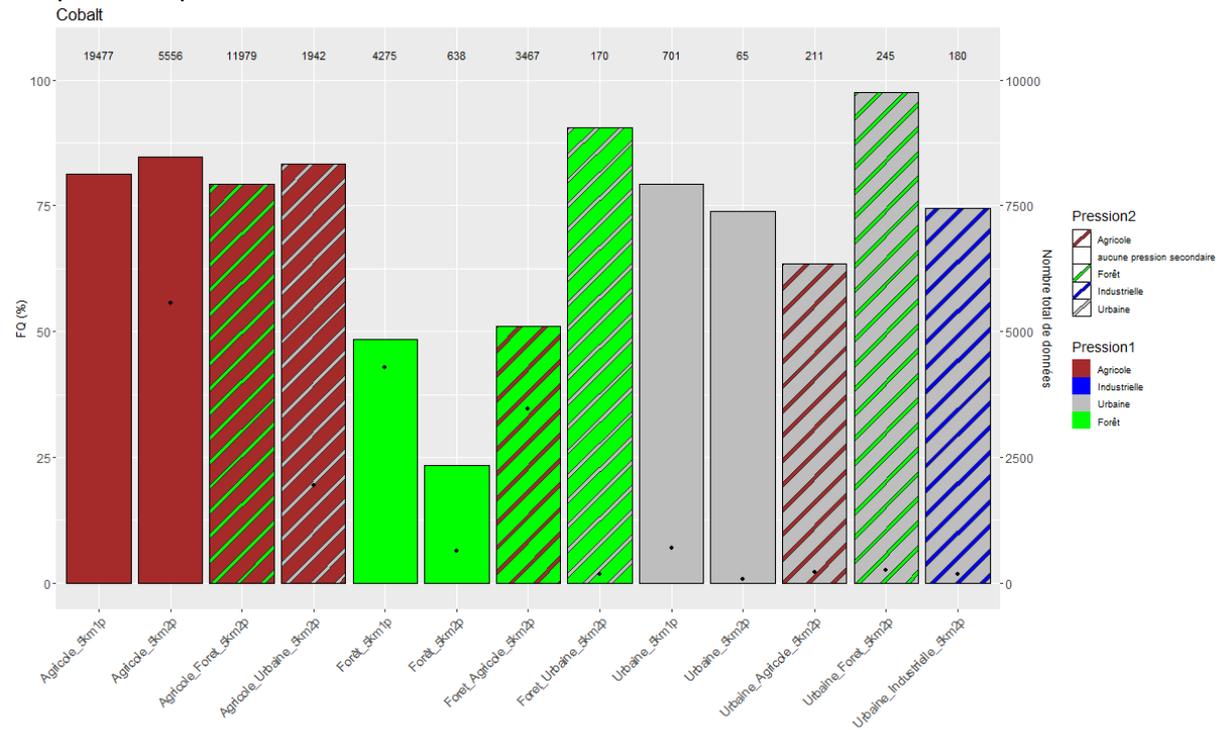




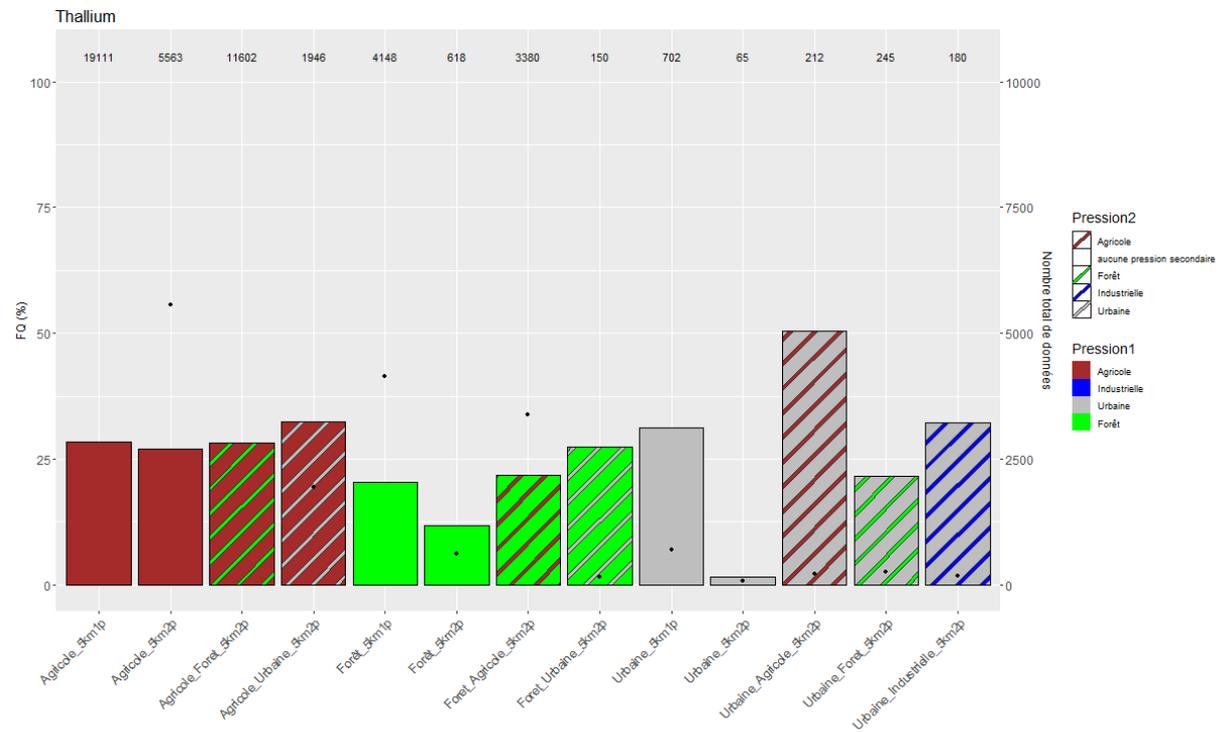


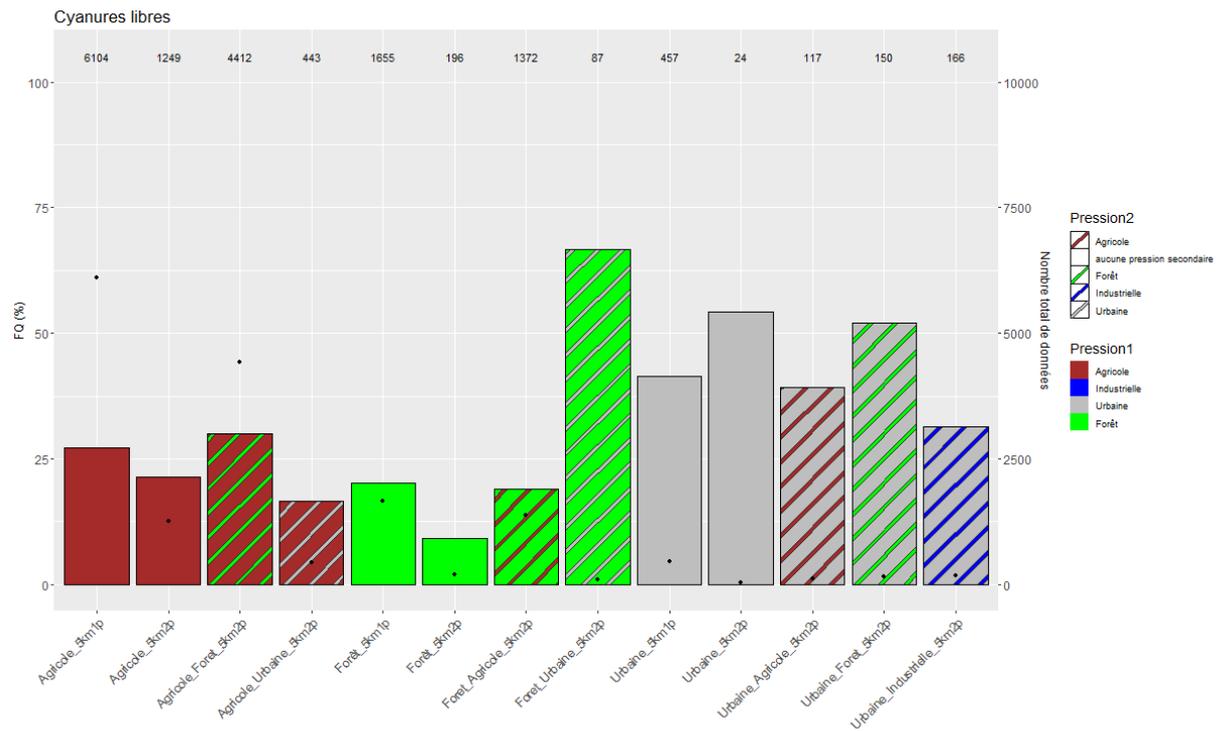


Annexe 5 : Fréquences de quantification obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 5 km

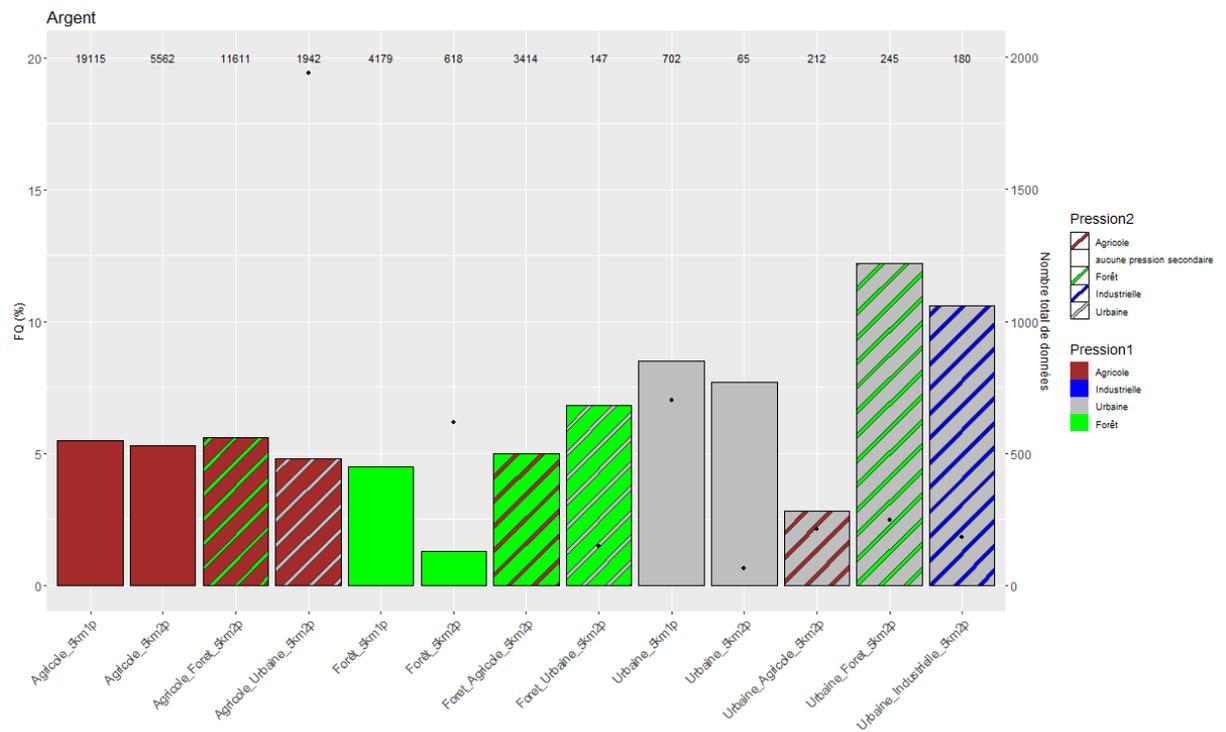


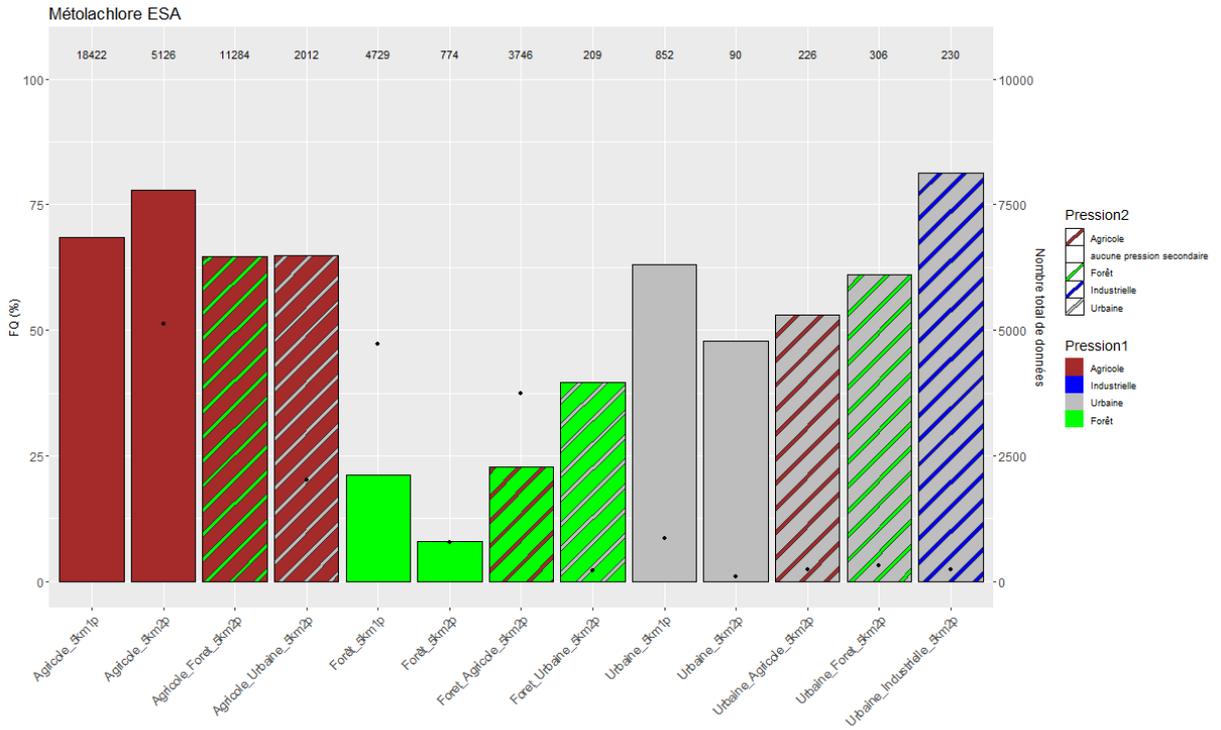
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



