Liège, le 26 juin 2018

Arrêté du gouvernement wallon allouant une subvention au Groupement d'Intérêt Scientifique wallon de Référence pour la qualité des EAUX (GISREAUX)

RECHERCHE DE PERTURBATEURS ENDOCRINIENS ET D'AUTRES SUBSTANCES D'INTÉRÊT RÉCENT DANS LES EAUX EN VUE DE LA PROTECTION DE LA SANTE PUBLIQUE ET DE L'ENVIRONNEMENT

PROGRAMME DE RECHERCHE « BIODIEN »

RAPPORT FINAL

Rapport N° : 2018-01690

Ce rapport contient 199 pages

Wallonie

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

PREAMBULE

Ce rapport constitue le livrable final du projet BIODIEN, ayant pour objectif la recherche de perturbateurs endocriniens et d'autres substances d'intérêt récent dans les eaux en vue de la protection de la santé publique et de l'environnement.

Les avis, opinions et recommandations délivrés dans le cadre de ce rapport sont établis sur base de données scientifiques et techniques et d'informations disponibles. Dans la mesure du possible, la source de ces données est clairement mentionnée. Dans certains cas, les données sont également reprises intégralement en annexe. Bien que le GISREAUX procède à une vérification minutieuse de leur fiabilité, le GISREAUX ne pourra être tenu responsable de toute erreur éventuellement présente dans ces données et informations.

Les avis, opinions et recommandations délivrés par le GISREAUX dans le cadre de ce rapport ne constituent qu'une aide à la décision fournie aux pouvoirs publics, et ne préjugent en rien de l'utilisation finale qui en sera faite.

Veuillez citer ce document de la manière suivante :

Frippiat, C., Bémelmans, S., Burlion, N., Carbonnelle, P., Chalon, C., Delvaux, A., Galloy, A., Marneffe, Y., Nadin, C., Nix, Ph., Nott, K., Pigeon, O., Ronkart, S., Rousseau, G., Delloye, F. & Brahy, V. (2018). Recherche de perturbateurs endocriniens et d'autres substances d'intérêt récent dans les eaux en vue de la protection de la santé publique et de l'environnement. Programme de Recherche « BIODIEN » - Rapport final. GISREAUX, rapport n° 2018-01690, 199 p. + 11 annexes.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

REMERCIEMENTS

Le projet BIODIEN est un projet ambitieux de par la complexité de la question à laquelle il tente d'apporter une réponse, de par la variété des techniques d'analyse mises en œuvre pour apporter cette réponse, et de par les contraintes organisationnelles que ces techniques ont imposées. Le projet a logiquement demandé l'implication de nombreux intervenants, et son aboutissement n'aurait pu avoir lieu sans ces personnes.

En premier lieu, le projet n'aurait pu atteindre ce niveau de qualité sans le travail méticuleux de l'ensemble des techniciens qui ont pris en charge les analyses réalisées à l'ISSeP, à la SWDE et au CRA-W. Il n'est pas possible de les citer tous ici. Nous les remercions pour la qualité et la régularité de leur travail.

Ensuite, en amont du travail d'analyse, les équipes de prélèvement de l'ISSeP et de la SWDE ont permis la collecte de la plupart des échantillons analysés dans le cadre du projet. Le personnel de la laverie de l'ISSeP est aussi remercié pour avoir pris en charge la préparation des nombreux lots de bouteilles de prélèvement. A la SWDE, certaines personnes ont aussi joué un rôle clé dans le bon déroulement des phases de prélèvement. Nous les remercions toutes ici.

Nos remerciements vont également aux membres du comité de suivi du projet, pour leurs marques d'intérêt, leurs suggestions, les débats, et finalement pour leur relecture attentive du rapport final. Nous remercions en particulier (et par ordre alphabétique) B. Bastin (SPW/DGO3), Ch. Cuvelier (SPW/DGO3), S. Dewaele (Bruxelles Environnement), Ch. Didy (SPGE), L. Dohet (Bruxelles Environnement), D. Godeau (SPW/DGO3), C. Latour (SPW/DGO3), A. Lietar (Bruxelles Environnement), C. Prevedello (Aquawal) et V. Renard (SPW/DGO3).

Vincent Brahy et Francis Delloye (SPW/DGO3), bien qu'ils soient co-auteurs de ce rapport, méritent également une place particulière dans ces remerciements. Le projet BIODIEN n'aurait pas pu voir le jour, se dérouler, et finalement aboutir sans leur persévérance, leur soutien et leur implication directe et concrète au quotidien dans le projet.

Nous remercions finalement Monsieur Carlo Di Antonio, Ministre de l'Environnement, de la Transition écologique, de l'Aménagement du territoire, des Travaux publics, de la Mobilité, des Transports, du Bien-être animal et des Zonings, pour la confiance qu'il a accordée au GISREAUX dans ce projet.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

RESUME EXECUTIF

Contexte et objectifs

Les perturbateurs endocriniens (PE), selon la définition de l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO, 2013), sont des substances ou des mélanges exogènes altérant les fonctions du système endocrinien, et induisant donc des effets nocifs sur la santé d'un organisme intact, de ses descendants ou sous-populations. Les perturbateurs endocriniens sont des substances de structures très diverses et comprennent une grande variété de classes chimiques.

Le milieu aquatique constitue un récepteur important de ces substances. Les perturbateurs endocriniens peuvent entrer dans les eaux de surface par différents canaux, dont les effluents de stations d'épuration, les eaux de ruissellement des milieux urbains et des routes, et celles issues des sols agricoles, les rejets directs en eaux de surface ou encore les rejets accidentels. Les perturbateurs endocriniens peuvent entrer dans les eaux souterraines après lessivage dans la zone non saturée du sol, soit lors d'épisodes pluvieux dans le cas de substances présentes dans l'atmosphère, soit lors d'infiltration des eaux de ruissellement des milieux urbains et des routes, soit après application directe sur les sols à usage agricole. Une fois présentes dans ces milieux aquatiques, ces substances peuvent alors directement impacter les écosystèmes qui s'y développent ou qui en dépendent. En altérant la qualité des ressources en eau, ces substances sont également susceptibles d'impacter la santé humaine.

Le projet a pour objectif de faire un premier examen de la présence de perturbateurs endocriniens et de certaines autres substances d'intérêt récent dans les eaux en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, en s'intéressant aux milieux récepteurs (eaux souterraines et eaux de surface), mais également aux matrices impactant ces milieux récepteurs (rejets et eaux de ruissellement) et aux eaux destinées à la consommation humaine. Le projet a aussi pour objectif de vérifier la mise en œuvre de certaines méthodes de screening en vue de détecter la présence de PE dans les eaux.

Matériel et méthodes

Parmi les substances chimiques à usage industriel et/ou domestique, au maximum 74 substances ont été analysées dans le cadre du projet, dont 27 PE. Les principales familles analysées sont les chlorophénols, les phtalates, les alkylphénols et éthoxylates d'alkylphénols, deux bisphénols dont le bisphénol A, les composés perfluorés, les PCB, les HAP et les retardateurs de flamme bromés. Sept méthodes d'analyse chimiques ont été mises en œuvre, dont une développée spécifiquement dans le cadre du projet.

Parmi les pesticides et métabolites de pesticides, 122 substances au total ont été analysées, dont 67 PE. Les principales familles de pesticides analysées sont les carbamates, les conazoles, les pesticides organochlorés, les pesticides organophosphorés, les pyréthrinoïdes, les strobilurines, les diazines et les triazines, et les urées. Certains métabolites dits « non pertinents », non PE mais d'intérêt récent, ont également été analysés, comme les métabolites du chloridazon, du chlorothalonil, du metolachlore et du metazachlore. Le glyphosate a également été analysé. Jusqu'à 6 méthodes d'analyse ont été mises en œuvre, dont deux développées spécifiquement dans le cadre du projet.

Outre l'analyse chimique de ces substances, des tests ELISA (pour *Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay*) ont été mis en œuvre pour la détection et la quantification de certaines substances d'intérêt quand les méthodes d'analyses chimiques n'étaient pas disponibles. Des tests YES-YAS (pour *Yeast Estrogen Screen – Yeast Androgen Screen*) ont été réalisés en vue de déterminer l'effet perturbateur endocrinien global des échantillons.

Au total, 344 échantillons ont été analysés dans le cadre du projet, dont

- 135 échantillons d'eaux souterraines, dont 14 en région de Bruxelles-Capitale ;
- 138 échantillons d'eaux de surface, dont 16 en région de Bruxelles-Capitale ;

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

- 31 rejets de stations d'épuration publiques, dont 4 en région de Bruxelles-Capitale ;
- quelques échantillons de rejets hospitaliers et industriels ;
- quelques échantillons d'eaux de ruissellement ;
- quelques échantillons d'eau de distribution ;
- quelques échantillons d'eaux en bouteille.

Parmi ceux-ci, des tests ELISA et YES-YAS ont été réalisés sur plus de 100 échantillons d'eau de surface, de rejets de stations d'épuration publiques et de rejets hospitaliers et industriels.

Principaux résultats

Qualité des eaux souterraines

Les eaux souterraines wallonnes et bruxelloises sont de façon générale de très bonne qualité. Plus de la moitié des substances recherchées dans les eaux souterraines n'ont jamais été détectées. Environ 10% des substances recherchées sont au mieux détectées à une concentration inférieure à leur limite de quantification, parmi lesquelles moins d'une dizaine de PE. Un peu moins d'un tiers des substances recherchées ont été mesurées à des concentrations supérieures à leur limite de quantification, dont 10 à 20 PE. Sur 122 points échantillonnés, on ne détecte aucun PE dans 7 d'entre eux (environ 6% des sites). Pour 10 points échantillonnés (12% des sites), on détecte au maximum 1 PE. Pour 30 sites (soit environ 25% des sites), on détecte 2 ou 3 PE. Pour les points échantillonnés les plus impactés, on détecte au maximum 14 PE en même temps, sur un total de 106 PE recherchés. La somme des concentrations en PE est généralement inférieure à 0,1 µg/l.

Pour ce qui concerne les substances à usage domestique et/ou industriel, certains points peuvent être très localement impactés en bisphénol A, en certains alkylphénols, en certains phtalates ou en HAP, mais généralement à des concentrations très basses. En région de Bruxelles-Capitale, dans les Sables du Bruxellien/Yprésien, c'est la présence – non continue dans le temps – de certains phtalates à plus forte concentration (> 1 µg/l) qui tend à dégrader la qualité de l'eau en certains points. Les composés perfluorés sont relativement ubiquistes, mais à des niveaux de concentration inférieurs à 0,01 µg/l. Localement, les concentrations en perfluorés peuvent être plus importantes, mais n'excèdent jamais 0,1 µg/l.

Pour ce qui concerne les pesticides et métabolites de pesticides, la Wallonie est logiquement plus impactée que la région de Bruxelles-Capitale. On observe partout des concentrations faibles en pesticides, dont certains sont pourtant interdits depuis plus de 10 ans. Certaines familles de pesticides ne sont au mieux détectées qu'à des concentrations inférieures aux limites de quantification des méthodes, dont en particulier les pesticides organochlorés, les insecticides (pyréthrinoïdes, organophosphorés et carbamates), et les fongicides azolés. En Wallonie, ce sont principalement les métabolites de pesticides non pertinents qui sont détectés très souvent et dans certains cas à des concentrations très importantes (>10 µg/l). Ces métabolites de pesticides non pertinents ne sont pas des perturbateurs endocriniens reconnus.

Qualité des eaux de surface

Un peu plus d'un tiers des substances recherchées dans les eaux de surface n'ont jamais été détectées. Environ 10% des substances recherchées sont au mieux détectées à une concentration inférieure à leur limite de quantification, parmi lesquelles une dizaine de PE. Un peu plus de la moitié des substances recherchées ont été quantifiées dans les eaux de surface de Wallonie et de la région de Bruxelles-Capitale, dont 30 à 40 PE environ.

Parmi les substances à usage domestique et/ou industriel, le bisphénol A est présent de façon quasi ubiquiste dans les eaux de surface wallonnes et de la région de Bruxelles-Capitale. Cette fréquence de détection est plus élevée que les résultats rapportés dans la littérature pour cette substance, ailleurs en Europe. Les niveaux de concentration mesurés en bisphénol A sont également légèrement plus élevés que ce qui est observé ailleurs en Europe. Dans les alkykpénols et éthoxylates d'alkylphénols, c'est le NP1EC (PE de Cat. 2) qui est le plus souvent détecté. Parmi les phtalates, c'est le DEP qui est le plus souvent détecté. Le DEHP n'est détecté que dans un nombre plus limité d'échantillons. Les HAP sont ubiquistes : en particulier, le benzo(a)pyrène (PE de Cat. 1) est la seconde substance la plus souvent

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

détectée en Wallonie et la 3e en région de Bruxelles-Capitale. Il s'agit d'une substance déjà suivie dans le cadre des réseaux de surveillance de la qualité des eaux de surface et la situation présentée ici est déjà connue. Comme dans les eaux souterraines, les perfluorés sont ubiquistes à très faible concentration. Finalement, on retrouve de façon générale peu ou très peu de PCB, de PBDE et de chlorophénols dans les eaux de surface. Pour ces familles de substances, on remarque en général que les cours d'eau situés à l'ouest de la Wallonie sont particulièrement impactés. Pour la plupart des substances, les cours d'eau situés à l'est et au sud du territoire ne sont pas ou peu impactés. En région de Bruxelles-Capitale, la charge en amont de la ville est généralement beaucoup plus faible qu'à l'aval. On constate en général aussi que la Senne est plus impactée que le canal.

Parmi les 120 pesticides et métabolites de pesticides, on retrouve une variété plus importante de ces substances dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines. On retrouve également très peu de métabolites de pesticides non pertinents dans les eaux de surface. Certaines tendances sont cependant plutôt similaires à ce qui a été observé pour les eaux souterraines : la Wallonie est logiquement plus impactée que la région de Bruxelles-Capitale et on observe partout des concentrations faibles en pesticides pourtant interdits depuis plus de 10 ans. Ce constat est cependant plus difficile à expliquer pour les eaux de surface que pour les eaux souterraines.

Sur les 4 activités de perturbation endocrinienne déterminées à l'aide des tests YES-YAS, l'activité œstrogénique est l'activité la plus fréquente en eaux de surface. Si les résultats obtenus sont comparés à la NQE proposée pour l'E2, 61 % des échantillons présentent un dépassement. Cela concerne 15 des 24 stations étudiées. L'activité androgénique est anecdotique. Les activités antagonistes concernent quant à elles environ la moitié des échantillons.

Résultats d'analyses de rejets de STEP publiques

Un peu plus d'un tiers des substances recherchées dans les échantillons de rejets de STEP n'ont jamais été détectées. Environ 10% des substances recherchées sont au mieux détectées à une concentration inférieure à leurs limites de quantification, parmi lesquelles une demi-dizaine de PE. Un peu plus de la moitié des substances recherchées ont été quantifiées dans les rejets de STEP analysés, dont 28 à 47 PE. Les statistiques de détection de substances sont globalement similaires à celles observées pour les eaux de surface et les nombres de PE détectés sont équivalents.

Parmi les substances à usage domestique et/ou industriel, le bisphénol A est présent dans une majorité des échantillons analysés, à des concentrations en général inférieures à 0,1 µg/l. Parmi les alkyphénols, les deux substances les plus souvent détectées sont le 4-nonylphénols et le NP1EC. Les phtalates sont plutôt peu détectés dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude. Parmi ceux-ci, la substance la plus souvent détectée est le DEHP. Les HAP sont détectés dans certains rejets de STEP, à des concentrations relativement proches des limites de quantification des méthodes. Certains chlorophénols ressortent également de façon singulière parmi l'ensemble des substances de cette famille. Comme pour les autres matrices analysées, les limites de quantification très basses permises par la méthode développée résultent en des fréquences de détection très élevées pour les perfluorés. Finalement, on retrouve de façon générale peu ou très peu de PCB et de PBDE dans les rejets analysés. Le traceur 1H-benzotriazole est bien présent dans l'ensemble des échantillons analysés à des concentrations souvent supérieures à 1 µg/l.

Les 10 pesticides PE les plus souvent détectés dans les rejets de STEP analysés sont, par ordre décroissant : le glyphosate, le fipronil, la propiconazole, le diuron, le 2,4D, le terbutryn, la tebuconazole, le pyrimethanil, le métribuzin et la cyproconazole. On peut logiquement noter que la plupart de ces pesticides PE figurent également parmi ceux qui sont le plus souvent retrouvés dans les eaux de surface. Le glyphosate et son principal métabolite, l'AMPA, sont détectés dans l'ensemble des échantillons de rejets de STEP analysés. Dans 5 échantillons, le glyphosate atteint une concentration supérieure à 1 µg/l (la valeur la plus élevée observée s'établissant à près de 35 µg/l). Dans 22 échantillons (sur 31 analysés), les concentrations en AMPA dépassent 1 µg/l. La concentration maximale mesurée en AMPA dépasse 100 µg/l. La présence de fipronil dans les rejets de STEP analysés est probablement liée à son usage comme antiparasitaire pour animaux domestiques. L'atrazine (et la déséthylatrazine) et la simazine sont beaucoup moins présentes que

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

dans les eaux souterraines ou dans les eaux de surface. Le diuron est encore présent de façon relativement constante dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude : il est souvent détecté à des concentrations basses (< 0,05 µg/l), mais parfois à des concentrations supérieures à 1 µg/l. Finalement, parmi les 5 pesticides néonicotinoïdes suivis dans le cadre du projet, l'imidaclopride est détecté dans l'ensemble des échantillons analysés.

Les tests YES-YAS ont permis de mettre en évidence des profils de contamination différents pour les rejets de STEP comparés à ceux en eaux de surface. Contrairement aux eaux de surface, l'activité la plus fréquente est l'activité anti-œstrogénique. L'activité œstrogénique reste cependant très fréquente, tout comme l'activité anti-androgénique. L'activité androgénique est quant à elle inexistante dans les rejets de STEP étudiés. Tous les échantillons sont concernés par au moins un type d'activité. La majorité des échantillons sont concernés par deux activités et aucun échantillon n'est concerné par l'ensemble des 4 activités.

Résultats d'analyse d'autres types d'eaux

Plusieurs autres types d'eaux ont été analysés de façon ponctuelle en Wallonie dans le cadre du projet : des rejets d'hôpitaux (4 échantillons), des rejets d'industries pharmaceutiques (5 échantillons) et des eaux de ruissellement (6 échantillons). Les 4 échantillons de rejets d'hôpitaux présentent des concentrations importantes en bisphénol A et en, certains phtalates. On y retrouve également certains pesticides à usage médicamenteux (itraconazole et perméthrine). Les eaux de rejets d'industries pharmaceutiques sont généralement moins chargées, et leur composition dépend des processus industriels mis en œuvre. Pour les eaux de ruissellement, les pesticides détectés dépendent des épandages réalisés dans le bassin versant. De façon parfois surprenante, on identifie également certaines substances ou familles de substances à usage domestique et/ou industriel pour ces échantillons pourtant collectés dans un bassin versant essentiellement agricole. Des tests YES-YAS ont été réalisés sur les rejets d'hôpitaux et sur les rejets d'industries pharmaceutiques. L'activité oestrogénique et, contrairement aux rejets de STEP publiques, l'activité androgénique y sont très fréquentes.

Finalement, 9 échantillons d'eau de distribution prélevés en région de Bruxelles-Capitale et 15 échantillons d'eaux en bouteille ont été analysés. La qualité des eaux de distribution est bonne et conforme à celle des eaux brutes auxquelles elles correspondent. La qualité des eaux en bouteille analysées est généralement excellente, dans l'absolu et par comparaison à d'autres résultats disponibles dans la littérature. Les fréquences de détection des substances sont extrêmement basses et, quand elles peuvent être quantifiées, les niveaux de concentration sont extrêmement bas.

Conclusions et recommandations

PE et autres substances d'intérêt récent dans le cycle anthropique de l'eau

Au total, 46720 résultats analytiques sont disponibles pour 306 échantillons d'eaux souterraines, d'eaux de surface et de rejets de STEP publiques testés. On ne comptabilise pas ici les échantillons relatifs à des matrices peu échantillonnées, dont la représentativité peut être mise en doute.

Seuls environ 10% de ces résultats concernent des substances détectées à des concentrations supérieures à leurs limites de quantification. Parmi ces résultats quantifiés, 679 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1 (soit 1,45%), 534 correspondent à des PE de Cat. 2 (1,14%), 140 correspondent à des PE de Cat. 3a. (0,30%) et 195 correspondent à de PE de Cat. 3b (0,42%). Au total, 1577 résultats correspondent à des substances reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013) (soit 3,37%).

Au total, 46 substances ne sont jamais détectées, 15 substances sont au mieux détectées mais à une concentration inférieure à la limite de quantification des méthodes, et 134 substances sont mesurées à une valeur supérieure à leur limite de quantification au moins une fois. Au total, sur 195 paramètres analysés, on détecte entre 30 et 56 PE à des concentrations supérieures à leurs limites de quantification.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Le nombre total de substances différentes détectées est de 149. Pour les eaux souterraines, les eaux de surface et les rejets de STEP publiques analysés, ce chiffre est inférieur et s'établit à 85, 134 et 136, respectivement. Cela signifie que le panel de substances détectées dans chacune de ces matrices peut être relativement différent. On a ainsi pu identifier que :

- les métabolites de pesticides non pertinents étaient essentiellement présents dans les eaux souterraines. Ces substances ne sont pas des PE ;
- la variété de pesticides détectés est plus importante dans les eaux de surface ;
- certaines substances particulières, dont les chlorophénols par exemple, ne sont détectées que dans les rejets de STEP publiques.

Les principales substances que l'étude permet de mettre en évidence sont le bisphénol A, certains alkylphénols, certains phtalates, les composés perfluorés, le glyphosate et son métabolite l'AMPA, certains pesticides interdits et certains métabolites de pesticides non PE. Ces substances sont soit présentes de façon ubiquiste, soit présentes dans certaines matrices de façon inattendue ou à des niveaux de concentration également inattendus. Ces substances sont en général reprises dans les perspectives et recommandations de cette étude.

Les tests YES-YAS ont permis de mettre en évidence des activités de perturbation endocrinienne globale aussi bien en eaux de surface que dans les rejets. Les niveaux de ces activités sont, dans certains cas, non négligeables.

Synthèse des perspectives et recommandations

Les perspectives suivantes sont envisagées pour compléter cette étude :

P1. Mieux caractériser les rejets d'eaux usées (STEP publiques, déversoirs, systèmes d'épuration individuelle, fosses septiques, …) pour mieux évaluer leurs impacts sur les milieux aquatiques.

P2. Mesurer la présence de pesticides ou d'autres substances dans la solution du sol en vue de mieux caractériser leur transport par lessivage vers les nappes ou dans les eaux de ruissellement.

P3. Etablir les tendances saisonnières en pesticides dans les eaux de surface.

P4. Déterminer les flux massiques des substances dans les eaux de surface.

P5. Identifier les origines des composés perfluorés dans les milieux aquatiques ou dans certaines eaux (eaux de distribution par exemple).

P6. Vérifier que la présence dans les milieux aquatiques de pesticides dont l'utilisation est interdite est plutôt liée à leur persistance ou à des relargages depuis des sources secondaires qu'à des utilisations récentes.

P7. Déterminer les impacts pour la santé humaine et l'environnement des substances détectées dans les milieux aquatiques.

Les recommandations suivantes sont faites à l'issue du projet BIODIEN :

R1. Vérifier la mise en application et l'effet de l'interdiction d'utilisation du glyphosate par des particuliers ou des utilisateurs non agricoles par un suivi dans certains rejets de STEP publiques.

R2. Vérifier la mise en application et l'effet de l'interdiction d'utilisation des pesticides néonicotinoïdes par un suivi dans certains rejets de STEP publiques.

R3. Mesurer les concentrations en composés perfluorés dans les eaux de surface pour caractériser leur influence sur la qualité de l'environnement.

R4. Mesurer les concentrations en phtalates dans les eaux de surface pour caractériser leur influence sur la qualité de l'environnement.

R5. Utiliser des échantillonneurs passifs pour identifier la présence de substances non détectables par une analyse directe des eaux.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

R6. Utiliser les bioessais dans le cadre du suivi des hormones reprises sur la liste européenne de vigilance pour les eaux de surface et dans le cadre du monitoring des PE en général.

R7. Utiliser les bioessais pour établir les impacts environnementaux de différentes matrices (déversoirs d'orage, eaux de ruissellement, rejets de STEP, rejets industriels, …).

R8. Utiliser les bioessais pour vérifier l'efficacité des traitements épuratoires des STEP publiques.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

EXECUTIVE SUMMARY

Scope of the study

According to the World Health Organization, endocrine disruptors (ED) are exogenous substances or mixtures that alter function(s) of the endocrine system and consequently cause adverse health effects in an intact organism, or its progeny, or (sub) populations. Endocrine disruptors are substances with a wide variety of structures and include a wide variety of chemical classes.

The aquatic environment is an important receptor for these substances. Endocrine disruptors can enter surface water through different channels, including wastewater treatment plant (WWTP) effluents, urban and agricultural runoff, direct discharge to surface water, or accidental releases. Endocrine disruptors may reach groundwater after having leached through the unsaturated zone of the soil, either through natural recharge for substances that are present in the atmosphere, during infiltration of urban runoff and on roads or after direct application to soils for substances of agricultural use. Once present in the aquatic environments, these substances can then directly impact the ecosystems that develop or depend upon them. By altering the quality of water resources, these substances may also impact human health.

The aim of the project is to conduct a first screening of the presence of endocrine disruptors and certain other emerging substances in Walloon waters and in the Brussels Capital Region, including groundwater and surface waters, but also discharge and runoff water, and water intended for drinking purposes (tap water and bottled water). The project also aims at verifying the applicability of screening methods to detect the presence of ED in water samples.

Materials and methods

A maximum of 74 substances of industrial and/or domestic use are analyzed in the project, including 27 ED. The main chemical classes are chlorophenols, phthalates, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates, two bisphenols including bisphenol A, perfluorinated compounds, PCBs, PAHs and brominated flame retardants. Seven different analytical methods are used, including one specifically developed within the scope of the project.

A total of 122 pesticides and pesticide metabolites are analyzed, including 67 ED. The main classes of pesticides are carbamates, conazoles, organochlorine pesticides, organophosphorus pesticides, pyrethroids, strobilurins, diazines and triazines, and ureas. Several non-relevant metabolites, non-ED and of emerging concern, are also analyzed, including metabolites of chloridazon, chlorothalonil, metolachlor and metazachlor. Glyphosate is also analyzed. Up to 6 different analytical methods are used, including two methods specifically developed within the scope of the project.

In addition to the chemical analysis of these substances, ELISA (Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay) tests are used for the detection and the quantification of certain substances for which chemical methods were not available. YES-YAS (Yeast Estrogen Screen - Yeast Androgen Screen) tests are also conducted in order to determine the global endocrine disrupting effect of the samples.

In total, a maximum of 344 samples were analyzed within the scope of the project, of which

- 135 groundwater samples, including 14 in the Brussels-Capital Region;
- 138 samples of surface waters, including 16 in the Brussels-Capital Region;
- 31 samples of public WWTP effluents, including 4 in the Brussels-Capital Region;
- samples of hospital and industrial discharges;
- samples of runoff water;
- samples of tap water;
- samples of bottled water.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Among these samples, ELISA and YES-YAS tests were conducted on more than 100 surface water samples and on samples from public WWTP effluents and from hospital and industrial discharges.

Main results

Groundwater quality

In general, groundwater in Wallonia and Brussels is of very high quality. More than half of the monitored substances in groundwater have never been detected. About 10% of the substances are detected at concentration levels below their limit of quantification. This includes less than a dozen ED. About 30% of the substances were measured at concentration levels above their limit of quantification including 10 to 20 ED. Over a total of 122 monitoring sites, no ED were detected in 7 of them (about 6% of the sites). For 10 monitoring sites (12% of the sites), a maximum of 1 ED is detected. For 30 sites (about 25% of sites), only 2 or 3 ED are detected. At the most impacted monitoring sites, no more than 14 ED are detected simultaneously, out of a total of 106 monitored ED. Sums of ED concentrations are generally lower than 0,1 µg/l.

As far as substances of domestic and/or industrial use are concerned, certain sites can be locally impacted by bisphenol A, certain alkylphenols, certain phthalates, or certain PAHs, but generally at low concentrations (< 0,1 µg/l). In the Brussels-Capital Region, the quality of the Brussels/Ypresian Sands aquifer is locally degraded by the presence - not continuous in time - of certain phthalates at higher concentration (> 1 µg/l). Perfluorinated compounds are relatively ubiquitous, but at concentration levels lower than 0,01 µg/l. Locally, concentrations in perfluorinated compounds can be higher but never exceed 0,1 µg/l.

As could be expected, Wallonia is more impacted by pesticides and pesticide metabolites than the Brussels-Capital Region. Low levels of certain pesticides are observed everywhere, including pesticides that have been banned for more than 10 years. Some classes of endocrine disrupting pesticides are either never detected or only detected at concentrations below their limit of quantification. These pesticides include organochlorine pesticides, insecticides (pyrethroids, organophosphorus and carbamates), and azole fungicides. In Wallonia, non-relevant pesticide metabolites are the most widely detected substances, at the highest concentrations (> 10 µg/l). These non-relevant metabolites are not known to have endocrine disrupting effects.

Surface water quality

A little over one third of the substances monitored in surface waters have never been detected. About 10% of the substances are detected at concentration levels below their limit of quantification, including about 10 ED. A little more than half of the substances monitored within the scope of this study were quantified in surface waters of Wallonia and the Brussels-Capital Region, including 30 to 40 ED.

As far as substances for domestic and /or industrial use are concerned, bisphenol A is almost ubiquitous in Walloon surface waters and in the Brussels-Capital Region. Its detection frequency is higher than results reported in the literature for this substance elsewhere in Europe. Concentration levels in bisphenol A are also slightly higher than observed elsewhere in Europe. NP1EC (Cat. 2 ED) is the most commonly detected alkylphenol. DEP is the most commonly detected phthalate. DEHP is only detected in a smaller number of samples. PAHs are ubiquitous. In particular, benzo(a)pyrene (Cat. 1 ED) is the second most frequently detected substance in Wallonia and the third one in the Brussels-Capital Region. This substance is already monitored in the framework of Walloon surface water quality monitoring networks and the situation presented here is already known. As in groundwater, perfluorinated compounds are ubiquitous at very low concentrations. Finally, there is generally little or very little PCBs, PBDEs and chlorophenols in surface water. For these families of substances, it is generally found that the rivers located in the west of Wallonia are particularly impacted. For most substances, rivers located in the east and south of the territory have little or no impact. In the Brussels-Capital Region, the load upstream of the city is generally much lower than downstream. It is also generally observed that the Senne river is more impacted than the canal.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

A wider variety of pesticides is found in surface waters, as compared to groundwater. There are however very few non-relevant metabolites in surface waters. Some other trends are also relatively similar to what has been observed for groundwater: Wallonia is more impacted than the Brussels-Capital Region and low concentrations of pesticides have been observed everywhere, including concentrations in pesticides that have been banned for more than 10 years. This finding is, however, more difficult to explain for surface waters than for groundwater.

Estrogenic activity is the most common activity in surface water determined using YES-YAS tests: 61% of the samples tested are characterized by activities levels above the proposed EQS for E2. This corresponds to 15 of the 24 sites studied. Androgenic activity is anecdotic. Antagonistic activities are detected in about half of the samples.

Results for public WWTP effluents

Just over one third of the substances monitored in WWTP effluent samples were never detected. About 10% of the substances are at best detected at a concentration below their limit of quantification, of which about half a dozen ED. Slightly more than half of the substances were quantified in WWTP effluents, including 28 to 47 ED. The statistics for substance detections and quantifications are relatively similar to those observed for surface waters and the numbers of ED are equivalent.

Among substances of domestic and/or industrial use, bisphenol A is present in a majority of the samples analyzed, at concentration levels generally below 0,1 µg/l. 4-nonylphenols and NP1EC are the most often detected alkylphenols. Certains phthalates are sometimes detected in WWTP effluents. The most commonly detected phthalate is DEHP. PAHs are detected in several WWTP effluent samples, at concentrations relatively close to their limits of quantification. Several chlorophenols are almost systematically detected in WWTP effluents. Then, as observed for the other matrices, the very low limits of quantification allowed by the analytical method developed for perfluorinated compounds results in very high detection frequencies for these substances. Finally, there is generally little or very little PCB and PBDE in the WWTP effluent samples analyzed. 1H-benzotriazole, used as an urban tracer, is also present in all the samples at concentrations often greater than 1 µg/l.

The 10 most commonly detected endocrine disrupting pesticides in WWTP effluent samples are, by decreasing order: glyphosate, fipronil, propiconazole, diuron, 2,4D, terbutryn, tebuconazole, pyrimethanil, metribuzin and cyproconazole. Most of these ED pesticides are also among those most commonly found in surface waters. Glyphosate and its major metabolite, AMPA, are detected in all samples of WWTP effluents. In five samples, glyphosate shows a concentration greater than 1 µg/l (the highest observed value being close to 35 µg/l). In 22 samples (out of 31 analyzed), AMPA concentrations exceed 1 µg/l. The maximum concentration in AMPA exceeds 100 µg/l. The presence of fipronil in WWTP effluents analyzed is probably related to its use as a pest control product for domestic animals. While atrazine (and desethylatrazine) and simazine are detected much less often and at lower concentrations than in groundwater or surface waters, diuron is still relatively uniformly present in WWTP effluent samples analyzed in this study. It is often detected at low concentrations (<0,05 µg/l), but sometimes at concentrations above 1 µg/l. Finally, among the 5 neonicotinoid pesticides monitored in the project, imidacloprid was detected in all WWTP effluent samples analyzed.

YES-YAS tests results highlighted different contamination profiles for WWTP effluents, as compared to surface waters. Unlike surface waters, the most common activity is the anti-estrogenic activity. Estrogenic and anti-androgenic activities remain however very frequently detected. No androgenic activity is detected in any WWTP effluent samples analyzed. All samples exhibit at least one type of activity. The majority of samples exhibit two activities and no sample exhibit all 4 activities.

Results for other types of water

Several other types of water in Wallonia were analyzed within the scope of the project: hospital discharges (4 samples), effluents from pharmaceutical industries (5 samples) and runoff from agricultural lands (6 samples). All 4 hospital discharge samples show significant concentrations of bisphenol A and some phthalates. They also contain pesticides of medical use (itraconazole and

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

permethrin). Effluents from pharmaceutical industries are generally less loaded, and their composition depends on the upstream industrial processes. Pesticides detected in runoff samples depend on the spray application strategy used for crop protection. Surprisingly, certain substances or families of substances for domestic and / or industrial use are also identified in runoff samples. YES-YAS tests were conducted on hospital discharges and effluents from pharmaceutical industries. Estrogenic activity and, unlike public WWTP effluents, androgenic activities are very common.

Finally, 9 samples of tap water taken in the Brussels-Capital Region and 15 samples of bottled water were analyzed. The quality of the tap water is good and consistent with that of the corresponding raw water. The quality of bottled water is generally excellent: detection frequencies of substances are extremely low and, when they can be quantified, the concentration levels are extremely low.

Conclusions and recommendations

ED and other emerging substances in the anthropic water cycle

A total of 46720 analytical results are available for 306 samples of groundwater, surface water and public WWTP effluents tested. Samples relating to poorly sampled matrices, whose representativeness can be questioned, are not accounted for here.

Only about 10% of these results are related to substances detected at concentrations above their limit of quantification. Of these results, 679 of them are related to Cat. 1 ED (1,45%) , 534 correspond to Cat. 2 ED (1,14%), 140 correspond to Cat. 3a ED (0,30%), and 195 correspond to Cat. 3b ED (0,42%). A total of 1577 results correspond to substances listed in Annex II of the WHO report (2013) (3,37%).

In total, 46 substances are never detected, 15 substances are detected but always at a concentration below their limit of quantification, and 134 substances are measured at least once at a concentration value above their limit of quantification. In total, out of 195 parameters analyzed, 30 to 56 ED were detected at concentrations above their limit of quantification.

The total number of substances detected is 149. In groundwater, surface waters and public WWTP only respectively 85, 134 and 136 are detected. This means that the panel of substances detected in each of these matrices can be relatively different. It was possible to identify that:

- non-relevant pesticide metabolites were mainly present in groundwater. These substances are not ED;
- the variety of pesticides detected is more important in surface waters;
- some specific substances, including chlorophenols for example, are only detected in public WWTP effluents.

The main substances identified in the study are bisphenol A, certain alkylphenols, certain phthalates, perfluorinated compounds, glyphosate and its metabolite, some banned pesticides, and some non-ED pesticide metabolites. These substances are either present ubiquitously, or present in certain matrices either unexpectedly or at concentrations levels also unexpected. These substances are generally included in the perspectives and recommendations of this study.

YES-YAS bioassays revealed global endocrine disruption activities in both surface water and WWTP effluents. The levels of these activities were found to be in some cases not negligible.

Main perspectives and recommendations

Several actions could be undertaken as follow-ups of this study, either in order to complement the dataset or to improve its interpretation:

P1. Improve the characterization of waste water effluents (public WWTP effluents, combined storm overflows, individual WWTP effluents, septic tanks, …) in order to better assess their impact on surface waters quality.

P2. Measure the presence of pesticides and other substances in water in the unsaturated zone of the soil in order to improve the characterization their transport towards groundwater or in runoff.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

P3. Establish seasonal trends in pesticide concentrations in surface waters.

P4. Estimate mass fluxes associated to ED and other substances of emerging concern in surface waters.

P5. Identify sources of perfluorinated compounds in the aquatic environment or in certain types of waters (in tap water for example).

P6. Verify that the presence of banned pesticides in the aquatic environment is only caused by their persistence or by releases from secondary sources, rather than by recent releases.

P7. Assess impacts on human health in the environment for ED and other substances detected in the aquatic environment.

The following recommendations are proposed:

R1. Verify the application and the effects of the ban on the use of glyphosate by measuring its concentration in public WWTP effluents.

R2. Verify the application and the effects of the ban on the use of neonicotinoid pesticides by measuring imidaclopride concentration in public WWTP effluents.

R3. Measure concentrations of perfluorinated compounds in surface waters to characterize their influence on the quality of the environment.

R4. Measure phthalate concentrations in surface waters to characterize their influence on the quality of the environment.

R5. Use passive samplers to identify the presence of substances that cannot be detected from a direct analysis of water samples.

R6. Use bioassays for the monitoring of hormones included in the European watch list for surface waters, and for the monitoring of ED in water in general.

R7. Use bioassays to assess environmental impacts of different matrices (combined storm overflows, runoff water, WWTP effluents, industrial effluents, …).

R8. Use bioassays to verify public WWTP waste water treatment efficiencies.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

TABLE DES MATIÈRES

1 INTRODUCTION ---- 25

1.1 Problématique des perturbateurs endocriniens dans le cycle anthropique de l'eau ---- 25
1.2 Etat de la situation en Wallonie et dans d'autres pays ou régions ---- 26
1.3 Objectifs du projet BIODIEN ---- 27

2 MATERIEL ET METHODES ---- 29

2.1 Organisation déployée ---- 29
2.1.1 Personnel ---- 29
2.1.2 Equipements ---- 29
2.1.3 Collaborations ---- 29
2.2 Sélection des substances et des méthodes de screening ---- 31
2.2.1 Classification des perturbateurs endocriniens ---- 31
2.2.2 Substances à usage industriel et/ou domestique ---- 32
2.2.3 Pesticides et métabolites de pesticides ---- 37
2.2.4 Perturbateurs endocriniens analysés par tests ELISA ---- 38
2.2.5 Détermination des effets perturbateurs endocriniens par tests YES-YAS ---- 40
2.3 Description et validation des méthodes ---- 42
2.3.1 Flaconnage et conditionnement des échantillons ---- 42
2.3.2 Méthodes de prélèvement ---- 42
2.3.3 Méthodes de chimie analytique disponibles préalablement au projet ---- 44
2.3.4 Méthodes de chimie analytique développées dans le cadre du projet ---- 47
2.3.5 Méthode ELISA ---- 57
2.3.6 Tests YES-YAS ---- 59
2.4 Plan d'échantillonnage ---- 61
2.4.1 Stratégie d'échantillonnage ---- 61
2.4.2 Plans d'échantillonnage pour les eaux souterraines ---- 61
2.4.3 Plans d'échantillonnage pour les eaux de surface ---- 63
2.4.4 Plans d'échantillonnage relatifs aux pressions sur les eaux de surface ---- 63
2.4.5 Plans d'échantillonnage des eaux destinées à la consommation humaine ---- 65
2.5 Tableau de synthèse ---- 66

3 RESULTATS ET DISCUSSION ---- 68

3.1 Considérations préliminaires relatives à la présentation des résultats ---- 68
3.1.1 Statistiques par substance et statistiques de réseau ---- 68
3.1.2 Représentation cartographique des données ---- 68
3.1.3 Représentation en « boîte à moustache » ---- 69
3.1.4 Résultats de tests YES-YAS ---- 69
3.2 Eaux souterraines ---- 70
3.2.1 Statistiques générales ---- 70
3.2.2 Résultats de chimie analytique par familles de PE à usage domestique et/ou industriel ---- 73
3.2.3 Résultats de chimie analytique pour les pesticides et métabolites de pesticides ---- 79
3.2.4 Synthèse pour les eaux souterraines ---- 83
3.3 Eaux de surface ---- 86
3.3.1 Statistiques générales ---- 86
3.3.2 Résultats de chimie analytique par familles de PE à usage domestique et/ou industriel ---- 90
3.3.3 Résultats de chimie analytique pour les pesticides et métabolites de pesticide ---- 105
3.3.4 Résultats des tests ELISA ---- 118
3.3.5 Résultats des tests de screening YES-YAS ---- 122
3.3.6 Synthèse pour les eaux de surface ---- 132
3.4 Pressions sur les eaux de surface ---- 134

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

3.4.1 Rejets de station d'épuration publiques ---- 134
3.4.2 Autres rejets ---- 147
3.4.3 Eaux de ruissellement d'origine agricole ---- 150
3.4.4 Résultats des tests ELISA ---- 153
3.4.5 Résultats des tests de screening YES-YAS ---- 157
3.4.6 Synthèse pour les rejets de STEP, les autres rejets et les eaux de ruissellement ---- 162
3.5 Eaux potabilisables ---- 165
3.6 Eaux destinées à la consommation humaine (de distribution et embouteillées) ---- 170
3.6.1 Eaux de distribution ---- 170
3.6.2 Eaux en bouteille ---- 172
3.7 Synthèse des résultats au niveau du cycle de l'eau ---- 177
3.7.1 Statistiques générales ---- 177
3.7.2 Usage de la terbuthylazine et du 1H-benzotriazole comme traceurs d'activité ---- 177
3.7.3 Synthèse pour certains PE d'intérêt ---- 179
3.7.4 Synthèse pour certaines autres substances d'intérêt ---- 183

4 CONCLUSIONS GENERALES ---- 185

4.1 Synthèse générale des résultats ---- 185
4.1.1 Qualité des eaux souterraines ---- 185
4.1.2 Qualité des eaux de surface ---- 185
4.1.3 Rejets de STEP publiques ---- 186
4.1.4 Résultats d'analyses d'autres types d'eaux ---- 187
4.2 Perspectives et recommandations ---- 187
4.2.1 Perspectives ---- 187
4.2.2 Recommandations ---- 190

5 REFERENCES ET SITES CONSULTES ---- 192

5.1 Références législatives ---- 192
5.2 Références normatives ---- 192
5.3 Références scientifiques ---- 193
5.4 Autres références ---- 196

ANNEXE 1. ARRETE DE SUBVENTION

ANNEXE 2. LISTE DES SUBSTANCES RETENUES

ANNEXE 3. VALIDATION DES MÉTHODES D'ANALYSE MODIFIÉES DANS LE CADRE DU PROJET

ANNEXE 4. MÉTHODES D'ANALYSE DÉVELOPPÉES DANS LE CADRE DU PROJET

ANNEXE 5. DETAIL DES PLANS D'ECHANTILLONNAGE

ANNEXE 6. RESULTATS POUR LES EAUX SOUTERRAINES

ANNEXE 7. RESULTATS POUR LES EAUX DE SURFACE

ANNEXE 8. RESULTATS POUR LES REJETS DE STEP

ANNEXE 9. RESULTATS POUR LES EAUX POTABILISABLES

ANNEXE 10. RESULTATS POUR LES TESTS DE SCREENING ER-CALUX

ANNEXE 11. LISTE DES COMMUNICATIONS REALISEES DANS LE CADRE DU PROJET

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Schémas représentant 3 types de test ELISA : par compétition directe, par compétition indirecte et en sandwich. 39

Figure 2. Principe de fonctionnement du test YES. 41

Figure 3. Méthode d'analyse des composés perfluorés. Chromatogramme d'une solution standard (10 ng/ml). 49

Figure 4. Localisation des points d'échantillonnage d'eaux souterraines patrimoniales et potabilisables. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 62

Figure 5. Localisation des points d'échantillonnage d'eau de surface, de rejets de STEP, de rejets industriels et d'eau de ruissellement (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 64

Figure 6. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux souterraines en Wallonie (toutes eaux confondues). (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 21310 données pour 124 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés). 71

Figure 7. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux souterraines en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 1750 données pour 15 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés). 72

Figure 8. Nombre maximum de PE détectés ou quantifiés dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 73

Figure 9. Concentration maximale en somme des PE mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 74

Figure 10. Concentration maximale en 1H-benzotriazole mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 74

Figure 11. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux souterraines. (a) Bisphénol A (LOQ : 10 ng/l). (b) 4-nonylphénols (mélanges de branchés) (LOQ : 90 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux souterraines wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux souterraines wallonnes patrimoniales, pour les eaux souterraines wallonnes potabilisables, et pour les eaux souterraines en région de Bruxelles-Capitale. Distributions correspondant aux valeurs de concentration maximales en un point, si celui-ci a été analysé plusieurs fois dans le cadre du projet. 76

Figure 12. Concentration maximale en somme des HAP mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 76

Figure 13. Distribution spatiale des détections et des quantifications des composés perfluorés dans les eaux souterraines de Wallonie (eaux potabilisables et patrimoniales) et de Bruxelles-Capitale (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 78

Figure 14. Concentration maximale en somme des composés perfluorés mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 78

Figure 15. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux souterraines. (a) PFOS (LOQ : 0,2 ng/l). (b) PFOA (LOQ : 0,5 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux souterraines wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux souterraines wallonnes patrimoniales, pour les eaux souterraines wallonnes potabilisables, et pour les eaux souterraines en région de Bruxelles-Capitale. Distributions correspondant aux valeurs de concentration maximales en un point, si celui-ci a été analysé plusieurs fois dans le cadre du projet. 79

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Figure 16. Concentration maximale en atrazine mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 80

Figure 17. Concentration maximale en déséthylatrazine mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 80

Figure 18. Concentration maximale en simazine mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 81

Figure 19. Concentration maximale en diuron mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 81

Figure 20. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux souterraines. (a) Atrazine (LOQ : 6 ng/l). (b) Déséthylatrazine (LOQ : 6 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux souterraines wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux souterraines wallonnes patrimoniales, pour les eaux souterraines wallonnes potabilisables, et pour les eaux souterraines en région de Bruxelles-Capitale. Distributions correspondant aux valeurs de concentration maximales en un point, si celui-ci a été analysé plusieurs fois dans le cadre du projet. 82

Figure 21. Nombre maximum de métabolites de pesticide mesurés dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (uniquement métabolites du chloridazon, du chlorothalonil, du metolachlore et du metazachlore) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 84

Figure 22. Concentration maximale en somme des métabolites du chloridazon mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 84

Figure 23. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux souterraines. (a) Desphenyl-chloridazon (LOQ : 25 ng/l). (b) Methyl-desphenyl-chloridazon (LOQ : 10 ng/l). (c) VIS 01 (LOQ : 25 ng/l). (d) Metolachlore ESA (LOQ : 25 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux souterraines wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux souterraines wallonnes patrimoniales, pour les eaux souterraines wallonnes potabilisables. Les données relatives à la région de Bruxelles-Capitale ne permettent pas d'établir les distributions correspondantes. Distributions correspondant aux valeurs de concentration maximales en un point, si celui-ci a été analysé plusieurs fois dans le cadre du projet. 85

Figure 24. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux de surface en Wallonie. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 16864 données pour 124 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenu par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés). 87

Figure 25. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 1 744 données pour 15 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenu par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés). 88

Figure 26. Nombre maximum de PE détectés ou quantifiés dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 89

Figure 27. Concentration maximale en somme des PE mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 89

Figure 28. Concentration en 1H-benzotriazole mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 91

Figure 29. Concentration en bisphénol A mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 92

Figure 30. Concentration en somme des alkylphénols et éthoxylates d'alkyphénols (8 substances) mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 93

Figure 31. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux de surface. (a) Bisphénol A – valeurs maximales par point (LOQ : 10 ng/l). (b) Bisphénol A – valeurs moyennes par (LOQ : 10 ng/l). (c) NP1EC – valeurs maximales par point (LOQ : 30 ng/l). (d) NP1EC – valeurs moyennes par (LOQ : 30 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale..... 94

Figure 32. Concentration en DEP mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 96

Figure 33. Concentration en somme des phtalates (9 substances) mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 97

Figure 34. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux de surface. (a) DEP – valeurs maximales par point (LOQ : 50 ng/l). (b) DEP – valeurs moyennes par (LOQ : 50 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale..... 98

Figure 35. Concentration en benzo(a)pyrène mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 99

Figure 36. Concentration en somme des HAP (16 substances) mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 100

Figure 37. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux de surface. (a) Benzo(a)pyrène – valeurs maximales par point (LOQ : 5 ng/l). (b) Benzo(a)pyrène – valeurs moyennes par (LOQ : 5 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale. 101

Figure 38. Concentration en PFOS mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 102

Figure 39. Concentration en somme des perfluorés (5 substances) mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 103

Figure 40. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux souterraines. (a) PFOS – valeurs maximales par point (LOQ : 0,2 ng/l). (b) PFOS – valeurs moyennes par (LOQ : 0,2 ng/l). (c) PFOA – valeurs maximales par point (LOQ : 0,5 ng/l). (d) PFOA – valeurs moyennes par (LOQ : 0,5 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale. 104

Figure 41. Concentration en terbuthylazine mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 106

Figure 42. Concentration en linuron mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 107

Figure 43. Concentration en atrazine mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 108

Figure 44. Concentration en déséthylatrazine mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 109

Figure 45. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux souterraines. (a) Atrazine – valeurs maximales par point (LOQ : 6 ng/l). (b) Atrazine – valeurs moyennes par (LOQ : 6 ng/l). (c) Déséthylatrazine – valeurs maximales par point (LOQ : 6 ng/l). (d) Déséthylatrazine – valeurs moyennes par (LOQ : 6 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale. 110

Figure 46. Concentration en simazine mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 112

Figure 47. Concentration en diuron mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 113

Figure 48. Concentration en glyphosate mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 114

Figure 49. Concentration en AMPA mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 115

Figure 50. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux souterraines. (a) Glyphosate – valeurs maximales par point (LOQ : 50 ng/l). (b) Glyphosate – valeurs moyennes par (LOQ : 50 ng/l). (c) AMPA – valeurs maximales par point (LOQ : 25 ng/l). (d) AMPA – valeurs moyennes par (LOQ : 25 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale. 116

Figure 51. Concentration en imidaclopride mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 117

Figure 52. Comparaison des résultats de chimie analytique avec les résutats de tests ELISA pour le bisphénol A. Résultats correspondant aux eaux de surface uniquement. 121

Figure 53. Concentration maximale en triclosan mesurée dans les eaux de surface en Wallonie par test ELISA. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 121

Figure 54. Concentration maximale en E1/E2/E3 mesurée dans les eaux de surface en Wallonie par test ELISA. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 122

Figure 55. Perturbation endocrinienne en eau de surface. (a) Fréquence de détection des 4 activités de perturbation endocrinienne étudiées et stations concernées. (b) Répartition des stations selon le nombre d'activité qui y sont détectées (total : 24 stations). (c) Bilan des 4 activités YES/YAS (max) par station (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 125

Figure 56. Activité œstrogénique mesurée dans les eaux de surface en Wallonie (en ng E2 éq/l). Distributions spatiales et distributions statistiques. (a) Activité maximale par point. (b) Activité moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 127

Figure 57. Activité œstrogénique (AO) mesurée aux stations du réseau DCE pour les eaux de surface (jusqu'à 6 échantillons disponibles par station) et comparaison à la NQE en E2 et aux concentrations moyennes en E1. 128

Figure 58. Corrélations entre résultats du test YES et concentrations en certaines substances. (a) Bilan des corrélations de Spearman entre activité œstrogénique et certaines substances présentes dans les eaux de surface. (b) Mise en évidence de la relation entre estrone et activité œstrogénique. Analyses de l'estrone réalisées par la SWDE (LOQ : 3,2 ng/l par une méthode multi-résidus). 128

Figure 59. Principe de fonctionnement des tests mis en œuvre. (a) Principe du ER-CALUX. (b) Principe de fonctionnement du test YES..... 130

Figure 60. Comparaison des activités œstrogéniques (ER agonistes) mises en évidence par le test YES et le ER-CALUX. 131

Figure 61. Statistiques générales des résultats obtenus pour les rejets de stations d'épuration (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale). (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 5483 données pour 31 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés)... 135

Figure 62. Concentration maximale en 1H-benzotriazole mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement). 137

Figure 63. Concentration maximale en bisphénol A mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 137

Figure 64. Concentration maximale en somme des alkylphénols et éthoxylates d'alkyphénols (8 substances) mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 138

Figure 65. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées dans les rejets de STEP. (a) Bisphénol A (LOQ : 10 ng/l). (b) NP1EC (LOQ : 30 ng/l). (c) 4-nonylphenols (LOQ : 90 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les rejets de grandes STEP wallonnes uniquement, pour les rejets de petites STEP wallonnes uniquement, et pour les rejets de STEP en région de Bruxelles-Capitale. 139

Figure 66. Concentration maximale en somme des HAP (16 substances) mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 140

Figure 67. Concentration maximale en somme des chlorophénols (20 substances) mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 141

Figure 68. Concentration maximale en PFOS mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 142

Figure 69. Concentration maximale en somme des perfluorés (5 substances) mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 142

Figure 70. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées dans les rejets de STEP. (a) PFOS – valeurs maximales par point (LOQ : 0,2 ng/l). (b) PFOA – valeurs maximales par point (LOQ : 0,5 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les rejets de grandes STEP wallonnes uniquement, pour les rejets de petites STEP wallonnes uniquement, et pour les rejets de STEP en région de Bruxelles-Capitale. 144

Figure 71. Concentration maximale en glyphosate mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 145

Figure 72. Concentration maximale en AMPA mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 145

Figure 73. Distribution statistique et valeurs particulières des concentrations mesurées dans les rejets de STEP. (a) Glyphosate – valeurs maximales par point (LOQ : 50 ng/l). (b) AMPA – valeurs maximales par point (LOQ : 25 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les rejets de grandes STEP wallonnes uniquement, pour les rejets de petites STEP wallonnes uniquement, et pour les rejets de STEP en région de Bruxelles-Capitale. Certains résultats sont hors de la gamme de valeurs affichées. 146

Figure 74. Concentration maximale en diuron mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 146

Figure 75. Concentration maximale pour la somme des 5 pesticides néonicotinoïdes mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement)..... 148

Figure 76. Comparaison des résultats de chimie analytique avec les résutats de tests ELISA pour le bisphénol A. Résultats correspondant aux rejets (en couleur) et aux eaux de surface (en grisé)..... 155

Figure 77. Distribution statistique et valeurs particulières des résultats mesurés dans les rejets de STEP par test ELISA. (a) triclosan (LOQ : 50 ng/l). (b) E1/E2/E3 (LOQ : 0,05 ng/l). (c) EE2 (LOQ : 0,05 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP en Wallonie (toutes tailles de STEP), pour les rejets de grandes STEP wallonnes uniquement et pour les rejets de petites STEP wallonnes uniquement. Aucun test ELISA n'a été réalisé sur les échantillons de rejets de STEP en région de Bruxelles-Capitale..... 156

Figure 78. Profil de contamination des différentes matrices en termes de fréquence de détection des 4 activités PE. (a) Regroupement des données par type d'activité. (b) Regroupement des données par type d'échantillon analysé..... 159

Figure 79. Répartition des stations selon le nombre d'activités qui y sont détectées. 159

Figure 80. Activité dans les eaux usées (industrielles et hospitalières) et les rejets de STEP. (a) Activités œstrogéniques. (b) Activités androgéniques. 160

Figure 81. Activité pour les rejets d'hôpitaux et les rejets de STEP associées. (a) Activités œstrogéniques. (b) Activités androgéniques. Pour la lisibilité de la figure, les hôpitaux et les STEP associées ont été renommés et référencés A, B et C respectivement. Pour l'hôpital C, 2 points de rejets distincts ont été échantillonnés..... 162

Figure 82. Bilan des corrélations de Spearman entre activités œstrogénique et/ou androgénique et substances en eaux usées/rejets de STEP..... 162

Figure 83. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux potabilisables wallonnes (eaux souterraines et eaux de surface). (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 17324 données pour 100 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenu par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés). 166

Figure 84. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux souterraines potabilisables wallonnes. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 15 144 données pour 88 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenu par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés)..... 167

Figure 85. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux de surface potabilisables wallonnes. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 2 180 données pour 12 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenu par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés)..... 169

Figure 86. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux de distributions. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 1289 données pour 9 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenu par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés). 171

Figure 87. Statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour les eaux en bouteille. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 790 données pour 15 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenu par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés). 173

Figure 88. Statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour les eaux souterraines, les eaux de surface et les rejets de STEP publiques en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 46720 données pour 306 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenu par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés). 178

Figure 89. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées. (a) Terbuthylazine (LOQ : 6 ng/l). (b) 1H-benzotriazole (LOQ : 20 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement). 179

Figure 90. Distribution statistique des concentrations maximales mesurée pour le bisphénol A (LOQ : 10 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement). 180

Figure 91. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées. (a) PFOS (LOQ : 0,2 ng/l). (b) PFOA (LOQ : 0,5 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement). 180

Figure 92. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées. (a) Atrazine (LOQ : 6 ng/l). (b) Déséthylatrazine (LOQ : 6 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement). 182

Figure 93. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées. (a) Glyphosate (LOQ : 50 ng/l). (b) AMPA (LOQ : 25 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement). 182

Figure 94. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées en imidaclopride (LOQ : 20 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement). 184

Figure 95. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées. (a) Désphényl-chloridazon (LOQ : 25 ng/l). (b) Méthyl-Désphényl-chloridazon (LOQ : 10 ng/l). Ces substances n'ont pas été analysées sur les rejets de STEP. Seuls quelques échantillons d'eaux de surface potablisables ont été analysés en Wallonie. L'essentiel des résultats concerne dont les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement). 184

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Personnes-ressources ayant participé au projet BIODIEN. 30

Tableau 2. Liste des familles de polluants domestiques ou industriels réputés perturbateurs endocriniens repris dans la base de données européenne EASIS. 34

Tableau 3. Flaconnage et conditionnement requis pour les différentes méthodes d'analyse mises en œuvre. 43

Tableau 4. Méthode d'analyse des composés perfluorés. Liste des substances analyses et de leurs paramètres MS. 48

Tableau 5. Méthode d'analyse des pesticides analysés par le CRA-W par LC-MS/MS. Liste des substances analysées et de leurs paramètres MS/MS. 51

Tableau 6. Méthode d'analyse des pesticides analysés par le CRA-W par GC-MS/MS. Liste des substances analysés et de leurs paramètres MS/MS. 55

Tableau 7. Plan d'échantillonnage général. Récapitulatif des analyses réalisées par type d'échantillon (y compris 60 échantillons du projet SEMTEP, 25 échantillons supplémentaires demandés pour la région de Bruxelles-Capitale et 4 échantillons de rejets de STEP supplémentaires. Les chiffres indiqués sont les chiffres réalisés de façon effective, et peuvent différer légèrement des prévisions initiales. 67

Tableau 8. Résultats des tests ELISA (en ng/l pour le triclosan, l'EE2, le BPA et l'ALK et en ng E2 éq/l pour le E1/E2/E3) pour l'ensemble des échantillons d'eau de surface. 119

Tableau 9. Résultats des tests YES-YAS pour l'ensemble des échantillons d'eau de surface. L'activité œstrogénique est exprimée en ng E2 éq/l. L'activité androgénique est exprimée en µg DHT éq/l. La grille de lecture des résultats des activités antagonistes est donnée en Section 3.1.3. 123

Tableau 10. Activités œstrogéniques mesurées dans les eaux de surface en Europe. 126

Tableau 11. Résultats CALUX et test YES-YAS sur 20 échantillons (activités ER et AR, agonistes et antagonistes). L'activité œstrogénique est exprimée en ng E2 éq/l. L'activité androgénique est exprimée en µg DHT éq/l. Les activités AR-agonistes sont données à titre indicatif étant donnée la cytotoxicité des extraits dilués. Pour le CALUX, les activités antagonistes sont exprimées de façon qualitative : « + » indique une possible légère activité et « - » indique une absence d'activité. Pour le test YES-YAS, la grille de lecture des résultats des activités antagonistes est donnée en Section 3.1.3. 130

Tableau 12. Synthèse de certains résultats (en ng/l) obtenus pour les autres rejets. L'ensemble des échantillons testés sont repris. Seules les substances les plus pertinentes discutées dans le corps du texte sont reprises. 148

Tableau 13. Synthèse de certains résultats de substances à usage domestique et/ou industriel (en ng/l) obtenus pour les eaux de ruissellement. L'ensemble des échantillons testés sont repris. Seules les substances les plus pertinentes discutées dans le corps du texte sont reprises. 151

Tableau 14. Synthèse de certains résultats de pesticides ou métabolites de pesticides (en ng/l) obtenus pour les eaux de ruissellement. L'ensemble des échantillons testés sont repris. Seules les substances les plus pertinentes discutées dans le corps du texte sont reprises. 153

Tableau 15. Résultats des tests ELISA (en ng/l pour le triclosan, l'EE2, le BPA et l'ALK et en ng E2 éq/l pour le E1/E2/E3) pour l'ensemble des échantillons d'eau de rejet. Pour le E1/E2/E3, certains résultats notés « > 3 » sont au-delà de la limite haute de la plage haute de validité du test. 154

Tableau 16. Résultats des YES et YAS tests pour l'ensemble des rejets de STEP et des échantillons d'eaux usées (industrielles et hospitalières). L'activité œstrogénique est exprimée en ng E2 éq/l. L'activité androgénique est exprimée en µg DHT éq/l. La grille de lecture des résultats des activités antagonistes est donnée en Section 3.1.3. 158

Tableau 17. Fréquence de détection des 4 activités de perturbation endocrinienne étudiées (EUI=eaux usées industrielles et hospitalières ; STEP = effluent de station d'épuration) 159

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 18. Synthèse des principaux résultats positifs obtenus pour les eaux de distribution. Seules les substances quantifiées plus d'une fois y sont reprises. L'ensemble des échantillons d'eau testés sont repris. 172

Tableau 19. Synthèse des résultats positifs obtenus pour les eaux en bouteille. Seules les substances détectées au moins un fois y sont reprises. L'ensemble des échantillons d'eau testés sont repris..... 174

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

1 INTRODUCTION

1.1 Problématique des perturbateurs endocriniens dans le cycle anthropique de l'eau

Les perturbateurs endocriniens (PE), selon la définition de l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO, 2013), sont des substances ou des mélanges exogènes altérant les fonctions du système endocrinien, et induisant donc des effets nocifs sur la santé d'un organisme intact, de ses descendants ou sous-populations. Plus précisément, l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (*United States Environmental Protection Agency* ou US EPA) se base plutôt sur les effets biologiques spécifiques pour élaborer sa définition.

Les perturbateurs endocriniens sont des substances de structures très diverses et comprennent une grande variété de classes chimiques. Bien que très diversifiés en termes de structure, tous les composés partagent des mécanismes communs avec des effets biologiques comme :

- le mimétisme des effets des hormones. On parle d'activité agoniste du PE ;
- le blocage des effets des hormones. On parle d'activité antagoniste du PE ;
- l'altération des voies de synthèse et de métabolisme des hormones. On parle alors d'effet perturbateur du PE.

La plupart des composés chimiques avec une activité endocrinienne sont œstrogéniques et seule une petite partie a un potentiel androgénique ou anti-androgénique.

Ces composés ont la capacité d'exercer des effets néfastes sur les plantes, les animaux, l'homme, et éventuellement tous les écosystèmes. Ils peuvent notamment causer :

- des problèmes de fertilité, par leurs effets sur la fonction sexuelle et reproductrice ;
- des problèmes de thyroïde, essentielle au bon développement du cerveau du fœtus et du très jeune enfant ;
- le développement de cancers hormono-dépendants ;
- le développement de diabète, par leurs effets sur la régulation du métabolisme ;
- des cas d'obésité, par leurs effets sur la production, l'utilisation et le stockage de l'énergie ;
- des cas d'autisme ;
- …

Ils constituent un défi majeur, tant pour la santé humaine que pour l'environnement. Les perturbateurs endocriniens agissent sur les populations à tout âge, mais les effets aux stadees de développement les plus précoces (y compris et en particulier in utero) sont les plus importants. Par ailleurs, ils agissent à des concentrations généralement très basses mais n'agissent pas nécessairement de façon monotone (courbes de réponse non-monotones). Ceci rend la prédiction de leurs effets sur base d'une exposition extrêmement difficile. On peut néanmoins constater que partout dans le monde, les cancers des testicules et du sein progressent et le nombre de spermatozoïdes diminue. L'âge de la puberté chez les jeunes filles a diminué et d'autres maladies, ne touchant pas nécessairement le système reproducteur, ont également progressé en lien avec les PE.

Sur la faune, des effets sont avérés depuis de nombreuses années : diminution de la résistance générale, augmentation en taille de la thyroïde et du foie, anomalies testiculaires et ovariennes, perturbation des hormones thyroïdiennes, des œstrogènes et des androgènes. Par exemple, plusieurs études concernant les effets œstrogéniques chez les poissons ont révélé que les substances présentes dans l'eau (généralement des œstrogènes stéroïdes naturels et des alkylphénols) sont responsables de la féminisation des poissons mâles qui sont qualifiés « intersex ».

Les effets des perturbateurs endocriniens sur les écosystèmes et la santé humaine constituent un problème important de santé publique. On estime que les coûts de santé induits par des maladies liées au système endocrinien représentent 630 milliards €/an à l'échelle de l'Union Européenne. Une réduction de 31 milliards €/an serait possible si on réduisait l'exposition des populations aux PE (HEAL, 2014).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

Les perturbateurs endocriniens sont des molécules de structures très diversifiées qui présentent une grande variété de propriétés physico-chimiques. Dès lors, il n'existe pas de liste fermée de PE, ou de critères reconnus et acceptés pour déterminer si une substance est un PE ou non. Les substances ou familles de substances les plus souvent citées pour leurs effets perturbateurs endocriniens sont notamment :

- le bisphénol A ;
- certains alkyphénols ;
- certains phtalates ;
- certains retardateurs de flamme bromés ;
- certains pesticides.

Certains polluants organiques persistants plus classiques comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ou les Polychlorobiphényles (PCB) sont également identifiés comme perturbateurs endocriniens.

Le milieu aquatique constitue un récepteur important de ces substances. Les perturbateurs endocriniens peuvent entrer dans les eaux de surface par différents canaux, dont les effluents de stations d'épuration, les eaux de ruissellement des milieux urbains et des routes, et celles issues des sols agricoles, les rejets directs en eaux de surface ou encore les rejets accidentels. Les perturbateurs endocriniens peuvent entrer dans les eaux souterraines après lessivage dans la zone non saturée du sol, soit lors d'épisodes pluvieux dans le cas de substances présentes dans l'atmosphère, lors de l'infiltration des eaux de ruissellement des milieux urbains et des routes, soit après application directe sur les sols à usage agricole. Une fois présentes dans ces milieux aquatiques, ces substances peuvent alors directement impacter les écosystèmes qui s'y développent ou qui en dépendent. En altérant la qualité des ressources en eau, ces substances vont aussi impacter la santé humaine.

1.2 Etat de la situation en Wallonie et dans d'autres pays ou régions

A priori, il n'existe pas d'études actuelles visant à établir un inventaire de la présence de perturbateurs endocriniens dans les milieux aquatiques. La variété de substances concernées implique qu'il est nécessaire d'avoir recours à plusieurs méthodes d'analyse différentes, ce qui est très coûteux. En Europe, les études les plus complètes sont celles de Loos et al. (2009 ; 2010a ; 2013), relatives à la présence de substances émergentes dans les eaux de surface, dans les eaux souterraines et dans les rejets de stations d'épuration. Ces études mettent cependant en œuvre un nombre limité de méthodes d'analyse multi-résidus, qui ne permettent le dosage que de certaines substances ou familles de substances réputées PE ou d'intérêt récent. La Wallonie a par ailleurs fourni certains échantillons qui ont été analysés dans le cadre de ces études.

En 2012, la Wallonie a initié le projet IMHOTEP et y a associé la région de Bruxelles-Capitale, en vue de réaliser un inventaire des substances médicamenteuses et des hormones présentes dans le cycle anthropique de l'eau (AGW du 28/06/2012). Cette étude a été confiée à la Société Wallonne des Eaux (SWDE). Elle prévoit la mise en œuvre d'une seule méthode d'analyse multi-résidus pour le dosage d'une cinquantaine de substances médicamenteuses (dont quelques PE) dans un très grand nombre d'échantillons (environ 1500 échantillons issus de différentes matrices).

Par ailleurs, les méthodes d'analyse de certaines autres familles de perturbateurs endocriniens étaient déjà disponibles auprès d'autres laboratoires publics wallons, en particulier à l'Institut Scientifique de Service Public (ISSeP) et au Centre wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W). Par conséquent, l'ISSeP, la SWDE et le CRA-W ont constitué le Groupement d'Intérêt Scientifique wallon de Référence pour la qualité des EAUX (GISREAUX) en 2013, afin de pouvoir notamment (i) offrir de façon coordonnée un service complet pour l'analyse des eaux reposant sur l'expertise existante des trois laboratoires et (ii) offrir des services de développement de méthodes efficaces en répartissant les efforts de mise au point entre les trois laboratoires.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

1.3 Objectifs du projet BIODIEN

Le projet BIODIEN a été confié au GISREAUX en 2014 (AGW du 15/05/2014, également joint en Annexe 1). Il a été construit comme un complément au projet IMHOTEP, avec pour objectif général de compléter les analyses réalisées dans le cadre du projet IMHOTEP par un panel d'analyses visant spécifiquement des familles de PE ou d'autres substances d'intérêt récent.

Le projet a pour objectif plus spécifique de faire un premier examen de la présence de certains perturbateurs endocriniens et de certaines autres substances d'intérêt récent dans les eaux en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, en s'intéressant prioritairement aux milieux récepteurs (eaux souterraines et eaux de surface), mais également aux matrices impactant ces milieux récepteurs (rejets d'eaux usées traitées ou non et eaux de ruissellement) et aux eaux destinées à la consommation humaine.

La notion de « premier examen » est très importante dans l'objectif général du projet et sera rappelée à plusieurs occasions dans ce document. En effet, compte tenu des moyens humains et budgétaires alloués au projet, les orientations suivantes ont dû être prises :

- si une couverture spatiale raisonnable des eaux souterraines wallonnes pourra être réalisée dans le cadre du projet, très peu de répétitions pourront être faites. Seule une couverture partielle des eaux souterraines en région de Bruxelles-Capitale pourra être faite ;
- pour les eaux de surface, l'option a été prise de privilégier une diminution du nombre de sites de prélèvement, afin d'augmenter les répétitions, mais celles-ci ne pourront pas dépasser un nombre maximum de 6 sur une période de 12 mois ;
- seuls quelques rejets de stations d'épuration (STEP) seront analysés. Si le choix a été fait de privilégier dans un premier temps l'analyse d'échantillons de rejets correspondant à des STEP de capacité épuratoire importante (> 10.000 EH), aucune répétition ne pourra être réalisée, ce qui ne permettra pas de caractériser la dynamique de ces rejets, ni sur base hebdomadaire, ni sur base mensuelle ou sur base saisonnière ;
- seuls quelques autres rejets (industriels et hospitaliers) seront analysés, de façon isolée ;
- seuls quelques échantillons d'eaux de ruissellement seront analysés ;
- seuls quelques échantillons d'eaux de distribution seront analysés ;
- seuls quelques échantillons d'eaux en bouteille seront analysés.

Le principe de l'analyse d'échantillons isolés pour une série de compartiments du cycle anthropique de l'eau est celui du « coup de sonde ». Il faudra donc rester extrêmement vigilant lors de l'interprétation des résultats et éviter toute généralisation abusive.

Ce choix a été posé délibérément en vue d'augmenter le nombre de substances recherchées. Pour certains échantillons, on pourra ainsi mettre en œuvre jusqu'à 12 méthodes différentes. On pourra ainsi déterminer les concentrations de près de 200 substances différentes, dont environ la moitié sont réputées PE. Toutefois, cette approche ne garantit pas l'exhaustivité car, de façon générale, la variété des PE complique fortement leur recherche et leur étude systématique. Dès lors, il existe également pour ces catégories de substances un intérêt à utiliser des outils basés sur l'effet écotoxicologique, dans une approche de screening pour orienter le monitoring chimique. **Dès lors, le projet BIODIEN a aussi pour objectif de vérifier la mise en œuvre de certaines méthodes de screening en vue de détecter la présence de PE dans les eaux. Deux types de méthodes de screening seront mises en œuvre :**

- les méthodes ELISA (pour *Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay*), pour la détection et la quantification de certaines substances d'intérêt quand les méthodes d'analyses chimiques ne sont pas disponibles ;
- les tests YES-YAS (pour *Yeast Estrogen Screen – Yeast Androgen Screen*), qui sont des tests qui permettent de déterminer l'effet perturbateur endocrinien global d'un échantillon.

Ce rapport est constitué de deux parties principales. La première partie décrit le matériel utilisé et les méthodes mises en œuvre pour :

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

- la sélection des substances à analyser et des méthodes de screening à mettre en œuvre (Section 2.2) ;
- l'analyse de ces substances dans les eaux (Section 2.3) ;
- la constitution des plans d'échantillonnage (Section 2.4).