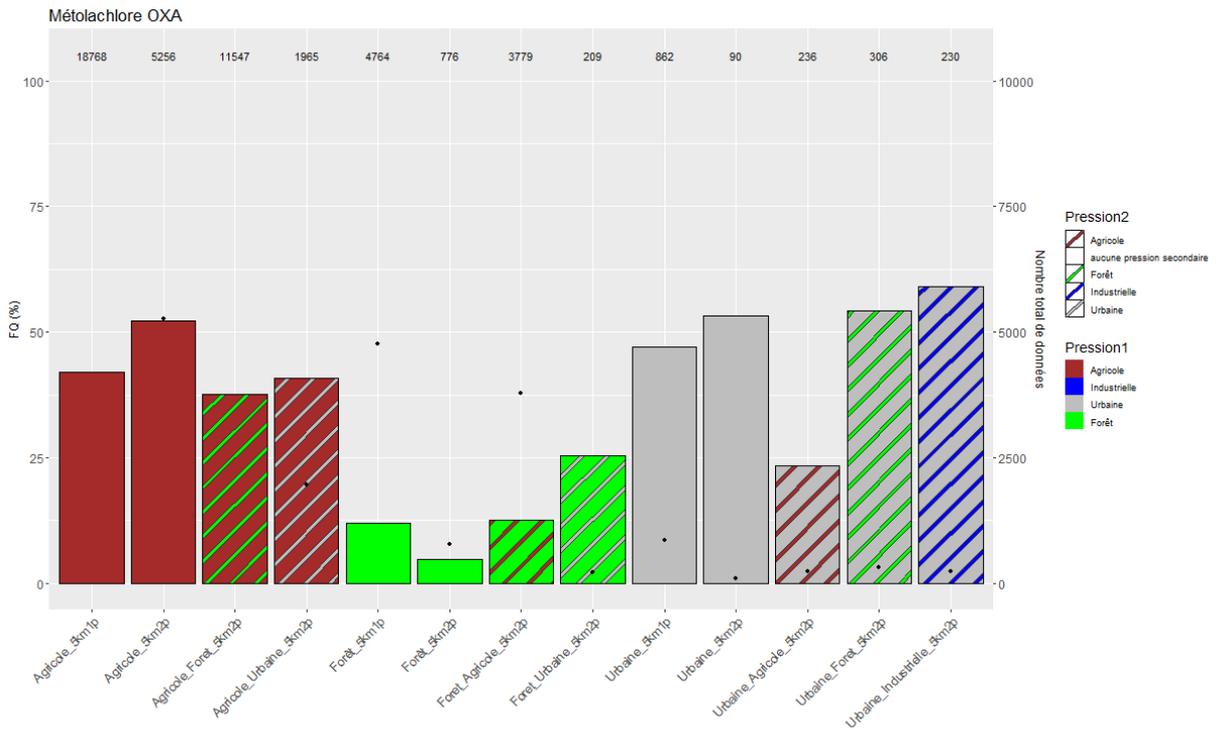


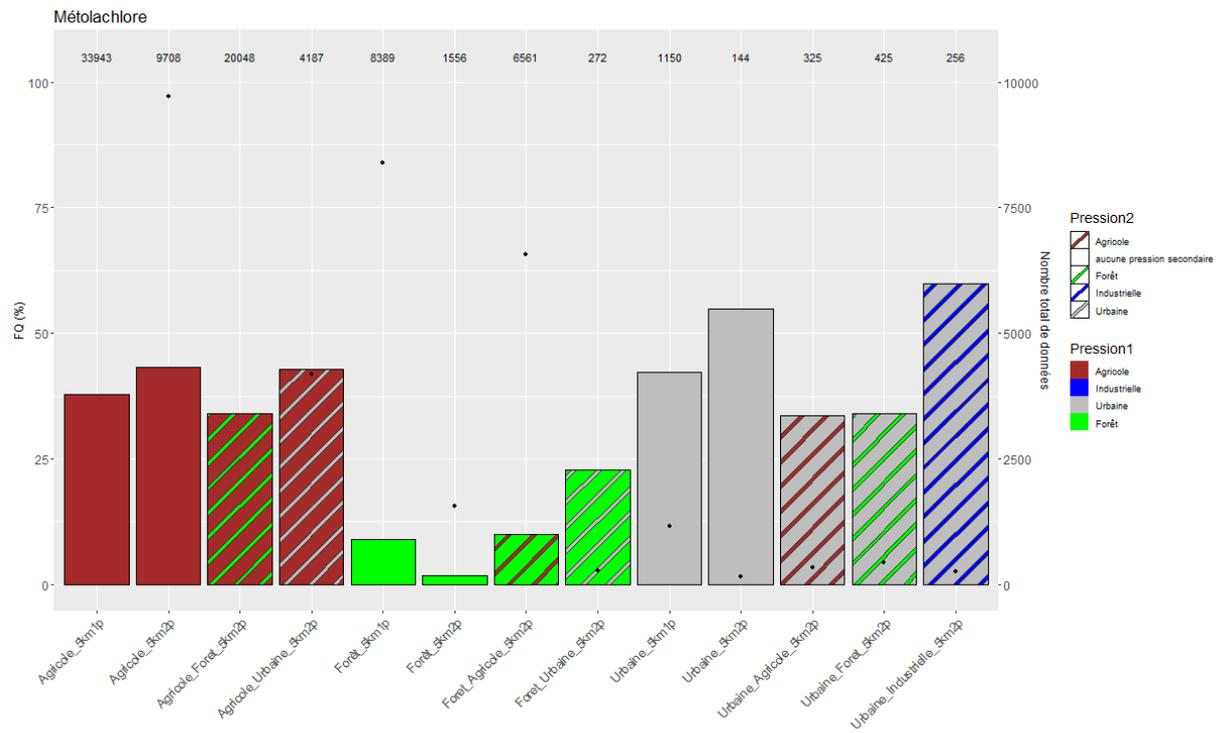
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



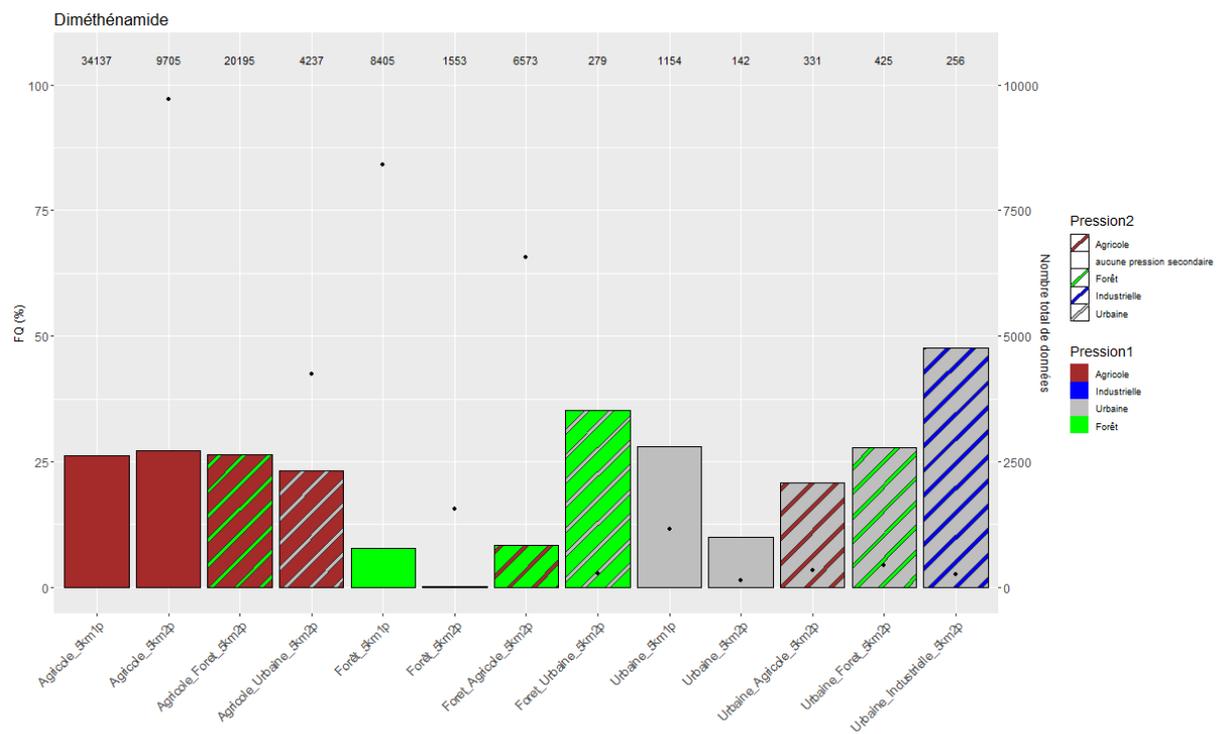


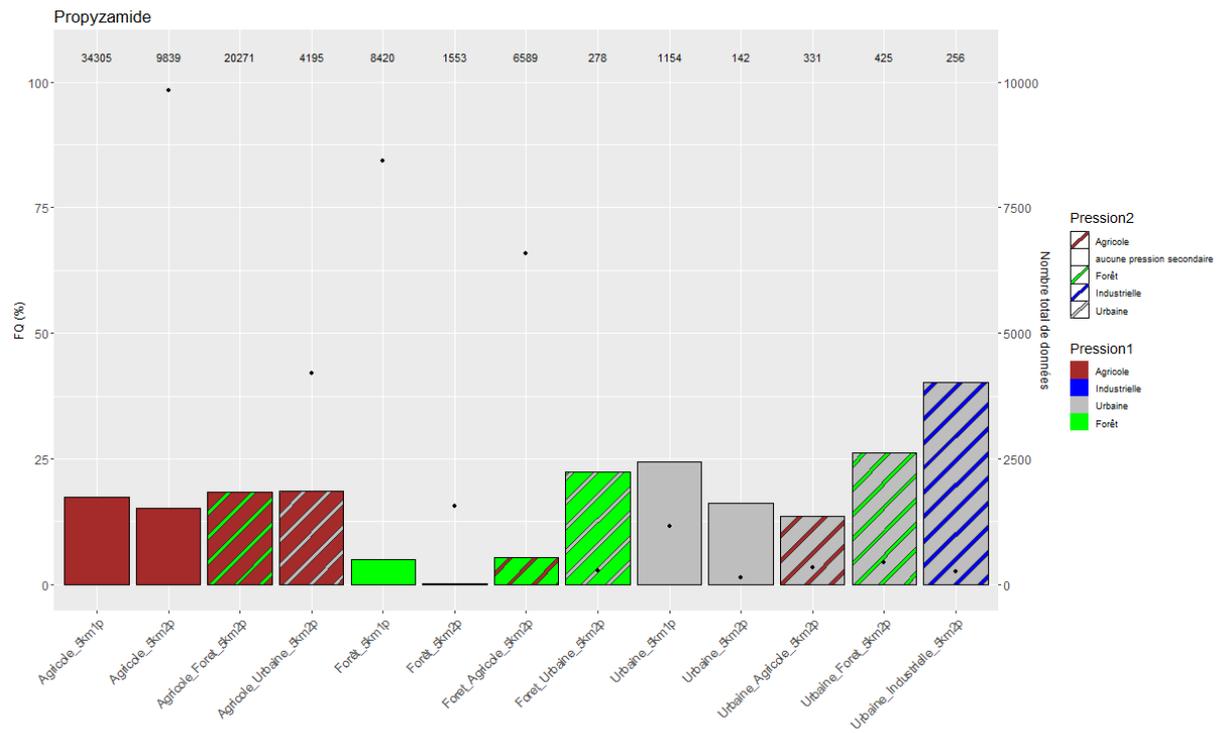
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



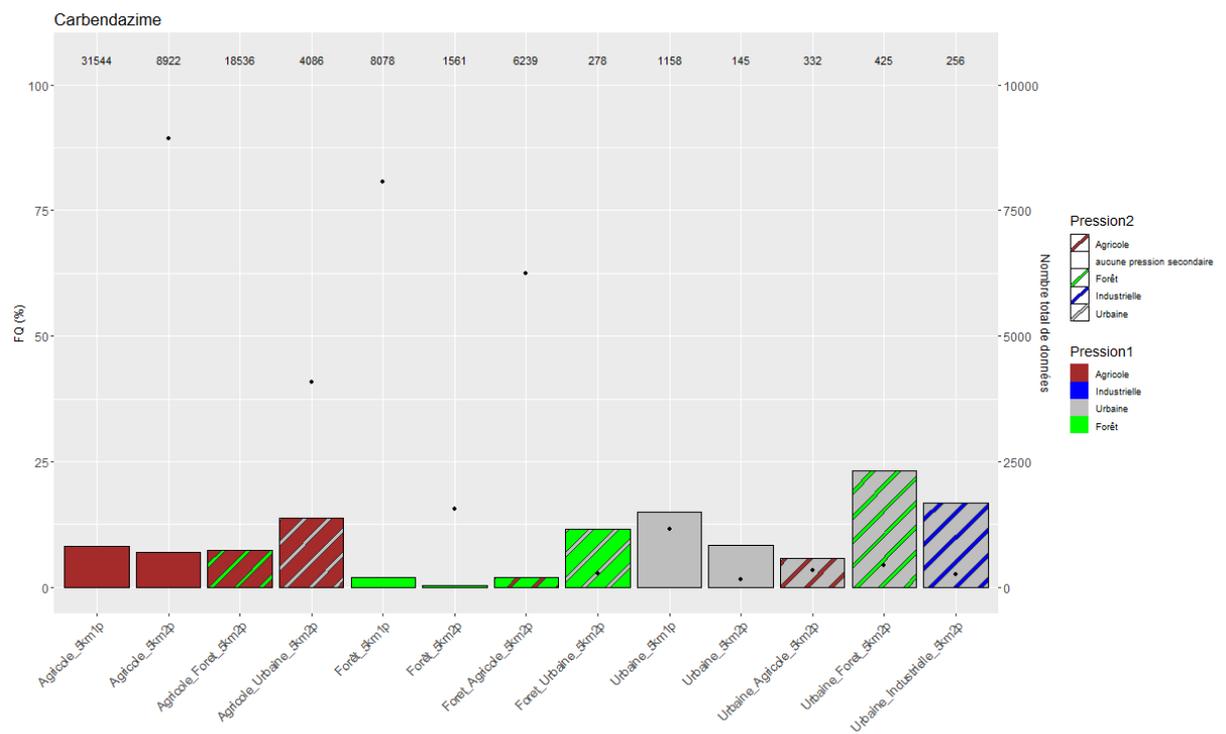


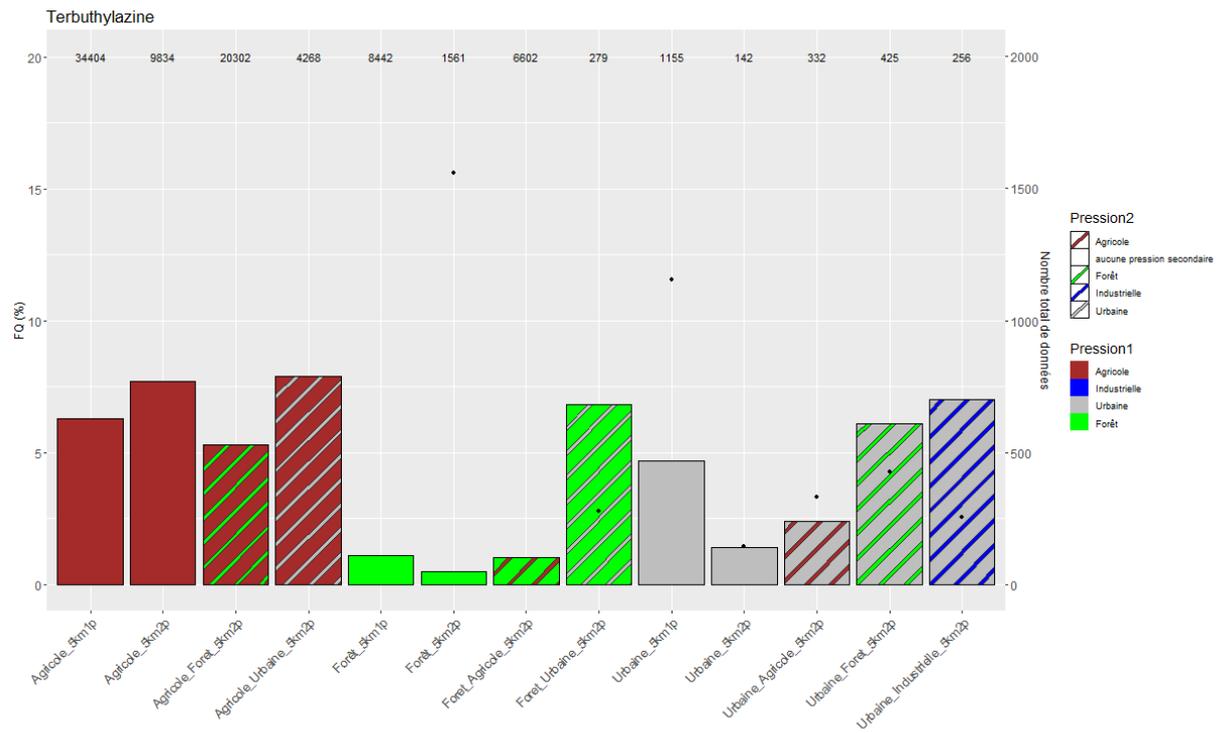
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