La seconde partie de ce document synthétise les résultats obtenus et analyse les tendances observées. Les résultats sont présentés matrice par matrice, dans l'ordre suivant :

- les résultats relatifs aux eaux souterraines (Section 3.2) ;
- les résultats relatifs aux eaux de surface (Section 3.3) ;
- les résultats relatifs aux pressions exercées sur les eaux de surface (rejets, eaux de ruissellement) (Section 3.4) ;
- les résultats relatifs aux eaux potabilisables, qui regroupent certains résultats relatifs aux eaux souterraines et, dans une moindre mesure, certains résultats relatifs aux eaux de surface (Section 3.5) ;
- les résultats relatifs aux eaux destinées à la consommation humaine (eaux de distribution et eaux en bouteille) (Section 3.6).

Une brève synthèse des résultats obtenus sur l'ensemble du cycle anthropique de l'eau sera fournie en Section 3.7, avant la conclusion générale du rapport.

Les résultats présentés dans ce rapport comportent, en plus de ceux programmés dans le projet initial (repris dans AGW en Annexe 1), les résultats obtenus sur :

- 25 échantillons supplémentaires, dont l'analyse a été commandée par Bruxelles Environnement ;
- 60 échantillons supplémentaires financés dans le cadre d'un autre projet (projet SEMTEP, AM du 02/03/2016) ;
- 4 échantillons supplémentaires de rejets de STEP de petite capacité, ayant fait l'objet d'un bon de commande séparé.

Dans ce rapport, l'ensemble des résultats obtenus a été compilé, aucune distinction n'étant faite entre les échantillons programmés initialement et ceux qui ont été ajoutés en cours de projet.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

2 MATERIEL ET METHODES

2.1 Organisation déployée

2.1.1 Personnel

Compte tenu de la multiplicité (i) des synergies exploitées avec les réseaux en place pour les prélèvements et (ii) des méthodes de laboratoire mises en œuvre, il n'est pas possible de lister l'ensemble du personnel impliqué dans le projet. Le Tableau 1 n'identifie dès lors que les personnes-clés ayant joué un rôle de coordination, au sein des laboratoires du GISREAUX et chez les donneurs d'ordre du projet. Les références des méthodes citées dans le tableau seront explicitées ci-après.

2.1.2 Equipements

Les équipements mis en œuvre concernent principalement les étapes de prélèvement et d'analyse. Ceux-ci sont décrits en détail aux Sections 2.3.1 à 2.3.6 ci-après.

2.1.3 Collaborations

Le projet BIODIEN a été dimensionné comme un projet frère du projet IMHOTEP. Le projet BIODIEN a pu bénéficier dans ce cadre des résultats des travaux des groupes de travail (GT) « Molécules » et « Echantillonnage » du projet IMHOTEP. Dans une moindre mesure, le projet BIODIEN a également bénéficié des travaux de la Cellule d'Expertise Scientifique du projet IMHOTEP. La mise en œuvre de ces groupes de travail et de la cellule d'expertise scientifique est décrite dans le rapport final du projet IMHOTEP (Nott et al., 2018).

Le projet BIODIEN ne prévoit dans son budget final aucun poste dédié aux prélèvements d'échantillons. Ceci n'a pu être rendu possible que par une collaboration complète avec l'ensemble des acteurs du domaine de l'eau en Wallonie, dont

- la SWDE et les autres producteurs d'eau pour les prélèvements d'eaux potabilisables ;
- l'ISSeP pour les prélèvements d'échantillons d'eaux souterraines (réseau patrimonial), d'eaux de surface ou de certains rejets ;
- la Société Publique de Gestion de l'Eau (SPGE) et les Organismes d'Assainissement Autonomes (OAA) wallons pour les prélèvements d'échantillons d'eaux de rejets de STEP ;
- la cellule GISER pour les prélèvements d'eaux de ruissellement ;
- Bruxelles Environnement pour les prélèvements en région de Bruxelles-Capitale.

La coordination avec la SPGE et les OAA pour les prélèvements d'échantillons d'eaux de rejets de STEP et avec la cellule GISER pour les prélèvements d'eaux de ruissellement a été réalisée dans le cadre du projet IMHOTEP.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 1. Personnes-ressources ayant participé au projet BIODIEN.

Nom	Laboratoire /		Rôle dans le projet
Christophe Frippiat	Direction des Laboratoires d'Analyse	ISSeP	Coordination générale du projet BIODIEN Coordination générale ISSeP Coordination du rapportage
Anne Galloy	Direction des Laboratoires d'Analyse Cellule de Chimie Organique	ISSeP	Coordination des développements analytiques (méthodes PHL et PER) Coordination des analyses (méthodes de chimie organique)
Nadine Burlion	Direction des Laboratoires d'Analyse Cellule de Microbiologie	ISSeP	Coordination des analyses (méthode ELISA)
Yves Marneffe	Direction des Risques Chroniques Cellule d'Ecotoxicologie	ISSeP	Coordination des analyses (test YES-YAS)
Carole Chalon	Direction des Risques Chroniques Cellule d'Ecotoxicologie	ISSeP	Coordination des analyses (test YES-YAS)
Philippe Nix	Direction des Activités et Mesures de Terrain	ISSeP	Coordination des prélèvements (réseaux ISSeP)
Sébastien Ronkart	Laboratoire	SWDE	Coordination générale SWDE
Katherine Nott	Laboratoire Cellule RetD	SWDE	Coordination BIODIEN-IMHOTEP Coordination prélèvements (réseaux SWDE, ERU et STEP)
Philippe Carbonnelle	Laboratoire Cellule Chimie Organique	SWDE	Coordination des développements analytiques (méthode PES 1 SWDE) Coordination des analyses (méthode PES 1 SWDE)
Olivier Pigeon	Département Agriculture et du milieu naturel Unité Physico-chimie et résidus des produits phytopharmaceutiques et des biocides	CRA-W	Coordination générale CRA-W
Gilles Rousseau	Département Agriculture et du milieu naturel Unité Physico-chimie et résidus des produits phytopharmaceutiques et des biocides	CRA-W	Coordination générale CRA-W Coordination des développements analytiques (méthode PES LC-MS/MS CRA-W) Coordination des analyses (méthode LC-MS/MS CRA-W)
Alain Delvaux	Département Agriculture et du milieu naturel Unité Physico-chimie et résidus des produits phytopharmaceutiques et des biocides	CRA-W	Coordination des développements analytiques (méthode PES GC-MS/MS CRA-W) Coordination des analyses (méthode GC-MS/MS CRA-W)
Sofie Dewaele	Division Inspectorat et sols pollués Contrôles intégrés	Bruxelles Environnement	Coordination plans d'échantillonnage Région de Bruxelles Capitale Coordination des prélèvements en région de Bruxelles Capitale
Valérie Renard	Département de l'Etude du milieu naturel et agricole Direction de l'Etat Environnemental	SPW/ DGO3	Coordination des plans d'échantillonnage (eaux en bouteille)
Vincent Brahy	Département de l'Etude du milieu naturel et agricole Direction de l'Etat Environnemental	SPW/ DGO3	Coordination générale IMHOTEP et coordination IMHOTEP-BIODIEN Coordination des plans d'échantillonnage (ESU, rejets)
Francis Delloye	Département de l'Environnement et de l'Eau Direction des Eaux Souterraines	SPW/ DGO3	Coordination générale BIODIEN et coordination IMHOTEP-BIODIEN Présélection des substances à analyser Coordination des plans d'échantillonnage (ESO)

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

2.2 Sélection des substances et des méthodes de screening

Cette section décrit les hypothèses de travail retenues pour la sélection des substances à analyser. En Section 2.2.1, un état général des connaissances actuelles relatives à l'identification et la classification de perturbateurs endocriniens est présenté. Le raisonnement et les choix posés pour la sélection des substances à usage industriel et/ou domestique d'une part, et des substances à usage agricole d'autre part, sont décrits en Section 2.2.2 et 2.2.3, respectivement. La Section 2.2.4 motive le recours à des techniques de type ELISA pour certaines substances et la Section 2.2.5 présente le test YES-YAS, principale méthode de screening retenue pour le projet.

2.2.1 Classification des perturbateurs endocriniens

Il n'existe pas de liste fermée de substances réputées perturbateurs endocriniens. On peut néanmoins identifier plusieurs bases de données listant des substances réputées perturbateurs endocriniens, comme :

- le *Endocrine Disruptor Screening Program* (https://www.epa.gov/endocrine-disruption)
- *The Endocrine Disruption Exchange* (https://endocrinedisruption.org/)
- le *Endocrine Active Substances Information System* (https://eurl-ecvam.jrc.ec.europa.eu/databases/eas_database)

En outre, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) inventorie une série de familles de substances et de substances réputées ou suspectées d'induire des effets perturbateurs endocriniens (WHO, 2013).

Le *Endocrine Disruptor Screening Program* est le programme de recherche initié par l'*United States Environmental Protection Agency* (US EPA) en matière de perturbateurs endocriniens. Ce programme a notamment permis l'établissement d'une méthodologie de détermination du caractère perturbateur endocrinien en 2005 (US EPA, 2005) et l'établissement d'une première liste de 67 substances à tester (US EPA, 2009). Les résultats relatifs à 52 pesticides ont été publiés en 2015 (https://www.epa.gov/endocrine-disruption/endocrine-disruptor-screening-program-tier-1-screening-determinations-and). Pour 18 d'entre-eux, des études supplémentaires ont été demandées. En 2013, une seconde liste de 109 substances a été proposée pour évaluation (US EPA, 2013). Ces études sont encore en cours.

The Endocrine Disruption Exchange (TDEX) est une plate-forme mise sur pied par une organisation qui se présente comme un institut de recherche sans but lucratif, auquel sont associés certains représentants d'universités. TDEX développe une liste de substances (plus de 1400 à la date de ce rapport), dont il documente l'effet perturbateur endocrinien et les usages.

Le *Endocrine Active Substances Information System* (EASIS) est l'initiative européenne actuellement la plus aboutie en matière d'inventaire de perturbateurs endocriniens. Il est basé sur plusieurs études initiées par la Commission Européenne (DG ENV), qui ont permis d'établir une liste prioritaire de substances à évaluer du point de vue de leur rôle de perturbateur endocrinien. BKH Consulting Engineers (2000) a établi une première liste de 553 substances sur base :

- d'un inventaire de l'information disponible à cette époque ;
- de l'identification des substances à haut volume de production ou très persistantes dans l'environnement ;
- d'une évaluation préliminaire des preuves scientifiques disponibles à cette époque sur les effets perturbateurs endocriniens de ces substances ;
- d'une évaluation préliminaire de l'exposition humaine et animale à ces substances.

Dans cette liste, 118 substances ont été jugées prioritaires vu leur caractère très persistant ou leur haut volume de production et l'existence de preuves scientifiques démontrant leur caractère perturbateur endocrinien ou potentiellement perturbateur endocrinien. Sur ces 118 substances, 109 étaient déjà sujettes à restriction ou interdiction d'utilisation. Le bureau d'étude WRc-NSF a été chargé d'évaluer plus en profondeur les risques associés aux 9 autres substances, auxquelles ont été ajoutées trois hormones (WRc-NSF, 2002). En parallèle, RPS BKH Consulting Engineers a poursuivi la priorisation des 435 autres substances de la liste en identifiant 204 autres substances à haut volume de production et/ou très persistantes et/ou à exposition humaine et environnementale élevées (RPS BKH Consulting

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Engineers, 2002). En 2007, 22 substances ont été ajoutées à la liste et le travail de priorisation a été terminé et a permis d'exclure 146 substances de la liste (DHI Water & Environment, 2007). L'ensemble de ces études et la base de données associée sont mises à disposition par la Commission Européenne (via le site http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/documents/studies_en.htm).

Ce travail de priorisation a permis la définition de 3 catégories de perturbateurs endocriniens :

- **Catégorie 1 (Cat. 1).** Substances considérées comme perturbateur endocrinien avéré : au moins une étude disponible produisant des preuves de perturbation endocrinienne sur un organisme intact.
- **Catégorie 2 (Cat. 2).** Substances considérées comme perturbateur endocrinien potentiel : des résultats obtenus in-vitro indiquent que la substance pourrait induire des effets de perturbation endocrinienne sur des organismes intacts, ou des observations réalisées in-vivo pourraient être liées à une perturbation endocrinienne, ou des analyses structurales ou considérations métaboliques indiquent que la substance pourrait induire des effets de perturbation endocrinienne.
- **Catégorie 3 (Cat. 3).** Substances suspectées d'effets perturbateurs endocriniens mais pour lesquelles les études réalisées n'ont pas permis d'établir de preuve scientifique permettant de les inclure en Catégorie 1 ou en Catégorie 2 (Cat. 3a) ou pour lesquelles il n'y a pas ou pas assez de données (Cat. 3b).

La sélection des substances analysées dans le cadre du projet BIODIEN s'est principalement basée sur cette classification.

La Commission Européenne (DG SANTE) a poursuivi le travail relatif à la catégorisation des perturbateurs endocriniens. Quatre différentes options de classification des substances ont été comparées (European Commission, 2016) :

- Option 1 : baser la définition de perturbateur endocrinien sur d'autres critères existants et reconnus (critères de carcinogénicité et/ou de toxicité pour la reproduction).
- Option 2 : se référer de façon stricte à la définition de l'OMS (voir Section 1.1).
- Option 3 : se référer à la définition de l'OMS en introduisant une catégorisation basée sur le type de preuve scientifique de perturbation endocrinienne disponible. Cette catégorisation est essentiellement identique à celle proposée par RPS BKH Consulting Engineers (2002).
- Option 4 : se référer à la définition de l'OMS en incluant un critère d'intensité d'effet. Il était proposé de baser ce critère sur un type de valeur-seuil de concentration pour la santé humaine.

Les 4 options ont été testées par IBF & Benaki Phytopathological Institute (2016) sur une liste d'environ 600 substances. La proportion de perturbateurs identifiés varie assez fortement d'une option à l'autre. Aucune décision finale n'a encore été prise quant à l'option à retenir.

Finalement, l'OMS a publié en 2013 un état général des connaissances sur les perturbateurs endocriniens (WHO, 2013). L'étude discute notamment les preuves de perturbation endocrinienne constatées chez les humains et dans l'environnement et l'exposition des populations aux perturbateurs endocriniens. L'étude cite une série de substances, qui sont regroupées à l'Annexe II du rapport. Il sera également généralement mentionné si les substances analysées dans le cadre du projet sont reprises dans cette annexe.

2.2.2 Substances à usage industriel et/ou domestique

Pour les polluants domestiques ou industriels, la base de données EASIS identifie 24 familles de substances, et permet de les lister et d'identifier à quelle catégorie de perturbateur endocrinien elles appartiennent (Tableau 2 ci-après). Pour chaque famille, on a également repris le nombre de substances déjà analysées par une méthode accréditée dans un des laboratoires du GISREAUX. Pour les méthodes accréditées, un indicateur de difficulté analytique est également repris. Au total, 10 familles sur 24 sont déjà couvertes partiellement par des méthodes d'analyse accréditées existantes. Lors du choix des substances, la méthode relative aux paraffines chlorées n'était cependant pas encore disponible.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

2.2.2.1 Familles de substances retenues pour analyse chimique

La liste détaillée des substances retenues est fournie en Annexe 2 (Tableau A2.1). Les substances y sont classées par méthode d'analyse, selon la dénomination qui sera introduite aux Sections 2.3.3 et 2.3.4 ci-après. Le tableau reprend les dénominations communes des substances, leur numéro CAS, leur classification éventuelle dans la base de données EASIS, leur mention à l'Annexe II du rapport de synthèse de l'OMS (WHO, 2013) et leur identification comme substance prioritaire ou comme substance prioritaire dangereuse pour les eaux de surface dans la directive 2013/39/UE (aussi référencée ici directive « Normes de Qualité Environnementale » ou directive NQE). Les principaux usages des substances y sont également listés.

A total, 74 substances sont retenues ici, dont :

- 17 PE de Cat. 1, 8 PE de Cat. 2, et 2 PE de Cat. 3b selon la base de données EASIS ;
- 24 substances listées à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013) ;
- 4 substances prioritaires de la directive NQE ;
- 15 substances prioritaires dangereuses de la directive NQE.

Les différentes familles de substances retenues pour le projet sont décrites brièvement ci-après.

Chlorophénols

Les chlorophénols sont une famille de substances essentiellement utilisées comme agents de désinfection, comme intermédiaires de synthèse pour la production d'autres substances organiques, ou comme pesticides, herbicides et fongicides (dans le traitement du bois, notamment) (ANSES, 2015 ; INERIS, 2005a ; 2005b ; 2005c ; 2005d ; 2011a ; 2011b ; 2011c ; 2012a). Ils sont déjà analysés en routine dans le cadre du suivi de la qualité des eaux de surface (monitoring directive 2000/60/CE, également appelée « Directive-Cadre sur l'Eau » ou DCE). La méthode accréditée disponible a été modifiée dans le cadre du projet pour permettre le dosage de 20 substances. Parmi ces 20 substances, on trouve un PE de Cat. 1 et deux PE de Cat. 2. Quatre substances sont identifiées à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). De plus, le pentachlorophénol est une substance prioritaire de la directive NQE. Il faut néanmoins noter que la méthode permet la détermination de la somme du 2,4-dichlorophénol et du 2,5-dichlorophénol, alors que seul le 2,4-dichlorophénol est classifié PE de Cat. 2 dans la base de données EASIS et repris à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Alkylphénols et éthoxylates d'alkyphénols

Les alkyphénols et les éthoxylates d'alkylphénol sont des substances couramment utilisées dans les détergents, dispersants, désinfectants, floculants, ou pour la fabrication de matières plastiques (Berger, 2012 ; Lenoble et al., 2015 ; INERIS, 2011d ; 2016a). La méthode accréditée disponible permet le dosage de 10 substances, dont 4 de la famille « Alkyphénols et dérivés » de la base de données EASIS, et 4 de la famille « Ethoxylates d'alkyphénols ». Parmi ces substances, la méthode permet le dosage de 3 PE de Cat. 1, 1 PE de Cat. 2 et 1 PE de Cat. 3b. Une seule substance, le 4-n-nonylphénol, est reprise à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). La méthode permet le dosage d'une substance prioritaire et de trois substances prioritaires dangereuses de la directive NQE. La méthode a été modifiée dans le cadre du projet pour ajouter à la liste des substances analysées l'acide nonylphénoxyacétique (en anglais *(4-nonylphenoxy)acetic acid* ou NP1EC), principal métabolite retrouvé dans les eaux souterraines (selon la première investigation paneuropéenne réalisée par Loos et al., 2010a). Il faut également noter que, pour ce qui concerne les éthoxylates de nonylphénols (le nonylphénol monoéthoxylé, en anglais *nonylphenol monoethoxylate* ou NP1OE et le nonylphénol diéthoxylé, en anglais *nonylphenol diethoxylate* ou NP2OE), la méthode utilisée ne permet que de doser certains mélanges d'isomères, ne correspondant pas nécessairement aux mélanges d'isomères visés dans la base de données EASIS. Les numéros CAS repris dans cette base de données et/ou dans les législations européennes correspondent à des mélanges techniques issus de processus industriels de fabrication spécifiques, sans purification ni fractionnement subséquent (Strub, 2010), dont il n'est pas nécessairement possible d'identifier les standards analytiques correspondants.

Tableau 2. Liste des familles de polluants domestiques ou industriels réputés perturbateurs endocriniens repris dans la base de données européenne EASIS.

Famille	**Nombre substances (dont PE de Cat. 1)**	**Méthode accréditée disponible (O/N)**	**Substances analysables (dont PE de Cat. 1)**	**Difficulté analytique**	**Remarque**
Alkylbenzènes et styrènes	4 (2)	O	2 (2)	++	
Chlorophénols et benzènes	7 (3)	O	3 (1)	+	
Alkylphénols et dérivés	30 (8)	O	4 (2)	+	
Ethoxylates d'alkylphénols	7 (1)	O	4 (1)	+	Substances intégrées à la méthode Alkylphénols
Paraffines chlorées	3* (2*)	O	1*(1*)	++	Méthode disponible à partir de 2017
Phtalates	16 (8)	O	7 (5)	+	Substances ajoutées à la méthode dans le cadre du projet
Phénylsiloxanes	3 (1)	N			
Phénylhydroxyphénylméthanes	2 (1)	N			
Bisphénols	16 (6)	O	1(1)	+	Substance intégrée à la méthode Alkylphénols
Dérivés du triphénylméthane	2 (1)	N			
Biphényles	5 (2)	N			
Polychlorobiphényles (PCB)	46 (37)	O	7 (6)	+	
Biphényles et diphényléther bromés et polybromés (PBB et PBDE)	5 (1*)	O	7 (0)	+	
Terphényles polychlorés (PCT)	1 (1)	N			
Dérivés du naphtalène	6 (0)	N			
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	7 (5)	O		+	
Dioxines	14 (3)	N			Méthode disponible pour les matrices Air, Sédiments et boues, et Biotes
Furanes	22 (2)	N			
Organométalliques	22 (22)	N			
Filtres UV	7 (4)	N			
Parabènes	5 (5)	N			
Parfums	4 (0)	N			
Nitrophénols	3 (0)	N			
Siloxanes	1 (1)	N			

*La famille complète des PBDE est référencée en une ligne de la base de données

Phtalates

Les phtalates sont des substances utilisées comme plastifiant, comme répulsif d'insectes, comme liant dans les produits cosmétiques et les parfums, comme détergent, comme additif pour adhésifs ou encres d'impression, comme acaricide ou comme agent de désinfection (Berger, 2012 ; INERIS, 2005e). Ils sont

réputés ubiquistes et leur analyse est compliquée par leur présence dans la composition de matériaux très largement utilisés (PVC, …) (voir Section 2.3.3.1). Une méthode permettant l'analyse d'un seul phtalate, le phtalate de di-2-éthylhexyle (en anglais *di-ethylhexyl phthalate*, ou DEHP), était disponible en début de projet. Le DEHP est un PE de Cat. 1 repris comme substance prioritaire dangereuse pour les eaux de surface dans la directive NQE. La méthode a été sélectionnée et modifiée pour permettre l'analyse de 9 substances au total, dont 5 PE de Cat. 1, 1 PE de Cat. 2 et 1 PE de Cat. 3b. Trois des substances analysées sont reprises à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). On peut aussi noter qu'il n'a pas été possible d'intégrer le phtalate de diisononyl (en anglais *di-isononyl phthalate* ou DINP) à la méthode. Cette substance est identifiée comme PE de Cat. 2 dans la base de données EASIS et figure à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Bisphénols

Seul le bisphénol A de la famille « Bisphénols » est analysable par une méthode accréditée. Il est une des 10 substances de la méthode « Alkylphénols et éthoxylates d'alkylphénols ». Le bisphénol A est une substance d'origine exclusivement anthropique. Il est utilisé comme additif destiné à rendre les corps plus durs et transparents ou comme révélateur dans les papiers thermiques (INERIS, 2010a). C'est un PE de Cat. 1 qui est repris à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Le tétrabromobisphénol A, utilisé comme retardateur de flamme (INERIS, 2010a), n'est pas repris dans la base de données EASIS mais est repris à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). La méthode a été modifiée pour l'y inclure. On peut noter qu'il n'a pas été possible d'intégrer à la méthode analytique le bisphénol S et le bisphénol F.

Polychlorobiphényles (PCB)

Les polychlorobiphényles sont des micropolluants plus classiques. Ils forment une famille de substances ayant la même structure chimique. Il existe en théorie 209 congénères. Chaque PCB est ainsi usuellement défini par un numéro entre 1 et 209. Les 209 congénères de PCB sont répartis selon 2 catégories : les PCB de type dioxine et les autres PCB. Ces deux catégories sont uniquement établies sur base des effets tératogènes des PCB (c'est-à-dire sur base de leur propension à induire des déformations fœtales lorsque la mère est exposée), les PCB de type dioxine induisant ce type d'effet (INERIS, 2011e).

Les PCB étaient principalement utilisés pour la production de condensateurs ou de transformateurs électriques. Leur usage est actuellement strictement réglementé et leur production est réputée nulle en Europe (INERIS, 2011e).

Parmi les PCB, 7 sont identifiés comme prioritaires en raison de leur persistance, de leur abondance dans l'environnement ainsi que de leurs propriétés toxicologiques (INERIS, 2011e). Ces « PCB indicateurs » représentent près de 80% des PCB totaux. Il s'agit des PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180. Une méthode accréditée est disponible pour l'analyse de ces 7 substances. Parmi celles-ci, seul le PCB 101 n'est pas repris comme PE dans la base de données EASIS. Tous les autres sont des PE de Cat. 1. Les PCB 118, 138, 153 et 180 sont repris à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Celle-ci reprend également 5 autres PCB, dont certains peuvent être analysés par des méthodes disponibles, mais ces méthodes requièrent des techniques particulières (à haute résolution) très coûteuses. Il a donc été décidé de se limiter aux 7 « PCB indicateurs ».

Polybromodiphényléthers (PBDE)

Les polybromodiphényléthers forment une famille de substances qui, comme les PCB, compte 209 congénères. Les PBDE sont ainsi également usuellement définis par un numéro compris entre 1 et 209. Ce sont des substances très largement utilisées comme retardateurs de flamme (INERIS, 2012b). La méthode accréditée disponible permet le dosage de 7 congénères, dont 3 identifiés comme PE de Cat. 2 dans la base de données EASIS et 2 repris à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). La directive NQE identifie les PBDE comme substances prioritaires dangereuses et propose une norme de qualité environnementale pour la somme de 6 congénères.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont des autres micropolluants plus classiques. Certains d'entre eux sont utilisés comme intermédiaires de synthèse pour une large gamme de produits, dont en particulier certains plastiques et des pigments ou des colorants (INERIS, 2005f ; 2005g ; 2005h ; 2005i ; 2005j ; 2010b ; 2011f ; 2016b). Par contre, une proportion relativement importante de ces HAP n'ont pas de production propre mais se forment dans les phénomènes de combustion (INERIS, 2005k ; 2005l ; 2006a ; 2006b ; 2011g). Bien que le nombre d'HAP soit théoriquement infini, 16 HAP ont été classés comme prioritaires dans la Directive NQE et sont notamment repris dans certaines législations wallonnes. Parmi ces 16 HAP, le benzo(a)pyrène est classé PE de Cat. 1 dans la base de données EASIS et le benzo(a)anthracène y est repris comme PE de Cat. 2. Par contre, 4 d'entre-eux sont repris à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Deux des 16 HAP sont repris comme substances prioritaires et 5 sont repris comme substances prioritaires dangereuses de la directive NQE. Des valeurs de NQE sont proposées pour 4 HAP, le benzo(a)pyrène étant considéré comme un paramètre indicateur, révélateur de la présence de HAP de façon générale.

Composés perfluorés (CPF)

Les composés perfluorés sont des substances synthétiques caractérisées par une stabilité thermique et chimique élevée, ainsi que par des propriétés hydrofuges et lipofuges relativement uniques. Ils ont été fabriqués et utilisés comme tensioactifs dans une large gamme d'applications industrielles et domestiques depuis le milieu du siècle dernier (Prevedouros et al., 2006). Les composés perfluorés sont également des substances toxiques et leurs propriétés uniques les rendent persistants dans l'environnement et bioaccumulables dans la chaîne trophique.

Aucun CPF ne figure dans la base de données EASIS. Cette famille n'est donc pas reprise au Tableau 2. Par contre, 6 CPF figurent à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Les CPF sont à l'heure actuelle considérés comme des substances ubiquistes dans l'ensemble des compartiments environnementaux et sont fréquemment identifiés dans les milieux aquatiques (Loos et al., 2009 ; 2010a ; 2010b ; 2013). Il a donc été décidé d'inclure dans le projet le développement d'une méthode analytique pour le dosage de 5 CPF, dont l'acide perfluorooctanoïque (en anglais *perfluorooctanoic acid* ou PFOA) et le sulfonate de perfluorooctane (en anglais *perfluorooctane sulfonate* ou PFOS). Le PFOA est principalement utilisé comme tensioactif (par exemple dans la production de polytétrafluoroéthylène ou PTFE – souvent référencé sur base de son nom commercial Teflon®). Il est encore produit, bien que des produits de substitution soient utilisés de plus en plus souvent. Le PFOS a été principalement utilisé comme agent de traitement de surface (pour la protection de textiles ou de papiers) et dans les mousses d'extinction d'incendie (Prevedouros et al., 2006). En Europe, les utilisations du PFOS dans les produits industriels et de consommation sont réglementées par la directive 2006/122/CE et le PFOS est classé dans la directive 2013/39/UE comme substance dangereuse prioritaire.

2.2.2.2 Familles de substances non retenues

De façon générale, les substances qui n'ont pas été retenues sont des substances pour lesquelles une méthode d'analyse spécifique n'était pas disponible. Pour certaines des familles mentionnées au Tableau 2 mais non retenues, des méthodes étaient pourtant disponibles (en début ou en cours de projet). Pour ces familles, les éléments motivant la décision de ne pas les inclure dans le projet sont repris ci-dessous.

Alkylbenzènes et styrènes

Les substances de la famille « Alkylbenzènes et styrènes » sont des substances réputées volatiles. Elles sont principalement utilisées dans la fabrication de plastiques, de colorants, de pesticides ou comme solvant (INERIS, 2005m ; 2011h). Bien que certaines des substances puissent être analysées par une méthode accréditée disponible, cette famille de substances n'a pas été retenue. Les précautions particulières devant être prises dès le prélèvement et le nombre limité de substances d'intérêt justifient cette décision.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Paraffines chlorées

Les paraffines chlorées, ou chloroalcanes, sont des mélanges de n-alcanes polychlorés, produits par la réaction de chlore avec certaines fractions de paraffines issues de la distillation du pétrole. La longueur de la chaîne carbonée des produits commerciaux est généralement comprise entre C10 et C30. On ne considère néanmoins ici que les chloroalcanes à chaîne courte, soit des chaînes allant de C10 à C13. Les chloroalcanes à chaîne courte sont principalement utilisés comme fluides de travail des métaux, comme adjuvants de peintures, dans les revêtements et les produits d'étanchéité, ainsi que comme agents ignifuges dans le caoutchouc et les textiles (INERIS 2005n). Ils sont repris comme substances prioritaires dangereuses dans la directive NQE. Compte tenu du faible nombre de substances dans la famille et de l'absence de méthode disponible en début de projet, la famille de substance n'a pas été retenue dans le cadre du projet. Les chloroalcanes à chaîne courte sont cependant analysés en routine dans le cadre du suivi de la qualité des eaux de surface (monitoring DCE).

Dioxines et furanes

Les dioxines et les furanes ont un caractère essentiellement hydrophobe. Ils sont présents dans les eaux principalement associés aux particules en suspension et aux sédiments. Les concentrations en dioxines libres dans les eaux sont généralement très faibles (INERIS, 2005o). L'exposition humaine à ces substances ne se fait pas via ingestion ou contact dermique avec l'eau. Elles ne sont dès lors pas jugées pertinentes à retenir ici.

2.2.3 Pesticides et métabolites de pesticides

La liste des pesticides et métabolites de pesticides analysés dans le projet est reprise au Tableau A2.2 de l'Annexe 2. La liste reprend 122 substances, dont 23, 31, 3, et 10 respectivement classées PE de Cat. 1, 2, 3a et 3b dans la base de données EASIS (soit 67 perturbateurs endocriniens avérés ou suspectés). Au total, 28 de ces substances sont également reprises à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

2.2.3.1 Pesticides

Une approche similaire à celle adoptée pour les substances à usage industriel et/ou domestique a été utilisée : la liste des pesticides repris dans la base de données EASIS a été comparée aux listes de substances analysables par des méthodes accréditées existantes :

- trois méthodes existantes permettent le dosage de 30 substances, dont 7 PE de Cat. 1 et 17 PE de Cat 2. Ces 3 méthodes permettent le dosage de 13 substances reprises à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Une de ces méthodes a été modifiée dans le cadre du projet pour permettre l'analyse de 3 pesticides supplémentaires ;
- une méthode spécifique est également disponible pour le glyphosate et son métabolite.

Le développement de deux méthodes dédiées à l'analyse de pesticides a été inclus dans le projet. Ces deux méthodes permettent au final l'analyse de 78 substances, dont 13 PE de Cat. 1, 13 PE de Cat. 2, 2 PE de Cat. 3a et 10 PE de Cat. 3b. Ces deux méthodes reprennent 14 substances listées à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Il n'a pas été possible d'inclure l'ensemble des pesticides repris dans la base de données EASIS dans ces deux méthodes. Par exemple, Les mancozeb, maneb et zineb nécessiteraient une méthode d'analyse spécifique s'ils étaient directement ciblés. L'éthylène thiourée (ETU) en est le principal métabolite et a pu être maintenu dans la méthode, bien que la limite de quantification (LOQ) obtenue est plus élevée. Dans la même famille s'ajoute aussi le polypropylène thiourée (PTU), qui est le métabolite d'autres dithiocarbamates (comme le propineb).

D'autres familles de pesticides sont intéressantes à suivre pour d'autres raisons, telles que les insecticides néonicotinoïdes (imidaclopride, clothianidine, thiaclopride, acétamipride et thiamethoxam) repris sur la liste européenne de vigilance pour les eaux de surface (décision d'exécution (UE) 2015/495 du 20 mars 2015), les fongicides strobilurines (azoxystrobin, picoxystrobin, fenamidone, famoxadone, kresoxim-methyl et trifloxystrobin), certains fongicides triazoles à usages médicaux (itraconazole, voriconazole et

posaconazole), les produits anti-parisitaires de type avermectines et aussi d'autres fongicides triazoles à usage agricole (metconazole, tebuconazole, propiconazole et prothioconazole). Ces familles sont également inclues dans les méthodes, dans la mesure du possible.

Certaines substances ont été retirées et d'autres ont été ajoutéss au fil des différentes réunions du GT « Molécules » commun aux projets IMHOTEP et BIODIEN et des échanges avec la DGO3. Certains pesticides classés en catégories 3 ou non classifiés font également l'objet d'analyses soit comme indicateurs, ou à titre informatif en raison de leur caractère de polluant émergent dans les eaux de surface suite aux résultats de projets antérieurs.

2.2.3.2 Métabolites de pesticides

Deux types de métabolites sont recherchés : les métabolites dits « pertinents », et les métabolites dits « non-pertinents » (SANCO/221/2000 rev. 10). Les métabolites pertinents présentent notamment un risque comparable à leur substance active pour les organismes ou l'environnement, ou peuvent avoir des propriétés toxicologiques qui peuvent être jugées problématiques. Un métabolite PE est un métabolite pertinent. Dans le projet, le principal métabolite pertinent analysé est la déséthylatrazine, un métabolite de l'atrazine.

Au contraire, les métabolites non pertinents ne sont pas génotoxiques, ne sont pas classés toxiques ou très toxiques, ne sont pas réputés cancérigènes, et ne sont pas réputés PE. Il est récemment apparu ailleurs en Europe que ces substances pouvaient être présentes en concentrations parfois importantes dans les eaux souterraines. Elles ont été inclues dans le projet BIODIEN en vue d'évaluer leur niveau de présence dans les eaux souterraines de Wallonie. Parmi les métabolites non pertinents suivis dans le cadre du projet, l'AMPA est analysé en même temps que sa substance-mère, le glyphosate. En outre, deux méthodes accréditées permettent le dosage des métabolites

- du chloridazon ;
- du chlorothalonil, du metazachlore et du metolacholre.

Le chloridazon est un herbicide principalement utilisé sur les cultures de betteraves. Le chlorothalonil est un fongicide utilisé pour les cultures de céréales et de pommes de terre. Le metazachlore est un herbicide utilisé sur les cultures de colza, de choux et de navets, et le metolachlore est un herbicide utilisé sur les cultures de maïs et de choux.

2.2.4 Perturbateurs endocriniens analysés par tests ELISA

Le test ELISA est un test immunologique destiné à détecter et/ou doser une substance dans un échantillon liquide. Ces kits faciles d'utilisation permettent l'analyse de nombreuses substances (toxines, protéines, molécules organiques, …).

2.2.4.1 Principe de la méthode

Le principe de la technique ELISA repose sur une reconnaissance immuno-enzymatique permettant de détecter la présence d'un anticorps ou d'un antigène dans un échantillon. Il est possible de visualiser la réaction antigène-anticorps grâce à une réaction colorée produite par l'action sur un substrat d'une enzyme préalablement fixée à l'anticorps. La réaction colorée est mise en évidence à l'aide d'un spectrophotomètre adapté aux microplaques.

Les tests ELISA peuvent se décliner de différentes manières (Figure 1) :

- ELISA par compétition directe : l'anticorps spécifique est lié à la microplaque. L'antigène va se lier à celui-ci. Un traceur se liera aux anticorps restés libres. Il s'agit donc d'une compétition de liaison. Plus la concentration initiale de l'antigène est haute, moins il restera d'enzyme pour émettre le signal et plus le signal sera faible. C'est la technique la plus couramment utilisée pour les dosages de substances chimiques en application environnementale.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

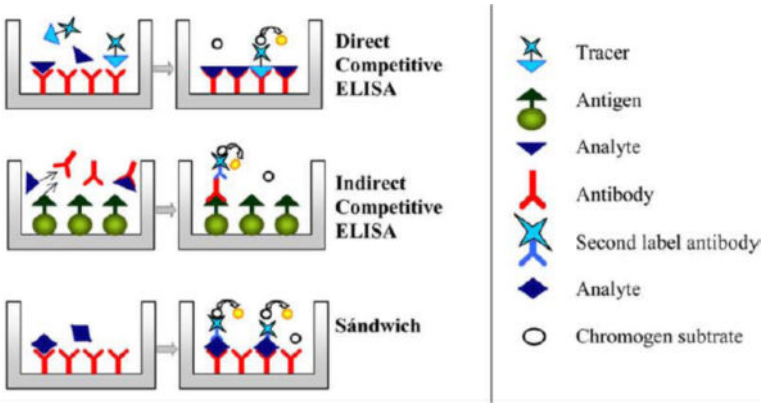


Figure 1. Schémas représentant 3 types de test ELISA : par compétition directe, par compétition indirecte et en sandwich.