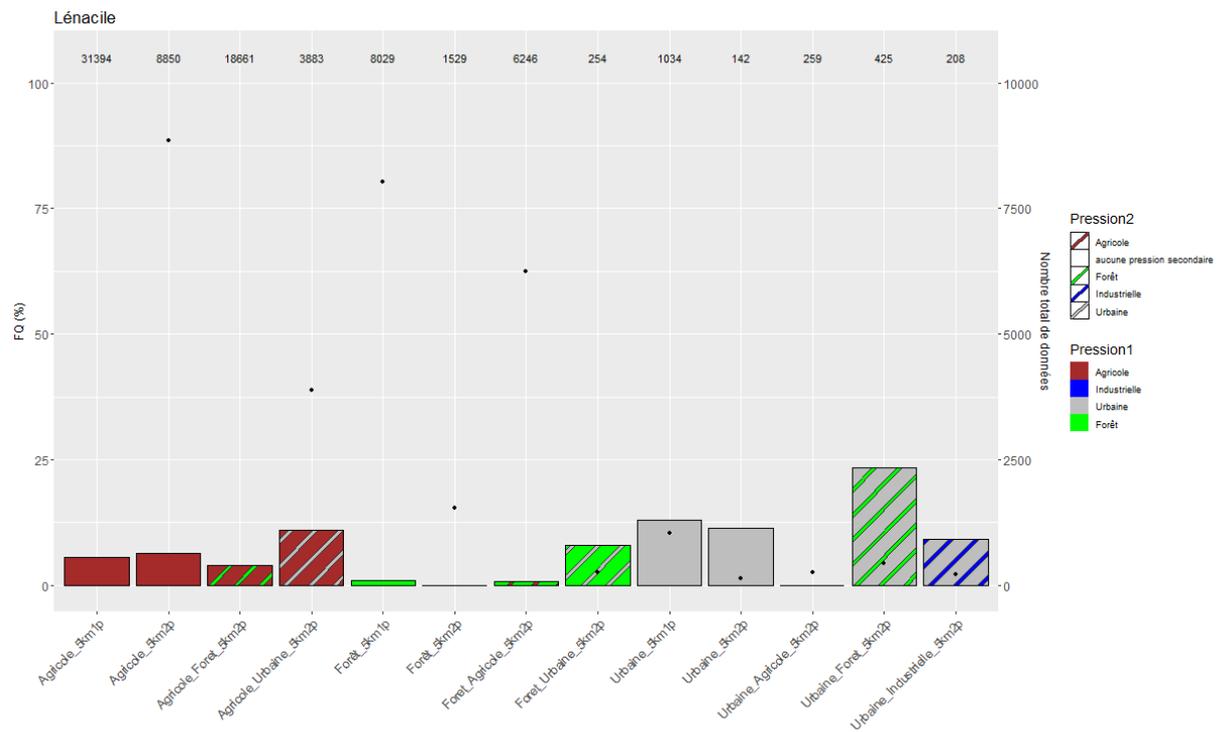


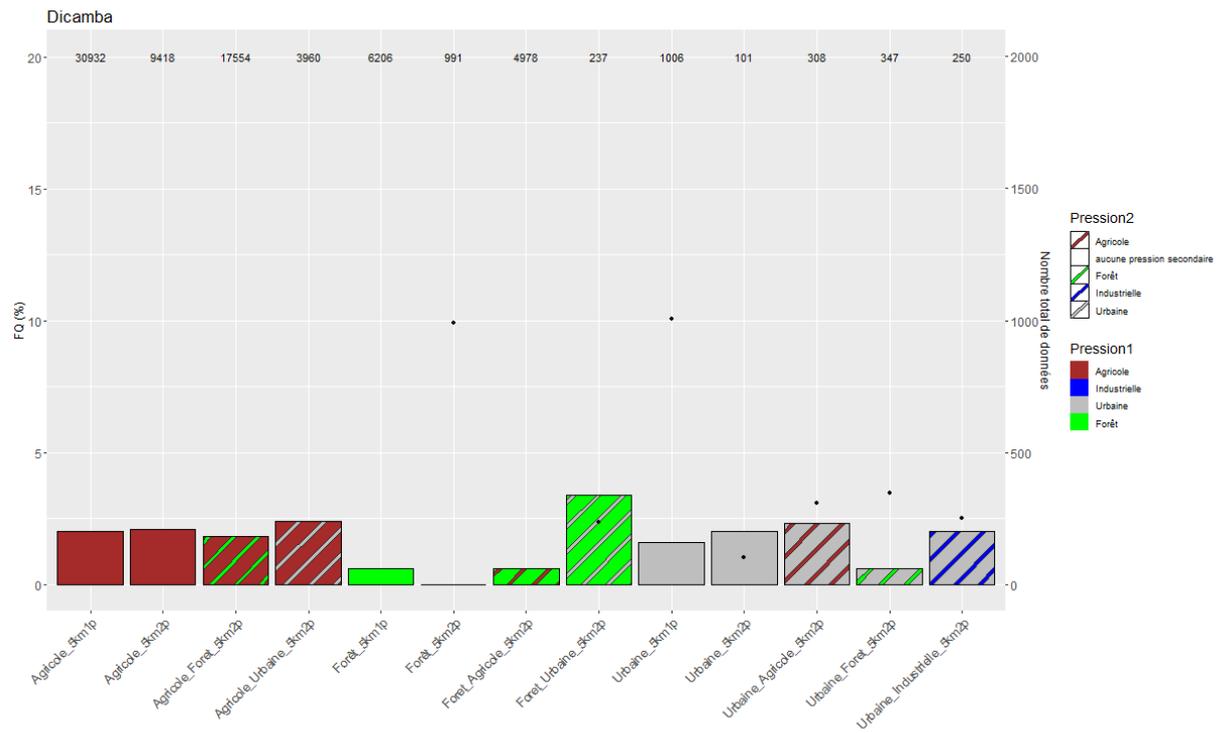
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



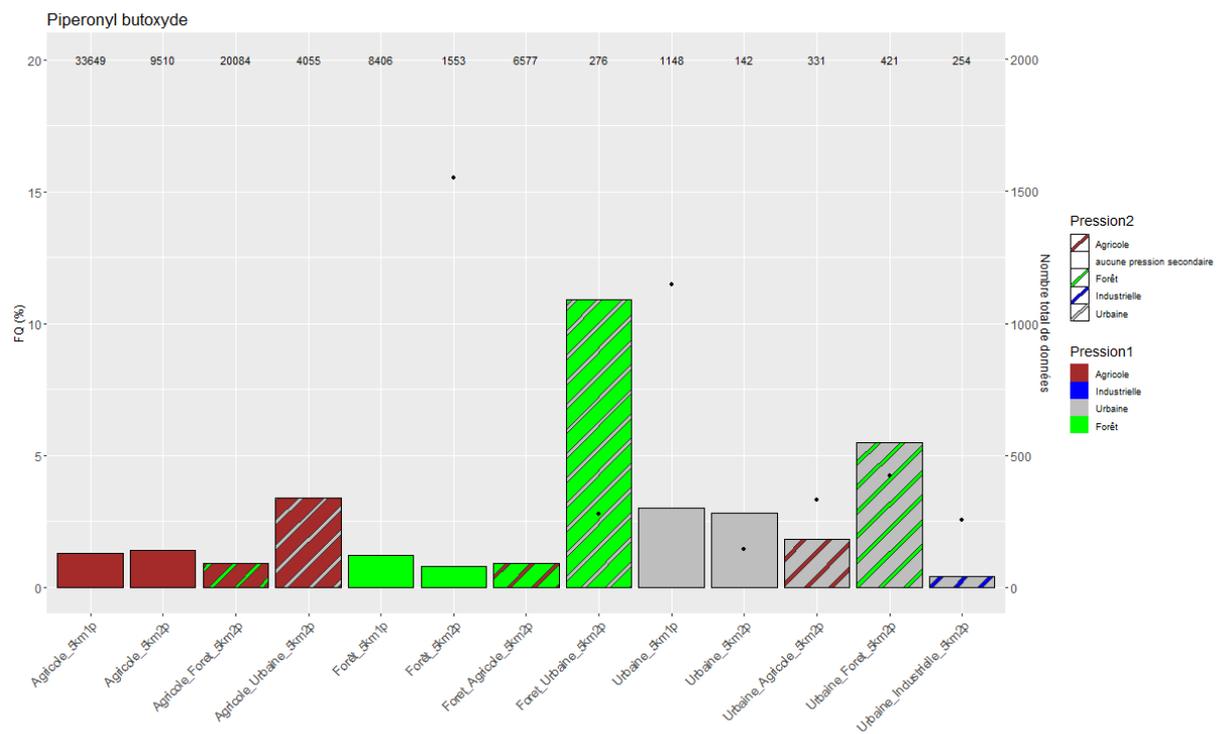


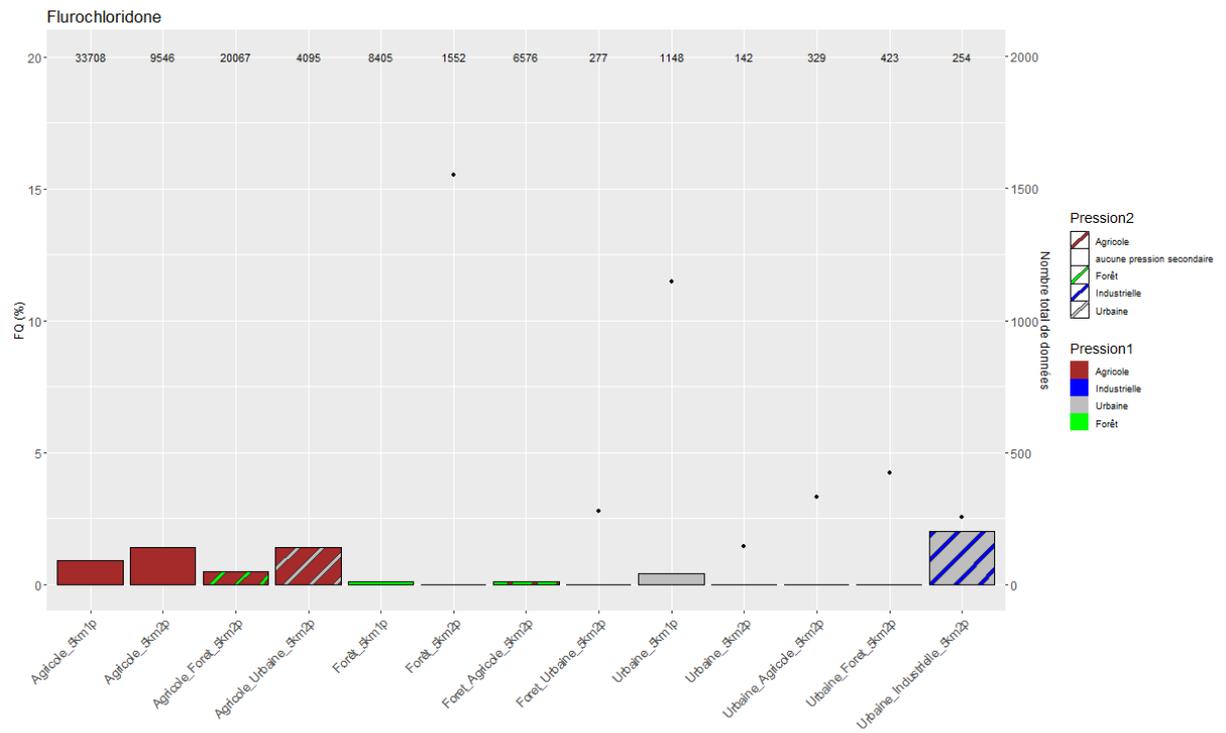
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



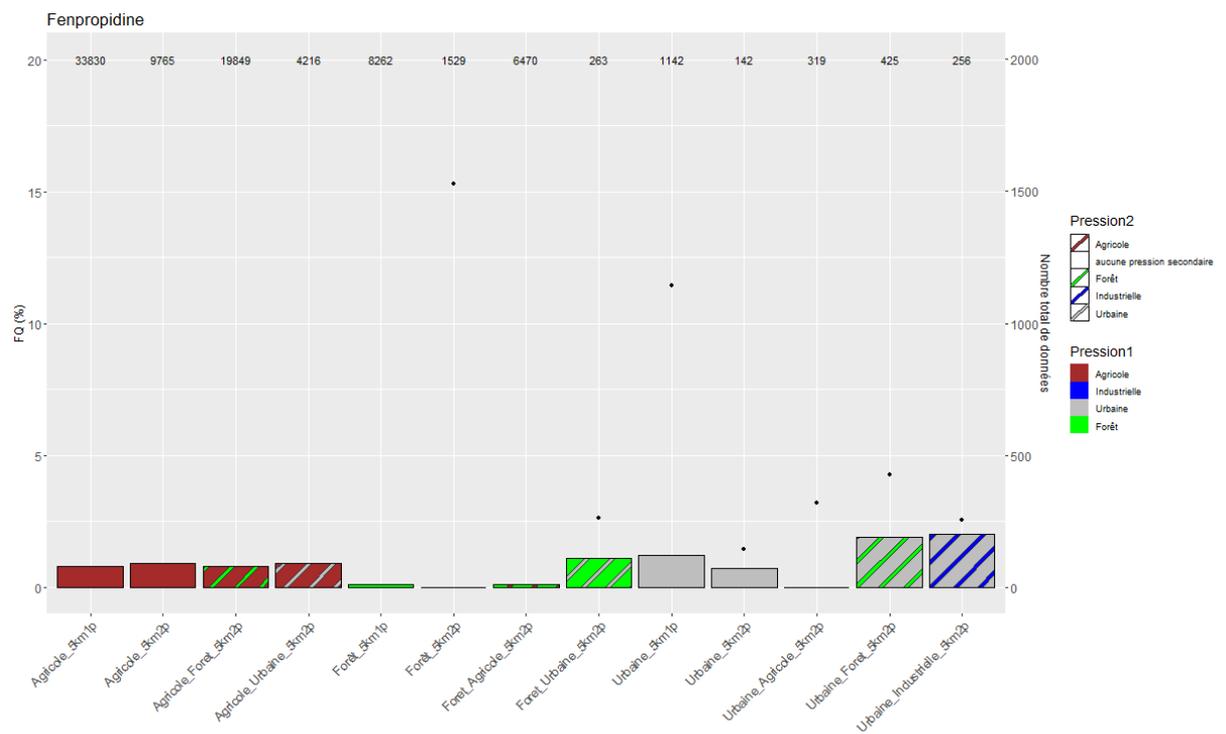


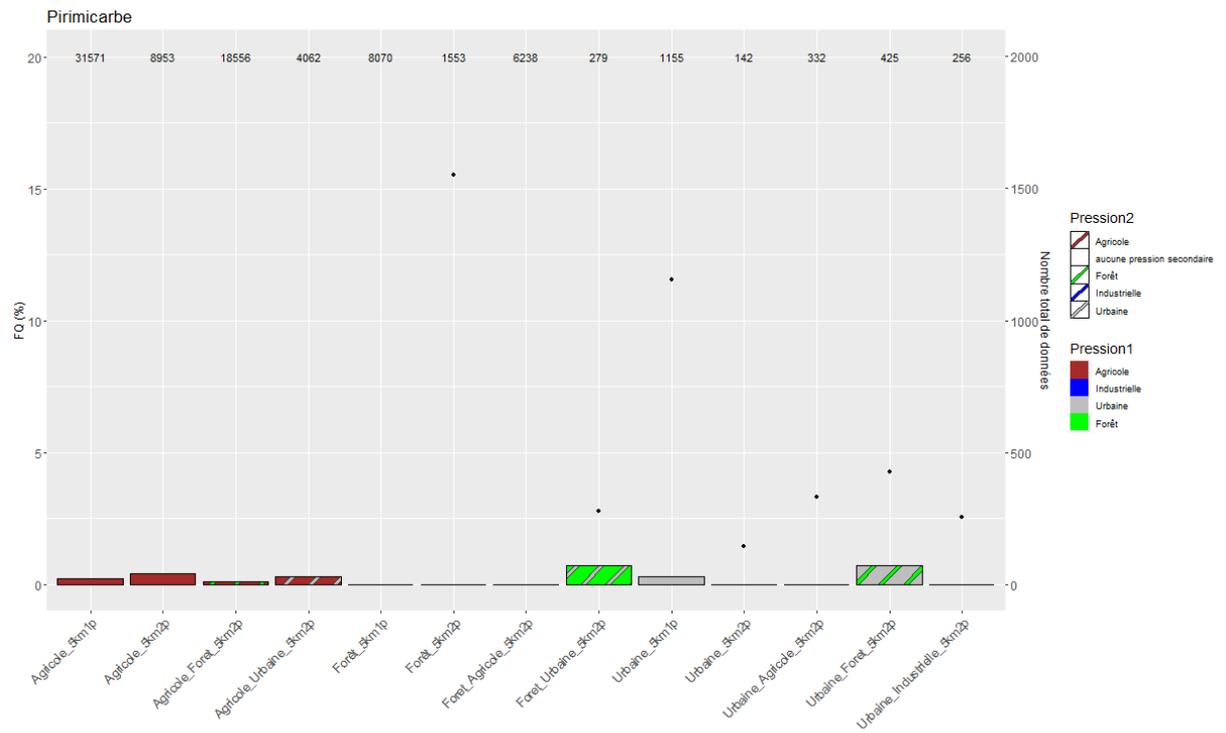
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



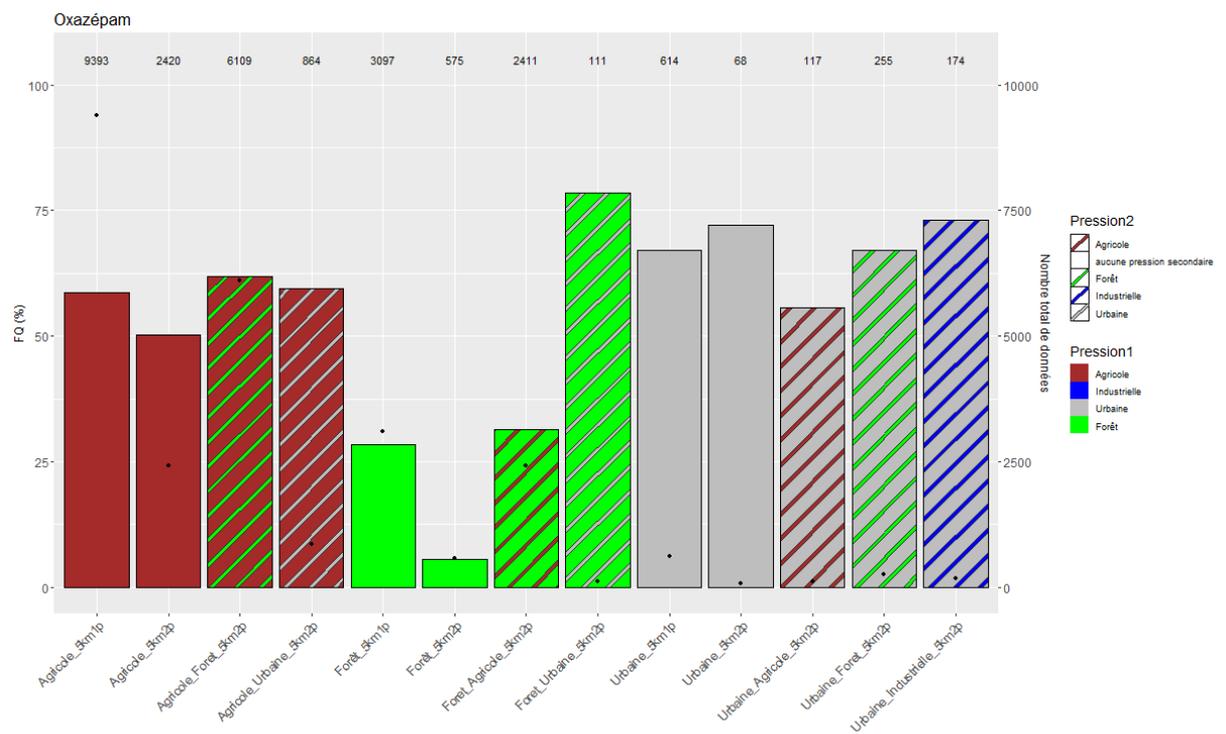


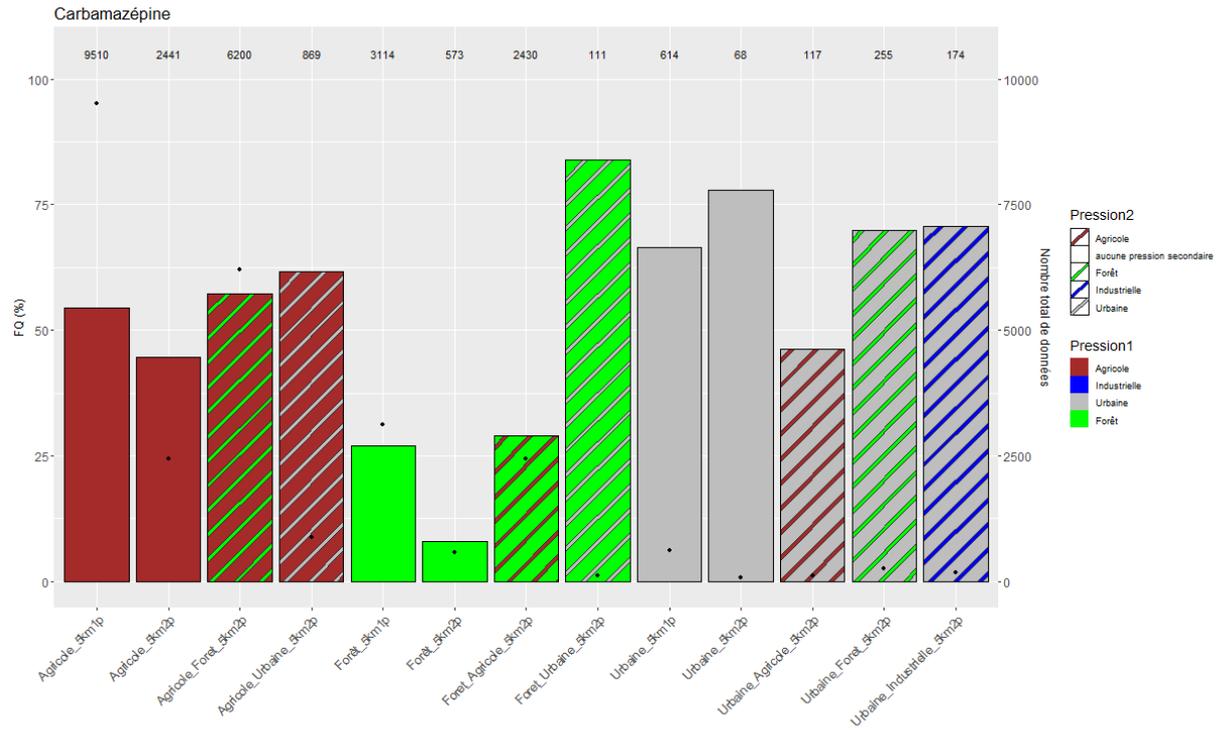
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



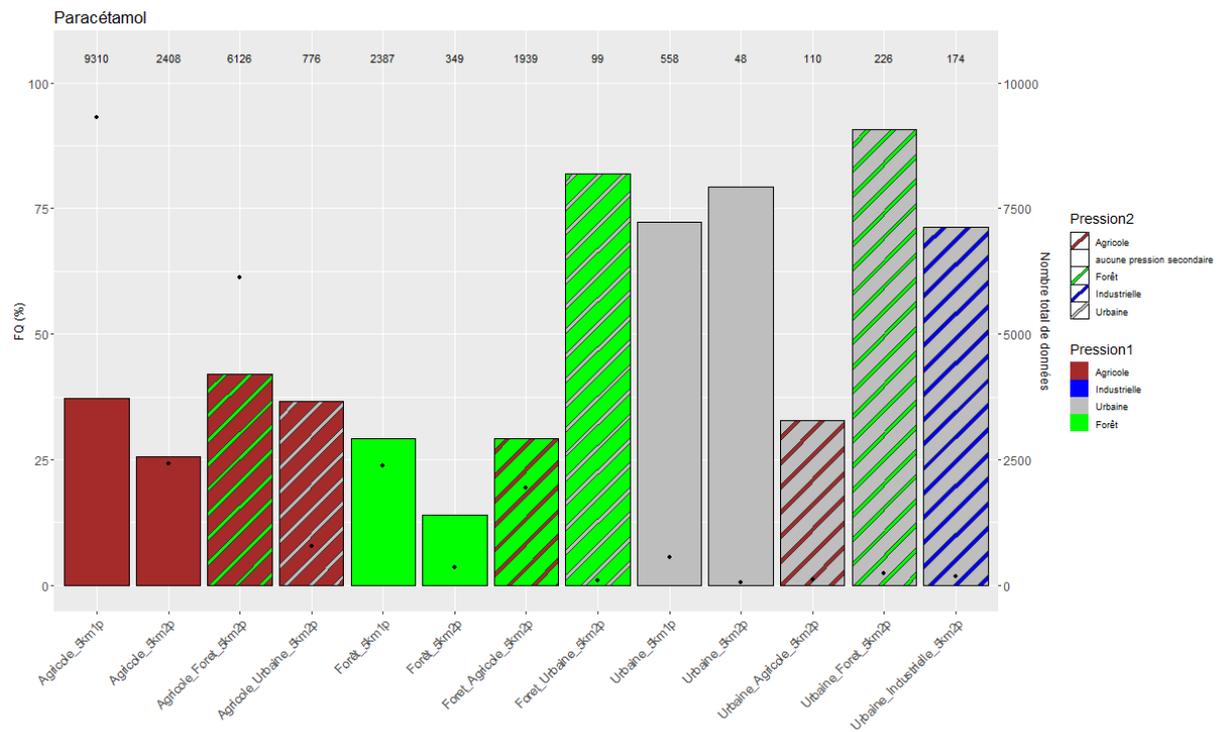


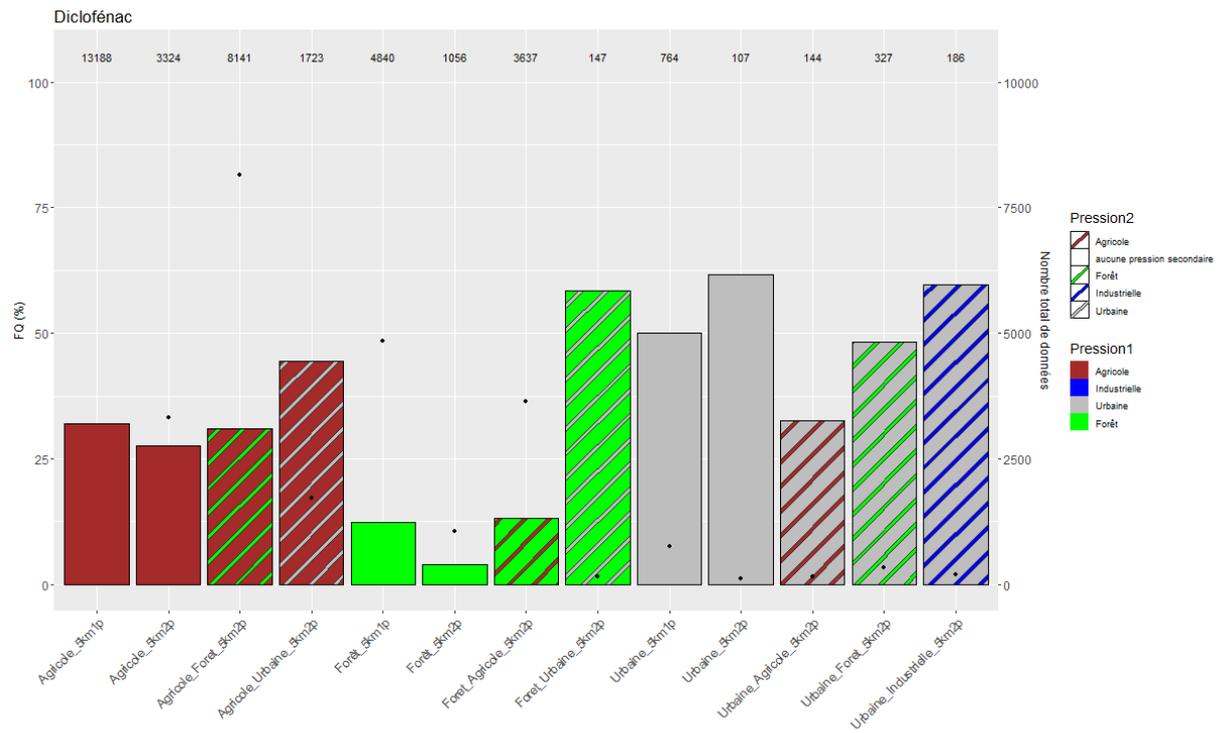
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