- ELISA par compétition indirecte : l'antigène est lié à la microplaque. L'anticorps se lie à celui-ci. Un anticorps secondaire marqué reconnaîtra l'anticorps recherché. Cette technique, très sensible peut entrainer un grand nombre de faux positifs (il est donc nécessaire d'effectuer un grand nombre de mesures complémentaires de contrôle en parallèle des échantillons à doser)
- ELISA en sandwich : l'anticorps spécifique est lié à la microplaque. L'antigène va se lier à celui-ci. Un second anticorps marqué prendra « en sandwich » l'antigène. Cette technique permet de détecter un antigène dans un sérum ou tout autre échantillon et est très utilisée en recherche.

La technique ELISA offre de nombreux avantages tels que :

- facilité de mise en œuvre ;
- utilisation d'anticorps monoclonaux rendant la détection spécifique ;
- possibilité de quantifier grâce à la réalisation d'une gamme en parallèle ;
- utilisation d'anticorps secondaires rendant la technique sensible ;
- détection du signal ne nécessitant pas la présence d'appareillage spécialisé ;
- traitement rapide de l'échantillon ;
- faible coût.

2.2.4.2 Substances retenues pour analyse par kits ELISA

La plupart des kits ELISA mis en œuvre dans le cadre du projet concernent des substances d'intérêt particulier pour lesquelles une méthode d'analyse spécifique n'était pas disponible.

En vue de fournir des éléments de validation de la technique, certaines substances déjà analysées par LC-MS-MS ou GC-MS-MS ont cependant également été analysées par ELISA. Cinq types de kits ELISA ont été mis en œuvre dans le cadre du projet :

- un kit estrone/estradiol/estriol (E1/E2/E3) ;
- un kit ethynilestradiol (EE2) ;
- un kit bisphénol A (BPA) ;
- un kit alkylphénols (ALK) ;
- un kit triclosan (TRI).

Le bisphénol A et les alkyphénols ont été discutés ci-avant, en Section 2.2.2.1. Par contre, les hormones et le triclosan sont des substances initialement retenues pour analyse dans le cadre du projet IMHOTEP, mais dont la quantification n'a pu être validée. Ces quatre substances sont reprises au Tableau A2.3 de l'Annexe 2.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Hormones

Les hormones sont des substances qui jouent naturellement un rôle majeur dans la perturbation endocrinienne. L'estrone (E1), l'estradiol (ou 17-beta-estradiol, E2) et l'estriol (E3) sont des hormones naturelles. Le 17-alpha-éthinylestradiol (EE2) est l'hormone de synthèse mise en œuvre dans les pilules contraceptives féminines. Bien qu'ils ne soient pas listés dans la base de données EASIS, l'E1, l'E2 et l'EE2 sont repris en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Ils font également partie de la liste européenne de vigilance pour les eaux de surface (décision UE 2015/495 du 20 mars 2015).

Triclosan

Le triclosan est un agent antifongique et antibactérien à large spectre utilisé dans une large gamme d'applications domestiques comme conservateur, agent déodorant et biocide. Il entre notamment dans la composition de cosmétiques et produits de soins, de médicaments, … (INERIS, 2014a). Il n'est pas repris dans la base de données EASIS mais figure à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

2.2.5 Détermination des effets perturbateurs endocriniens par tests YES-YAS

2.2.5.1 Intérêt des méthodes basées sur les effets pour la recherche de perturbateurs endocriniens

Les analyses chimiques restent limitées par l'impossibilité, d'un point de vue technique et économique, de rechercher et de quantifier l'ensemble des substances (connues et non connues) potentiellement toxiques pour le milieu aquatique. Elles ne fournissent dès lors qu'un aperçu partiel des facteurs de stress qui peuvent entraîner un effet sur les écosystèmes. De plus, elles ne permettent pas de prendre en compte l'effet « cocktail » et ainsi les éventuels effets synergiques entre les contaminants présents. L'utilisation de bioessais peut permettre de surmonter cette problématique. Ces méthodes ont l'avantage de considérer l'effet global de mélanges environnementaux complexes (Manier et al., 2017).

Wernersson et al. (2015) ont notamment mis en évidence le rôle important des bioessais in vitro pour le screening des perturbateurs endocriniens dans l'environnement et pour identifier les risques encourus par les masses d'eau suite à l'exposition combinée à plusieurs substances œstrogéniques. Leuch et al. (2010) proposent une comparaison des principaux biotests in vitro disponibles. Trois tests sont recommandés, dont le test YES. Ce test mécanistique, utilisant des levures génétiquement modifiées permettant de quantifier l'activité œstrogénique de diverses matrices, a fait ses preuves dans de nombreux pays comme la France, où il a été utilisé avec succès dans le cadre du Programme National de Recherche sur les Perturbateurs Endocriniens (PNRPE), en Suisse, où l'Oekotoxzentrum à Dübendorf l'utilise également, ou en Suède, où il a été mis en œuvre dans le cadre du screening national de 2005 (IVL, 2006). Le test YES a également été utilisé dans le cadre du programme européen COMPREHEND (Community Programme of Research on Environmental Hormones and Endocrine Disrupters) qui met en évidence la robustesse du test et sa fiabilité. Une relative simplicité et un coût abordable permettent également son utilisation en routine. Il s'agit là d'une liste non exhaustive de projets importants ayant utilisé le test YES ou le test YAS, mais en matière de suivi des effets des perturbateurs endocriniens, ils sont parmi les plus utilisés (Burkhardt-Holm, 2010). La mise en œuvre de ce test est par ailleurs maîtrisée à l'ISSeP.

2.2.5.2 Principe du test YES-YAS

Le test utilise une souche de levure recombinante (génétiquement modifiée) qui permet d'identifier les échantillons pouvant interagir avec le récepteur à œstrogène alpha/androgène humain (hERα/hAR) (Routledge & Sumpter, 1996 ; Sohoni & Sumpter, 1998).

Le principe de fonctionnement du test YES est illustré en Figure 2. La séquence ADN de l'hERα/hAR est intégrée de manière stable dans le chromosome principal de la levure *Saccharomyces cerevisiae*. Dans ce système, le hERα/hAR est exprimé sous une forme capable de se lier aux séquences sensibles aux œstrogènes/androgènes (ERE/ARE ou *Estrogen Response Element/Androgen Response Element*). Ces séquences sont situées dans une séquence promotrice sur le plasmide d'expression. Lors de la liaison d'un ligand actif, le récepteur occupé par les (xéno-) œstrogènes/androgènes interagit avec des facteurs de transcription et d'autres composants transcriptionnels pour moduler la transcription de gènes.

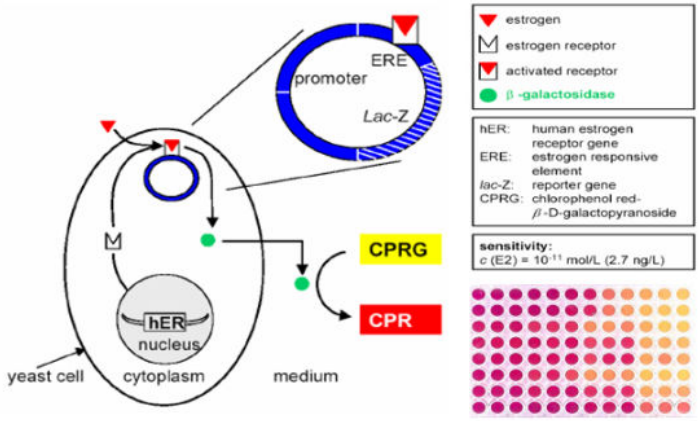


Figure 2. Principe de fonctionnement du test YES.

Les plasmides d'expression portent également le gène rapporteur lac-Z, qui après la liaison des substances à l'hERα/hAR, code l'enzyme β-galactosidase, qui est sécrétée dans le milieu, où elle métabolise le substrat chromogène, le chlorophénol red-β-D-galactopyranoside (CPRG), qui est normalement jaune, en un produit rouge qui peut être mesuré par absorbance à 570 nm.

Le test YES rapporte des équivalents 17β-œstradiol (E2) (EEQ ou *Estradiol EQuivalent*) pour les matrices environnementales (activité œstrogénique). En co-exposant un échantillon avec du E2 et en utilisant le tamoxifène (4-HT) comme standard, le test YES permet également de tester les activités antagonistes de l'hERα (effet anti-œstrogénique ; inhibition de la liaison de l'E2 au hERα).

Le test YAS rapporte des équivalents 5α-dihydrotestostérone (DHT) (AEQ ou *Androgen EQuivalent*) pour les matrices environnementales (activité androgénique). En co-exposant un échantillon avec de la DHT et en utilisant le flutamide (Flu) comme standard, le test YAS permet également de tester les activités antagonistes de l'hAR (effet anti-androgénique ; inhibition de la liaison de la DHT au hAR).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

2.3 Description et validation des méthodes

2.3.1 Flaconnage et conditionnement des échantillons

Le Tableau 3 ci-après reprend le flaconnage et le conditionnement requis pour les différentes méthodes d'analyse mises en œuvre, ainsi que les durées de conservation maximales avant extraction. Pour les méthodes déjà disponibles à l'ISSeP, ces recommandations sont conformes à la méthode CWEA P-1V3 (2014). Les listes des substances analysées dans chaque méthode sont reprises par ailleurs aux Tableaux A2.1 et A2.2 en Annexe 2.

2.3.2 Méthodes de prélèvement

De manière générale, l'ensemble du matériel utilisé pour le prélèvement est constitué d'un matériau n'affectant pas le résultat des analyses demandées. Les flacons non préconditionnés sont rincés avec l'eau du point de prélèvement avant remplissage. En général, les flacons sont remplis à ras bord sauf contrindication du laboratoire.

2.3.2.1 Eaux de surface

Les prélèvements d'eaux de surface sont faits manuellement, dans le respect des conditions de la procédure CWEA P-2V2 (2014). Les prélèvements sont réalisés dans des zones de courant homogène (au milieu du cours d'eau par exemple) à l'aval courant afin d'apporter le moins de perturbations possibles. En général, le prélèvement se fait depuis un pont ou une passerelle. Des seaux (de matériau n'affectant pas le résultat des analyses demandées) sont descendus et remplis en surface du cours d'eau. Les flacons ne sont pas remplis directement à l'aide des seaux mais à partir de cruchons pour éviter une dilution du conditionnement en cas de débordement.

La mesure des paramètres physico-chimiques est effectuée dans un récipient ouvert, sans simultanéité et dans l'ordre suivant :

- mesure de la conductivité ;
- mesure du pH ;
- mesure de la teneur en oxygène dissous.

La température est saisie sur la sonde de mesure de la conductivité. La mesure de la turbidité est réalisée sur des échantillons prélevés directement et indépendamment.

2.3.2.2 Eaux souterraines

La méthode de prélèvement d'eaux souterraines dépend du type d'ouvrage échantillonné. Dans le cas d'un ouvrage actif, le prélèvement peut se faire directement à partir d'un piquage installé sur la ligne de pompage. Dans certains cas, le piquage n'est installé qu'après les systèmes de traitement de l'eau en vue de sa potabilisation (en général, désinfection par chloration). Dans ce cas, le conditionnement des échantillons doit être adapté (voir Section 2.3.1). Dans les cas particuliers de sources ou de fontaines publiques, le prélèvement se fait directement dans le flux d'eau. Dans le cas de galeries de captage, le prélèvement peut se faire dans des réservoirs tampons, où les eaux sont rassemblées avant d'être pompées vers les systèmes de traitement et dans le réseau de distribution.

Dans le cas de prélèvement sur des ouvrages passifs (piézomètres de large diamètre ou puits), les recommandations de la méthode CWEA P-4V3 (2014) sont mises en œuvre. Une pompe mobile est utilisée pour réaliser le prélèvement. Les caractéristiques de cette pompe sont adaptées aux propriétés du puits et de l'aquifère. Les pompes utilisées ont généralement un diamètre de 2 pouces (environ 50 mm). La pompe est immergée à mi-hauteur noyée. Dans le cas d'un puits traditionnel, la pompe est placée au plus près du fond en évitant de remobiliser l'éventuel dépôt. L'ensemble de la ligne de prélèvement est constitué d'un matériau n'affectant pas le résultat des analyses demandées.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 3. Flaconnage et conditionnement requis pour les différentes méthodes d'analyse mises en œuvre.

Méthode	Flaconnage	Volume	Conditionnement (échantillon non chloré)	Conditionnement (échantillon chloré)	Durée de conservation à 4°C
ALK	Verre coloré	1 l.	HCl 37% (0,8 ml.)	Thiosulfate (2 ml.)	14 jours
PHL	Verre coloré	1 l.	-	-	7 jours
CPE	Verre coloré	1 l.	H_3PO_4 85% (1,5 ml.)	Thiosulfate (2 ml.)	7 jours
PBDE	Verre coloré	1 l.	-		14 jours
PCB	Verre coloré	1 l.	-		7 jours
HAP (ISSeP)	Verre coloré	1 l.	-		4 jours
PER	PP	500 ml.	-	Thiosulfate (1 ml.)	14 jours
GLY	PP	500 ml.	-	Thiosulfate (1 ml.)	2 mois*
MDC	Verre coloré	100 ml.	-	Thiosulfate (0,2 ml.)	14 jours
BEN	Verre coloré	500 ml.	-	Thiosulfate (1 ml.)	5 jours
PES SWDE	Verre coloré	3 × 1 l.	Thiosulfate (3 × 2 ml.)	Thiosulfate (3 × 2 ml.)	7 jours
PES CRA-W	Verre coloré	4 × 1 l.	Thiosulfate (4 × 2 ml.)	Thiosulfate (4 × 2 ml.)	8 jours
YES-YAS	Verre brun	2 l.	-	-	48 h.
ELISA	Verre coloré	1 l.	-	-	48 h.

*à -18°C

Le débit de pompage est choisi de façon à ne pas excéder 20% de rabattement par rapport à la hauteur noyée de l'ouvrage. Il est mesuré soit au moyen d'un débitmètre électromagnétique, soit d'un débitmètre volumétrique, ou par empotement avec un volume d'empotement adapté au débit. Le niveau piézométrique est suivi en continu ou séquentiellement pendant le pompage.

Pendant toute la durée du pompage, les paramètres pH, température et conductivité sont mesurés en continu ou séquentiellement (par exemple toutes les 5 minutes), généralement dans une cellule fermée. La température est saisie sur la sonde de mesure de la conductivité. La mesure de la turbidité est réalisée sur des échantillons prélevés en ligne.

Les conditions autorisant la prise d'échantillons sont les suivantes :

- le volume de la purge correspond au moins au volume de rinçage (critère impératif) ;

et

- le volume de la purge correspond au moins au volume conseillé,

ou

- le critère de stabilisation des trois paramètres physico-chimiques de base (pH, température et conductivité) est atteint.

Le volume de la purge correspond à la quantité d'eau pompée avant prélèvement, afin de renouveler l'eau située dans l'ouvrage. Le volume conseillé de purge est arbitrairement fixé à 3 fois le volume d'eau contenu dans le forage avant pompage, massif filtrant compris. Le volume de rinçage correspond à la circulation d'une quantité jugée suffisante d'eau à prélever pour rincer la ligne de prélèvement dans sa totalité et ainsi limiter les contaminations éventuelles dues aux prélèvements antérieurs. Il est fixé arbitrairement à 250 litres pour une pompe de 2 pouces. On considère le critère de stabilisation des paramètres physico-chimiques de base comme atteint lorsque les écarts relatifs sur chacun des trois paramètres, sur deux valeurs séparées par 10 minutes, sont inférieurs à 1% depuis au moins 10 minutes.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

2.3.2.3 Rejets de stations d'épuration et autres rejets

Les eaux de rejets de stations d'épuration ou de rejets industriels analysées dans le cadre du projet ont généralement été échantillonnées conformément à la méthode CWEA P-13V1 (2014). Les prélèvements sont réalisés à l'aide d'un échantillonneur automatique installé à un emplacement représentatif de l'effluent à caractériser. La ligne de prélèvement est la plus courte possible et orientée de façon à éviter les cols de cygnes. Elle est équipée d'une crépine dont les ouvertures ont un diamètre de 5 mm au minimum. Dans la zone de prélèvement, l'effluent est idéalement homogène, brassé et turbulent. L'échantillonneur est généralement réfrigéré (réfrigérateur ou glace) de manière à conserver les échantillons dans une ambiance à une température comprise entre 0 et 4 °C. L'évolution de la température est mémorisée dans l'échantillonneur.

Les prélèvements sont généralement faits sur une durée de 24 heures. Dans les cas où une mesure de débit est disponible, le prélèvement est fait soit dans un flacon unique, soit dans les flacons élémentaires, à une fréquence asservie à la mesure du débit. Quand le prélèvement n'a pas pu être asservi au débit, l'échantillon composite est reconstitué par des prélèvements à fréquence fixe (toutes les 10 à 15 minutes). Dans le cas de STEP non équipées d'un échantillonneur fixe, un prélèvement « à blanc » a été réalisé pendant 24 heures avant d'effectuer l'échantillon à analyser. Ce prélèvement « à blanc » a pour objectif de réaliser un rinçage longue durée de l'ensemble de l'équipement de prélèvement (tuyaux, …). Par ailleurs, chaque prise d'échantillon élémentaire est précédée d'un rinçage de la ligne de prélèvement.

Lorsqu'il n'était pas possible de mettre en œuvre un échantillonneur automatique, un échantillon ponctuel était prélevé à l'aide d'un seau constituée d'un matériau n'affectant pas le résultat des analyses demandées.

2.3.2.4 Eaux de ruissellement

Les eaux de ruissellement sont prélevées à l'aide d'un échantillonneur automatique similaire à ceux mis en œuvre pour le prélèvement des rejets. Les prélèvements d'eau de ruissellement étant conditionnés à la survenance d'événements pluvieux et/ou orageux, il n'était cependant pas possible de prévoir de rinçage complet préalable de la ligne de prélèvement.

2.3.2.5 Transport et stockage

Le transport et le stockage sont réalisés conformément à la méthode CWEA P-1V3 (2014). Sur le terrain, les échantillons sont conservés au frais dans une enceinte réfrigérée entre 2 et 8 °C. Dans certains cas, une glacière avec glaçons à -18 °C a été utilisée. Dans ces conditions, des précautions supplémentaires ont été prises (conservation de la glacière à l'ombre, limitation du nombre d'ouvertures,…).

Pendant le transport et pendant le stockage transitaire éventuel, la température dans l'enceinte frigorifique est contrôlée en continu de manière à vérifier que les conditions de conservation sont respectées. Il en est de même pour les conditions de stockage au laboratoire avant et après analyses.

2.3.3 Méthodes de chimie analytique disponibles préalablement au projet

Vu la variété des substances recherchées, les méthodes de chimie analytique ont été réparties dans les trois laboratoires participant au projet. Dix méthodes déjà disponibles et accréditées au niveau des laboratoires du GISREAUX ont pu être appliquées :

- une méthode Alkylphénols, bisphénol A et éthoxylates dans les eaux, disponible à l'ISSeP (méthode référencée ici ALK) ;
- une méthode DEHP dans les eaux, disponible à l'ISSeP et modifiée pour permettre la détermination de 8 phtalates supplémentaires (méthode PHL) ;
- une méthode Chlorophénols dans les eaux, déjà disponible à l'ISSeP (méthode CPE) ;
- une méthode Polybromodiphényléthers dans les eaux, déjà disponible à l'ISSeP (méthode PBDE) ;
- une méthode PCB dans les eaux, déjà disponible à l'ISSeP (méthode PCB) ;
- une méthode HAP dans les eaux, disponible à l'ISSeP et à la SWDE (méthode HAP ISSeP et méthode HAP SWDE) ;

- une méthode Glyphosate dans les eaux, déjà disponible à l'ISSeP (méthode GLY) ;
- deux méthodes Métabolites de pesticides, déjà disponibles à l'ISSeP (méthodes BEN et MDC) ;
- trois méthodes Pesticides, déjà disponibles à la SWDE. Une des méthodes a été modifiée pour ajouter 3 substances supplémentaires (carbendazim, acetochlor et pirimicarb) (méthodes PES 1).

Les différentes substances analysables dans chacune de ces méthodes et leur LOQ sont reprises aux Tableaux A2.1 et A2.2 en Annexe 2. Un résumé court de ces méthodes est donné ci-après. Les dossiers relatifs à l'ajout de substances dans les méthodes phtalates et pesticides SWDE sont repris en Annexe 3.

2.3.3.1 Familles de substances en applications domestiques et/ou industrielles

Méthode ALK (ISSeP)

La méthode utilisée est une méthode interne, pour laquelle l'ISSeP est accrédité. Les alkylphénols sont extraits par extraction sur phase solide (en anglais *solid phase extraction* ou SPE) sur cartouche Waters Sep-Pak tC18. Après concentration et séparation des différentes substances par chromatographie en phase liquide à haute performance sur colonne Waters BEH C18. L'identification et la quantification des substances sont réalisées par spectrométrie de masse en mode « suivi de réactions multiples » (en anglais *multiple reaction monitoring* ou MRM) par la méthode d'étalonnage interne.

Méthode PHL (ISSeP)

La méthode utilisée est une méthode dérivée de la norme ISO 18856. L'ISSeP est accrédité pour cette méthode. Les phtalates sont extraits par SPE sur cartouche Agilent Bond Elut C18. Après concentration et séparation des différentes substances par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Chrompack CP Sil 8 CB-MS « Low Bleed », l'identification et la quantification sont réalisées par spectrométrie de masse en mode MRM par la méthode d'étalonnage interne. La méthode disponible a été modifiée dans le cadre du projet. Le dossier de validation relatif à l'ajout de 8 substances dans la méthode est fourni en Annexe 3.

Méthode CPE (ISSeP)

La méthode utilisée est dérivée de la norme NF EN 12673. L'ISSeP est accrédité pour cette méthode. Les chlorophénols et le 2,4,6-tribromophénol sont, au préalable, dérivatisés avec de l'anhydride acétique pour former leurs acétates correspondants. Cette dérivatisation est suivie d'une extraction SPE des dérivés sur cartouche Waters Oasis HLB. Après concentration et séparation des différentes substances par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Chrompack CP Sil 8 CB-MS « Low Bleed », l'identification et la quantification sont réalisées par spectrométrie de masse en mode MRM par la méthode d'étalonnage interne.

Méthode PBDE (ISSeP)

La méthode utilisée est dérivée de la norme ISO 22032. L'ISSeP est accrédité pour cette méthode. Les polybromodiphényléthers (PBDE) sont extraits sur disques SPE Atlantic C18. Après concentration et séparation des différentes substances par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Chrompack CP Sil 8 CB-MS « Low Bleed », l'identification et la quantification sont réalisées par spectrométrie de masse haute résolution par la méthode d'étalonnage interne.

Méthode PCB (ISSeP)

La méthode utilisée est dérivée de la norme NF EN ISO 6468. L'ISSeP est accrédité pour cette méthode. Les PCB sont extraits par de l'hexane en extraction liquide-liquide. Après concentration et séparation des différentes substances par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Macherey-Nagel Rtx-XLB, l'identification et la quantification sont réalisées par spectrométrie de masse par la méthode d'étalonnage interne.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

Méthode HAP (ISSeP)

La méthode utilisée est dérivée de la norme ISO 17993. L'ISSeP est accrédité pour cette méthode. Les HAP sont extraits par du cyclohexane en extraction liquide-liquide. L'extrait est ensuite reconcentré par évaporation et repris par un mélange approprié. Après séparation des différents substances par chromatographie en phase liquide sur colonne Pursuit PAH 5 µm, l'identification et la quantification sont réalisées à l'aide d'un détecteur de fluorescence et par la méthode des standards externes.

2.3.3.2 Pesticides et métabolites de pesticides

Les pesticides et métabolites de pesticides sont analysés dans les trois laboratoires du GISREAUX, via différentes méthodes analytiques. Sur base de la présélection initiale des substances pertinentes pour le projet, les pesticides faisant déjà l'objet de méthodes d'analyse accréditées au niveau des laboratoires du GISREAUX ont été identifiés. Cela concerne 58 substances sur les 135 pesticides et métabolites de pesticides recherchés dans cette étude. Leurs méthodes d'analyse sont décrites ci-dessous.

Méthode GLY (ISSeP)

La méthode utilisée est dérivée de la norme ISO 21458. L'ISSeP est accrédité pour cette méthode. Le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (en anglais *aminomethylphosphonic acid* ou AMPA) sont, au préalable, dérivatisés par du chloroformiate de fluorénylméthyle (en anglais *fluorenylmethyl chloroformate* ou FMOC). Cette dérivatisation est suivie d'une extraction des dérivés apolaires formés par SPE sur cartouche Waters Oasis HLB. Après concentration et séparation des différentes substances par chromatographie en phase liquide sur colonne Waters Atlantis d C18, l'identification et la quantification des constituants sont réalisées par spectrométrie de masse en mode MRM par la méthode d'étalonnage interne.

Méthode BEN (ISSeP)

La méthode utilisée est décrite dans la procédure CWEA E-III-7V1. L'ISSeP est accrédité pour cette méthode. Les métabolites du chlorothalonil, du métolachlor et du métazachlor sont extraits par SPE sur cartouche Waters Oasis HLB. Après concentration et séparation des différentes substances par chromatographie en phase liquide à haute performance sur colonne Waters HSS C18, l'identification et la quantification des constituants sont réalisées par spectrométrie de masse en mode MRM par la méthode d'étalonnage interne.

Méthode MDC (ISSeP)

La méthode utilisée est décrite dans la procédure CWEA E-III-8V1. L'ISSeP est accrédité pour cette méthode. Les métabolites du chloridazon sont analysés, en injection directe, par chromatographie en phase liquide à haute performance sur colonne Waters HSS C18. L'identification et la quantification des constituants sont réalisées par spectrométrie de masse en mode MRM par la méthode d'étalonnage interne.

Méthodes Pesticides PES 1 (SWDE)

Trois méthodes sont utilisées, pour lesquelles le Laboratoire Central de la SWDE est accrédité. Les pesticides sont analysés par extraction liquide-liquide au dichlorométhane d'un litre d'échantillon ajusté à pH 2 ou 7 en fonction du caractère acide ou non du pesticide. Après reconcentration par évaporation et reprise par un mélange approprié, ils sont déterminés en fonction de leurs propriétés soit par chromatographie en phase gazeuse capillaire avec détection par spectrométrie de masse (GC-MS), soit par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem opérant en mode positif (ESI+ HPLC-MS/MS) ou en mode négatif pour les pesticides présentant un caractère acide (ESI- HPLC-MS/MS). Le dossier de validation relatif à l'ajout de 3 substances dans la méthode ESI+ HPLC-MS/MS est fourni en Annexe 3.

La méthode d'analyse par GC-MS permet également la détermination de 16 HAP. Dès lors, pour les échantillons pour lesquels la recherche de pesticides a été réalisée dans le cadre du projet, les résultats HAP sont fournis par la SWDE. Dans les échantillons pour lesquels la recherche de pesticides n'était pas demandée, les résultats HAP étaient fournis par l'ISSeP.

2.3.4 Méthodes de chimie analytique développées dans le cadre du projet

Trois méthodes d'analyse ont été spécifiquement développées dans le cadre du projet : une méthode d'analyse pour 5 composés perfluorés et deux méthodes d'analyse multi-résidus pour 77 pesticides. Cette section présente de façon succincte ces trois méthodes. Le détail complet de leur mise au point et de la validation associée est repris en Annexe 4.

2.3.4.1 Composés perfluorés (PER)

L'analyse des composés perfluorés nécessite de prendre un grand nombre de précautions (Chatellier et Lestremeau, 2013) :

- L'utilisation de matériaux contenant des polymères fluorés (de type Téflon® ou Viton®) est déconseillée, pour limiter le risque de surestimation de PFOA et PFOS par contamination.
- L'instrument HPLC ou UPLC représente la source de contamination la plus importante à cause des vannes, tuyaux ou joints en PTFE qui sont présents dans l'appareillage. Les tuyaux en polyétheréther cétone (en anglais *polyetheretherketone* ou PEEK)) sont recommandés. Ces contaminations sont surtout importantes en début de vie de l'appareillage.
- Les flacons utilisés sur les passeurs d'échantillons ont souvent des bouchons avec « septum » présentant une face à base de PTFE ou Viton®. Ils peuvent donc représenter une source non négligeable de contamination. L'utilisation de septum en polyéthylène (PE) est recommandée.
- Les composés perfluorés ont aussi tendance à s'adsorber sur les parois du PE ou du verre. Il faut donc soit passer les flacons d'échantillonnage à l'ultrason avant extraction, soit ajouter un peu de méthanol (MeOH) dans le flacon d'extraction.

Un résumé de la méthode est fourni ci-après. La méthode complète est fournie en Annexe 3.

Extraction en phase solide (SPE)

La procédure d'extraction est basée sur la méthode ISO 25101. Un Autotrace Plus (Thermo Scientfic) est utilisé pour effectuer l'extraction et le clean-up des échantillons d'eau. Les échantillons d'eau non filtrés sont dopés avec une solution de standards internes (^{13}C2-PFHxA, ^{13}C4-PFOA et ^{13}C4-PFOS) et 2 ml de méthanol de qualité HPLC pour éviter toute adsorption de PFAS sur les flacons de verre. Après conditionnement des cartouches STRATA-X AW (6 ml - 200 mg) avec 8 ml de MeOH contenant 0,1% d'hydroxyde d'ammonium, puis 4 ml de MeOH et enfin 4 ml d'eau Milli-Q®, la cartouche est enrichie avec 250 ml d'échantillon à un débit de 4 ml / min. La cartouche est ensuite rincée par 4 ml d'eau Milli-Q®, 4 ml d'un mélange acétone/acétonitrile (1/1) contenant 1% d'acide formique et 4 ml de MeOH. L'élution des constituants est réalisée par 2 volumes de 4 ml de MeOH contenant 0,1 % d'hydroxyde d'ammonium. Les extraits purifiés (8 ml) sont ensuite évaporés puis reconstitués dans 1 ml d'un mélange MeOH/eau (1/1).

Analyse LC-ESI-MS

Les analyses UHPLC sont réalisées sur un système Acquity UPLC H-Class (Waters, USA) équipé d'une colonne Acquity UPLC® BEH-C18 1,8 µm, 2,1 x 100 mm (Waters, USA) maintenue à 50°C. La phase mobile utilisée est une solution d'acétate d'ammonium 2 mM dans de l'eau Milli-Q® (A) et une solution d'acétate d'ammonium 2 mM dans du MeOH de qualité ULC (B). Le débit d'éluant est de 400 µl/min. Un gradient linéaire est appliqué de 25% de B jusque 100% en 5 minutes suivi d'une phase isocratique d'1 minute.

Tableau 4. Méthode d'analyse des composés perfluorés. Liste des substances analyses et de leurs paramètres MS.

Substance	Standard Interne	Ion parent (m/z)	Cone Voltage (V)	Ion fille 1		Ion fille 2	
				(m/z)	E. collision (V)	(m/z)	E. collision (V)
PFHxA	^{13}C2 PFHxA	313	20	269	8	118,9	23
^{13}C2 PFHxA	-	315	15	315	5	270	10
PFHpA	^{13}C2 PFHxA	363	17	319	9	169	18
PFHxS	^{13}C2 PFHxA	399	60	98,9	30	79,9	30
PFOA	^{13}C4 PFOA	413	20	369	8	168,9	16
^{13}C4 PFOA	-	417	20	372	8	171,9	16
PFOS	^{13}C4 PFOS	499	60	98,9	40	79,9	45
^{13}C4 PFOS	-	503	60	99	40	79,9	45

Le système UHPLC est couplé à un spectromètre de masse de type triple quadripôle Xevo TQ-S (Waters, USA) avec une source d'ionisation électrospray en mode négatif. Les paramètres du spectromètre de masse sont optimisés pour chaque composé. La confirmation de l'identité des composés est assurée (i) par comparaison avec les temps de rétention d'une solution de standards, et (ii) par détection des ions parents et des deux ions fils (de quantification et de confirmation). Le Tableau 4 reprend l'ensemble des paramètres de détection des substances analysées.

Les courbes de calibration sont réalisées au début de chaque série d'échantillons sur base de solutions standards. Ces courbes sont composées de 8 points, dans une gamme de concentration allant de 0,05 ng/ml à 40 ng/ml. Chaque extrait est injecté deux fois. La quantification des constituants est réalisée par dilution isotopique, sur base des taux de récupération des étalons internes. Des courbes d'étalonnage de type quadratique sont utilisées avec une pondération inverse. Un coefficient de corrélation supérieur à 0,999 et un écart-type relatif maximal de 10% sont obtenus pour les 5 composés d'intérêt. Des blancs et des échantillons dopés sont inclus dans chaque lot d'échantillons. Un écart-type maximal relatif de 15% est accepté pour les échantillons d'eau dopés à 60 ng/l. Des contrôles qualité à 10 ng/ml sont analysés tous les dix échantillons afin de vérifier la stabilité de l'instrument. Un exemple de chromatogramme obtenu pour ces QC est donné en Figure 3.

Assurance qualité et contrôle qualité (QA/QC)

La limite de quantification du PFOS est fixée à 30% de la valeur de la NQE-MA (norme de qualité environnementale exprimée en valeur moyenne annuelle) de 0,65 ng/l définie dans la directive 2013/39/EU relative aux eaux de surface. Les limites de détection et les limites de quantification ont été fixées sur base des blancs et sur base du rapport signal/bruit. Les limites de quantification sont reprises substance par substance au Tableau A2.1 en Annexe 2. Pour déterminer les taux de récupération et la répétabilité, deux échantillons d'eau de surface et un rejet de station d'épuration ont été analysés en triplicat, à la fois comme échantillon brut et comme échantillon dopé avec un mélange de standards. Les taux de récupération obtenus variaient entre 98% et 114% et les écarts-types relatifs obtenus étaient tous inférieurs à 5%. La stabilité des extraits a été vérifiée pour une durée de conservation de deux semaines.

La participation au programme d'essai interlaboratoire n°59 d'AGLAE (composés perfluorés dans les eaux naturelles) a fourni des valeurs absolues de Z-score inférieures à 2, ce qui correspond à des résultats satisfaisants.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

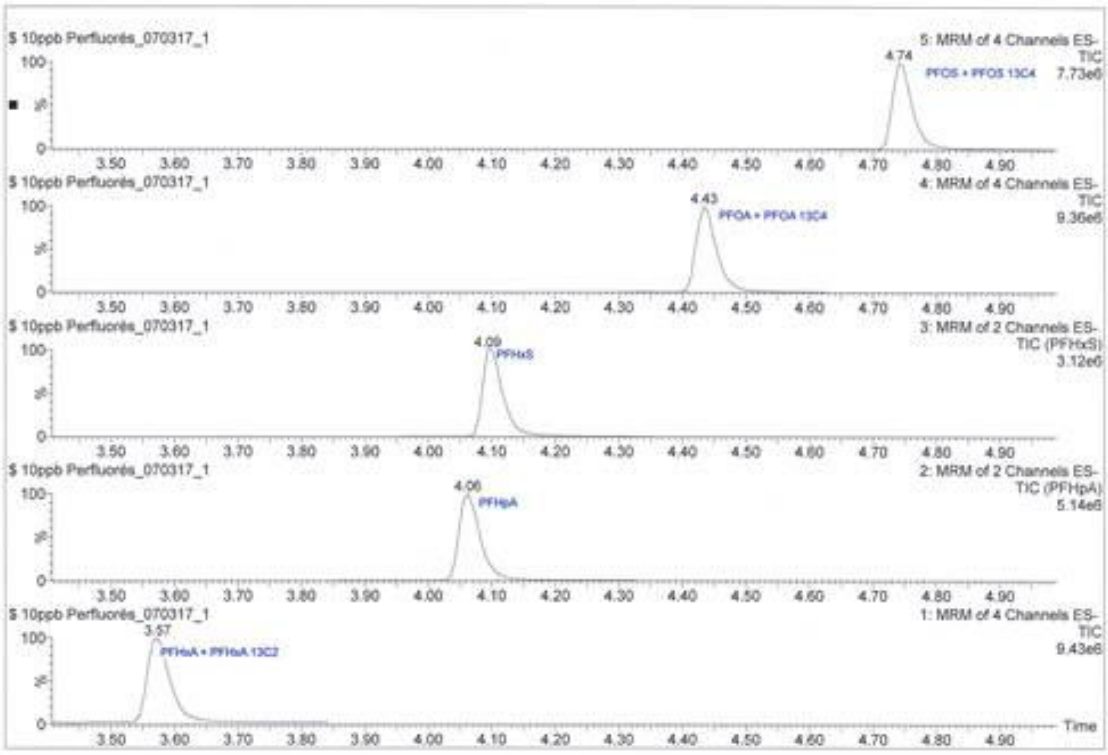


Figure 3. Méthode d'analyse des composés perfluorés. Chromatogramme d'une solution standard (10 ng/ml).

2.3.4.2 Méthode Pesticides PES 2 (CRA-W LC-MS-MS)

Une méthode d'analyse multi-résidus par chromatographie liquide à ultra-haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem quadripôles (LC-MS/MS) a été développée et validée dans le cadre du projet. La méthode permet le dosage de 68 substances.

Préparation des échantillons avant analyse

La méthode de préparation des échantillons a été simplifiée au maximum. Il n'y a pas d'étape de purification, ni de préconcentration et les échantillons n'ont pas été filtrés. Néanmoins, pour les échantillons les plus sales, une centrifugation a été réalisée pour précipiter les particules en suspension.

Pour chaque analyse par LC-MS/MS, 4 × 1,5 ml sont prélevés par échantillon. Ces 4 prélèvements correspondent à l'échantillon brut et aux 3 ajouts dosés de 20, 100 et 500 ng/l qui permettent de réaliser une droite de calibration en matrice qui est ensuite comparée aux échantillons réalisés de la même façon avec une eau pure. Les ajouts dosés sont réalisés à partir de 15 µl des solutions de références correspondantes afin de limiter au maximum le volume de solvant organique ajouté. Les échantillons d'eaux sont ensuite directement injectés en UHPLC-MS/MS (injection directe).

Analyse par LC-ESI-MS

Les analyses par UHPLC-MS/MS ont été réalisées en utilisant un système Acquity UHPLC (Shimadzu Nexera) équipé d'une colonne Phenomenex Kinetec biphenyl, 2,6 µm, 100 x 2,1 mm i.d. maintenue à 40°C et d'un volume d'injection de 50 µl. La phase mobile consistait en une solution eau/methanol (90/10, v/v) dans de l'eau Milli-Q® (A), du méthanol de qualité ULC (B) et d'une solution de formate d'ammonium 0,1M et 0,1% d'acide formique dans de l'eau Milli-Q® (C). Le débit d'éluant était de 500 µl/minute. La composition de phase mobile initiale était de 92% de A, 5% de B (et 3% de C (maintenu constant)). Elle était maintenue pendant 0,42 minute en isocratique et ensuite augmentée linéairement à 90% de B et 7% de A jusqu'à 14 minutes et maintenue pendant 3,5 minutes. Ensuite, on revient aux

conditions initiales de gradient en 1 minute, les maintenant encore pendant 0,60 minute. Le système UHPLC était couplé à un spectromètre de masse de type triple quadripôle ABSciex 5500QTRAP avec une source d''ionisation par électronébulisation en mode ions positifs. Les transitions de masse pour les analytes ont été obtenues par MRM et les paramètres du spectromètre de masse ont été optimisés pour chaque substance. La confirmation de l'identité des substances était assurée (i) par comparaison avec les temps de rétention d'une solution de standards analytiques, et (ii) par détection des ions parents et des deux ions fils (de quantification et de confirmation). Le Tableau 5 reprend l'ensemble des paramètres de détection des substances analysées.

Chaque échantillon a été injecté au minimum deux fois. La quantification des analytes a été réalisée pour les échantillons faiblement concentrés (< 50 ng/l), à partir de la droite de calibration obtenue à partir des ajouts dosés (20, 100 et 500 ng/l) et après soustraction de la valeur mesurée dans l'échantillon brut non dopé. Pour les échantillons hautement concentrés (≥ 50 ng/l), la quantification a été réalisée à partir d'une calibration externe.

Assurance qualité et contrôle qualité (QA/QC)

Les critères utilisés pour valider la méthode sur la majeure partie des substances sont ceux des documents SANCO 825/00 rev. 8.1 et SANCO/12571/2013 rev. 0, qui imposent que la valeur moyenne des rendements de récupération par niveau de fortification soit comprise entre 70 et 120% avec un écart-type relatif de 20% maximum et que la droite de calibration possède un coefficient de corrélation supérieur ou égal à 0,99.

Certaines substances plus difficiles à analyser, ont été inclues dans la méthode en élargissant les critères d'acceptation sur base des normes SANCO/12571/2013 et AFNOR XP T90-223. La SANCO/12571/2013 tolère que pour les méthodes multirésidus utilisées en routine, les rendements de récupération individuels soient compris entre 60 et 140% et la norme AFNOR XP T90-223 pour les résidus médicamenteux dans les eaux accepte des rendements de récupération compris entre 40 et 140%.

L'analyse de blancs (eau pure) en comparaison avec des solutions de référence a montré l'absence de substance pouvant interférer avec l'identification des substances analysées (< 30% LOQ).

La linéarité a été évaluée sur une échelle de concentrations allant de 1 ng/l à 1000 ng/l de substance active en mesurant la réponse du détecteur (aire du pic) en fonction de la concentration en substance active pour une série de références de concentrations connues (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 et 1000 ng/l de substances actives). La régression linéaire (méthode des moindres carrés) a été calculée sur la moyenne de 2 injections. En fonction de la substance active, certaines références ont été écartées de manière à obtenir la régression linéaire la plus fiable possible.

Pour la majorité des substances actives, les régressions linéaires ont un coefficient de détermination (R^2) supérieur ou égal à 0,99. Les droites d'étalonnage ont dû être adaptées pour optimiser le R^2 et obtenir des rendements de récupération acceptables.

Sur base des résultats de validation, les limites de détection théoriques (LOD) et les limites de quantification théoriques (LOQ) ont été fixées à des niveaux de concentration correspondant à des rapports signal/bruit de fond par rapport aux blancs de 3 et de 5, respectivement. Les limites de quantifications sont reprises au Tableau A2.2 de l'Annexe 2. Elles s'établissent en général à 20 ng/l.

La participation au programme d'essai interlaboratoire d'AGLAE a fourni des valeurs de Z-score inférieures à 2 pour les substances validées à une LOQ inférieure à 20 ng/l.

Tableau 5. Méthode d'analyse des pesticides analysés par le CRA-W par LC-MS/MS. Liste des substances analysées et de leurs paramètres MS/MS.

n°	Pesticide	Temps de rétention (min.)	Ion parent (uma)	Declustering potentiel (V)	Ion fils (uma)	Energie de collision (eV)
1	1,2,4-triazole	0,6	70	260	43	27
2	1H-Benzotriazole	3,5	120	120	65	29
		3,5	120	120	92	25
3	Azoxystrobin	13,6	404	74	372	19
		13,6	404	74	344	19,1
4	Bendiocarb	9,1	224,1	120	109	47
		9,1	224	100	167	25
5	Bentazone-OH	6	257	20	123	35
		6	257	20	215	17
6	Bioallethrine	14,5	303	116	135	15
		14,5	303	116	91	55
7	Bitertanol	13,5	338	100	269	13
		13,5	338	100	99	20
8	Carbaryl	9,6	202	120	127	47
		9,6	202	120	145	47
9	Chlorpyriphos-methyl	14,3	321,9	76	125,1	25
		14,3	322	76	290	25
10	Clofentezine	14,4	303	115	102	53
		14,4	303	115	138	27
11	Cloquintocet-mexyl	15,3	336,1	56	192,2	37
12	Clothianidine	5,1	250	94	169	19
		5,1	250	94	132	21
13	Cyproconazole	11,8	292	71	125	33,1
		11,8	292	71	70	33
14	Cyprodinil	12,8	226	100	77	58
		12,8	226	100	93	50
15	Diazinon	13,2	305	100	169	30
		13,2	305	100	97	50
16	Dichlorvos	6,4	295	100	187	20
		6,4	295	100	92,6	30
17	Difenoconazole	14,7	406	88	251	37
		14,7	406	88	337	23
18	Emamectin benzoate	15,1	886,5	111	158	51
		15,1	886,5	111	82	127
19	Epoxiconazole	13,1	330	66	121	27
		13,1	330	66	101	69
20	Eprinomectin	16,1	914,4	80	154	55
		16,1	914,4	80	186	20
21	ETU	0,7	103	80	60	47
		0,7	103	80	103	20
22	Fenamidone	12,1	312	141	92	37
		12,1	312	141	236	21
23	Fenarimol	13,8	331	51	116	20
		13,8	331	51	131	40
24	Fenbuconazole	13,4	337	85	125	42
		13,4	337	85	70	24
25	Fenoxycarb	13,3	302,1	84	88	29
		13,3	302,1	84	116	29

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

n°	Pesticide	Temps de rétention (min.)	Ion parent (uma)	Declustering potentiel (V)	Ion fils (uma)	Energie de collision (eV)
26	Fipronil	11,5	437	146	368	25
		11,5	439	96	370	25
27	Fluoxastrobin	14,3	459	30	188	49
		14,3	459	30	427	25
28	Fluquinconazole	13,2	376	100	307	34
		13,2	376	100	349	28
29	Fluvalinate	16,3	503	150	181	40
		16,3	503	150	208	20
30	Hexaconazole	12,5	314	72	159	35
		12,5	314	72	70	24
31	Imidacloprid	7,4	256,1	89	175	25
		7,4	256,1	61	209	25
32	Ipconazole	13,5	334	100	125	60
		13,5	334	100	70	55
33	Itraconazole	17	705	67	392	50
		17	705	67	432	43
34	Ketoconazole	13,8	531	1	531	25
		13,8	533	1	533	25
35	Kresoxim-methyl	13,8	314,1	54	115,9	21
		13,8	314,1	54	206	21
36	Metconazole	13	320	76	125	45,1
		13	320	76	70	45
37	Metoxychlor	13,6	345	271	172	60
		13,6	345	271	173	55
38	Myclobutanil	12,1	289	100	125	50
		12,1	289	100	70	24
39	Omethoate	1,6	214	46	183	17
		1,6	214	46	125	29
		1,6	214	46	109	35
40	Paclobutrazol	11,4	294	100	125	50
		11,4	294	100	70	50
41	Penconazole	12,8	284	60	159	40
		12,8	284	60	70	25
42	Phenothrin	16,3	351	116	183	30
		16,3	351	116	249	23
44	Picoxystrobin	13,6	368	79	205	15
		13,6	368	79	145	27
45	Procymidone (ESI-)	11,53	282	-205	254	-26
46	Propiconazole	13,7	342	116	159	49
		13,7	342	116	69	25
47	Prothioconazole	13,7	344	86	189	39,1
48	Prothioconazole desthio	12,5	312	120	125	47
		12,5	312	120	70	50
49	PTU	13,8	116	100	89	13
50	Pyrethrin I	15,3	329	80	161	11
51	Pyrethrin II	14,8	374	60	161	13
52	Pyrimethanil	11	200	26	107	30
		11	200	26	82	30
53	Resmethrin	16	356	61	171,1	21
		16	356	61	143	35

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

n°	Pesticide	Temps de rétention (min.)	Ion parent (uma)	Declustering potentiel (V)	Ion fils (uma)	Energie de collision (eV)
54	Spinosad (spinosyne A)	14,9	746,3	120	142	37
		14,9	746,3	120	98	97
55	Spinosad (spinosyne D)	14,5	732,6	111	142,1	43
		14,5	732,6	111	98	103
56	Tebuconazole	12,6	308	61	125	39,1
		12,6	308	61	70	39
57	Terbuthylazine	10,8	230,1	81	174,1	23
		10,8	230,1	41	68	59
58	Thiacloprid	9,4	253	99	126	29
		9,4	253	71	99,01	60
		9,4	253	71	186	30
59	Thiamethoxam	5,9	292	74	211	17
		5,9	292	106	181	30
60	Triadimenol	11,2	296,1	56	70,1	19
		11,2	296,1	56	227	19
61	Trifloxystrobin	14,5	409	59	206	23,1
		14,5	409	120	186	47
62	Triphenyl-P	14	327	145	215	35
		14	327	145	77	70
63	Vorinconazole	10,7	350	120	127	47
		10,7	350	120	281	47
64	Methiocarb	11,3	226	100	169	13
		11,3	226	100	121	25
65	Acetamiprid	8,0	223	100	126	30
		8,0	223	100	99	53
66	Clopyralid	1,1	192	100	146	30
		1,1	192	100	110	45
67	Florasulam	10,2	360	100	129	49
		10,2	360	100	109	80
68	Fluroxypyr	6,5	255	100	209	20
		6,5	255	100	181	30

2.3.4.3 Méthode Pesticides PES 3 (CRA-W GC-MS-MS)

La troisième méthode d'analyse développée dans le cadre du projet est une méthode multi-résidus par extraction liquide-liquide et détermination par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem quadripôles (GC-MS/MS). La méthode permet le dosage de 31 substances.

Réception, conditionnement et stockage des échantillons

Dès réception au laboratoire, les bouteilles d'échantillon sont placées dans une enceinte frigorifique à 4°C ± 3°C. Concomitamment, si possible, ou au maximum, endéans les 24 heures, 1 ml de thiosulfate de sodium pentahydraté à une concentration de 80 g/l par litre est ajouté à l'échantillon et ce dernier est homogénéisé manuellement. La préparation des échantillons est réalisée le plus rapidement possible après leur réception et endéans maximum 8 jours après prélèvement.

Traitement des échantillons

La méthode de préparation des échantillons se base sur la norme EPA 8081B et est réalisée sur les échantillons non filtrés (eau totale). Il s'agit d'une méthode généraliste et très robuste.

500 ml d'échantillon sont transférés quantitativement dans une ampoule à décanter de 1 litre auquel 200 µl d'une solution de Phenanthrene D10 (PhD10) à 150 ng/ml sont ajoutés, représentant une concentration de 60 ng/litre dans l'échantillon d'eau. Pour les opérations de rinçage, trois fractions de dichlorométhane (65, 60 et 30 ml) sont successivement ajoutées dans la bouteille d'échantillon, sous agitation vigoureuse durant environ 1 minute. Les fractions de dichlorométhane sont ensuite quantitativement versées dans l'ampoule à décanter pour réaliser les trois opérations successives d'extraction par agitation vive et continue durant 1 minute. Ensuite, les 2 phases sont laissées à décanter durant 10 minutes au minimum. Les récoltes des trois fractions de dichlorométhane sont réalisées sur papier filtre dans un flacon d'évaporation contenant 5 ml d'isooctane comme solvant de garde. Le filtre et l'entonnoir sont rincés deux fois avec environ 5 ml de dichlorométhane. Ce volume est récolté avec les 3 fractions d'extraction.

L'évaporation de la phase organique est réalisée presque à sec à l'aide d'un évaporateur Multivapor (Büchi) et d'une pompe à vide programmable. Le solvant de garde résiduel (isooctane) est évaporé à pression atmosphérique et température ambiante.

Les résidus secs des échantillons sont repris par 2 ml d'un mélange isooctane / toluène (90/10, v/v), passés aux ultra-sons, homogénéisés et ensuite mis en fiole.

4 aliquotes de 180 µl sont prélevés à partir des 2 ml d'isooctane/toluène 9/10 (v/v) résultant de la préparation des échantillons et placés dans 4 fioles d'injection. A la première fiole est ajouté 20 µl de solvant utilisé pour réaliser les références en solvant, à la deuxième fiole est ajouté 20 µl de référence en solvant à 50 ng/ml (ppb), à la troisième fiole est ajouté 20 µl de référence en solvant à 150 ng/ml et à la quatrième fiole est ajouté 20 µl de référence en solvant à 200 ng/ml. Ces concentrations correspondent respectivement à 0, 20, 60 et 100 ng de pesticides/litre dans l'échantillon de départ (volume de 500 ml).

Toutes les solutions sont conservées à une température ≤ -18°C en cas de stockage avant injection.

Détermination par GC-MS/MS (Impact Electronique)

Les pesticides sont identifiés et quantifiés sur un système Trace Ultra GC couplé à un détecteur de masse TSQ Quantum XLS (ThermoScientific) de type triple quadripôle (QqQ ou MS/MS) équipé d'une colonne capillaire DB-35MS Ultra Inert de dimension 20 m × 0,18 mm × 0,18 µm (Agilent) et d'une précolonne. L'Hélium est utilisé comme gaz porteur à un débit constant de 1 ml/min. L'injection de 2 à 4 microlitres d'échantillon est réalisée sur un port d'injection Split/SplitLess en mode *Splitless With Surge* durant 1,5 minutes à une pression de 45 psi durant 1 minute et à une température constante de 260°C. Le flux de Split Flow est réglé à 40 ml/min. Un liner de type Splitless Double Gooseneck Liner, 4 × 8,0 × 105 mm Siltek désactivé est utilisé dans le port d'injection. Le programme de température du four est le suivant : la température est maintenue pendant 1,5 minutes à 80°C, puis montée de 80 à 220°C à une vitesse de 20°C/min, montée de 220 à 300°C à la vitesse de 5°C/min, maintenue pendant 2,30 minutes à 300°C, et enfin montée de 300 à 320°C à la vitesse de 25°C/min, puis maintenue pendant 2,40 minutes à 320°C. La durée totale du temps d'analyse est de 30 minutes. La ligne de transfert est maintenue à 300 °C.

Les substances sont ionisées par impact électronique et détectées en mode MRM sur au moins deux transitions spécifiques (ions fils de masses différentes provenant de fragments parents de masses semblables ou différentes). L'Argon, à une pression de 1,5 mTorr, est utilisé comme gaz de collision.

La confirmation de l'identité des pesticides est basée sur la comparaison des temps de rétention avec un étalon ainsi que, de façon plus spécifique, sur la comparaison des ratios des intensités (surface du pic) de deux transitions (ions de quantification et de confirmation) entre le pic inconnu et le pic de l'étalon dans la fenêtre d'acquisition des signaux correspondants au(x) pesticide(s) recherché(s). Le Tableau 6 reprend l'ensemble des paramètres de détection des substances analysées.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 6. Méthode d'analyse des pesticides analysés par le CRA-W par GC-MS/MS. Liste des substances analysées et de leurs paramètres MS/MS.

n°	Pesticide	Ion Parent (uma)	Ion Product (uma)	SRM Collision Energy	SRM Start Time	SRM End Time
1	Azoxystrobin	344,102	329,1	20	25,75	30
		388,11	345,1	15	25,75	30
2	Bifenthrin	181,05	141,04	22	14,25	15,6
		181,052	166,05	15	14,25	15,6
3	Bioallethrin	123,08	81,05	15	10,1	10,9
		168,1	123,08	15	10,1	10,9
4	Chlordane (somme des isomères)	372,81	265,87	18	11	12
		374,81	267,87	15	11	12
5	Chlordecone	271,82	236,85	20	12,9	14,8
		273,82	238,84	20	12,9	14,8
6	Chlorothalonil	265,88	132,94	20	9,55	10,5
		265,881	169,92	20	9,55	10,5
7	Chlorpyrifos (-ethyl)	313,93	257,95	15	9,95	11
		315,93	259,95	12	9,95	11
8	Chlorpyrifos-methyl	124,96	78,97	10	9,4	10,15
		285,91	92,97	20	9,4	10,15
9	Cyfluthrin (somme des isomères)	163,021	127,02	10	19,15	20,4
		226,03	206,03	5	19,15	20,4
10	Cyhalothrin (-lambda)	181,04	152,03	23	16,15	17,1
		197,04	141,03	15	16,15	17,1
11	Cypermethrin (somme des isomères)	163,03	127,02	10	19,9	21,5
		181,03	152,03	25	19,9	21,5
12	Cyproconazole (somme des isomères)	222,09	125,05	20	12,8	14,5
		224,09	127,05	20	12,8	14,5
13	Deltamethrin	180,99	151,99	20	23,35	24,4
		252,99	93	18	23,35	24,4
14	Dichlorvos	184,95	92,98	17	4,8	5,65
		184,951	108,97	15	4,8	5,65
15	Etridiazole	219,95	184,95	10	4,8	5,65
		210,93	139,95	15	6,25	7
		210,931	182,94	15	6,25	7
16	Famoxadone	212,93	184,94	10	6,25	7
		224,08	196,07	10	25,25	26,7
		330,111	237,08	15	25,25	26,7
17	Fenarimol	251,02	139,01	15	18	19,4
		330,03	139,01	10	18	19,4
18	Fenbuconazole	129,04	102,03	15	20,6	24,2
		198,07	129,04	10	20,6	24,2
19	Fenvalerate (somme des isomères)	167,05	125,04	10	21,75	23,1
		419,131	225,07	10	21,75	23,1
20	Fluvalinate (somme des isomères)	250,06	200,05	20	21,15	22,3
		252,06	200,05	20	21,15	22,3
21	Iprodione	314,03	245,03	15	15,4	16,3
		314,031	271,03	10	15,4	16,3
22	Methoxychlor (isomère I)	227,01	169,01	20	14,85	16
		227,011	212,01	15	14,85	16
23	Methoxychlor (isomère II)	227,01	169,01	20	15,85	17
		227,011	212,01	15	15,85	17

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

n°	Pesticide	Ion Parent (uma)	Ion Product (uma)	SRM Collision Energy	SRM Start Time	SRM End Time
24	Myclobutanil	179,07	125,05	15	12,65	14,2
		288,11	179,07	10	12,65	14,2
25	Oxychlordane	386,79	262,86	15	10,3	11,2
		386,791	322,83	15	10,3	11,2
26	Permethrin (somme des isomères)	183,041	165,03	15	18,1	19,5
		183,042	168,03	15	18,1	19,5
SO	Phenanthrene D10					
27	Phenothrin (somme des isomères)	183,1	153,08	18	15,6	16,6
		183,101	165,09	10	15,6	16,6
28	Procymidone	283,02	96,01	15	11,05	12
		283,021	255,02	10	11,05	12
29	Prothioconazole-Desthio	185,852	82,27	10	12,55	13,6
		185,853	77,21	15	12,55	13,6
30	Pyrimethanil	198,113	183,1	15	8,5	10,5
		199,11	198,11	10	8,5	10,5
31	Resmethrin	171,11	128,08	9	14,05	14,9
		171,111	143,09	9	14,05	14,9
32	Triadimenol (somme des isomères)	128,051	100,04	10	10,9	12,5
		168,06	70,03	10	10,9	12,5
33	Triphenylphosphate	326,071	233,05	10	15,05	16,1
		326,072	325,07	10	15,05	16,1
34	Vinclozolin	285,001	212	15	9,2	10,3
		287	214	15	9,2	10,3

Traitement des données brutes et calcul des concentrations

La méthode de calibration par ajouts dosés (ou addition standard) externe (c.-à-d. ne prenant pas en compte l'étape de préparation) a été choisie. C'est une méthode gourmande en temps d'analyse chromatographique comparativement aux autres méthodes d'étalonnage mais qui permet de prendre en compte l'effet matrice qui peut affecter fortement la réponse de certaines substances en chromatographie gazeuse (chlorothalonil,…).

Chaque injection est réalisée en double au minimum, en triple pour le premier échantillon de la série d'une droite de calibration.

La quantification est réalisée par la méthode d'étalonnage par ajouts dosés dans une gamme de linéarité de la relation entre la concentration en fiole (ng/ml) ou concentration dans l'échantillon de départ (ng/litre) et l'intensité du signal (surface de pic). L'équation de la droite est établie par le modèle de régression linéaire simple avec estimation par la méthode des moindres carrés.

La droite d'étalonnage (Y [surface de pic] = X[concentration] × a + b) permet de quantifier la teneur en pesticides dans l'échantillon inconnu par l'équation suivante : $X_{éch}$[concentration dans l'échantillon] = |-b/a|, b étant l'ordonnée à l'origine et a la pente de la droite de régression. La concentration obtenue est corrigée en tenant compte du facteur de dilution consécutif à l'ajout du solvant ou des solutions de référence (180 µl d'échantillon + 20 µl de solvant ou solution de référence) : on multiplie la valeur (concentration dans l'échantillon) obtenue plus haut (|-b/a|) par (10/9).

Pour les intensités de signal plus faibles que la plus petite des références (5 ng/ml en fiole ou 20 à 100 ng/l dans l'échantillon de départ), une extrapolation est réalisée jusqu'à la limite de quantification (LOQ)

et ne constitue qu'une estimation de la concentration réelle. L'intensité du signal du point d'ajout dosé le plus faible doit être au minimum 1,5 fois plus élevée que l'intensité du signal dans l'échantillon. Dans le cas contraire, une dilution de l'échantillon est réalisée préalablement à la préparation de la droite d'étalonnage.

Assurance et contrôle qualité (QA/QC)

Les critères utilisés pour valider la méthode sont repris dans les normes SANCO/12571/2013 rev. 0 et SANCO 825/00 rev. 8.1. Néanmoins, les critères de rendement de récupération moyen ont été étendus à 40 et 140% avec un écart-type relatif de 20% maximum selon la norme AFNOR XP T90-223 (résidus médicamenteux dans les eaux). L'extension des critères de rendement de récupération s'explique d'une part par l'objectif de l'étude (analyses de recherche hors du cadre légal) et par le fait que la détermination des résidus de pesticides dans les eaux en ultra-traces (< 20 ng/l) sort du cadre des normes SANCO/12571/2013 rev. 0 et SANCO 825/00 rev 8.1.

Lors des analyses de routine, le Phenanthrene D10 est utilisé comme indicateur pour évaluer la qualité du processus d'extraction via le calcul de son rendement de récupération.

La linéarité a été vérifiée sur la gamme de concentration de 5 à 25 ng/ml en fiole (correspondant à 20 à 100 ng/l dans l'échantillon de départ) et le coefficient de détermination (R^2) de la droite d'étalonnage doit être supérieur ou égal à 0,99 pour chaque substance.

L'analyse de blancs (eau pure) en comparaison avec des solutions de référence a montré l'absence de substances pouvant interférer avec l'identification des substances actives analysées (< 30% LOQ). Des traces de chlorpyrifos (-ethyl) et de triphenylphosphate sont néanmoins présentes, résultant de l'étape de concentration de l'échantillon et de l'utilisation de dichlorométhane malgré sa pureté et sa spécificité d'usage (Pesti-S).

Sur base des résultats de validation, les limites théoriques de détection (LOD) et de quantification (LOQ) ont été fixées à des niveaux de concentration correspondant respectivement à des rapports signal/bruit de fond de 3 et de 5 par rapport aux blancs. Comme pour la méthode PES 2, les limites de quantification sont reprises au Tableau A2.2 de l'Annexe 2. Elles s'établissent en général à 20 ng/l.

En outre, toutes les opérations sur les échantillons ont été réalisées dans des conditions visant à assurer leur intégrité et leur représentativité. Ainsi, des mesures spécifiques ont été prises pour prévenir la survenue de biais, notamment, minimiser les risques de dégradation et/ou de contamination des substances recherchées dans l'ensemble des étapes du processus d'analyse, minimiser les pertes, notamment lors de l'étape d'évaporation et réaliser le contrôle régulier des équipements de pesée et de prélèvement. La traçabilité des manipulations a également été effectuée.

2.3.5 Méthode ELISA

Dans le cadre de ce projet, la technique ELISA a été appliquée aux effluents de station d'épuration et aux eaux de surface pour la détection :

- des estrones, estradiol et estriol
- de l'éthynilestradiol
- du bisphénol A
- de l'alkylphénol
- du triclosan

5 kits ont été utilisés

- Kit Estrogen E1/E2/E3 (Estrone/ Estradiol/ Estriol) (fabriquant : Ecologenia)
- Kit Estrogen EE2 (Ethynilestradiol) (fabriquant : Ecologenia)
- Kit BPA (Bisphenol A) (fabriquant : Ecologenia)
- Kit AP AlkylPhenol (fabriquant : Ecologenia)
- Kit Triclosan (fabriquant : Abraxis)

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

Les réactions anticorps / antigènes s'effectuent dans des microplaques multi-puits divisibles en barrettes de 8 puits. La détection par photométrie est faite grâce à un lecteur de microplaques Thermoscientific multiscan FC. Les protocoles d'analyse détaillés sont fournis avec chaque kit.

Préparative

Lorsque la concentration en matières en suspension est élevée, l'échantillon est filtré sur un filtre en fibre de verre de porosité de 1 µm.

Après homogénéisation de l'échantillon brut, une fraction de 20 ml est transférée dans un flacon en verre, le pH est ajusté si nécessaire. Le flacon est ensuite conservé au congélateur à -25°C. Cette aliquote sera utilisée pour l'analyse de l'échantillon brut. L'ajout de 10% de méthanol se fait juste avant l'analyse.

Pour les analyses d'hormones (kits Estrogren E1/E2/E3 et Estrogen EE2), une extraction est réalisée préalablement en vue de concentrer l'échantillon et abaisser les limites de quantification du kit. Un volume de 950 ml d'échantillon est extrait par SPE par passage sur une cartouche de type C18. L'échantillon est récupéré avec du dichlorométhane, puis évaporé à sec et récupéré avec du méthanol. L'extrait avant analyse par technique Elisa doit être dilué avec de l'eau pure afin de ne contenir que 10% de méthanol (v/v). Les extraits sont conservés au congélateur jusqu'à l'analyse.

Analyse

Les différents réactifs, dont l'enzyme conjugué, peuvent avoir une durée de vie de 2 semaines après préparation. Compte tenu de la validité des réactifs et de la nécessité de faire une courbe de calibration lors de chaque série d'analyses, les échantillons ont été analysés par série de 8 à 24.

Les échantillons sont ramenés à température ambiante avant analyse. Du méthanol est ajouté aux échantillons pour atteindre une concentration de méthanol de 10% (v/v). Le pH doit être compris entre 5 et 8. Les réactifs doivent être maintenus à température ambiante pendant 30 minutes avant l'analyse. La solution « antigène-enzyme conjugué » est préparée avec la solution tampon. La solution de rinçage est préparée en diluant 6 fois la solution du kit avec de l'eau distillée.

L'analyse est réalisée comme suit :

- ajouter 100 µl de la solution d'enzyme conjugué dans chaque puits de la microplaque ou barrette non traitée ;
- inoculer les puits (ci-dessus) avec 100 µl des blancs, des standards (4) et des échantillons ;
- mélanger par aspiration refoulement ;
- dispenser 100 µl du mélange précédent (échantillon + enzyme conjuguée) dans leurs puits respectifs de la microplaque avec anticorps ;
- laisser réagir dans les conditions prescrites (en assurant un temps de réaction identique pour tous les puits) ;
- vider le contenu des puits et rincer 3 fois avec 300 µl de solution de lavage ;
- sécher et ajouter la solution de coloration dans chaque puits ;
- couvrir et laisser incuber dans les conditions prescrites ;
- stopper la réaction avec 100 µl de la solution d'acide citrique et agiter.

La lecture des résultats se fait dans les 15 minutes suivant l'ajout de la solution d'arrêt à la longueur d'onde de 450 nm. Le calcul de la concentration est fait par interpolation à partir de la courbe standard. La concentration obtenue est la somme des concentrations en E1, E2 et E3, exprimée en ng équivalent E2/l.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

Assurance qualité

Des standards de concentrations différentes sont fournis pour chaque substance à analyser dans les kits ELISA. Les concentrations des standards sont déterminées par le fabriquant de façon à obtenir une mesure dans la zone linéaire de la méthode. Les blancs sont également fournis par le fabriquant afin de pouvoir vérifier la procédure d'analyse et de permettre les calculs de concentration.

L'ensemble des standards, blancs et les échantillons sont analysés en double. Les limites de quantification inférieure et supérieure sont déterminées grâce aux standards fournis. En cas de dépassement de la limite supérieure, l'échantillon doit être dilué.

2.3.6 Tests YES-YAS

Le mode opératoire des tests YES-YAS comprend une étape de préparative, qui elle-même demande des étapes de filtration et une extraction en phase solide, et une étape de mise en œuvre du test.

Préparative

Les échantillons d'eau sont filtrés successivement :

- sur un filtre en fibres de verre (GF/A, Whatman®) ;
- sur un filtre en acétate de cellulose de 1,2 µm (Porafil® CA, Macherey-Nagel) ;
- sur un filtre en mix d'ester de cellulose de 0,45 µm (Millipore).

Une extraction SPE est ensuite réalisée sur un volume précisément déterminé d'échantillon d'eau (généralement 2 litres) à l'aide d'un disque en divinylbenzène (Empore™ SDB-XC, 3M) avec un flux d'écoulement maximal de 1 l / 10 min. L'élution du disque est réalisée avec de l'acétone. L'éluât est évaporé sous flux d'azote et reconstitué dans 100 µl de DMSO. Cette méthodologie a été décrite avec plus de détails par Witters et al. (2001). Les extraits sont conservés dans des vials en verre et conservés à -80°C jusqu'à leur analyse par les tests YES-YAS.

Test YES-YAS

Les cellules de levure décrites au point 1 ci-dessus sont exposées à une série de dilutions des extraits à tester et des contrôles positifs (YES : E2 ; anti-YES : 4-HT ; YAS : DHT ; anti-YAS : Flu). Pour les essais antagonistes, une concentration fixe d'agoniste (E2 pour l'anti-YES et DHT pour l'anti-YAS) est ajoutée au milieu de manière à produire une réponse sub-maximale.

L'essai est réalisé en plaque 96 puits (volume d'essai : 200 µl). Chaque dilution est analysée en 2 répliques.

Les levures sont incubées pendant 48 h à 32°C en présence de CPRG (substrat de la β-galactosidase). L'expression de la β-galactosidase est directement proportionnelle à la présence de substances agonistes ou antagonistes qui conduisent à la conversion du substrat jaune en un produit de dégradation rouge. Le développement colorimétrique et la croissance fongique sont quantifiés par spectrophotométrie à, respectivement, 570 et 690 nm.

Les activités agonistes œstrogénique et androgénique sont exprimées, respectivement, en équivalent E2 et DHT.

L'évaluation des activités antagonistes est compliquée par des effets inhibiteurs non spécifiques qui réduisent la réponse des cellules de levure par d'autres mécanismes. Les résultats pour les activités antagonistes sont de ce fait uniquement qualitatifs.

L'essai permet également de mesurer les effets cytotoxiques qui induisent l'arrêt de la croissance ou la lyse cellulaire.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Assurance qualité

Pour éviter la contamination par des (xéno-)œstrogènes/androgènes, seule de l'eau ultra-pure (Milli-Q® avec un polisseur EDS-Pak®, Millipore) est utilisée pour la préparation des échantillons ainsi que pour les tests YES/YAS (e.g . préparation des solutions). De la même manière, le contact avec le plastique est évité autant que possible. Toute la verrerie pour la conservation des échantillons et des milieux, la filtration et l'extraction, est lavée avec un détergent, rincée deux fois avec de l'eau ultra-pure et une fois avec de l'éthanol pur. La LOQ est calculée comme la moyenne du contrôle du solvant plus 9 écarts-types et la LOD comme la moyenne du contrôle du solvant plus 3 écarts-types. La LOQ et la LOD sont respectivement de 0,14 et 0,10 ng E2 eq/l pour le test YES et de 1,56 et 0,48 ng DHT éq/l pour le test YAS.

2.4 Plan d'échantillonnage

2.4.1 Stratégie d'échantillonnage

Alors que le projet IMHOTEP vise un **inventaire** de la présence de substances médicamenteuses dans les eaux wallonnes, le projet BIODIEN ne vise qu'un **premier examen** de la présence de perturbateurs endocriniens. Le nombre d'échantillons analysés est donc nettement réduit par rapport au projet IMHOTEP. Le plan d'échantillonnage du projet BIODIEN s'appuie néanmoins sur celui du projet IMHOTEP et la stratégie générale d'échantillonnage est globalement similaire. Elle est décrite en détail dans le rapport final du projet IMHOTEP (Nott et al., 2018). On va dès lors n'en présenter ici que les principaux éléments.

Le plan d'échantillonnage vise à respecter les contraintes suivantes :

- une couverture globale de l'ensemble du territoire wallon. On vise ici notamment la représentation dans le plan d'échantillonnage de l'ensemble des masses d'eau souterraine et des masses d'eau de surface ;
- une couverture partielle de la région de Bruxelles-Capitale, particulièrement en ce qui concerne les eaux souterraines. Seuls quelques sites ont été échantillonnés dans la nappe des Sables du Bruxellien/Yprésien) ;
- une couverture globale de l'ensemble du cycle anthropique de l'eau. Tout comme pour le projet IMHOTEP, différentes matrices sont échantillonnées (eaux de surface, eaux souterraines, rejets d'eaux usées, eaux de ruissellement, eaux en bouteille et eaux de distribution).

Vu le nombre plus limité d'échantillons à analyser, les principales différences entre les plans d'échantillonnage des projets IMHOTEP et BIODIEN sont les suivantes :

- la densité de couverture du territoire est plus faible pour le projet BIODIEN ;
- le nombre de répétitions est limité. En particulier, on a principalement favorisé les répétitions sur certains points du réseau de surveillance de la qualité des eaux de surface, en vue de pouvoir caractériser une éventuelle dynamique saisonnière dans les niveaux de concentrations observés ;
- le projet BIODIEN ne prévoit pas d'études de cas.

Le plan d'échantillonnage global présent ici reprend le plan d'échantillonnage tel qu'initialement prévu dans l'AGW du 15/05/2014, avec en plus :

- 25 échantillons supplémentaires financés par Bruxelles Environnement en vue d'étendre le screening à la région de Bruxelles-Capitale (toutes matrices) ;
- 60 échantillons supplémentaires financés dans le cadre du projet SEMTEP (eaux souterraines principalement) (AM du 2 mars 2016) ;
- 4 échantillons supplémentaires financés par la DGO3 en vue de couvrir certaines STEP de petite capacité (généralement inférieure à 2000 équivalents-habitants ou EH).

Le plan d'échantillonnage des eaux souterraines (y compris les eaux souterraines potabilisables) est présenté en Section 2.4.2. Le plan d'échantillonnage des eaux de surface est présenté en Section 2.4.3. Le plan d'échantillonnage relatif aux pressions sur les eaux de surface (rejets de STEP, autres rejets, eaux de ruissellement) est présenté en Section 2.4.4. Finalement, le plan d'échantillonnage relatif aux eaux destinées à la consommation humaine (eaux de distribution et eaux en bouteille) est présenté en Section 2.4.5.