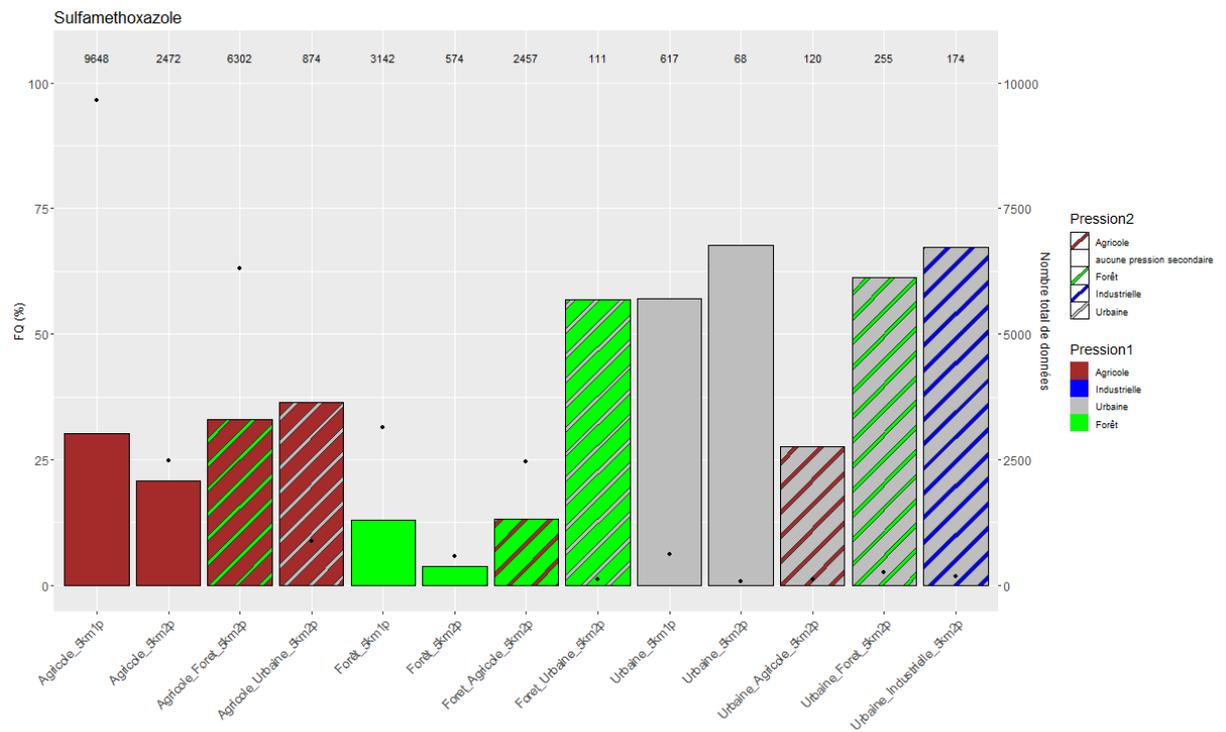


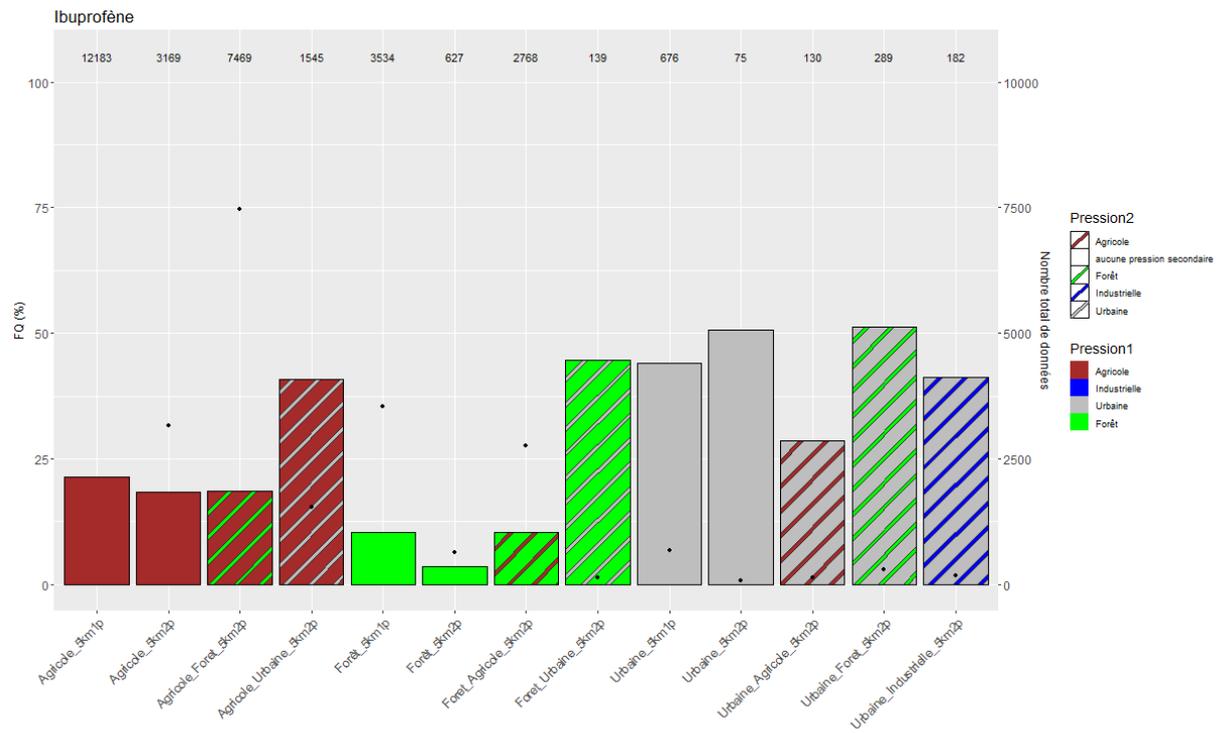
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



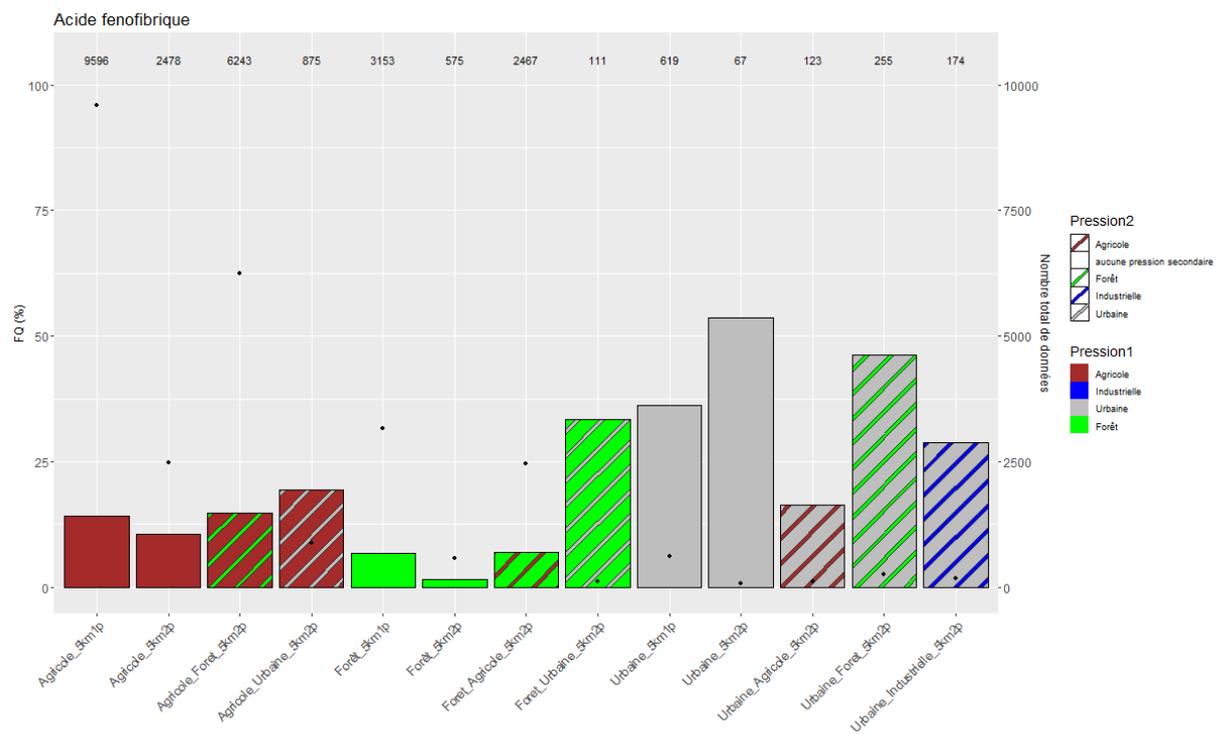


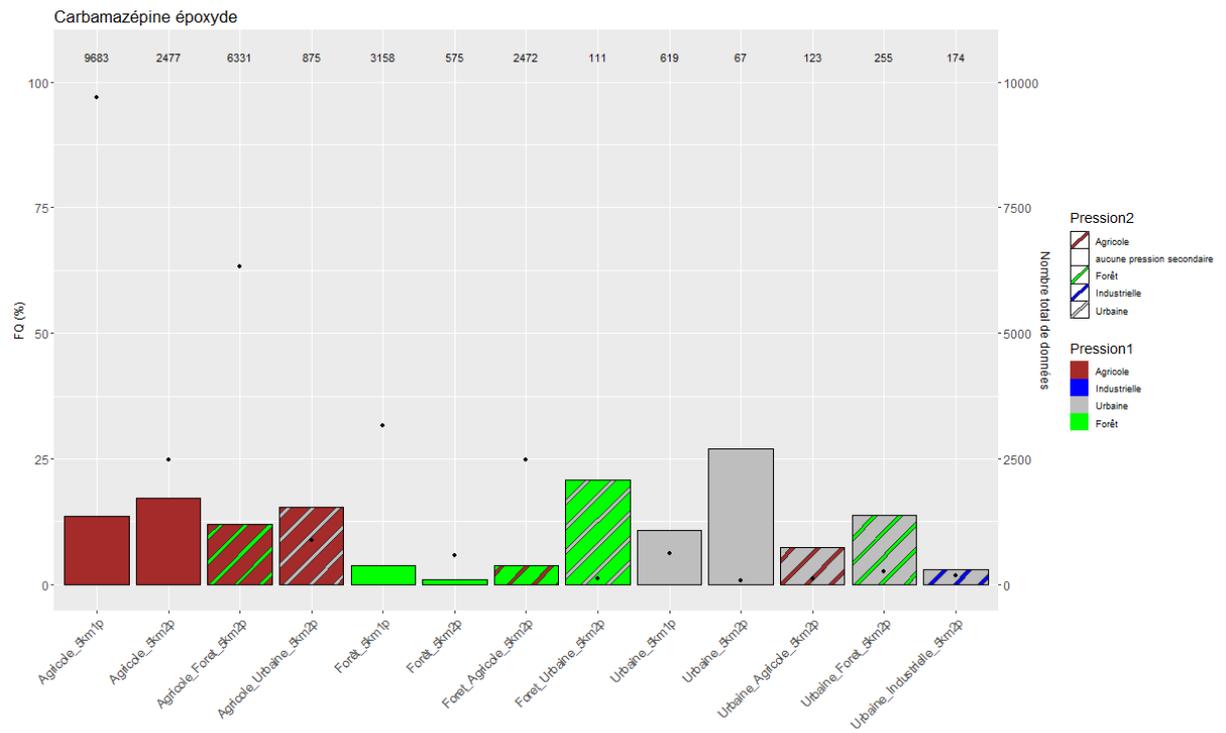
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