2.4.2 Plans d'échantillonnage pour les eaux souterraines

La localisation des points d'échantillonnage d'eaux souterraines est présentée à la Figure 4. La liste des points est reprise au Tableau A5.1 de l'Annexe 5. Tous ces points font partie de réseaux de surveillance existants et l'échantillonnage nécessaire au projet a été réalisé dans le cadre de ces réseaux.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

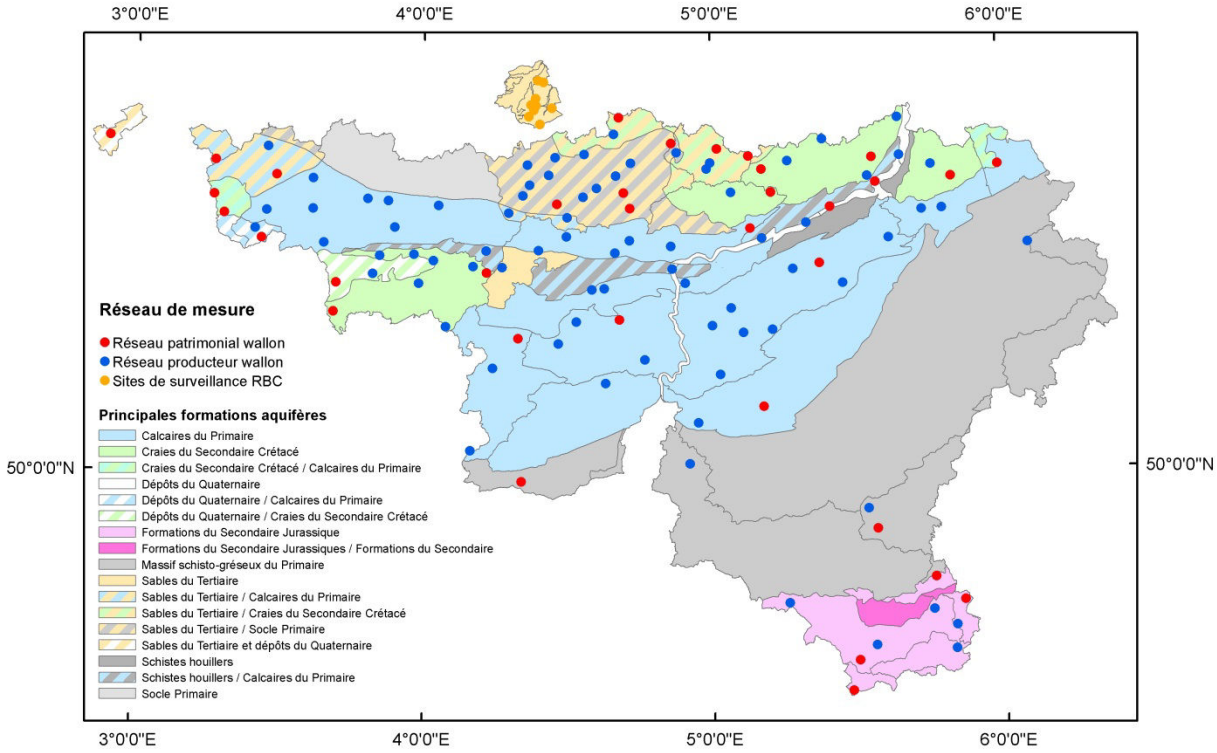


Figure 4. Localisation des points d'échantillonnage d'eaux souterraines patrimoniales et potabilisables. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Au total, 34 points du réseau patrimonial ont été échantillonnés dans le cadre du projet. Ces points sont référencés « ESO Patrimonial » dans ce rapport. Pour ce qui concerne les eaux souterraines potabilisables, 79 points des réseaux de producteurs wallons d'eau potable ont été échantillonnés dans le cadre du projet. Ces points sont référencés « ESO Potabilisables » dans ce rapport. La plupart des points n'ont été échantillonnés qu'une seule fois. Dans certains cas, un second échantillon a été prélevé et analysé en vue de confirmer le premier résultat. Au total, 123 échantillons ont été analysés.

Les points échantillonnés ont été choisis parmi le plan d'échantillonnage du projet IMHOTEP, en

- maintenant l'objectif de couverture de l'ensemble du territoire wallon (32 des 38 masses d'eau souterraine sont couvertes) ;
- adaptant la densité de points par masse d'eau souterraine à sa vulnérabilité ;
- privilégiant les captages les plus importants des réseaux de production d'eau potabilisable ;
- incluant, dans la mesure du possible, des points où certaines anomalies sont déjà constatées pour d'autres substances.

En région de Bruxelles-Capitale, 9 points ont été échantillonnés 1 à 2 fois (correspondant à 14 échantillons au total). Ces points ne concernent que les eaux souterraines des Sables du Bruxellien/Yprésien.

Au total, 137 échantillons d'eau souterraine ont été analysés. L'ensemble des analyses n'ont pas été réalisées sur ces échantillons. Il était initialement prévu de réaliser l'analyse des PCB et PBDE sur l'ensemble des échantillons. Sur base des résultats obtenus pour les 11 premiers échantillons d'eaux potabilisables (4 eaux souterraines et 7 eaux de surface), il a été décidé d'abandonner l'analyse de ces substances sur les eaux souterraines et de faire l'analyse des métabolites de pesticides (Méthodes BEN et MCD) à la place. Aucun test ELISA ou YES-YAS n'ont été réalisés sur des échantillons d'eau souterraine.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

2.4.3 Plans d'échantillonnage pour les eaux de surface

La localisation des points d'échantillonnage d'eaux de surface est présentée à la Figure 5. La liste des points est reprise au Tableau A5.2 de l'Annexe 5.

Le plan d'échantillonnage pour les eaux de surface est principalement basé sur le réseau de surveillance de la qualité des eaux de surface mis en œuvre par le Service Public de Wallonie et opéré par l'ISSeP (habituellement référencé « réseau DCE »). Ce réseau compte 55 sites de contrôle suivis toutes les quatre semaines.

Dans le cadre du projet BIODIEN, 27 sites de contrôle du réseau DCE ont été échantillonnés entre 1 et 6 fois entre juin 2015 et mai 2016, pour un total de 110 échantillons de ce type. Ces sites sont référencés « ESU DCE » ci-après. Ils ont été choisis principalement de façon à caractériser (i) les points d'entrée et de sortie du réseau hydrologique wallon ou certains points stratégiques, et (ii) les points où certaines anomalies ou des niveaux de charges importants pour d'autres polluants sont observés. Les fréquences d'échantillonnage ont été déterminées en tenant compte des pressions sur les masses d'eau de surface, selon une méthodologie proposée par le GT « Echantillonnage » et décrite dans le rapport final du projet IMHOTEP (Nott et al., 2018). Cette méthodologie prend en compte notamment l'occupation du sol et sa densité d'utilisation, des éléments de pressions spécifiques (taux d'épuration, nombre de rejets d'industries, flux de ruissellement, et certains résultats déjà disponibles (premiers résultats IMHOTEP et certaines données écotoxicologiques relatives à l'état des masses d'eau).

Certains sites soumis à des pressions agricoles importantes ont également été suivis de façon continue (4 prélèvements 4 mois consécutifs) entre juin et septembre 2015, en vue de pouvoir caractériser une éventuelle tendance saisonnière dans les résultats (augmentation des concentrations en pesticides en début de période d'épandage et diminution à la fin de l'été et au début de l'automne). Ces points sont identifiés dans la colonne « Suivi pesticides » du Tableau A5.2 en Annexe 5.

En sus, 7 sites de production d'eau potable ont été échantillonnés entre 1 et 4 fois (soit 12 échantillons au total). Ces sites sont référencés « ESU Potabilisables » dans ce rapport. Finalement, 11 sites ont été échantillonnés 1 à 2 fois en région de Bruxelles-Capitale (soit 16 échantillons au total).

Au total, 136 échantillons d'eau de surface ont été analysés. Sur ces points, les pesticides n'ont été suivis que pendant 4 mois consécutifs en période estivale (soit sur 74 échantillons). Seuls environ 70 échantillons du réseau DCE ont été soumis à des tests ELISA et YES-YAS.

2.4.4 Plans d'échantillonnage relatifs aux pressions sur les eaux de surface

2.4.4.1 Plan d'échantillonnage des rejets de STEP

Le détail du plan d'échantillonnage des rejets de STEP est repris au Tableau A5.3 en Annexe 5. La localisation des STEP dont les rejets ont été échantillonnés est également représentée sur la Figure 5. Tout d'abord, 24 STEP ont été échantillonnées en Wallonie, y compris 19 STEP de grande capacité (> 10000 EH en général) et 5 STEP de petite capacité (< 2000 EH). Les 19 STEP de grande capacité ont été sélectionnées en vue de couvrir de façon relativement uniforme le territoire wallon. Elles représentent d'ailleurs environ 52% de la capacité de traitement installée en Wallonie (en 2015).

Ensuite, 5 STEP de petite capacité ont également été choisies en vue de pouvoir vérifier l'efficacité de techniques épuratoires spécifiques ou non conventionnelles. La plupart des STEP publiques qu'il reste à construire en Wallonie sont des STEP de très petite taille et qui vont mettre en œuvre des techniques de traitement particulières (filtres plantés de roseaux, …). L'échantillonnage de ces cinq petites STEP vise donc également à éventuellement orienter les choix technologiques pour la construction des futures STEP publiques de petite capacité.

Trois STEP ont été échantillonnées dans le cadre du suivi de certains rejets (voir Section 2.4.4.2 ci-dessous), simultanément à ces rejets. Finalement, les deux STEP principales de la région de Bruxelles-Capitale ont également été échantillonnées. La STEP de Bruxelles Nord a été échantillonnée trois fois, trois jours consécutifs.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

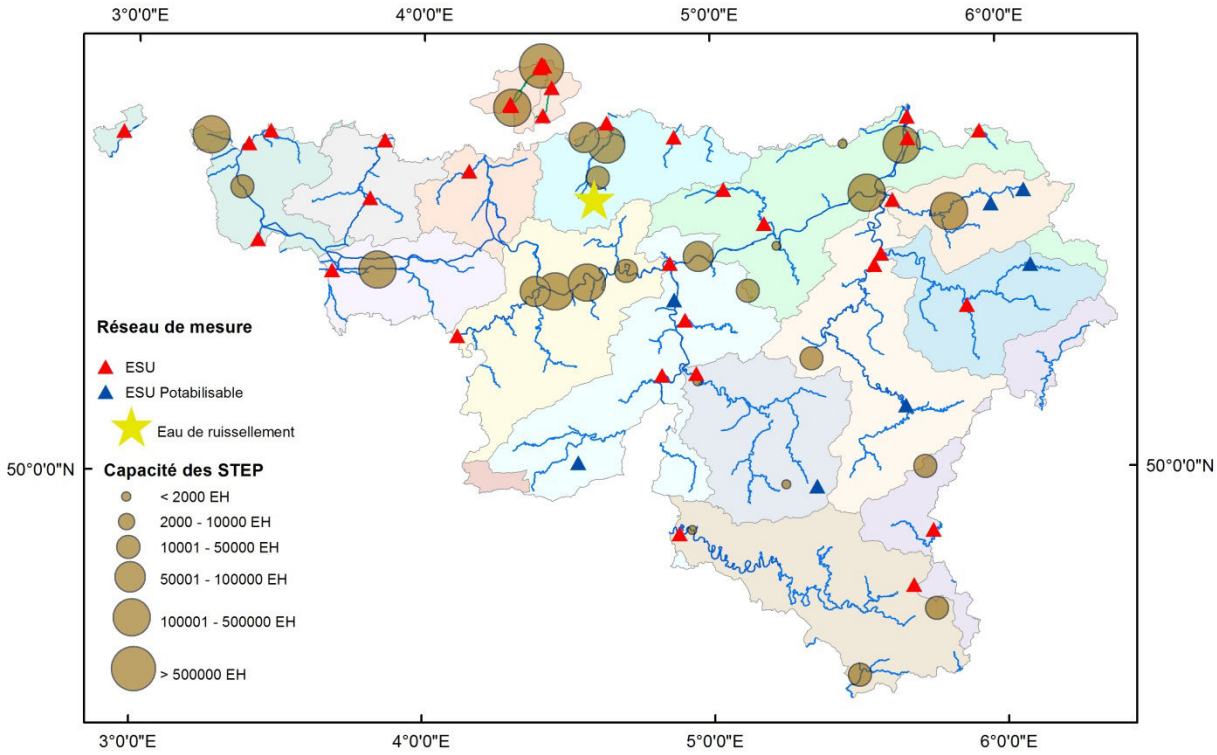


Figure 5. Localisation des points d'échantillonnage d'eaux de surface, de rejets de STEP, de rejets industriels et d'eaux de ruissellement (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Au total, ce plan d'échantillonnage reprend 31 STEP. L'ensemble des substances ont été analysées sauf les métabolites de pesticide. Il faut noter que pour ces échantillons, les limites de quantification des méthodes sont généralement plus élevées car les échantillons sont dilués 10 fois. Des tests ELISA et YES-YAS ont été réalisés sur l'ensemble des échantillons correspondant aux STEP wallonnes.

2.4.4.2 Plan d'échantillonnage des autres rejets

Neuf échantillons de rejets spécifiques à certaines activités ont également été prélevés dans le cadre du projet. Quatre rejets concernent des hôpitaux et 5 rejets concernent des industries pharmaceutiques. Par souci de confidentialité, les détails d'identification des hôpitaux et des industries concernées ne sont pas fournis ici.

L'ensemble des substances à usage domestique et/ou industriel ont été recherchées pour ces échantillons. Les pesticides et les HAP n'ont été recherchés que dans certains cas. Les métabolites de pesticides n'ont jamais été recherchés. Des tests ELISA et YES-YAS ont été réalisés sur l'ensemble de ces échantillons.

2.4.4.3 Plan d'échantillonnage des eaux de ruissellement

La liste des échantillons d'eaux de ruissellement analysés dans le cadre du projet est reprise au Tableau A5.5 de l'Annexe 5. Les échantillons ont été prélevés dans le bassin versant expérimental de Chastres, localisé dans la partie nord de la Wallonie (Figure 5). Ce bassin versant expérimental est principalement utilisé pour l'étude des phénomènes d'érosion des sols (voir par exemple Pineux et al., 2017). Le bassin versant a une surface de 116 ha. L'occupation du sol y est principalement agricole. Les pentes du sol varient entre 0 et 13% (Pineux et al., 2017). Le bassin versant est équipé pour le prélèvement d'eaux de ruissellement (stations de jaugeage et échantillonneurs automatiques) en 4 points. Plus de détails sont fournis dans le rapport final du projet IMHOTEP (Nott et al., 2018).

Au total, 6 échantillons ont été prélevés, dont 5 à l'exutoire du bassin versant et 1 à une station intermédiaire. Tous les échantillons ont été prélevés durant des événements pluvieux importants, entre

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

novembre 2015 et novembre 2016. Pour ces échantillons, les PCB et les PBDE n'ont pas été analysés. Les métabolites de pesticides étaient généralement demandés. Un test ELISA a été réalisé sur un échantillon.

2.4.5 Plans d'échantillonnage des eaux destinées à la consommation humaine

2.4.5.1 Plan d'échantillonnage des eaux de distribution

La liste des échantillons d'eau de distribution analysés dans le cadre du projet est reprise au Tableau A5.6 de l'Annexe 5. Compte tenu de la large couverture de la production d'eau potabilisable par les plans d'échantillonnage pour les eaux souterraines et les eaux de surface, et compte tenu du nombre plus limité d'échantillons disponibles dans le projet BIODIEN (par rapport au projet IMHOTEP), il a été décidé de ne pas réaliser d'analyse de ce type d'échantillons en Wallonie. Dès lors, le plan d'échantillonnage ne comprend que 9 points en région de Bruxelles-Capitale.

Les PCB et les PBDE n'ont pas été analysés sur ces échantillons. Les métabolites de pesticides étaient analysés. Aucun test ELISA ou YES-YAS n'a été réalisé sur ces échantillons.

2.4.5.2 Plan d'échantillonnage des eaux en bouteille

La liste des eaux en bouteille analysées dans le cadre du projet est reprise au Tableau A5.7 de l'Annexe 5. Quinze échantillons d'eau en bouteille ont été analysés dans le cadre du projet. Les détails de l'élaboration de ce plan d'échantillonnage sont fournis dans le rapport du projet IMHOTEP (Nott et al., 2018). On peut néanmoins mentionner ici que la construction du plan d'échantillonnage s'est faite en :

- tenant compte des volumes de vente et en privilégiant les eaux de volumes de vente plus élevés ;
- tenant compte à la fois des eaux de marques commerciales et des eaux de type « produit blanc » ;
- privilégiant les eaux en bouteille plastique plutôt qu'en verre, pour éventuellement identifier une interaction entre le matériau de la bouteille et l'eau qu'elle contient ;
- privilégiant les eaux dans des bouteilles de petit volume, pour maximiser le rapport surface intérieure de la bouteille sur volume d'eau, dans le même objectif que celui ayant guidé le choix des matériaux des bouteilles ;
- privilégiant les eaux non pétillantes mais en maintenant quelques eaux pétillantes dans le plan d'échantillonnage, pour vérification.

Dans la mesure du possible, les analyses ont été réalisées sur des bouteilles de même numéro de lot. Cette exigence n'a cependant pas pu être systématiquement rencontrée.

Pour ces échantillons, les PCB, les PBDE, les pesticides et les métabolites de pesticides n'étaient pas analysés. Cinq échantillons ont été soumis à un test YES-YAS.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

2.5 Tableau de synthèse

Le Tableau 7 reprend la synthèse du nombre d'analyses réalisées par type de méthode (y compris tests ELISA et YES-YAS) et par type de matrice. Ce tableau inclut également les échantillons supplémentaires mentionnés en Section 2.4.1.

Au total, au maximum **344** échantillons ont été analysés dans le cadre du projet. Pour certains échantillons (eaux de ruissellement ou certains rejets, par exemple), le volume fourni était trop limité pour permettre l'analyse de l'ensemble des substances données. Ainsi, le nombre maximal de substances fournies par famille varie entre 342 et 345 (un des échantillons a été annulé et reprélevé, mais certains des laboratoires avaient déjà analysés les bouteilles annulées). Les PCB et PBDE ont été analysés sur 177 échantillons. Les pesticides ont été analysés sur un peu plus de 240 échantillons et les métabolites de pesticides ont été analysés sur 166 échantillons. Plus de 100 tests ELISA et YES-YAS ont été réalisés.

Ce tableau reflète une des difficultés principales du projet : la nécessité d'une coordination parfaite entre les laboratoires partenaires. Malgré le relativement grand nombre d'échantillons analysés dans le cadre du projet, aucune procédure de routine n'a pu être mise en place car :

- le planning évoluait de semaine en semaine en fonction des plannings des réseaux sur lesquels le projet s'est appuyé. Dans certains cas, le planning a aussi évolué en fonction des premiers résultats obtenus (par exemple, l'analyse des PCB et PBDE dans les ESO a été remplacée par l'analyse des métabolites de pesticides en cours de projet) ;
- le type d'analyse à réaliser était adapté au cas par cas en vue de respecter au mieux les nombres d'analyses prévues initialement par matrice dans l'AGW du projet (voir Annexe 1). Les nombres et types d'analyse à réaliser sur certains points des réseaux pouvaient évoluer en cours de projet, dans le cas de points pour lesquels des répétitions de mesures étaient prévues ;
- certains échantillons étaient tributaires de conditions météorologiques (eaux de ruissellement), au mieux prévisibles à très court terme.

En sus, les délais d'extraction requis pour la méthode mise en œuvre dans le cadre du projet IMHOTEP et pour certaines autres méthodes (tests YES-YAS par exemple) étant relativement courts (48 h), les transferts entre laboratoires devaient être organisés très rapidement et de façon au moins bihebdomadaire.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 7. Plan d'échantillonnage général. Récapitulatif des analyses réalisées par type d'échantillon (y compris 60 échantillons du projet SEMTEP, 25 échantillons supplémentaires demandés pour la région de Bruxelles-Capitale et 4 échantillons de rejets de STEP supplémentaires. Les chiffres indiqués sont les chiffres réalisés de façon effective, et peuvent différer légèrement des prévisions initiales.

	CPE	**ALK**	**PHL**	**PCB**	**PBDE**	**HAP**	**PER**	**GLY**	**PES 1+PES 2**	**PES 3**	**BEN+ MDC**	**ELISA**	**YES-YAS**
ESO Patri.	34	34	34	0	0	34	34	34	35	34	34	0	0
ESO Pot.	87	87	88	4	4	84	88	88	83	83	84	0	0
ESO BXL	14	14	14	0	0	14	14	14	7	7	14	0	0
ESU DCE	110	110	110	110	110	111	110	110	58	58	0	70	71
ESU Pot.	12	12	12	7	7	12	12	12	12	12	4	0	0
ESU BXL	16	16	16	16	16	13	16	16	6	9	0	0	0
Rejets de STEP	27	27	27	27	27	24	27	27	27	24	0	27	27
Rejets STEP BXL	4	4	4	4	4	3	4	4	3	3	0	0	0
Autres rejets	9	9	9	9	9	5	9	9	4	0	0	9	8
ERU	1	6	5	0	0	6	6	6	5	6	5	1	0
EDIST BXL	9	9	9	0	0	9	9	9	6	6	9	0	0
EBO*	14	15	15	0	0	0	15	15	0	0	15	0	5
Total Wal.	*290*	*295*	*295*	*157*	*157*	*276*	*296*	*296*	*224*	*217*	*137*	*107*	*111*
*Total BXL**	*47*	*48*	*48*	*20*	*20*	*39*	*48*	*48*	*22*	*25*	*28*	*0*	*0*
Total général	**337**	**343**	**343**	**177**	**177**	**315**	**344**	**344**	**246**	**242**	**165**	**107**	**111**

*y compris 5 eaux en bouteilles dont l'analyse est prise en charge par la région de Bruxelles-Capitale

3 RESULTATS ET DISCUSSION

L'ensemble des résultats du projet sont repris dans un fichier construit comme une base de données simple. Les valeurs de concentration sont toutes exprimées en ng/l.

Par souci d'efficacité dans la présentation des résultats, il sera considéré ici de façon générale qu'un PE est toute substance reprise dans la BD EASIS comme PE de Cat. 1, 2, 3a ou 3b, ainsi que toute substance reprise à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

3.1 Considérations préliminaires relatives à la présentation des résultats

3.1.1 Statistiques par substance et statistiques de réseau

De façon analogue à ce qui a été fait dans le cadre du traitement des résultats du projet IMHOTEP, les hypothèses suivantes sont adoptées :

- les valeurs de concentration comprises entre les limites de quantification et de détection sont fixées par défaut à la moitié de la limite de quantification ;
- les valeurs inférieures à la limite de détection sont maintenues à zéro.

De plus, certains points des réseaux ont été échantillonnés plusieurs fois. Pour ce qui concerne les statistiques générales des substances, ces répétitions sont maintenues dans le jeu de données. Par contre, pour ce qui concerne la représentation cartographique des résultats ou pour l'établissement de statistiques de réseau, le traitement appliqué est relativement identique à celui réalisé dans le cadre de l'étude IMHOTEP :

- si le nombre de répétitions est faible (inférieur à 3), c'est la valeur maximale de ces données qui est prise en compte. Dans le cas où le paramètre d'intérêt est une somme de données, c'est bien le maximum de la somme qui est pris en compte, et non la somme des maxima individuels des données ;
- si le nombre de répétitions est plus élevé, les distributions correspondant aux valeurs moyennes et maximales obtenues à chaque point sont représentées sur deux diagrammes distincts. Si le paramètre d'intérêt est une somme de données, on s'intéressera aux valeurs moyennes et maximales de la somme, et non aux sommes des moyennes, médianes et maxima individuels des données.

En pratique, ce second cas ne va s'appliquer ici qu'aux points du réseau « Eaux de surface ».

3.1.2 Représentation cartographique des données

Deux échelles de couleur sont utilisées pour représenter les données quantitatives sur fond cartographique :

- Une échelle comprenant 5 classes allant du blanc au bleu marine et utilisant un dégradé de bleu, pour les substances non normées ;
- Une échelle comprenant 5 classes comprenant le bleu, le vert, le jaune, l'orange et le rouge, pour les substances normées.

Pour les substances non normées (ou, de façon plus générale, tout paramètre non normé), la première classe (blanc) correspond toujours à la valeur nulle (soit l'absence de détection dans le cas de la représentation de concentrations). Les autres classes sont réparties selon les gammes de valeurs rencontrées. Dans le cas de la représentation de concentrations, la seconde classe (bleu clair) correspond toujours à des valeurs comprises entre les limites de détection et de quantification.

Pour les substances normées (sur base de valeurs seuils applicables en Wallonie), une distinction est faite entre les eaux souterraines et les eaux de surface. Dans les eaux souterraines, les classes se répartissent en bleu (0 - 25 % de la valeur seuil), vert (25 - 50% de la valeur seuil), jaune (50 – 75% de la valeur

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

seuil), orange (75 – 100% de la valeur seuil) et rouge (> 100% de la valeur seuil). Pour les pesticides et les métabolites de pesticides, la valeur seuil est la valeur seuil légale de 100 ng/l reprise dans le Code de l'Eau wallon (dont une version coordonnée est disponible sur http://environnement.wallonie.be/legis/Codeenvironnement/codeeaucoordonneR.html). Le Code de l'Eau reprend également une valeur seuil pour le benzo(a)pyrène de 10 ng/l et une valeur seuil de 100 ng/l pour la somme de 4 HAP. Pour les métabolites non pertinents, des valeurs seuils différentes devraient être imposées dans un futur proche. La valeur seuil proposée pour le desphényl-chloridazon est 4,5 µg/l.

Dans les eaux de surface, on utilise successivement le bleu (non détecté), le vert (valeur comprise entre la limite de détection et la limite de quantification), le jaune et l'orange (classes intermédiaires à fixer au cas par cas) et le rouge (dépassement de la valeur seuil). Pour les valeurs seuils, on se réfère en général aux valeurs de NQE, pour autant qu'elles soient applicables en Wallonie pour la caractérisation du bon état chimique des masses d'eau. En effet, pour certains paramètres, les valeurs de NQE dans les eaux ne sont pas d'application en Wallonie. Ce sont les valeurs de NQE dans les biotes qui ont été retenues. C'est le cas notamment pour les HAP et le PFOS, par exemple. On pourra néanmoins dans ce cas citer la NQE dans les eaux à titre de point de comparaison. En fonction que l'on s'intéresse aux valeurs moyennes ou maximales des concentrations, on prendra comme référence la valeur de NQE-MA (moyenne annuelle) ou la valeur de NQE-CMA (concentration maximale admissible) de la directive, respectivement.

3.1.3 Représentation en « boîte à moustache »

Une représentation en « boîte à moustache » ou « box-plot » peut être utilisée pour représenter de façon simplifiée les distributions de résultats obtenus. Celle-ci permet de représenter les éléments suivants :

- les percentiles 5 et 95 de la distribution de valeurs pour le paramètre concerné (représentés par des barres horizontales noires) ;
- les percentiles 25 et 75 (représentés par un cadre bleu) ;
- la médiane (représentée par une barre horizontale rouge) ;
- la moyenne (représentée par une croix rouge) ;
- les points au-delà des percentiles 5 et 95 (représentés sous forme de points noirs).

Les valeurs de concentration sont représentées sur une échelle logarithmique. Dès lors, pour leur représentation sur des diagrammes en « boîte à moustache », les valeurs de concentration nulle sont fixées arbitrairement à 10^{-6} ng/l. Maintenir une valeur nulle n'est pas compatible avec l'échelle logarithmique adoptée. Les valeurs inférieures aux limites de détection sont donc intégrées aux distributions représentées. Dans les cas où les fréquences de détection sont faibles, les distributions peuvent donc être fortement tronquées.

3.1.4 Résultats de tests YES-YAS

Le test permet de déterminer quatre types d'activité. Pour les activités agonistes (YES et YAS), les résultats sont quantitatifs et sont exprimés de façon identique aux autres paramètres si ce n'est que les concentrations sont exprimées en « équivalent substance de référence » (e.g. ng E2 éq/l). Par contre, pour les activités antagonistes (anti-YES et anti-YAS), les résultats sont qualitatifs. La convention suivante a été adoptée :

Anti-YES : « - » : dans le cas d'absence de détection
« + » : pour les résultats compris entre la LOQ et 1 µg 4-HT/l
« ++ » : pour les résultats compris entre 1 et 10 µg 4-HT/l
« +++ » : pour les résultats > 10 µg 4-HT/l

Anti-YAS : « - » : dans le cas d'absence de détection
« + » : pour les résultats compris entre la LOQ et 100 µg Flu/l
« ++ » : pour les résultats compris entre 100 et 1000 µg Flu/l

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

3.2 Eaux souterraines

Pour les eaux souterraines, les résultats sont présentés (i) pour la Wallonie (eaux patrimoniales et potabilisables confondues), puis (ii) pour la région de Bruxelles-Capitale (Sables du Bruxellien/Yprésien comportant des eaux potabilisables).

3.2.1 Statistiques générales

Au maximum, 194 substances sont analysées par échantillons. Les PBDE et les PCB ont été recherchés dans 4 échantillons d'eaux souterraines potabilisables en début de campagne (4 échantillons en Wallonie) puis ont été abandonnés. L'ensemble des méthodes pesticides et métabolites de pesticides ont été appliquées à la plupart des échantillons. Par contre, aucun test ELISA et aucun test YES-YAS n'a été appliqué aux eaux souterraines. Le détail des résultats substances par substance est fourni en Annexe 6.

3.2.1.1 Résultats en Wallonie

Les statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour l'ensemble des échantillons prélevés en Wallonie sont présentées à la Figure 6. Au total, 21310 résultats analytiques sont disponibles pour les 123 échantillons testés. La majorité de ces résultats sont négatifs :

- dans 20053 cas, le résultat obtenu est « non détecté » (résultat < LOD) ;
- dans 444 cas, le résultat est « détecté mais non quantifié » (LOD < résultat < LOQ) ;
- dans 813 cas, un résultat quantifié a été obtenu (résultat > LOQ).

Parmi les résultats quantifiés, seuls 88 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1, 43 correspondent à des PE de Cat. 2, 6 correspondent à des PE de Cat. 3a et 5 correspondent à des PE de Cat. 3b. On peut également observer que 262 résultats correspondent à des substances reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Il sera montré ci-après que les concentrations obtenues pour ces PE sont très faibles.

Au total, 109 substances ne sont jamais détectées, 22 substances sont au mieux détectées mais à une concentration inférieure à la limite de quantification des méthodes, et 63 substances sont mesurées à une valeur supérieure à leur limite de quantification au moins une fois. Parmi celles-ci, 8 sont des PE de Cat. 1, 10 sont des PE de Cat 2, 2 sont des PE de Cat. 3a et 2 sont des PE de Cat. 3b. Dix-sept sont reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Le détail des statistiques relatives aux substances quantifiées et détectées est présenté au Tableau A6.1 en Annexe 6 et est discuté ci-après. La liste des substances jamais détectées est fournie au Tableau A6.2 en Annexe 6.

3.2.1.2 Résultats en région de Bruxelles-Capitale

Les statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour l'ensemble des échantillons prélevés en région de Bruxelles-Capitale sont présentées à la Figure 7. Au total, 1750 résultats analytiques sont disponibles pour les 14 échantillons prélevés dans les Sables du Bruxellien/Yprésien.

La majorité de ces résultats sont négatifs :

- dans 1613 cas, le résultat obtenu est « non détecté » (résultat < LOD) ;
- dans 71 cas, le résultat est « détecté mais non quantifié » (LOD < résultat < LOQ) ;
- dans 66 cas, un résultat quantifié a été obtenu (résultat > LOQ).

Parmi les résultats quantifiés, seuls 21 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1, 10 correspondent à des PE de Cat. 2, 1 correspond à un PE de Cat. 3a et 2 correspondent à des PE de Cat. 3b. On peut également observer que 30 résultats correspondent à des substances reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Tout comme c'est le cas pour la Wallonie, il sera montré ci-après que les concentrations obtenues pour ces PE sont très faibles.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

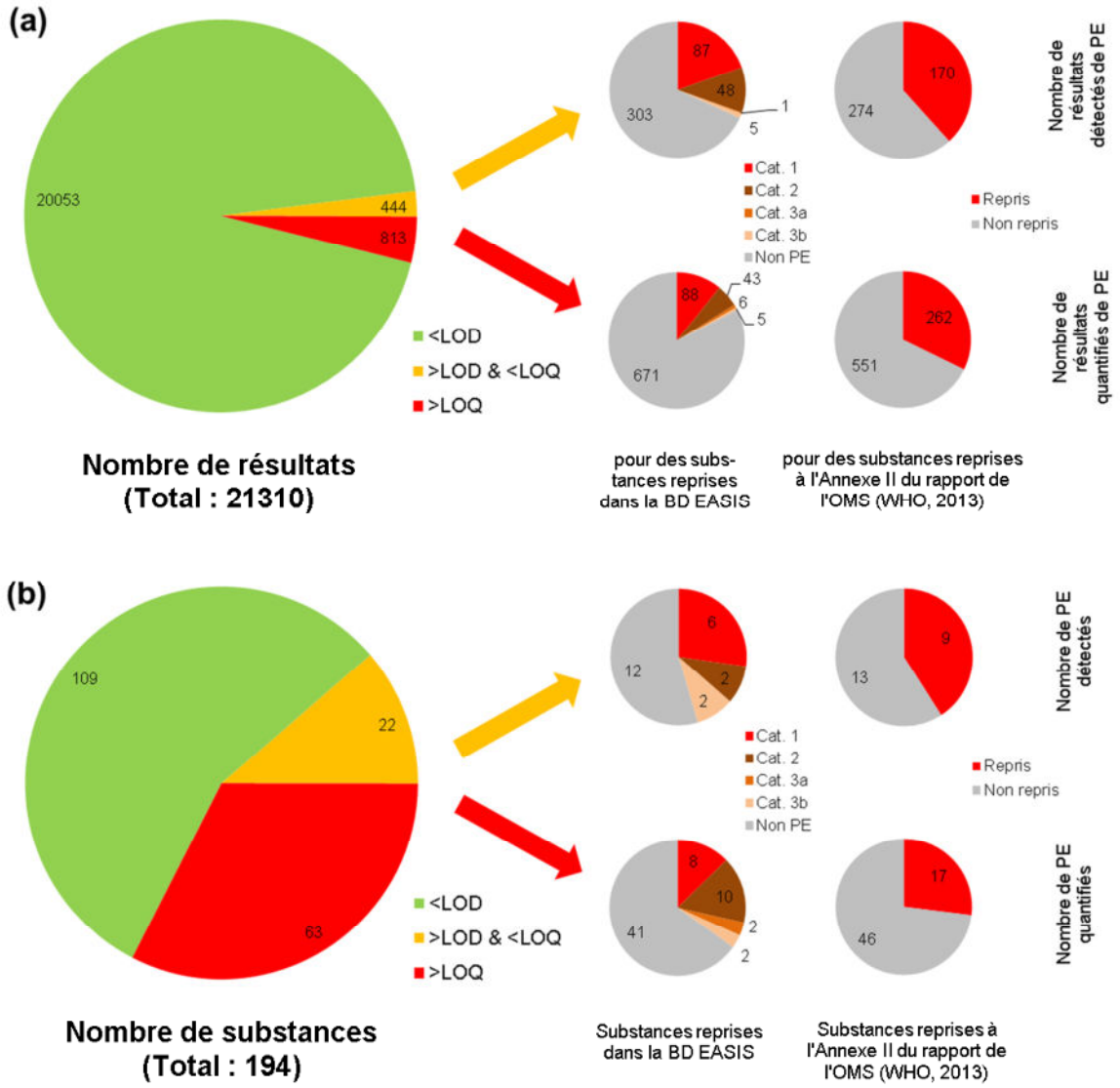


Figure 6. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux souterraines en Wallonie (toutes eaux confondues). (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 21310 données pour 123 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés).

Au total, 138 substances ne sont jamais détectées, 18 substances sont au mieux détectées mais à une concentration inférieure à la limite de quantification des méthodes, et 24 substances sont mesurées à une valeur supérieure à leur limite de quantification au moins une fois. Parmi celles-ci, 7 sont des PE de Cat. 1, 2 sont des PE de Cat 2, 1 est un PE de Cat. 3a et 1 est un PE de Cat. 3b. Onze substances quantifiées sont reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Le détail des statistiques relatives aux substances quantifiées et détectées est présenté au Tableau A6.3 en Annexe 6 et est discuté ci-après. La liste des substances jamais détectées est fournie au Tableau A6.4 en Annexe 6.

La situation en région de Bruxelles-Capitale est globalement assez similaire à celle de la Wallonie : les proportions de nombres de résultats compris entre les limites de détection et de quantification des méthodes sont globalement similaires (Figure 6.a et Figure 7.a) (soit 2,1% en Wallonie et 4,1% en région de Bruxelles-Capitale). Les proportions de résultats correspondant à des PE sont également relativement comparables (3,8 % en Wallonie et 3,8% en région de Bruxelles-Capitale).