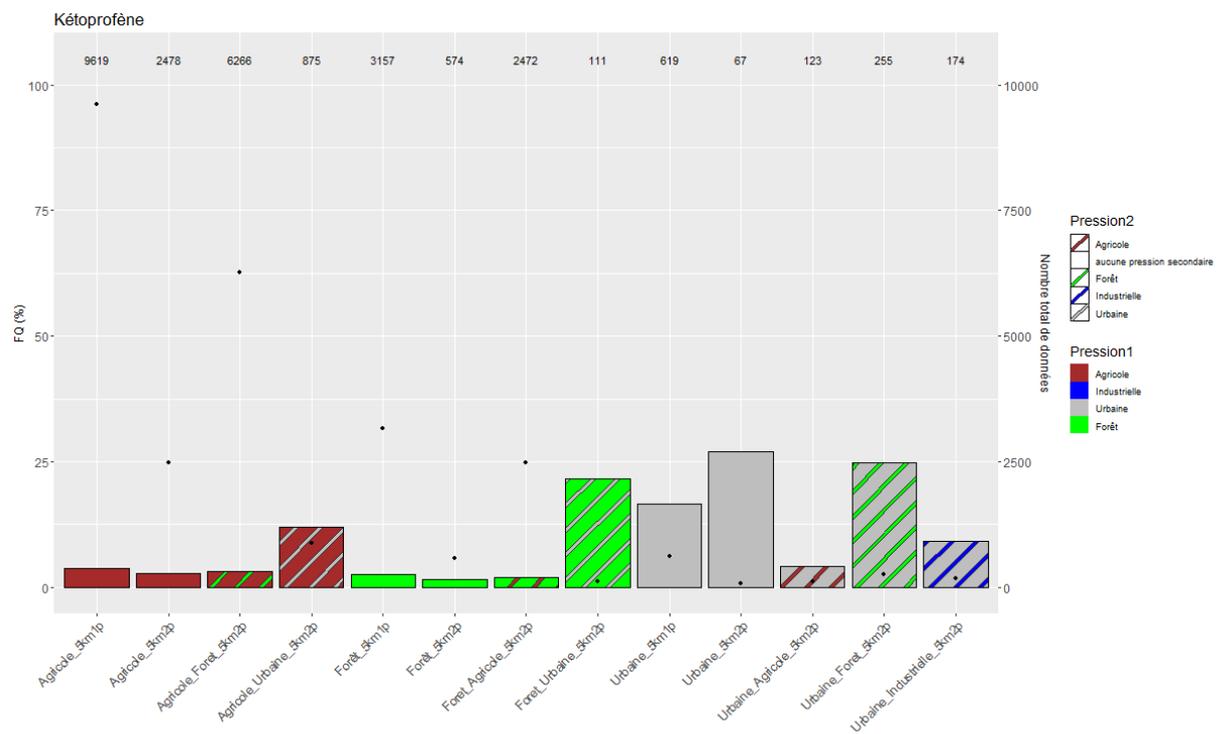


Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données

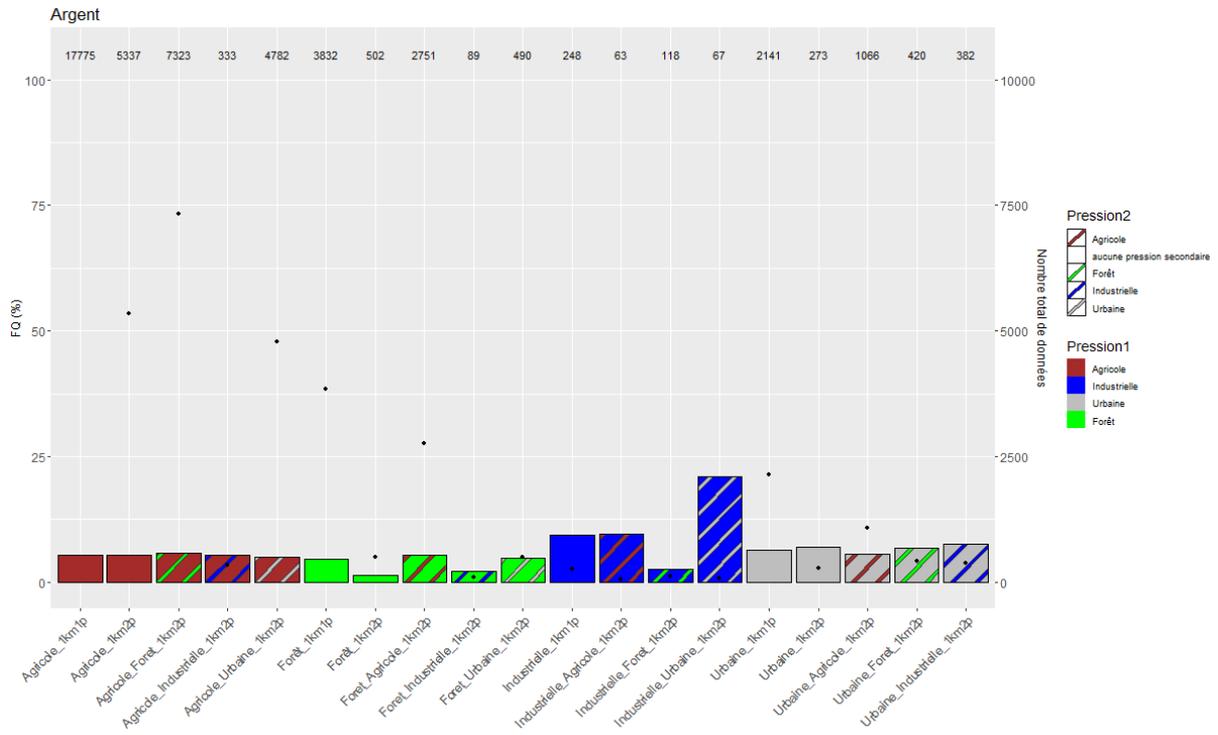




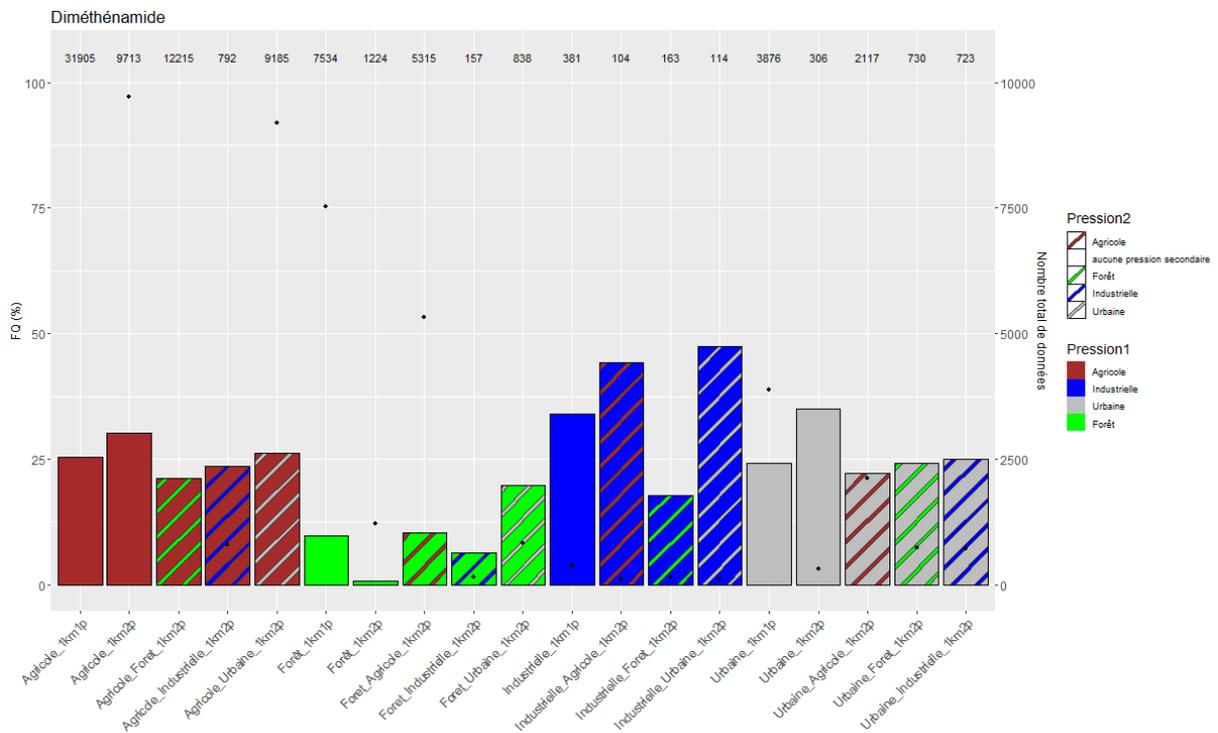
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données

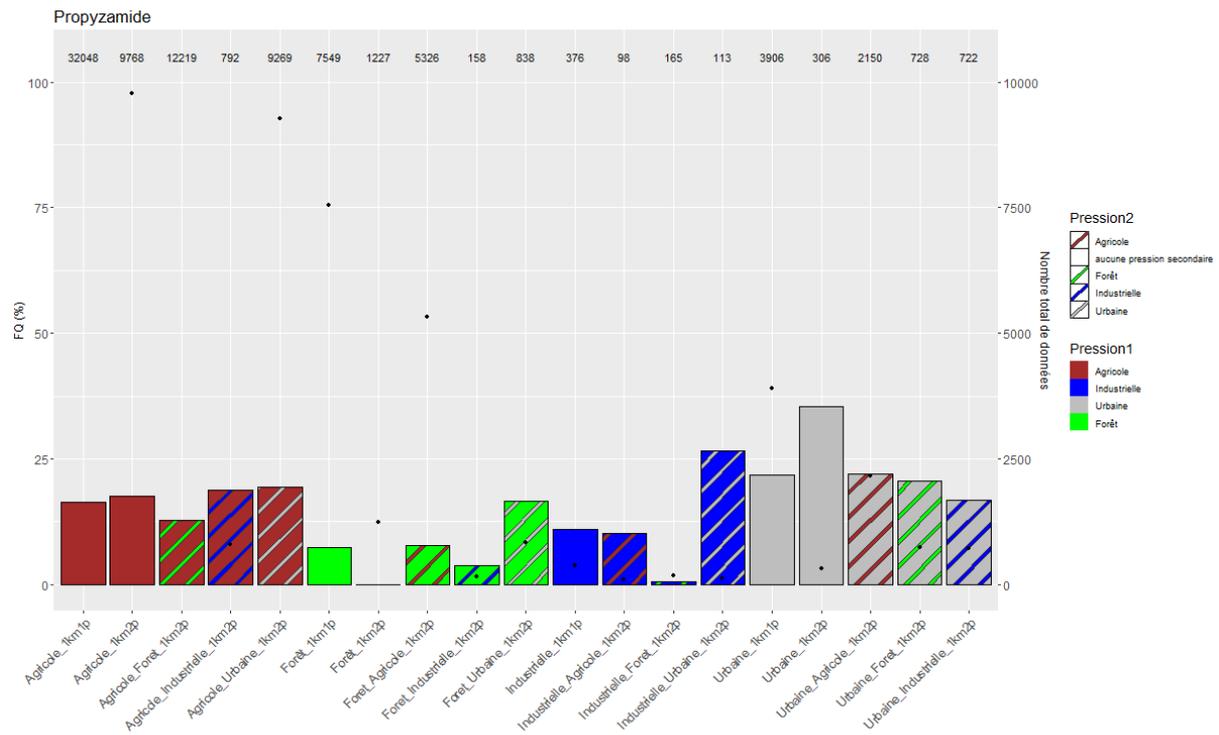


Annexe 6 : Fréquences de quantification obtenues sur les stations caractérisées par différentes pressions pour le buffer 1 km

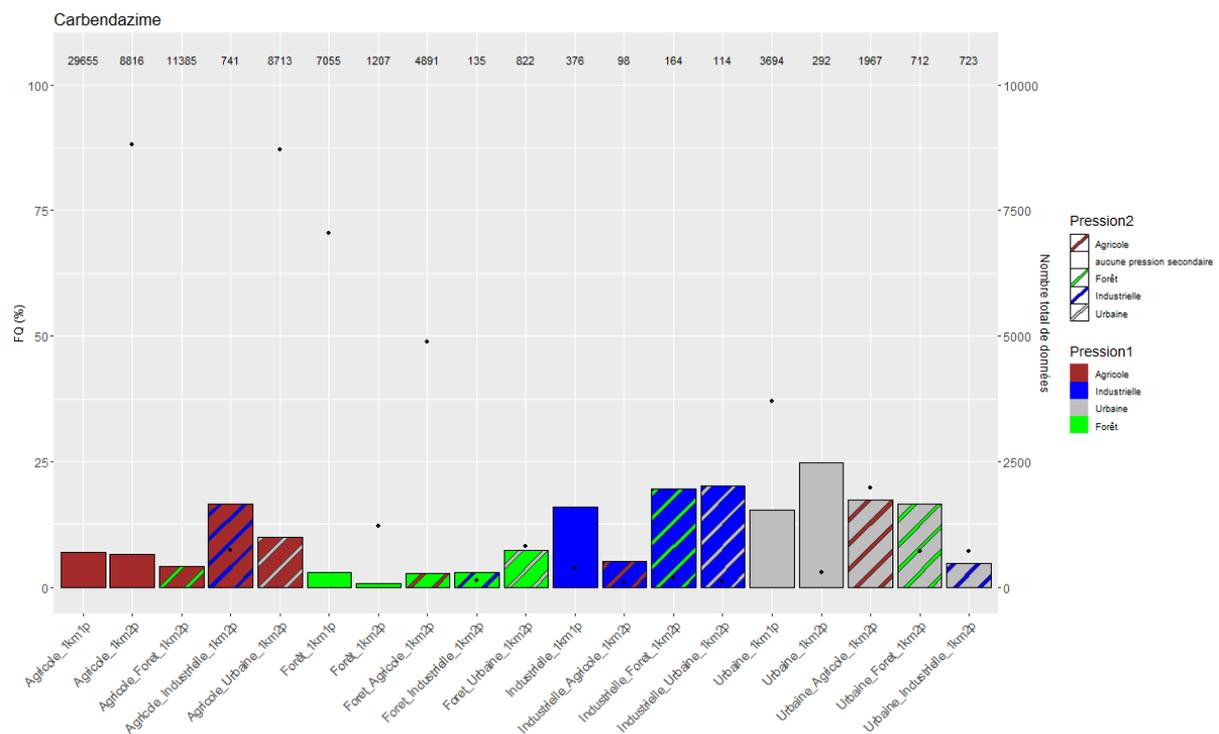


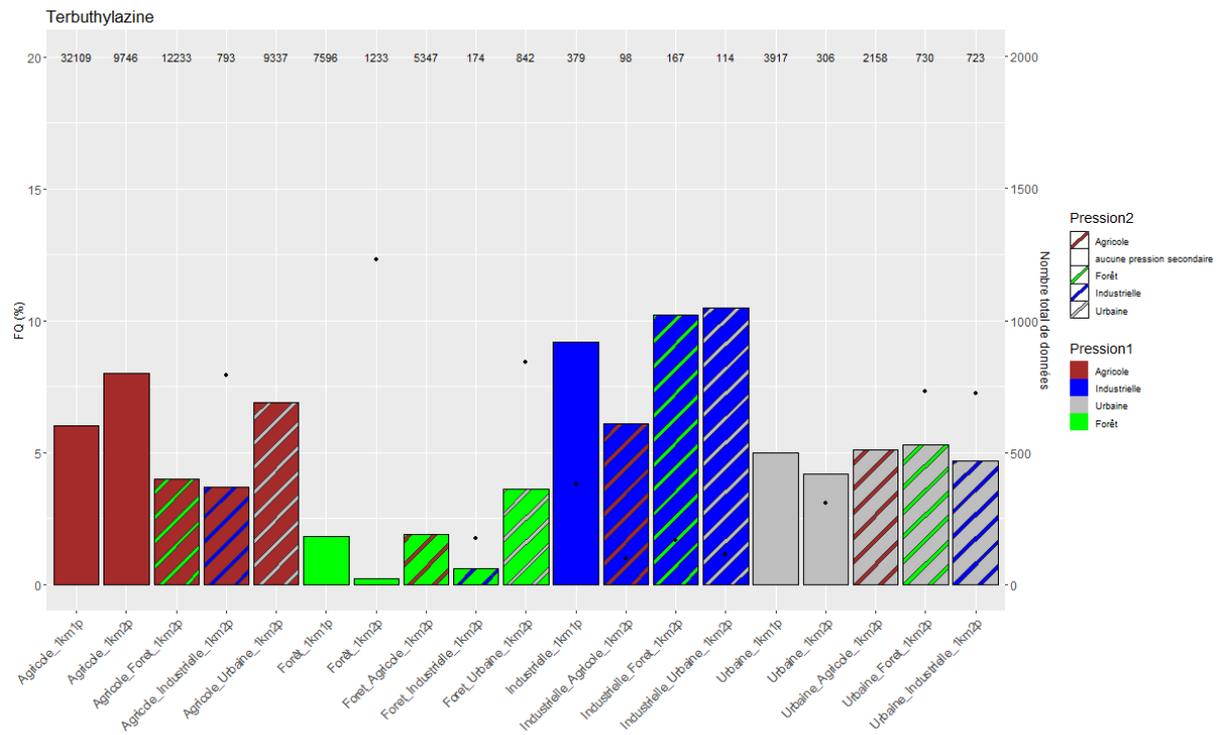
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



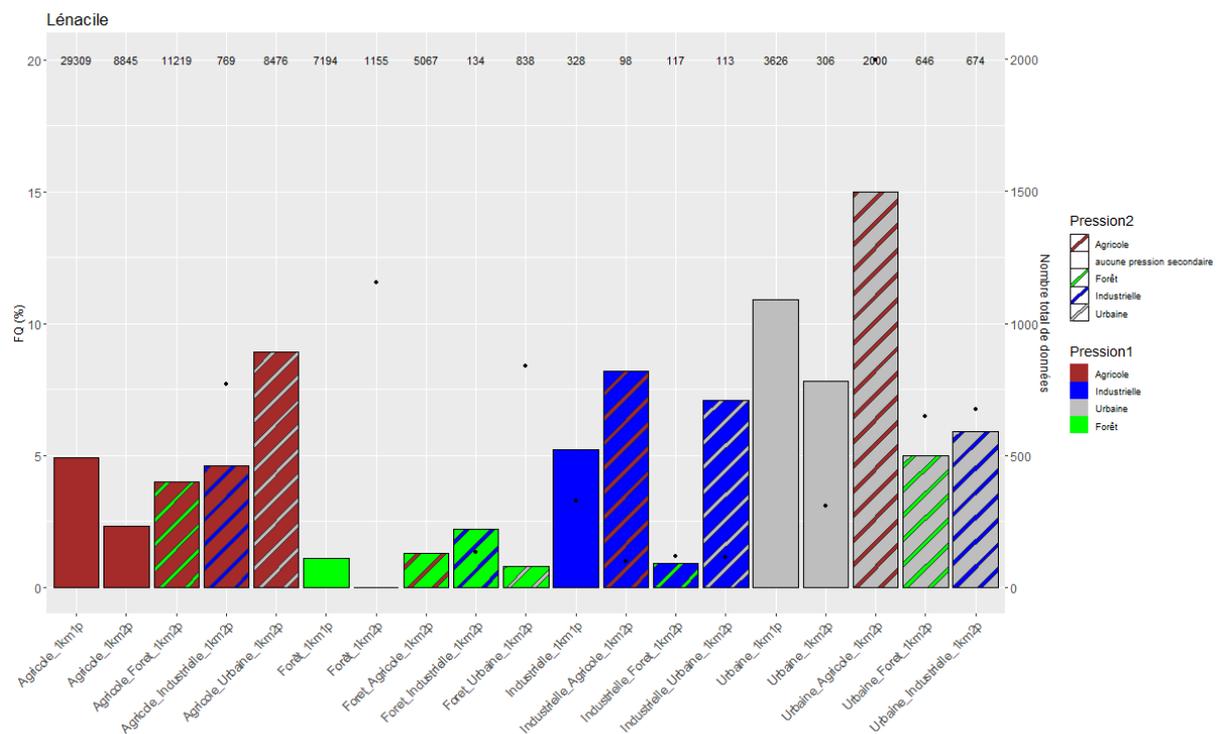


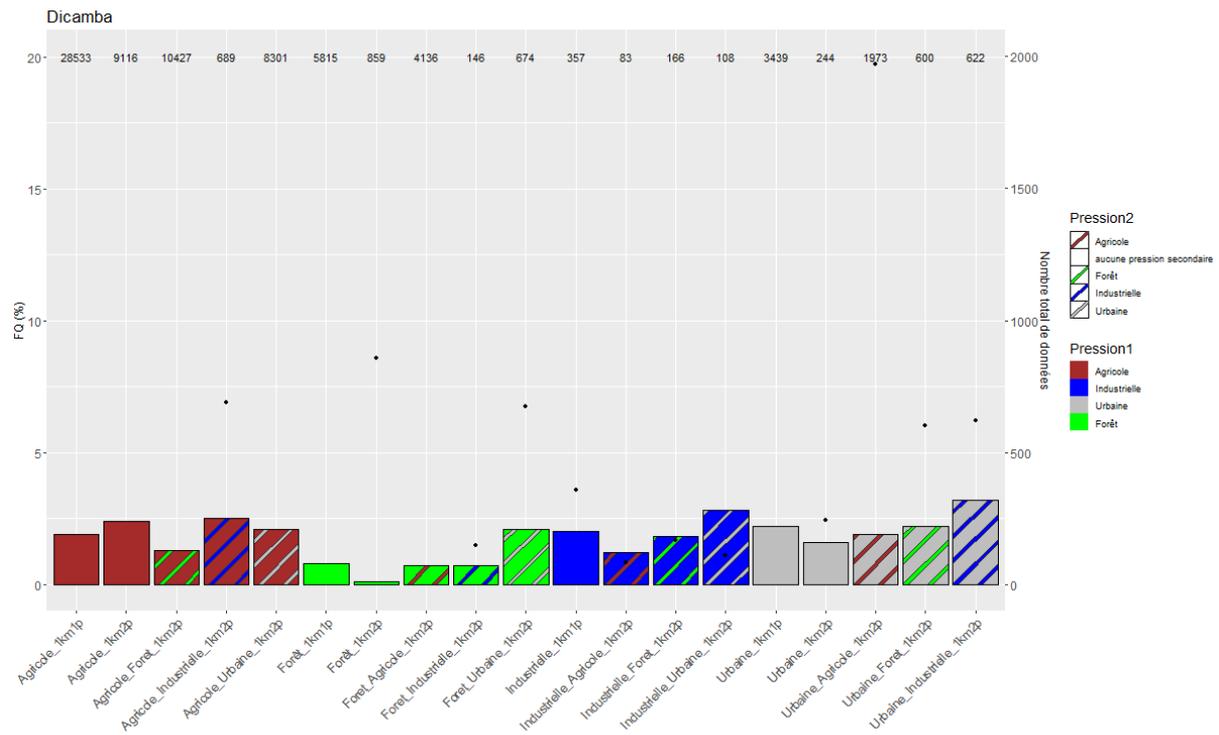
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



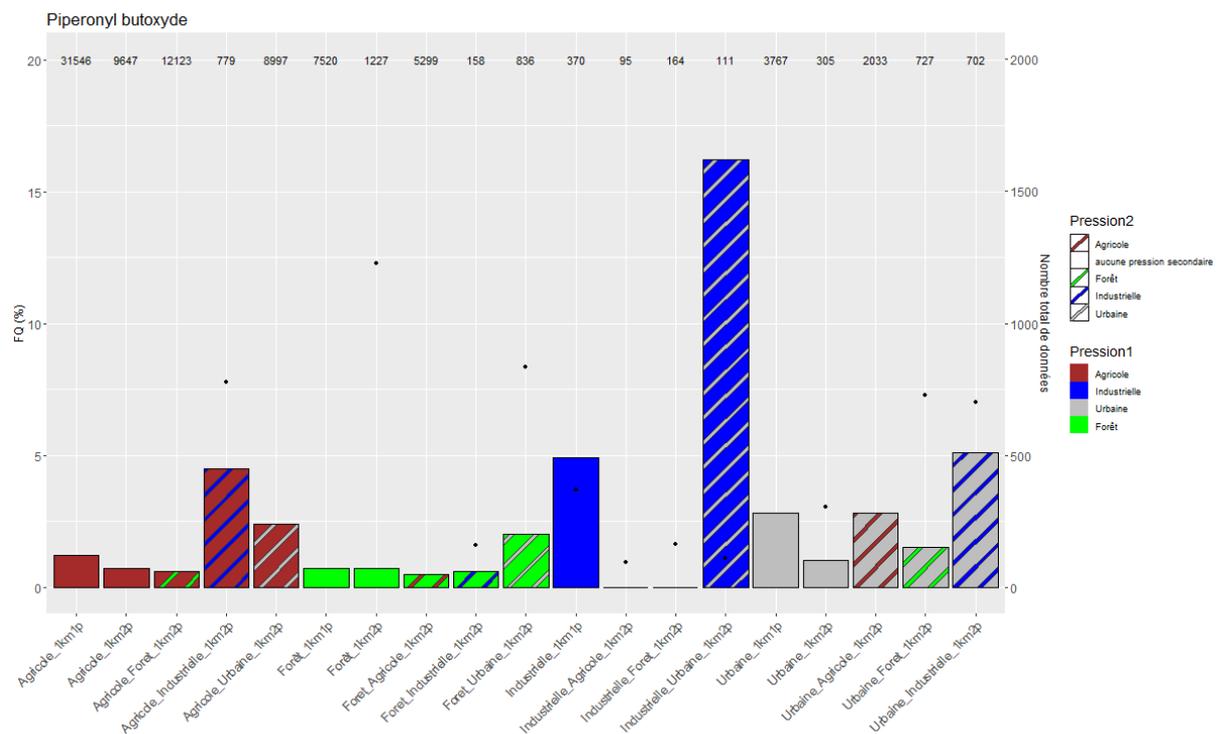


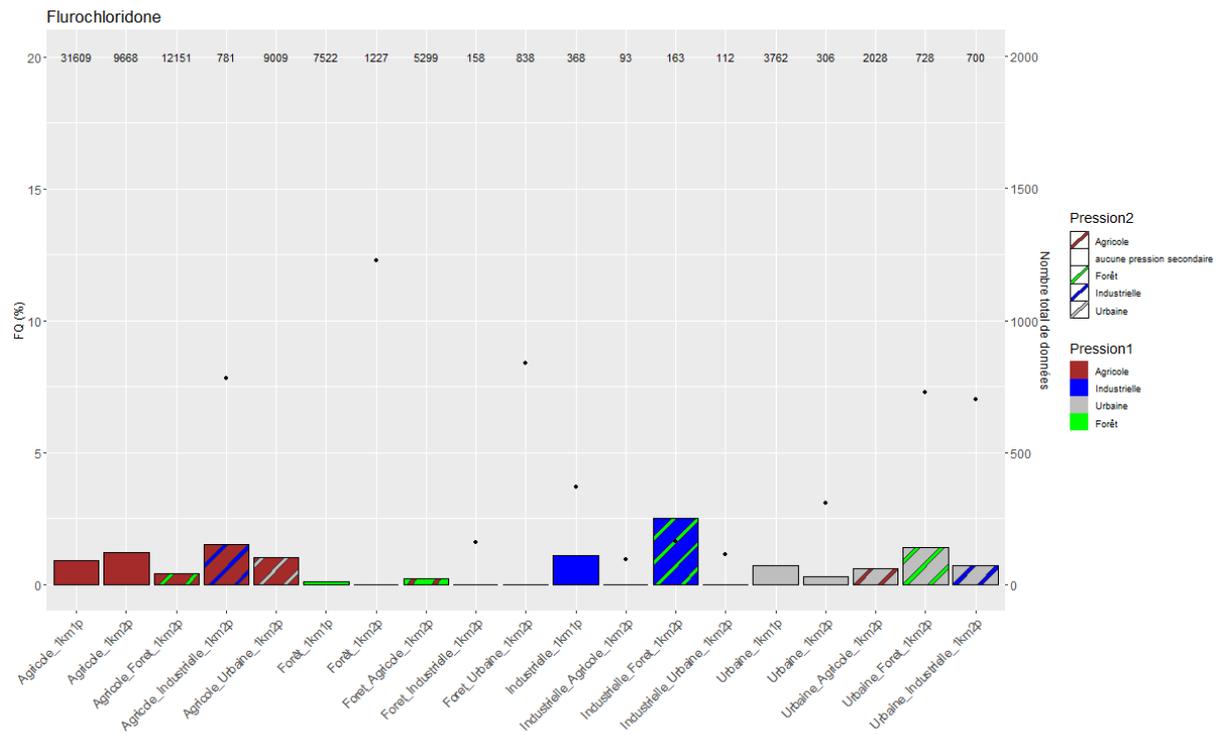
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



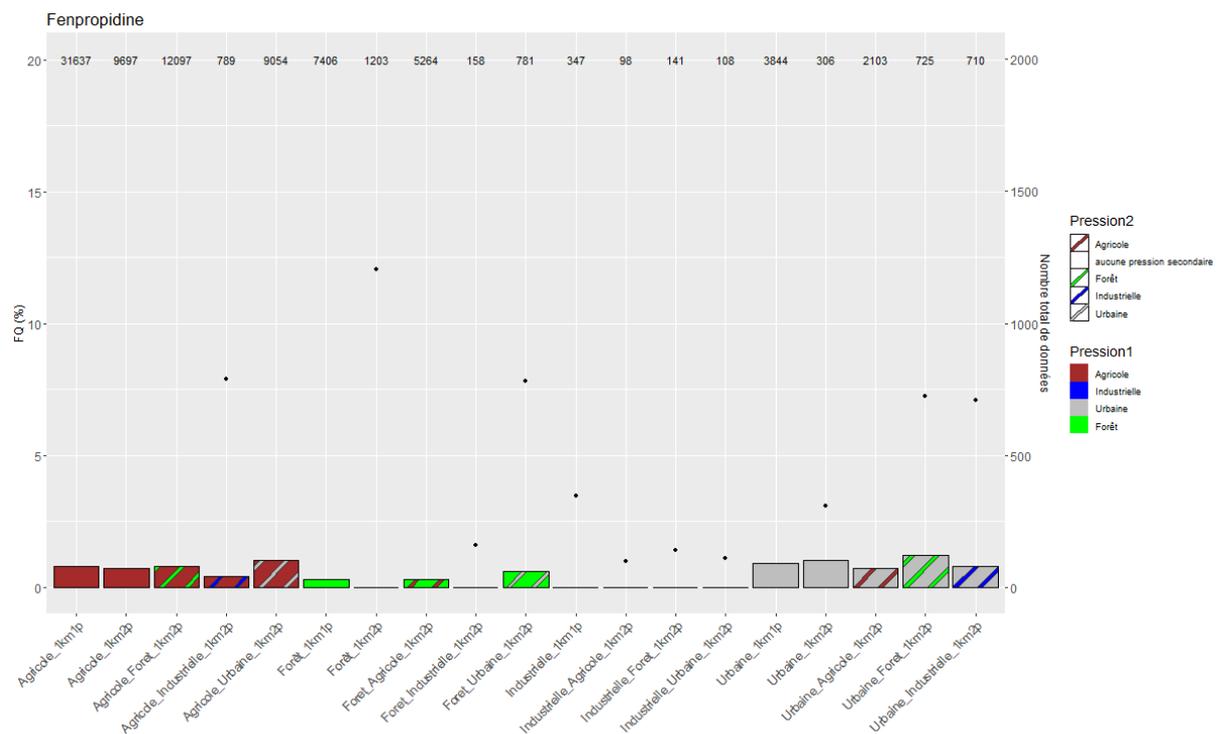


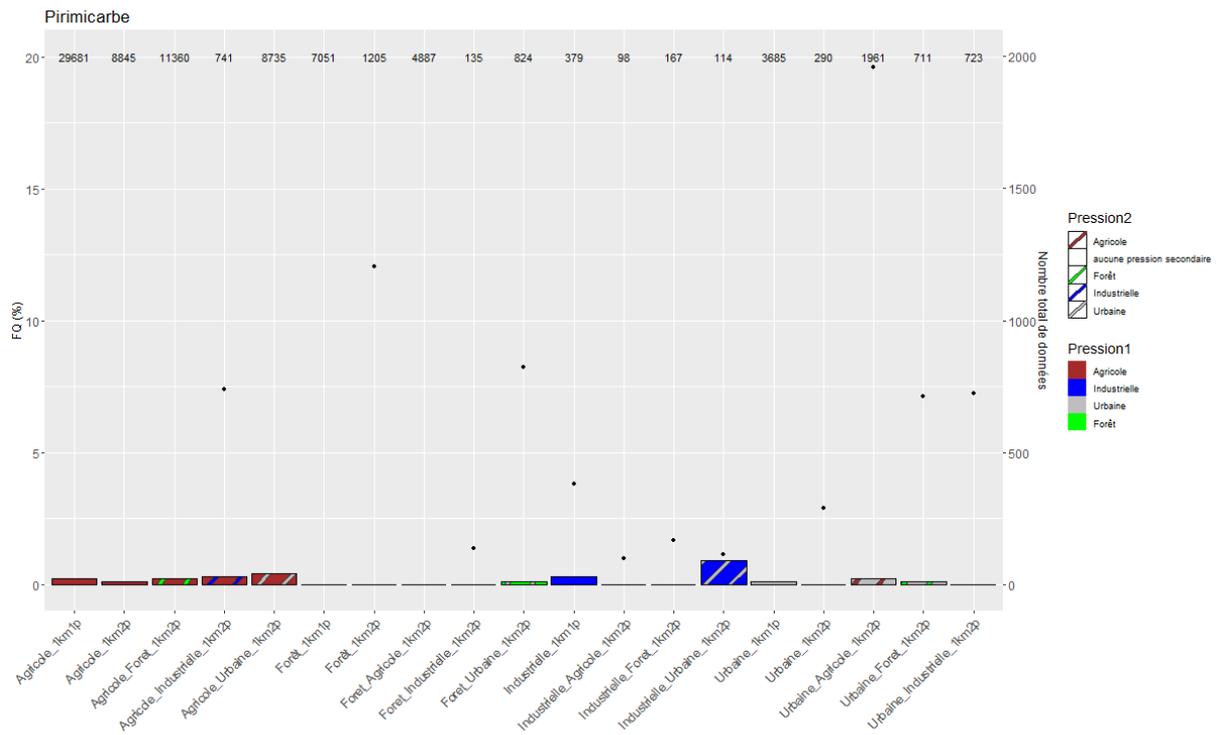
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