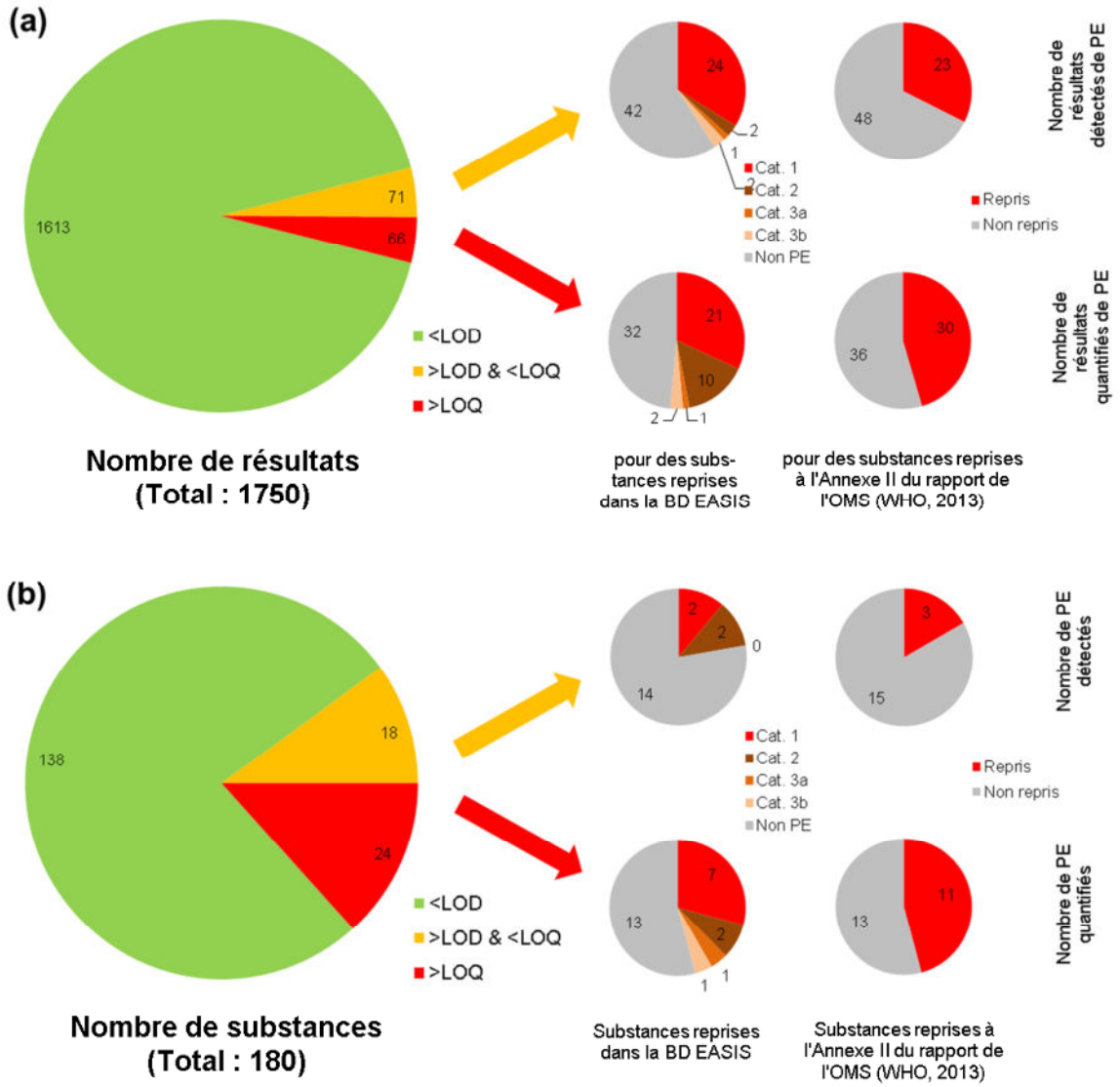


Figure 7. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux souterraines en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 1750 données pour 14 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés).

On constate par contre qu'une plus grande variété de substances est détectée en Wallonie (Figure 6.b et Figure 7.b) (32,5% des substances détectées en Wallonie, contre 13,8% en région de Bruxelles-Capitale). Cette situation est essentiellement liée à la quasi absence d'activité agricole sur le territoire de la région de Bruxelles-Capitale, qui y explique l'absence de la quasi-totalité des pesticides à usage agricole et des métabolites de pesticides dans les eaux souterraines.

3.2.1.3 Etat des eaux souterraines

La Figure 8 présente le nombre de PE détectés pour l'ensemble des points échantillonnés dans le cadre du projet (122 sites). Le nombre maximum de PE est 106. Le nombre maximal de PE détectés est 14, pour un seul point en région de Bruxelles-Capitale (à Evere) et pour un seul point en Wallonie (à Quiévrain, pour la masse d'eau E031 - Sables de la vallée de la Haine). En région de Bruxelles-Capitale, le sud des Sables du Bruxellien/Yprésien semble moins impacté par les PE que le nord.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

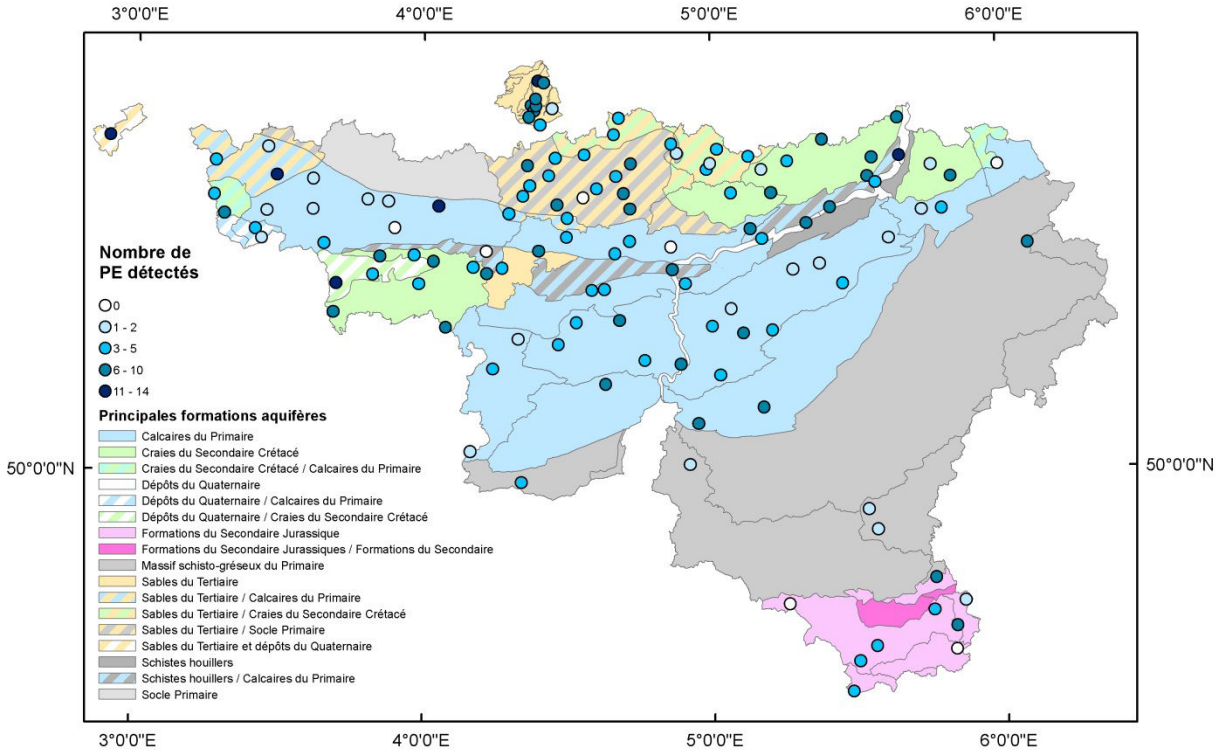


Figure 8. Nombre maximum de PE détectés ou quantifiés dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

En Wallonie, on peut en particulier relever que les Sables du Bruxellien et les Craies du Bassin de Mons et de Hesbaye sont impactés de façon relativement uniforme. Les formations calcaires du Primaire peuvent être impactées localement mais ne le sont pas de façon générale. Ce sont des constats qui reviendront de façon récurrente dans cette section. On peut aussi relever que pour une proportion non négligeable de points (7 points sur 122, soit 5,7%), aucun PE n'est présent à des concentrations quantifiables

La Figure 9 représente la concentration totale en PE pour les points échantillonnés. Les tendances sont globalement identiques à celles de la Figure 8. Les concentrations totales en PE sont généralement très basses, inférieures à 100 ng/l. Pour certains points, elles peuvent néanmoins atteindre plusieurs µg/l. C'est le cas pour certains points dans le nord des eaux souterraines des Sables du Bruxellien de la région de Bruxelles-Capitale. C'est également le cas pour certains points en Wallonie, dans les Sables du Bruxellien, les craies de Hesbaye ou les calcaires du Primaire. On verra néanmoins ci-après que l'origine des contaminations en PE peut être très différente.

3.2.2 Résultats de chimie analytique par familles de PE à usage domestique et/ou industriel

Tout d'abord, on peut s'intéresser au 1H-benzotriazole, qui n'est pas suspecté PE. Celui-ci est détecté dans une proportion importante d'échantillons en Wallonie et est la substance la plus souvent détectée en région de Bruxelles-Capitale. La Figure 10 représente les concentrations observées dans les masses d'eau échantillonnées dans le cadre de ce projet. Le 1H-benzotriale est une substance employée comme additif dans certains liquides de refroidissement industriels. Il est aussi utilisé dans les détergents de lave-vaisselle. C'est une substance relativement persistante dans l'environnement. Il sera dès lors considéré ici comme traceur d'une activité humaine domestique et/ou industrielle. Loos et al. (2010a) en ont détecté dans 53% des échantillons d'eaux souterraines européennes qu'ils ont analysés, et à des concentrations pouvant aller jusqu'à 1 µg/l (la moyenne qu'ils rapportent s'établissant à 24 ng/l).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

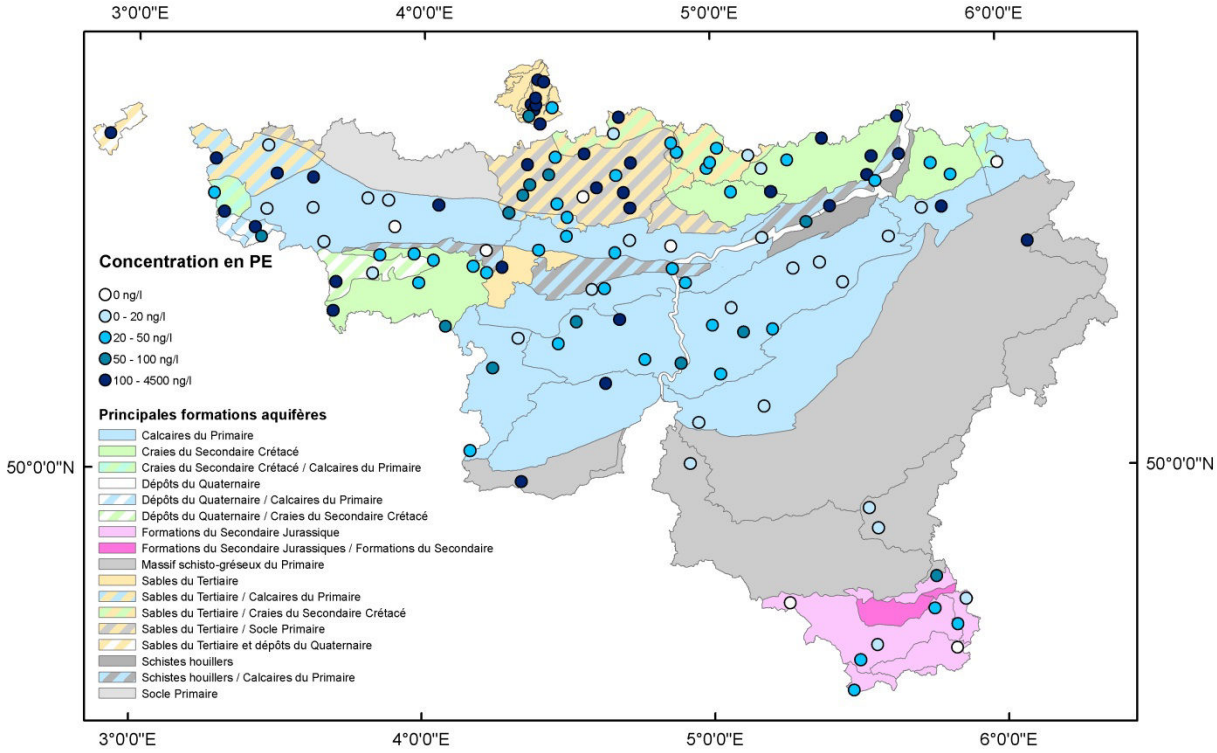


Figure 9. Concentration maximale en somme des PE mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

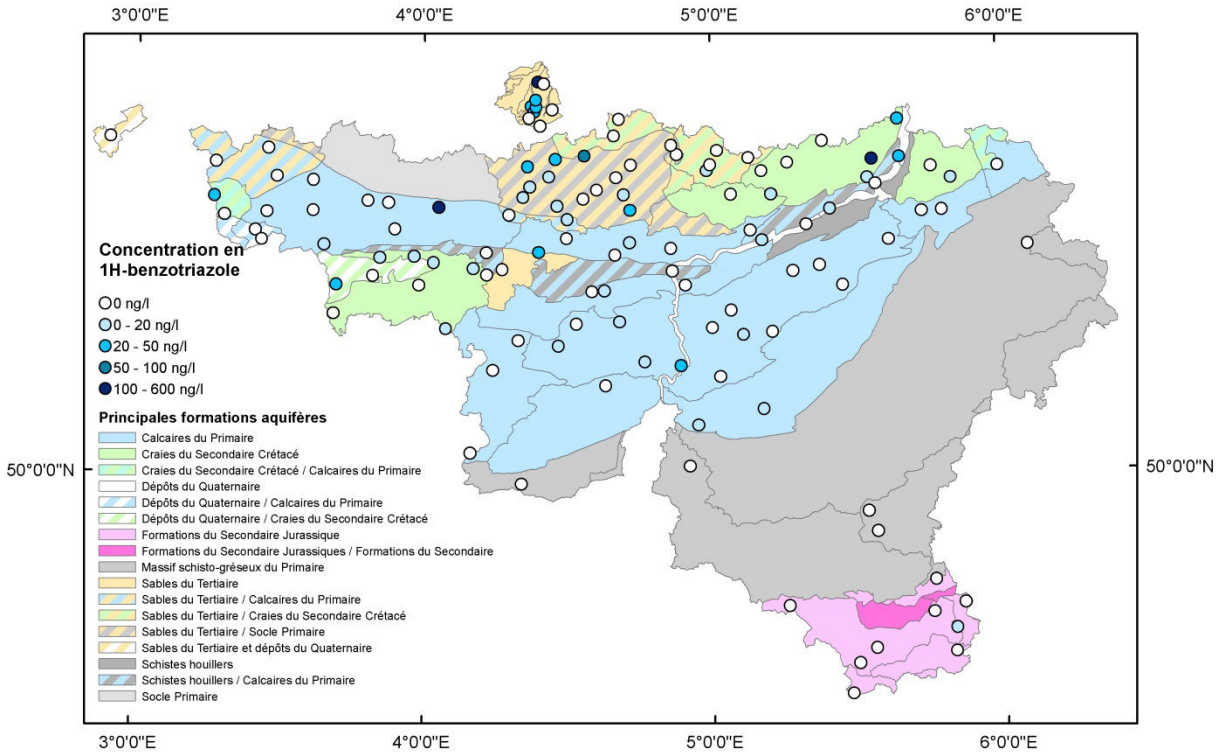


Figure 10. Concentration maximale en 1H-benzotriazole mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Alkylphénols, éthoxylates d'alkyphénols et bisphenol A (ALK)

Les substances de ces familles le plus souvent détectées sont le bisphénol A et le 4-nonylphénols (mélange de branchés). Les distributions de concentrations sont représentées sous forme de « boîte à moustache » en Figure 11. En Wallonie, le bisphénol A est détecté ou quantifié dans environ 30% des échantillons (voir également les données présentées au Tableau A5.1 en Annexe 5). Les concentrations sont cependant très proches de la limite de quantification de 10 ng/l. La concentration maximale mesurée s'établit à 72 ng/l, pour un échantillon du réseau patrimonial prélevé à Estaimpuis (masse d'eau E061 - Sables des Flandres). En région de Bruxelles-Capitale, le bisphénol A est quasi-systématique détecté ou quantifié, mais à des niveaux de concentration comparables à ceux mesurés en Wallonie.

Les taux de détection du 4-nonylphénols (mélange de branchés) sont plus faibles : il n'est détecté ou quantifié que dans environ 20% des échantillons en Wallonie. Il n'est jamais quantifié en région de Bruxelles-Capitale mais est détecté dans 15% des échantillons. Les concentrations maximales en Wallonie dépssent 200 ng/l (la LOQ s'établissant à 90 ng/l pour cette substance).

Loos et al. (2010a) ont notamment mesuré le bisphénol A, le NP1EC, le 4-tert-octylphénol et le 4-nonylphénols sur une gamme d'échantillons d'eaux souterraines européennes, dont des eaux souterraines wallonnes. Ils rapportent des fréquences de détection de l'ordre de 40% pour le bisphénol A et le NP1EC, de l'ordre de 24% pour le 4-tert-octylphénol et de 11% pour le 4-nonlyphénols. Les concentrations moyennes rapportées sont 79 ng/l, 263 ng/l, 1 ng/l et 83 ng/l respectivement pour le bisphénol A, le NP1EC, le 4-tert-octylphénol et le 4-nonylphénols. Les concentrations maximales peuvent être supérieures de deux ordres de grandeur aux valeurs moyennes. Si les fréquences de détection sont globalement similaires à celles obtenues ici, les niveaux de concentration qu'ils rapportent peuvent donc être beaucoup plus élevés. On peut néanmoins noter que les échantillons wallons analysés dans le cadre de l'étude de Loos et al. (2010a) correspondaient à une sélection ciblée de 8 points de qualité générale assez dégradée et d'un témoin de qualité générale réputée bonne. On n'a pas d'indication sur les autres échantillons analysés par Loos et al. (2010a) et leurs résultats rapportés ici doivent donc bien être pris à titre indicatif.

Phtalates (PHL)

En Wallonie, les phtalates sont assez peu détectés dans les eaux souterraines. Le DEP est parfois détecté et est quantifié une fois à 75 ng/l et une fois à 164 ng/l. Le BBP est quantifié 3 fois : une fois à 126 ng/l, une fois à 268 ng/l et une fois à 4464 ng/l. Ce dernier résultat a été obtenu pour un échantillon du réseau patrimonial prélevé à Couthuin (masse d'eau M011 - Calcaires du bassin de la Meuse bord Nord). Ces fréquences de détection ne permettent pas une représentation en « boîte à moustache ».

En région de Bruxelles-Capitale, le DEP est quantifié 4 fois, dont une fois à 764 ng/l. Le DEHP est quantifié deux fois, à 1517 ng/l et à 2426 ng/l. Ce sont ces valeurs de concentration qui influencent la concentration totale en PE à la hausse et justifient les résultats présentés en Figure 9. Plusieurs autres phtalates sont quantifiés plusieurs fois à des concentrations comprises entre 50 et 90 ng/l. Pour les points qui ont été échantillonnés plusieurs fois au cours du projet, les résultats obtenus sont variables. En particulier, les valeurs maximales obtenues ne sont généralement pas confirmées.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP peuvent être occasionnellement détectés dans les eaux souterraines wallonnes ou bruxelloises. Ils ne sont jamais détectés de façon isolée et les 16 HAP sont généralement présents dans un échantillon à des concentrations comparables. Les niveaux de concentration sont cependant très bas et de l'ordre de grandeur des limites de quantification des méthodes. La Figure 12 représente la distribution spatiale des concentrations maximales en somme de HAP dans les eaux souterraines et permet de mettre en évidence les quelques points où les concentrations en HAP sont plus élevées. Comme la somme est calculée sur l'ensemble des 16 HAP (et sur 4 HAP), la valeur paramétrique de 100 ng/l du Code de l'Eau n'est pas applicable comme norme réglementaire. Elle est néanmoins maintenue comme limite pour la dernière classe de couleur adoptée.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

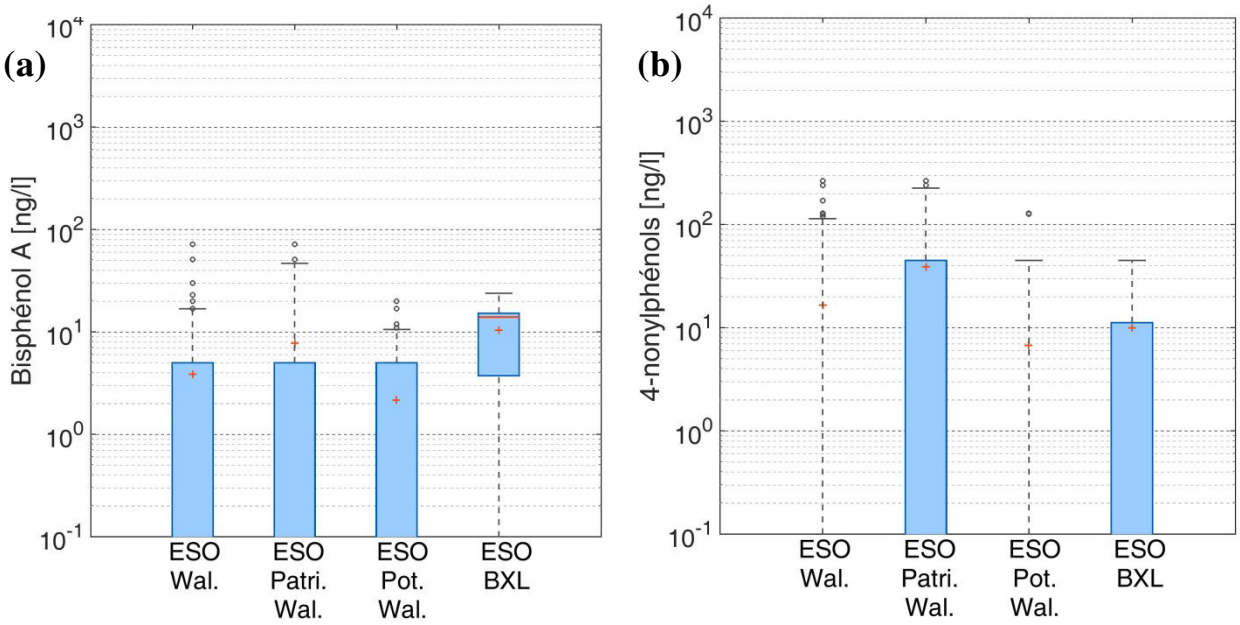


Figure 11. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux souterraines. (a) Bisphénol A (LOQ : 10 ng/l). (b) 4-nonylphénols (mélanges de branchés) (LOQ : 90 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux souterraines wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux souterraines wallonnes patrimoniales, pour les eaux souterraines wallonnes potabilisables, et pour les eaux souterraines en région de Bruxelles-Capitale. Distributions correspondant aux valeurs de concentrations maximales en un point, si celui-ci a été analysé plusieurs fois dans le cadre du projet.

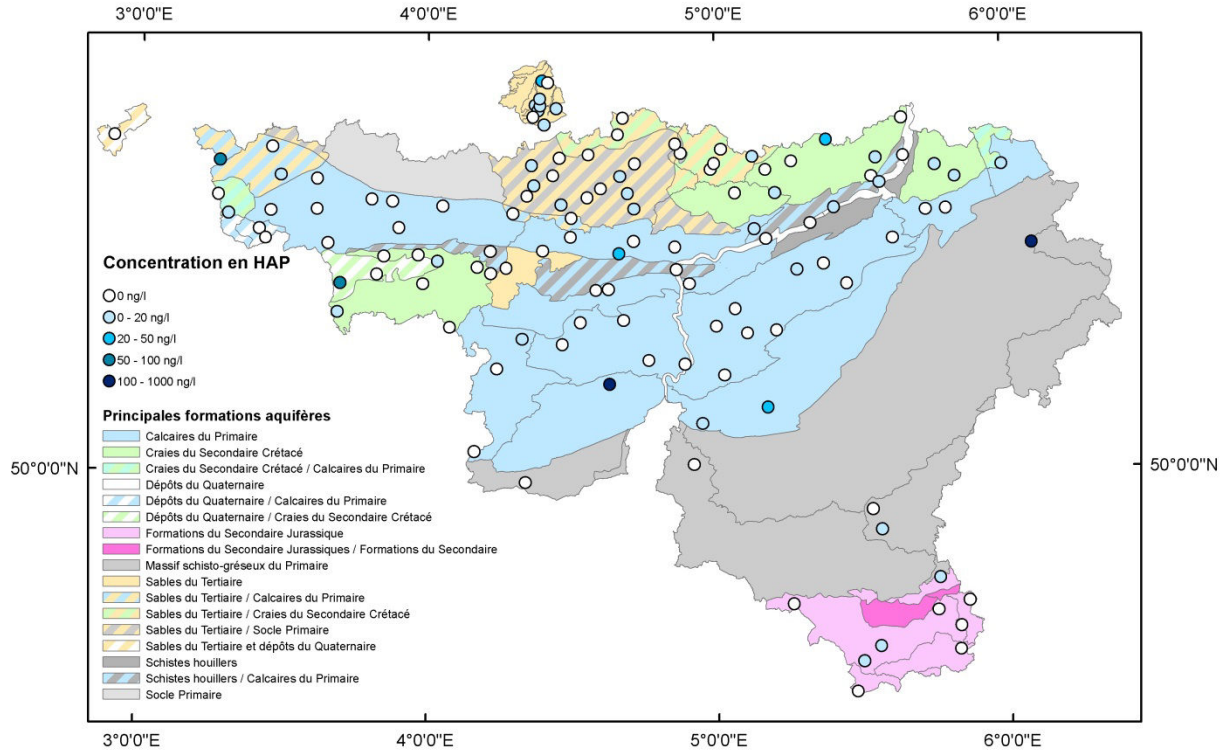


Figure 12. Concentration maximale en somme des HAP mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Polychlorobiphényls (PCB)

Les PCB n'ont été recherchés que sur 4 échantillons d'eau souterraine potabilisable, en début de projet. L'ensemble des résultats étaient négatifs. Il a été décidé d'abandonner l'analyse de cette famille de substances pour les échantillons suivants.

Polybromodyphényléthers (PBDE)

Comme les PCB, les PBDE n'ont été recherchés que sur 4 échantillons d'eau souterraine potabilisable, en début de projet. L'ensemble des résultats étaient négatifs. Il a été décidé d'abandonner l'analyse de cette famille de substances pour les échantillons suivants.

Chlorophénols (CPE)

En Wallonie, les chlorophénols ne sont que très rarement détectés. Le 2,4,6-trichlorophénol est quantifié une fois à 350 ng/l, dans un échantillon prélevé à Frasnes-lez-Anvaing (masse d'eau E013 - Calcaires de Peruwelz-Ath-Soignies). Le 2,3,4,5-tétrachlorophénol a été quantifié à 12 ng/l (valeur correspondant par ailleurs à la LOQ) dans un échantillon prélevé à Chaumont-Gistoux (masse d'eau E051 - Sables du Bruxellien). Les chlorophénols ne sont jamais détectés dans les eaux souterraines des Sables du Bruxellien/Yprésien bruxellois.

Composés perfluorés (PER)

En raison des limites de quantification très basses obtenues pour les méthodes d'analyse développées dans le cadre du projet, les fréquences de détection des composés perfluorés sont relativement élevées par comparaison aux autres familles de substances (pour rappel et à titre d'exemple, la LOQ du PFOS s'établit à 0,2 ng/l). Les 5 composés perfluorés sont détectés dans au moins 35% des échantillons en Wallonie. En région de Bruxelles-Capitale, seul le PFOS n'est détecté que dans 13% des échantillons. Les 4 autres composés perfluorés sont détectés dans 35 à 45% des échantillons. La distribution spatiale des détections et des quantifications des composés perfluorés est représentée en Figure 13. On constate que ce sont principalement les craies du bassin de Mons et, dans une mesure plus limitée, de Hesbaye qui sont impactées. On constate aussi que, par point du réseau, les détections et les quantifications se font de façon simultanée pour l'ensemble des 5 substances : si un des 5 perfluorés est détecté, les 4 autres le sont généralement aussi.

La somme des concentrations en composés perfluorés est représentée en Figure 14. La plupart des points sont caractérisés par des concentrations inférieures à 5 ng/l. Seuls quelques points ont des concentrations en somme des 5 perfluorés supérieures à 50 ng/l. A titre d'exemple, les distributions statistiques de valeurs de concentration en PFOS et PFOA sont représentées en Figure 15. Les valeurs moyennes sont systématiquement inférieures à 1 ng/l.

Loos et al. (2010a) rapportent des fréquences de détection dans une sélection d'eaux souterraines européennes de l'ordre de 65% pour le PFOA, de 50% pour le PFOS, de 30 à 35% pour le PFHpA et le PFHxS, mais n'ont pas détecté de PFHxA. Les concentrations moyennes qu'ils rapportent sont, comme ici, de l'ordre de 1 à 4 ng/l. Les concentrations maximales qu'ils rapportent vont d'environ 20 ng/l pour le PFHxS et le PFHpA, à 39 ng/l pour le PFOA et 135 ng/l pour le PFOS. Ces chiffres sont supérieurs aux résultats obtenus ici.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

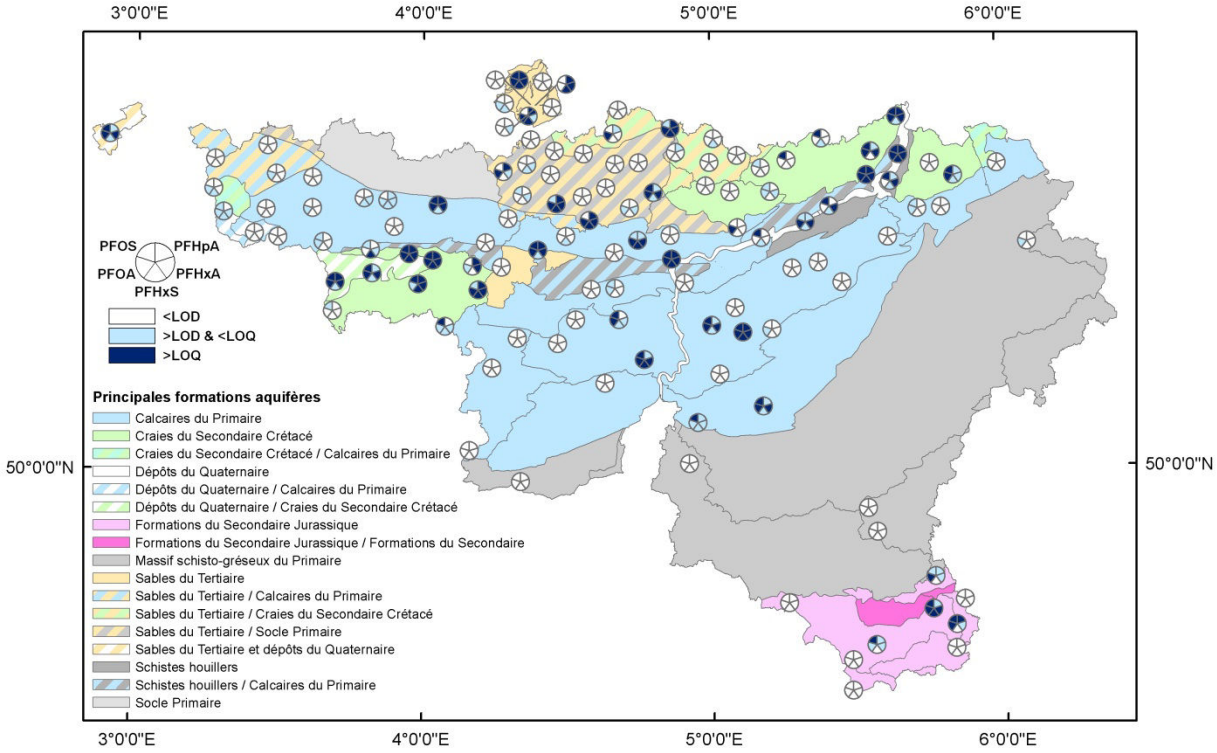


Figure 13. Distribution spatiale des détections et des quantifications des composés perfluorés dans les eaux souterraines de Wallonie (eaux potabilisables et patrimoniales) et de Bruxelles-Capitale (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

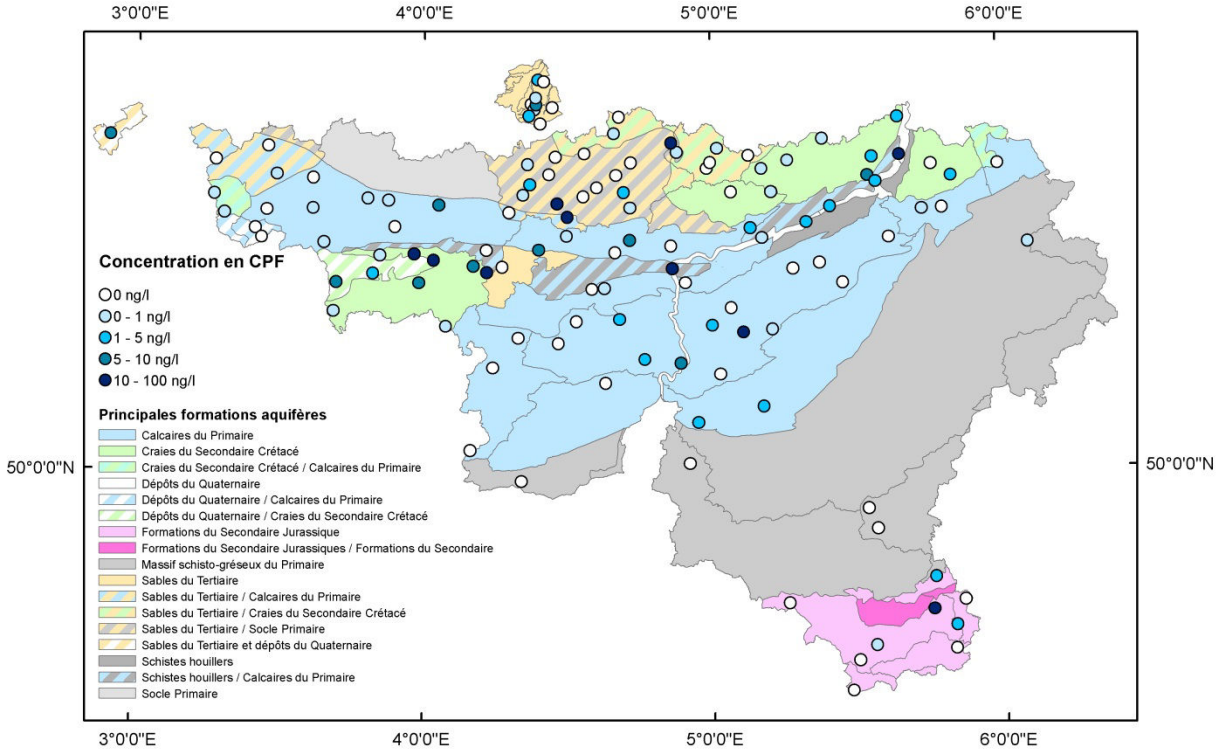


Figure 14. Concentration maximale en somme des composés perfluorés mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

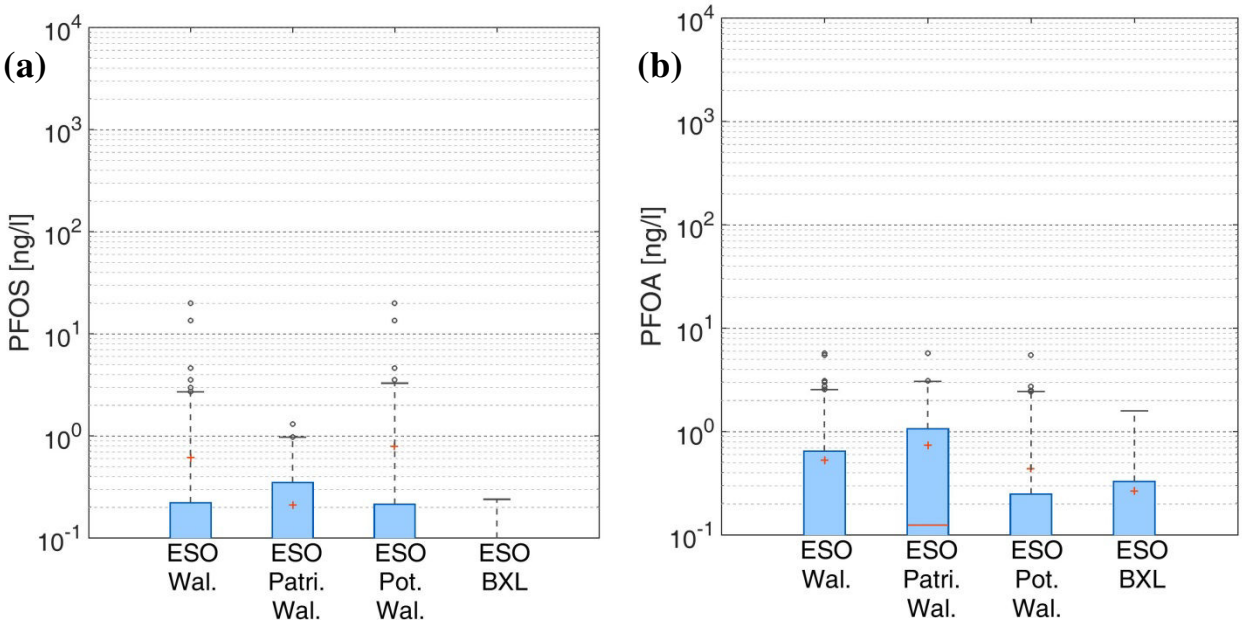


Figure 15. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux souterraines. (a) PFOS (LOQ : 0,2 ng/l). (b) PFOA (LOQ : 0,5 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux souterraines wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux souterraines wallonnes patrimoniales, pour les eaux souterraines wallonnes potabilisables, et pour les eaux souterraines en région de Bruxelles-Capitale. Distributions correspondant aux valeurs de concentrations maximales en un point, si celui-ci a été analysé plusieurs fois dans le cadre du projet.