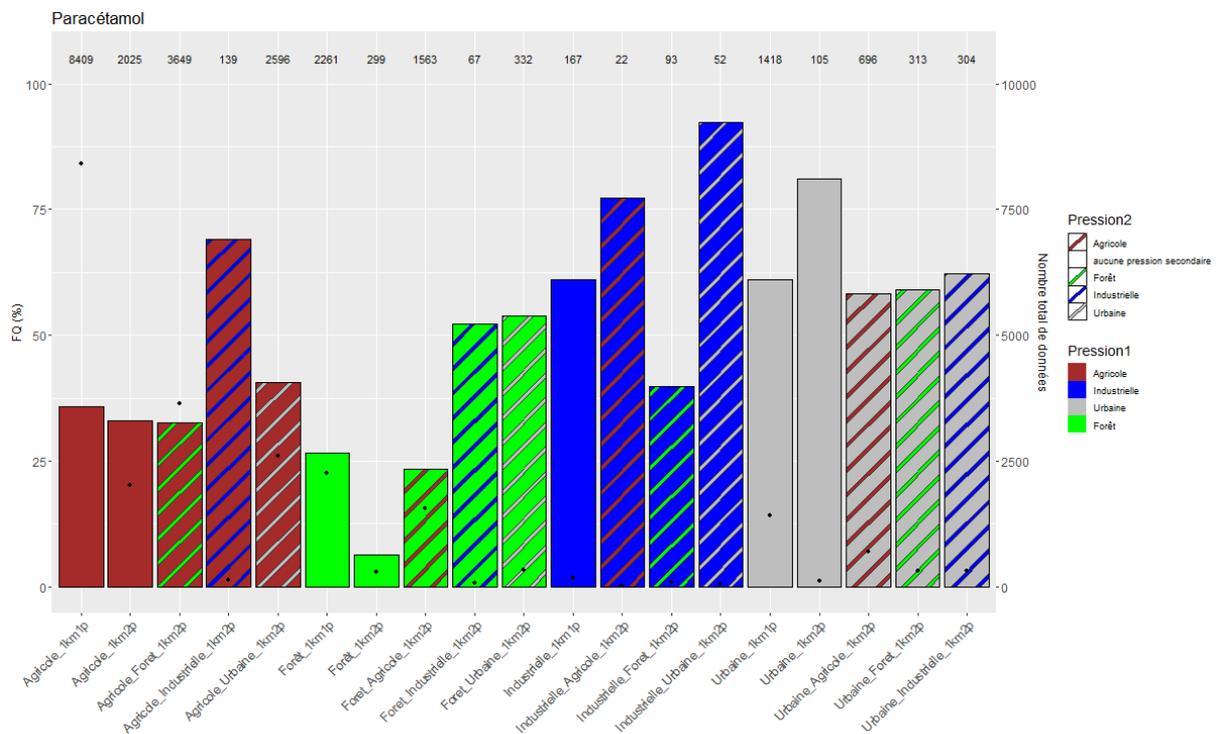


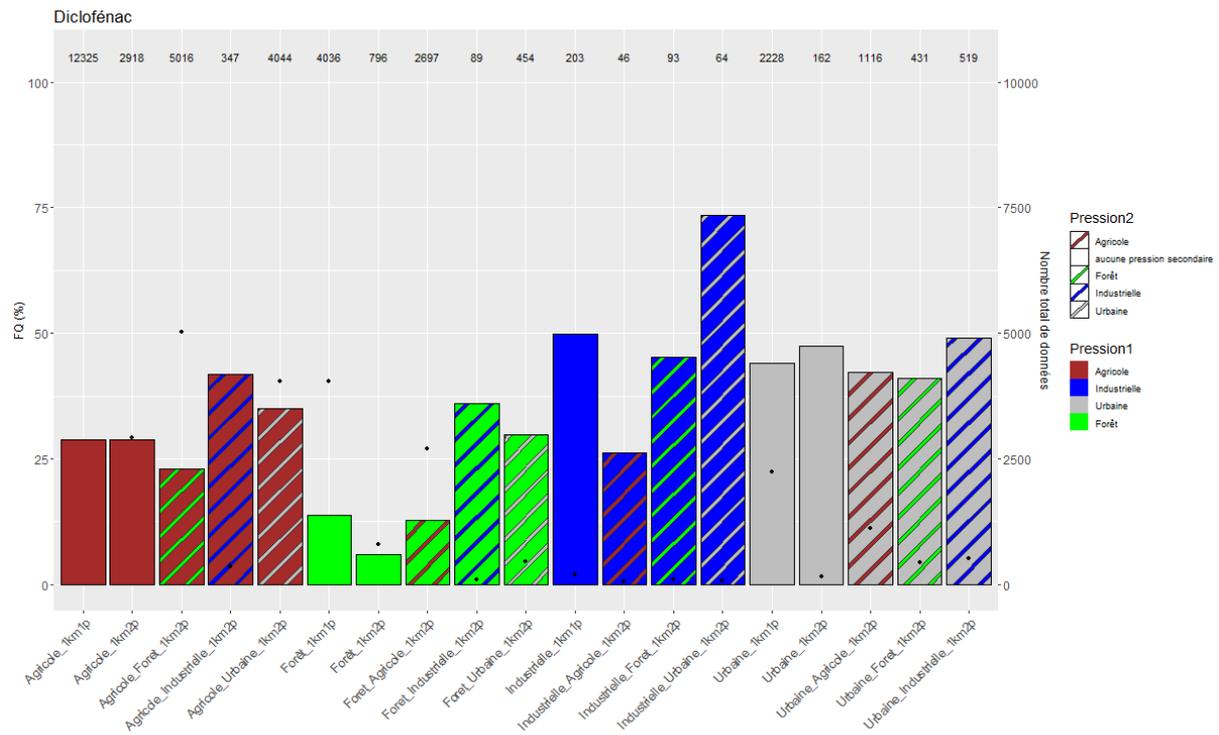
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



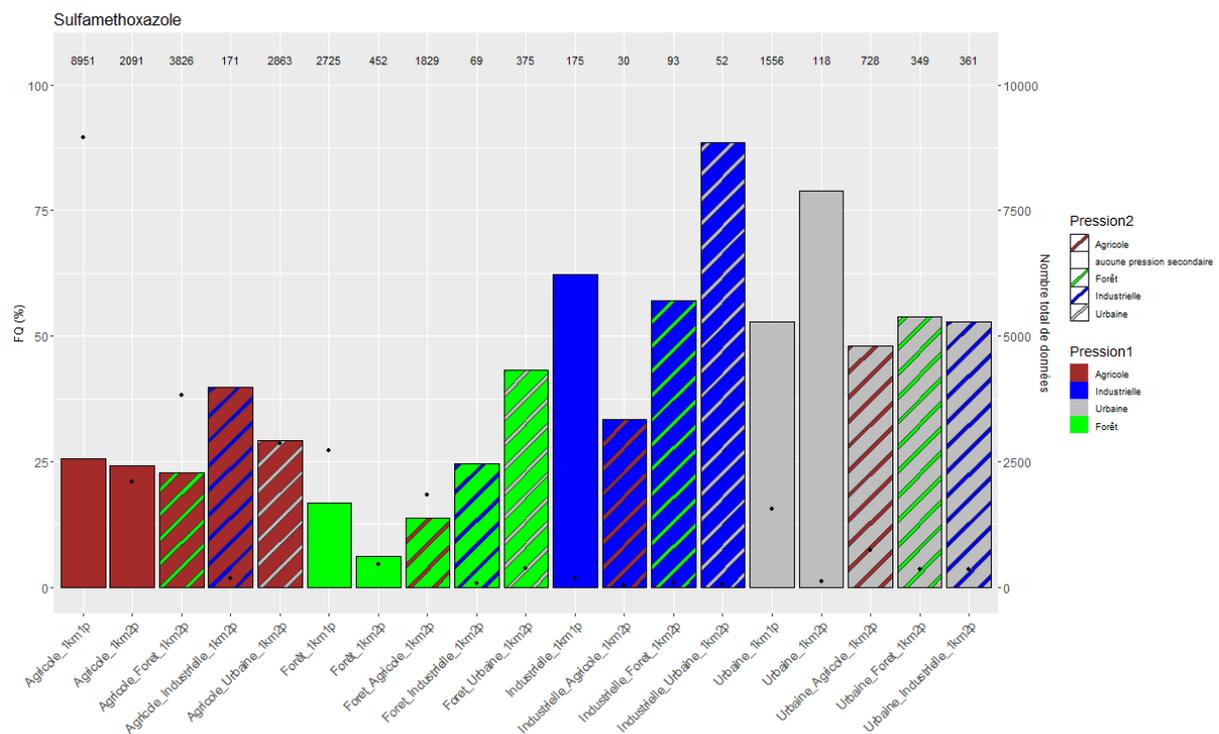


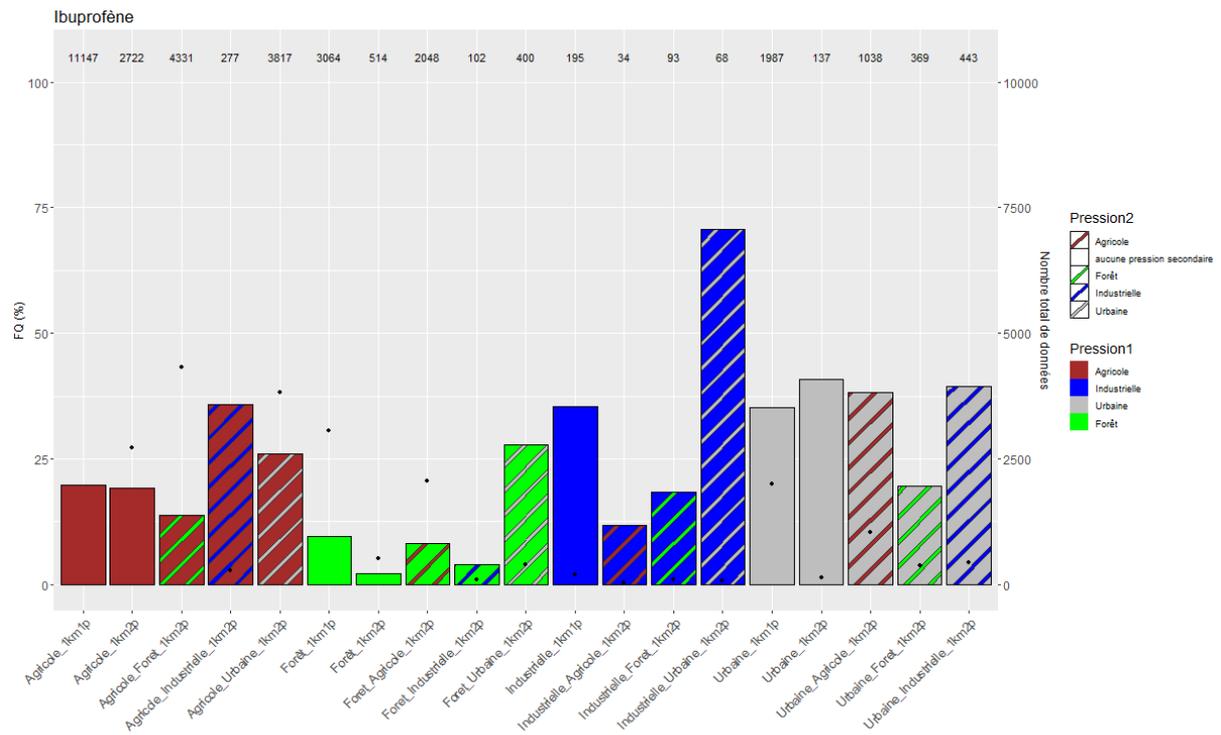
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données



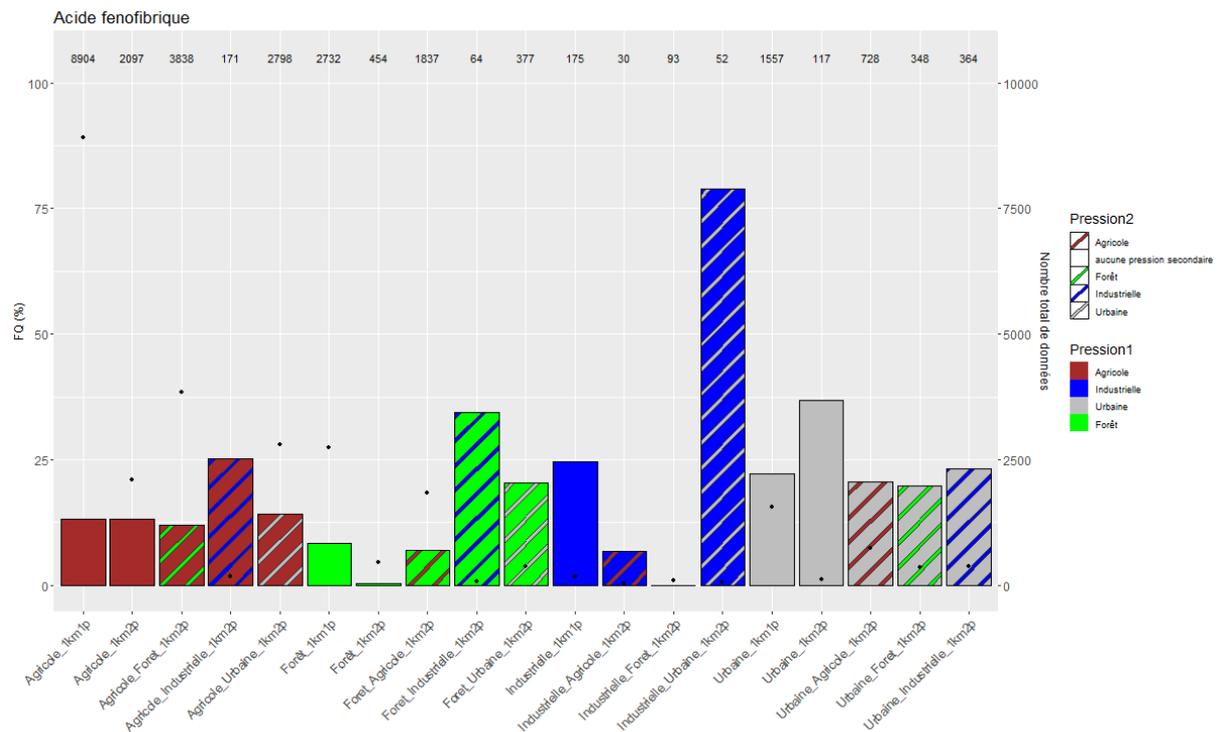


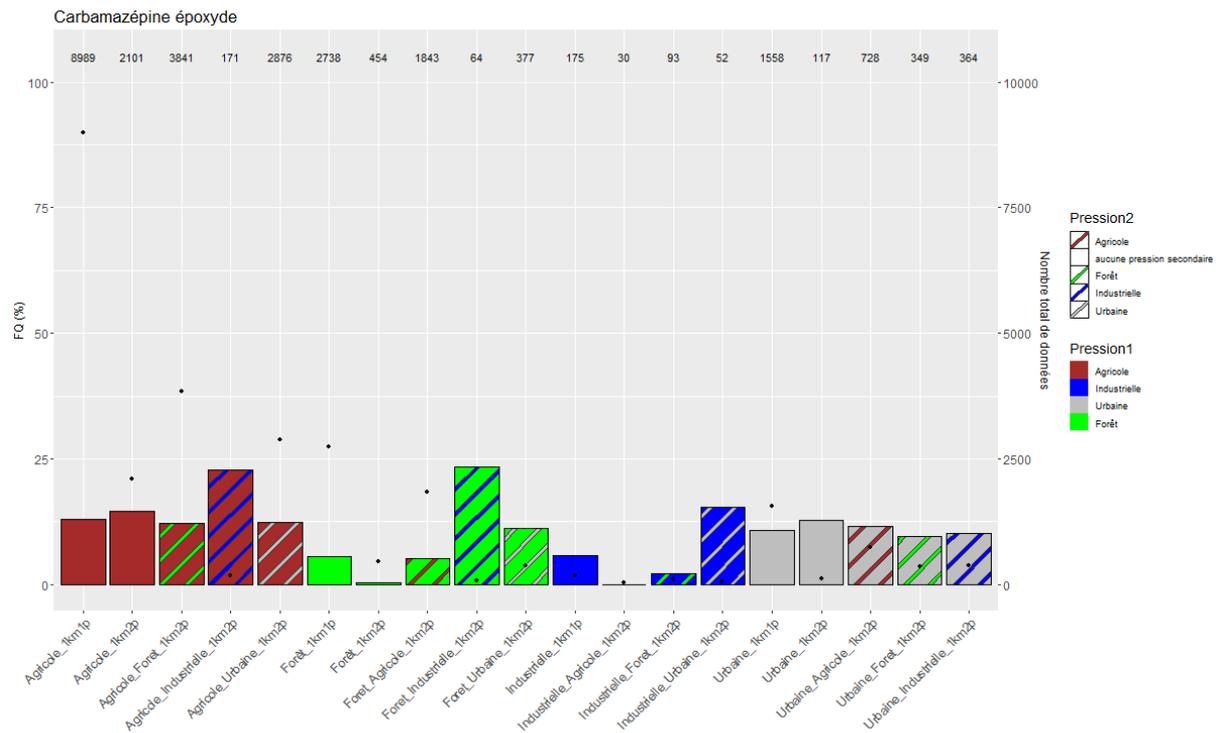
Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données





Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données





Les chiffres en haut du graphique et les points noirs donnent le nombre de données