3.2.3 Résultats de chimie analytique pour les pesticides et métabolites de pesticides

3.2.3.1 Données générales

Parmi les 120 pesticides et métabolites de pesticides recherchés dans le cadre du projet, 79 ne sont jamais détectés en Wallonie, 6 sont au mieux détectés, mais à des concentrations inférieures aux limites de quantification des méthodes, 12 sont quantifiés une seule fois, 10 sont quantifiés 2 à 5 fois et 11 substances sont quantifiées plus de 5 fois. Parmi les 10 substances les plus souvent quantifiées, 6 sont des métabolites de pesticides. En particulier, les deux métabolites du chloridazon sont les deux substances les plus souvent détectées et les substances détectées à des niveaux de concentration les plus élevés (voir aussi le Tableau A5.1 en Annexe 5). En région de Bruxelles-Capitale, 106 pesticides ne sont jamais détectés, 5 pesticides sont au mieux détectés, et seuls 7 pesticides sont quantifiés (voir aussi le Tableau A5.3 en Annexe 5).

3.2.3.2 PE à usage agricole

Le cas de l'atrazine et la déséthylatrazine, ainsi que de certains autres pesticides interdits

Bien que l'atrazine soit interdite depuis 2005, les fréquences de détection de la substance et son métabolite restent importantes dans les eaux souterraines de Wallonie. La déséthylatrazine est la 3^e substance la plus souvent quantifiée (dans près de 70% des échantillons) et l'atrazine est la 5^e (quantifiée dans près de 50% des échantillons). La Figure 16 et la Figure 17 représentent les concentrations obtenues pour ces deux substances. La situation est relativement similaire pour la simazine et le diuron (PE de Cat. 2, interdits depuis 2007), mais dans une moindre mesure. Les niveaux de concentration pour ces deux substances sont illustrés à la Figure 18 et à la Figure 19. L'atrazine, la déséthylatrazine, le diuron et la simazine sont 4 des 5 substances les plus souvent détectées dans les échantillons prélevés en région de Bruxelles-Capitale. Les distributions statistiques de concentration pour l'atrazine et la déséthylatrazine sont représentées en Figure 20.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

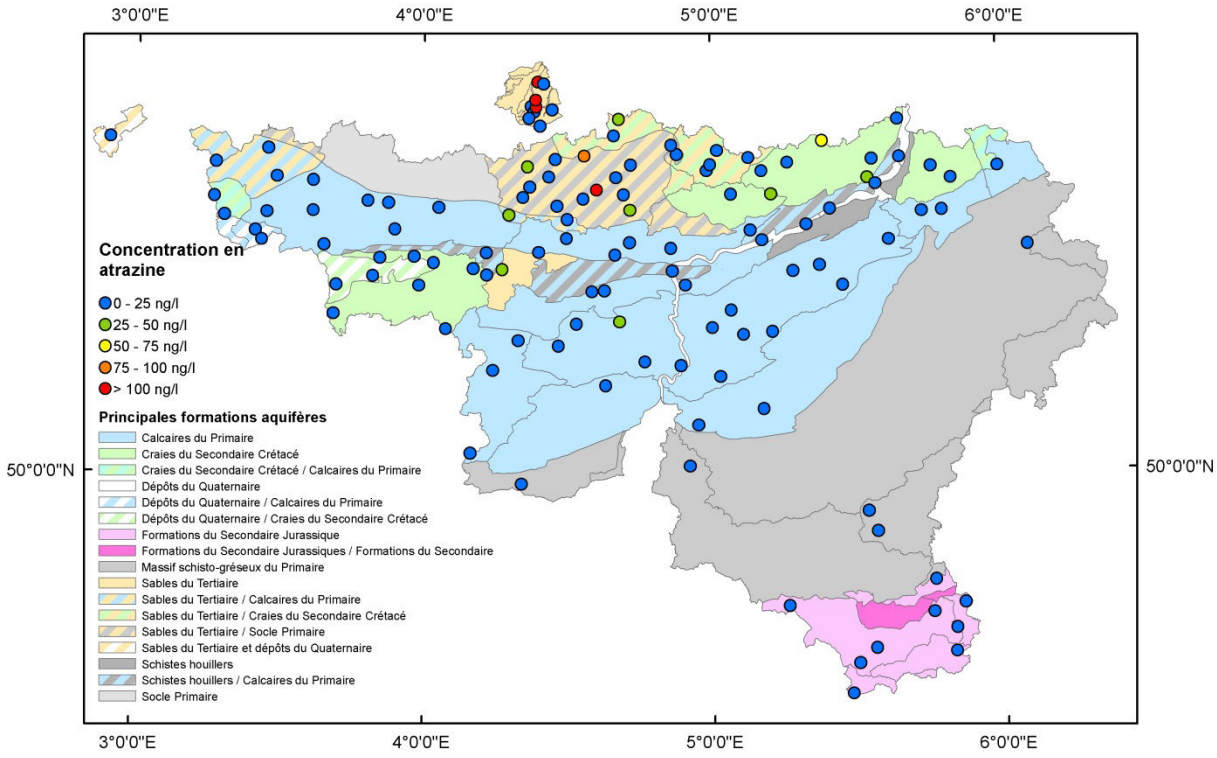


Figure 16. Concentration maximale en atrazine mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

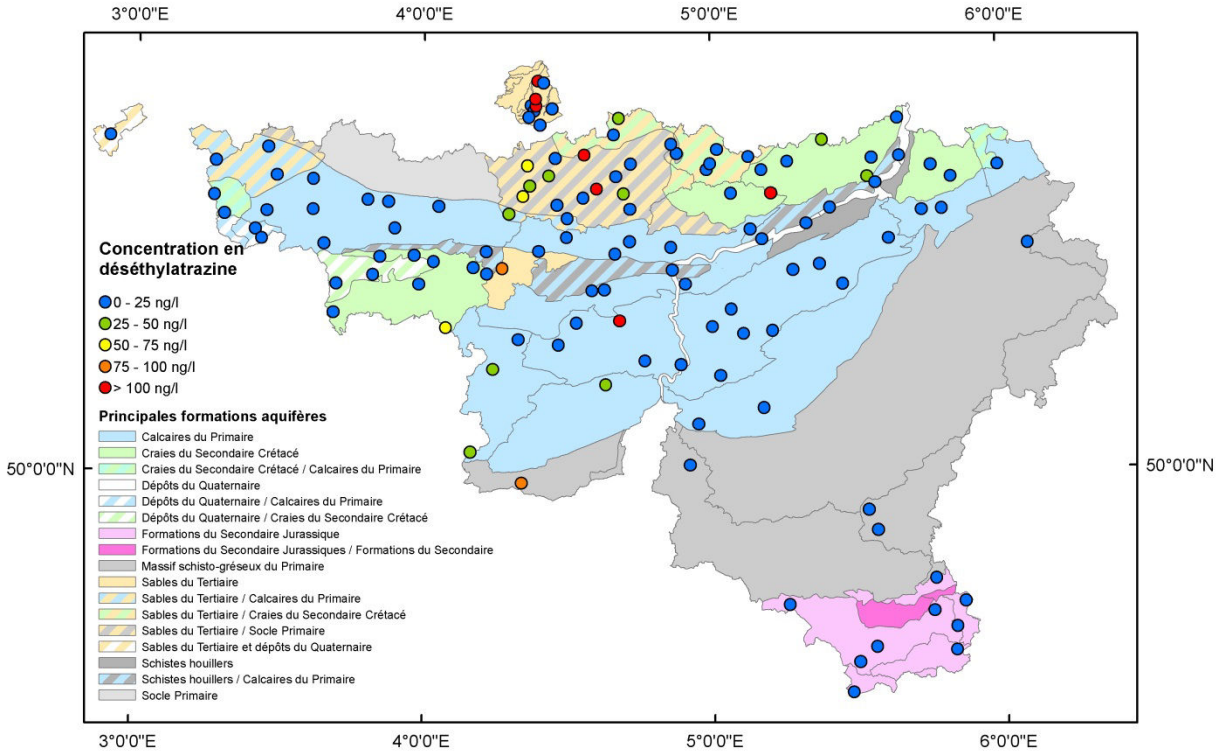


Figure 17. Concentration maximale en déséthylatrazine mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

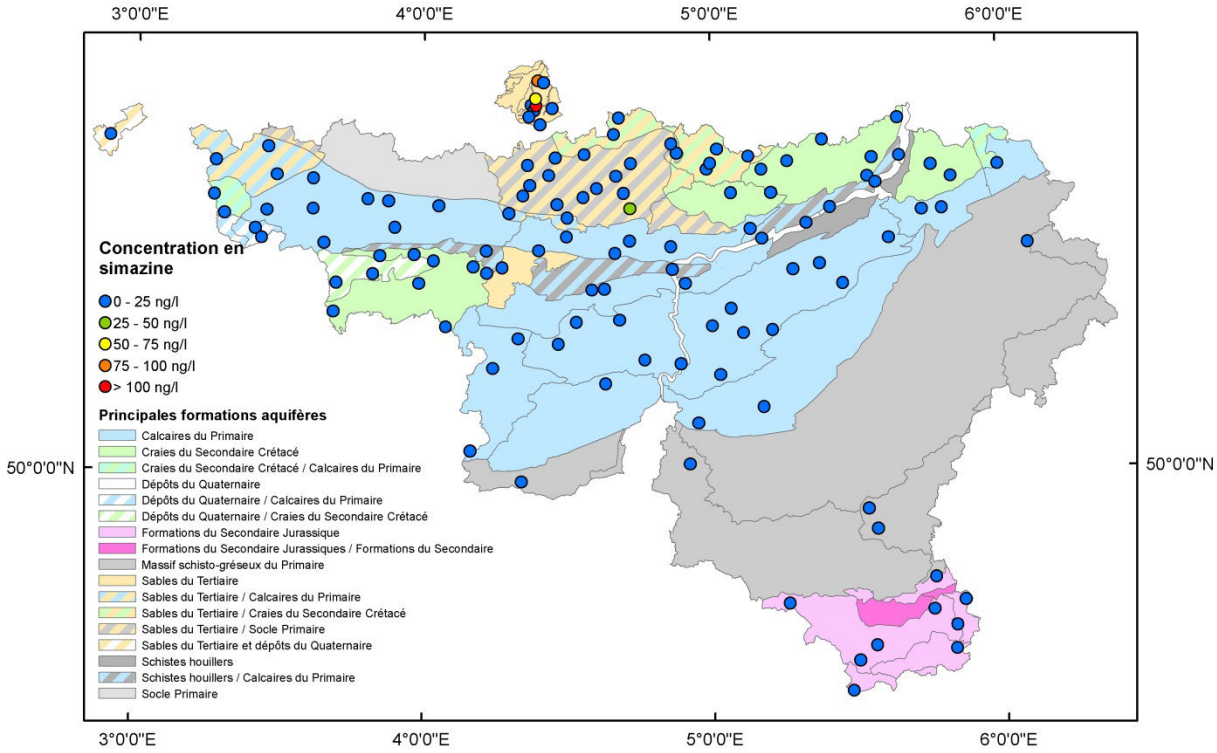


Figure 18. Concentration maximale en simazine mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

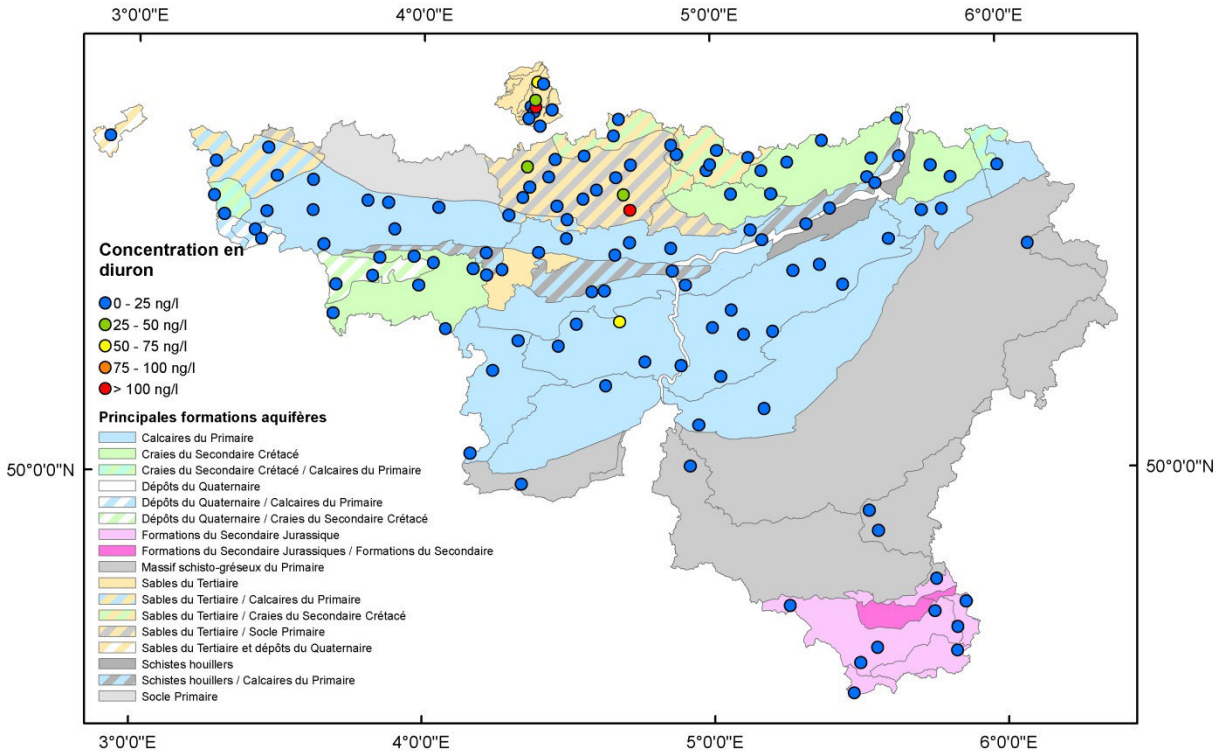


Figure 19. Concentration maximale en diuron mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

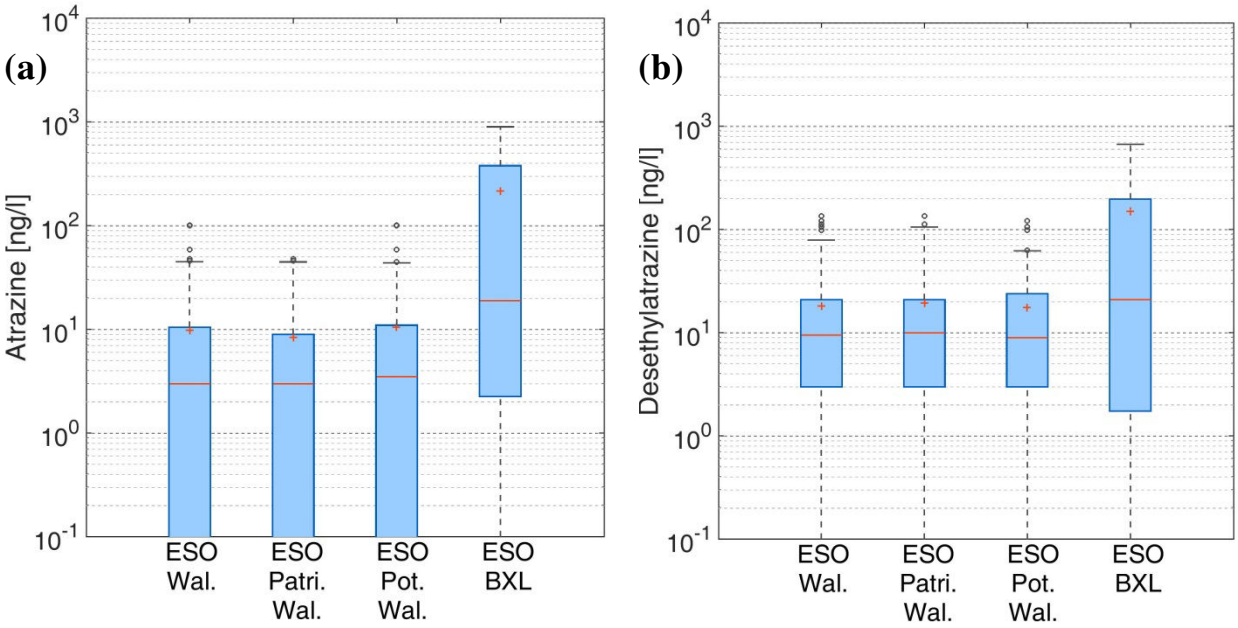


Figure 20. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux souterraines. (a) Atrazine (LOQ : 6 ng/l). (b) Déséthylatrazine (LOQ : 6 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux souterraines wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux souterraines wallonnes patrimoniales, pour les eaux souterraines wallonnes potabilisables, et pour les eaux souterraines en région de Bruxelles-Capitale. Distributions correspondant aux valeurs de concentrations maximales en un point, si celui-ci a été analysé plusieurs fois dans le cadre du projet.

Loos et al. (2010a) rapportent des fréquences de détection inférieures mais comprises entre 25% et 40% pour ces 4 substances, ainsi que des concentrations moyennes plus faibles que celles observées ici.

Le cas du glyphosate

En Wallonie, le glyphosate est quantifié dans les eaux souterraines une fois à 97 ng/l, dans un échantillon prélevé à Mettet (masse d'eau M021 - Calcaires et Grès du Condroz). En région de Bruxelles-Capitale, il est quantifié une seule fois à 177 ng/l et détecté dans un autre échantillon. Pour ce qui concerne son métabolite principal, l'AMPA, il est quantifié 4 fois à des concentrations comprises entre 40 et 240 ng/l environ et détecté deux fois dans les eaux souterraines wallonnes. Il est par contre omniprésent à très faible concentration (< 50 ng/l) dans les échantillons prélevés en région de Bruxelles-Capitale.

Autres PE à usage agricole

La plupart des autres PE à usage agricole ne sont soit jamais détectés, soit au mieux détectés ou quantifiés de façon isolée. Ce constat concerne en particulier les pesticides organochlorés, les insecticides (pyréthrinoïdes, organophosphorés et carbamates), et les fongicides azolés.

3.2.3.3 Autres pesticides et métabolites de pesticide d'intérêt

Les cas des néonicotinoïdes

Pour rappel, cette famille de substances n'est pas suspectée comme PE mais elles sont persistantes et toxiques pour certaines espèces comme les abeilles. Parmi les 5 pesticides néonicotinoïdes suivis dans le cadre du projet, le thiaclopride et l'acétamipride ne sont jamais détectés. L'imidaclopride et la clothianidine sont chacun détectés deux fois. Le thiamethoxam n'est détecté qu'une seule fois.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Le cas des métabolites de pesticides non pertinents

Outre l'AMPA déjà discuté ci-avant, les 7 autres métabolites de pesticides non pertinents recherchés représentent l'essentiel des substances détectées dans les eaux souterraines wallonnes. Ces métabolites ont été suivis dans les eaux souterraines pour déterminer l'effet des grandes cultures (betteraves, céréales, maïs, colza,...). Ils sont donc issus de pesticides utilisés en grande quantité. Aucun d'entre eux n'est cependant suspecté comme PE. La Figure 21 reprend le nombre de métabolites de pesticides détectés à chaque point. A titre d'exemple, la Figure 22 reprend les concentrations en desphényl-chloridazon.

On peut considérer que les métabolites non pertinents sont relativement ubiquistes en Wallonie. Leurs concentrations sont importantes (> 10 µg/l) en particulier dans les Sables du Bruxellien. Les eaux souterraines des Sables du Bruxellien/Yprésien en région de Bruxelles-Capitale sont par contre relativement peu impactées par les métabolites de pesticides à usage agricole, en raison des activités agricoles limitées dans cette région.

La Figure 23 reprend les distributions statistiques des 4 métabolites non pertinents les plus souvent détectés : les deux métabolites du chloridazon, le métabolite du VIS 01 et le metolachlore ESA. Le metazachlore ESA suit une distribution assez similaire à celle du metalochore ESA. Le metolachlore OA et le metazachlore OA sont détectés moins souvent et les données ne permettent pas d'établir des diagrammes en « boîte à moustache » pertinents pour ces deux substances. Comme la gamme de l'échelle de concentrations est limitée à 10 µg/l et maintenue identique pour l'ensemble des résultats présentés ici, les percentiles 90 et les maxima des distributions relatives au desphenyl-chloridazon n'apparaissent pas sur le diagramme.

Loos et al. (2010a) rapportent des données pour les deux métabolites du chloridazon. Les fréquences de détection et les niveaux de concentration rapportés sont beaucoup plus faibles qu'ici.

3.2.4 Synthèse pour les eaux souterraines

Les eaux souterraines wallonnes et bruxelloises sont de façon générale de très bonne qualité. Plus de la moitié des substances recherchées dans les eaux souterraines n'ont jamais été détectées. Environ 10% des substances recherchées sont au mieux détectées à une concentration inférieure à leur limite de quantification, parmi lesquelles moins d'une dizaine de PE. Un peu moins d'un tiers des substances recherchées ont été mesurées à des concentrations supérieures à leur limite de quantification, dont 10 à 20 PE. Sur 122 points échantillonnés, on ne détecte aucun PE dans 7 d'entre eux (environ 6% des sites). Pour 10 points échantillonnés (12% des sites), on détecte au maximum 1 PE. Pour 30 sites (soit environ 25% des sites), on détecte 2 ou 3 PE. Pour les points échantillonnés les plus impactés, on détecte au maximum 14 PE en même temps, sur un total de 106 PE recherchés. La somme des concentrations en PE est généralement inférieure à 100 ng/l.

Pour ce qui concerne les substances à usage domestique et/ou industriel, certains points peuvent être très localement impactés en bisphénol A, en certains alkylphénols, en certains phtalates ou en HAP, mais généralement à des concentrations très basses. En région de Bruxelles-Capitale, dans les Sables du Bruxellien/Yprésien, c'est la présence – non continue dans le temps – de certains phtalates à plus forte concentration (> 1 µg/l) qui tend à dégrader la qualité de l'eau en certains points. Les composés perfluorés sont relativement ubiquistes, mais à des niveaux de concentration inférieurs à 10 ng/l. Localement, les concentrations en perfluorés peuvent être plus importantes, mais n'excèdent jamais 100 ng/l.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

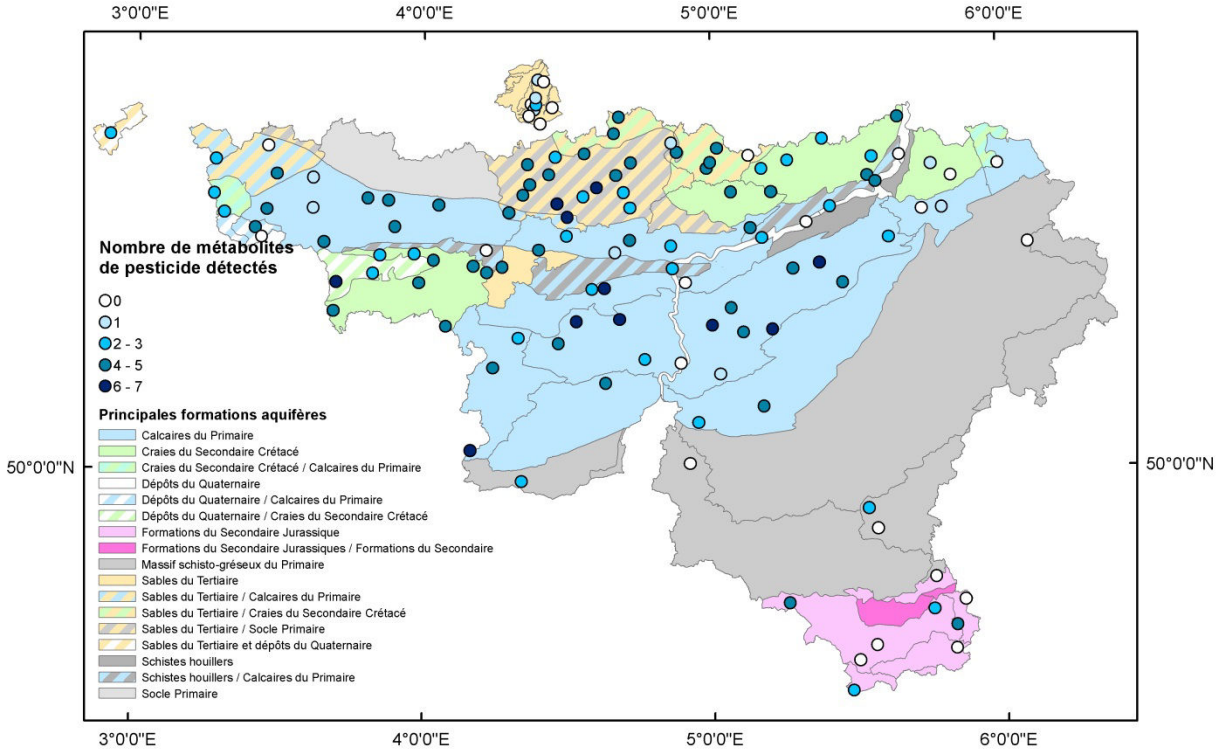


Figure 21. Nombre maximum de métabolites de pesticide mesurés dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (uniquement métabolites du chloridazon, du chlorothalonil, du metolachlore et du metazachlore) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

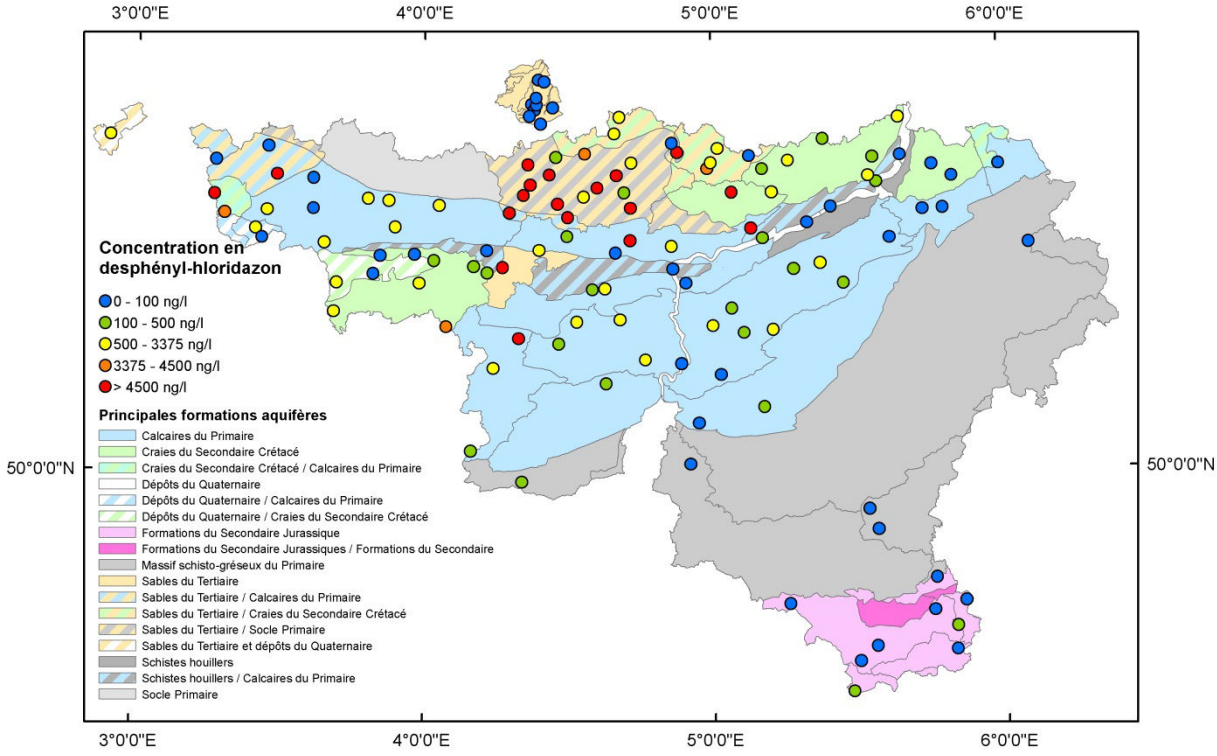


Figure 22. Concentration maximale en desphényl-chloridazon mesurée dans les eaux souterraines en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

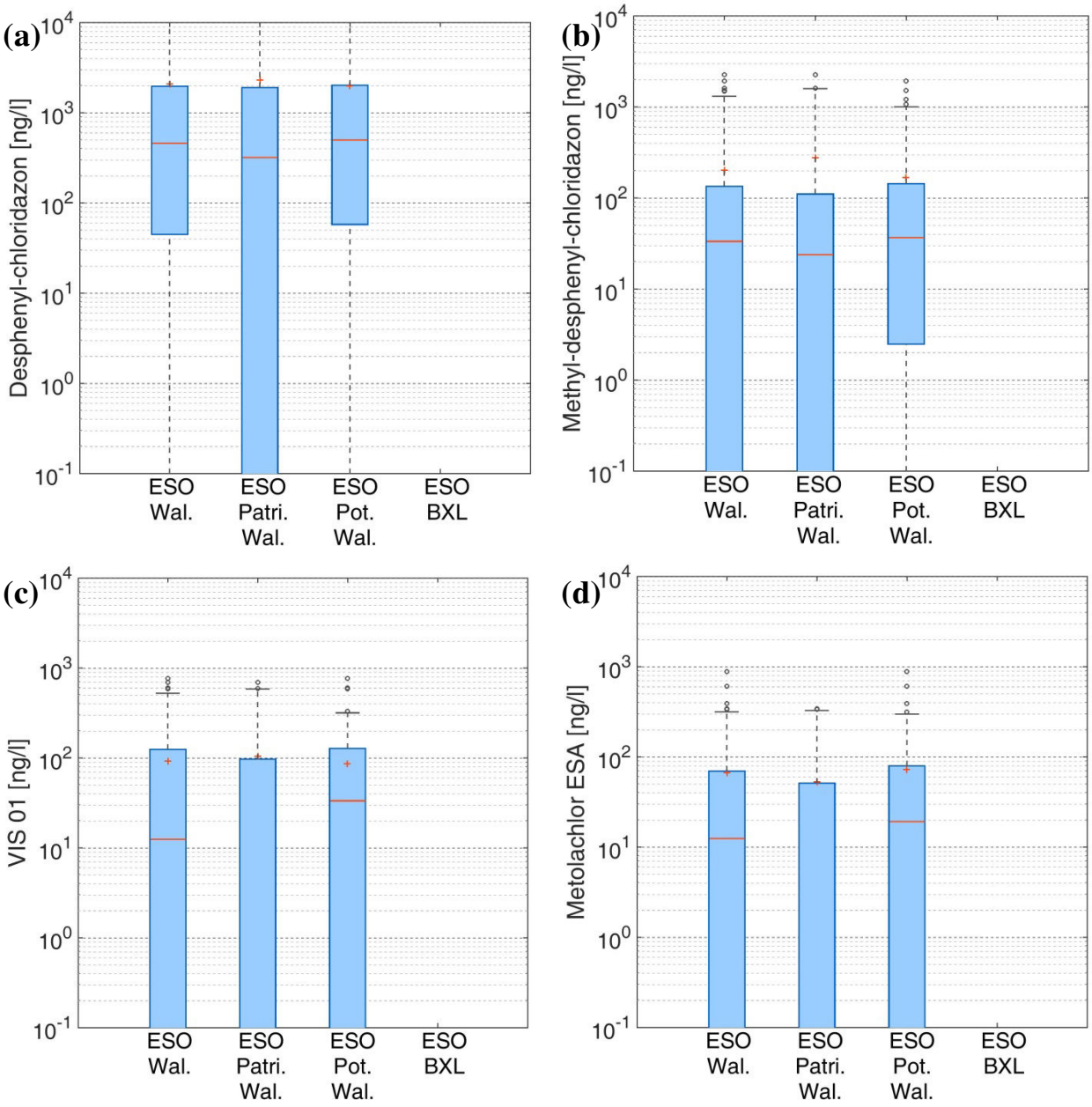


Figure 23. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux souterraines. (a) Desphenyl-chloridazon (LOQ : 25 ng/l). (b) Methyl-desphenyl-chloridazon (LOQ : 10 ng/l). (c) VIS 01 (LOQ : 25 ng/l). (d) Metolachlore ESA (LOQ : 25 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux souterraines wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux souterraines wallonnes patrimoniales, pour les eaux souterraines wallonnes potabilisables. Les données relatives à la région de Bruxelles-Capitale ne permettent pas d'établir les distributions correspondantes. Distributions correspondant aux valeurs de concentrations maximales en un point, si celui-ci a été analysé plusieurs fois dans le cadre du projet.

Pour ce qui concerne les pesticides et métabolites de pesticides, la Wallonie est logiquement plus impactée que la région de Bruxelles-Capitale. On observe partout des concentrations faibles en pesticides, dont certains sont pourtant interdits depuis plus de 10 ans. Certaines familles de pesticides ne sont au mieux détectées qu'à des concentrations inférieures aux limites de quantification des méthodes, dont en particulier les pesticides organochlorés, les insecticides (pyréthrinoïdes, organophosphorés et carbamates), et les fongicides azolés. En Wallonie, ce sont principalement les métabolites de pesticides non pertinents qui sont détectés, très souvent et dans certains cas à des concentrations très importantes (>10 µg/l). Ces métabolites non pertinents ne sont pas des perturbateurs endocriniens reconnus.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

3.3 Eaux de surface

Tout comme pour les eaux souterraines, les résultats relatifs aux eaux de surface sont présentés (i) pour la Wallonie (réseau DCE et eaux potabilisables confondues), puis (ii) pour la région de Bruxelles-Capitale. Dans certains cas, des résultats spécifiques au réseau DCE ou aux eaux potabilisables wallonnes peuvent être déjà fournis, mais l'essentiel de la discussion relative aux eaux potabilisables sera fourni en Section 3.5. Le détail des résultats substance par substance est fourni en Annexe 7.

3.3.1 Statistiques générales

Au maximum, 195 substances sont analysées par échantillon. L'ensemble des méthodes pesticides n'ont été appliquées qu'à une sélection d'échantillons. Les métabolites de pesticides n'ont pas été analysés. Des tests ELISA et YES-YAS ont été appliqués à certains échantillons.

3.3.1.1 Résultats en Wallonie

Les statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour l'ensemble des échantillons prélevés en Wallonie sont présentées à la Figure 24. Au total, 16864 résultats analytiques sont disponibles pour les 124 échantillons testés. Une proportion importante de ces résultats sont négatifs :

- dans 12488 cas, le résultat obtenu est « non détecté » (résultat < LOD) ;
- dans 1280 cas, le résultat est « détecté mais non quantifié » (LOD < résultat < LOQ) ;
- dans 3096 cas, un résultat quantifié a été obtenu (résultat > LOQ).

Parmi les résultats quantifiés, 447 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1, 370 correspondent à des PE de Cat. 2, 93 correspondent à des PE de Cat. 3a et 14 correspondent à des PE de Cat. 3b. On peut également observer que 955 résultats correspondent à des substances reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Au total, 73 substances ne sont jamais détectées, 20 substances sont au mieux détectées mais à une concentration inférieure à la limite de quantification des méthodes, et 102 substances sont mesurées à une valeur supérieure à leur limite de quantification au moins une fois. Parmi celles-ci, 16 sont des PE de Cat. 1, 17 sont des PE de Cat 2, 2 sont des PE de Cat. 3a et 8 sont des PE de Cat. 3b. Vingt-huit sont reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Le détail des statistiques relatives aux substances quantifiées et détectées est présenté au Tableau A7.1 en Annexe 7 et est discuté ci-après. La liste des substances jamais détectées est fournie au Tableau A7.2 en Annexe 7.

3.3.1.2 Résultats en région de Bruxelles-Capitale

Les statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour l'ensemble des échantillons prélevés en région de Bruxelles-Capitale sont présentées à la Figure 25. Au total, 1744 résultats analytiques sont disponibles pour les 16 échantillons testés. Une proportion importante de ces résultats sont négatifs :

- dans 1462 cas, le résultat obtenu est « non détecté » (résultat < LOD) ;
- dans 137 cas, le résultat est « détecté mais non quantifié » (LOD < résultat < LOQ) ;
- dans 331 cas, un résultat quantifié a été obtenu (résultat > LOQ).

Parmi les résultats quantifiés, seuls 51 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1, 32 correspondent à des PE de Cat. 2, 13 correspond à un PE de Cat. 3a et 5 correspondent à des PE de Cat. 3b. On peut également observer que 117 résultats correspondent à des substances reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Tout comme c'est le cas pour la Wallonie, il sera montré ci-après que les concentrations obtenues pour ces PE sont très faibles.

Au total, 120 substances ne sont jamais détectées, 14 substances sont au mieux détectées mais à une concentration inférieure à la limite de quantification des méthodes, et 52 substances sont mesurées à une valeur supérieure à leur limite de quantification au moins une fois. Parmi celles-ci, 10 sont des PE de Cat. 1, 5 sont des PE de Cat 2, 2 sont des PE de Cat. 3a et 2 sont des PE de Cat. 3b. Parmi les substances quantifiées, 16 sont reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

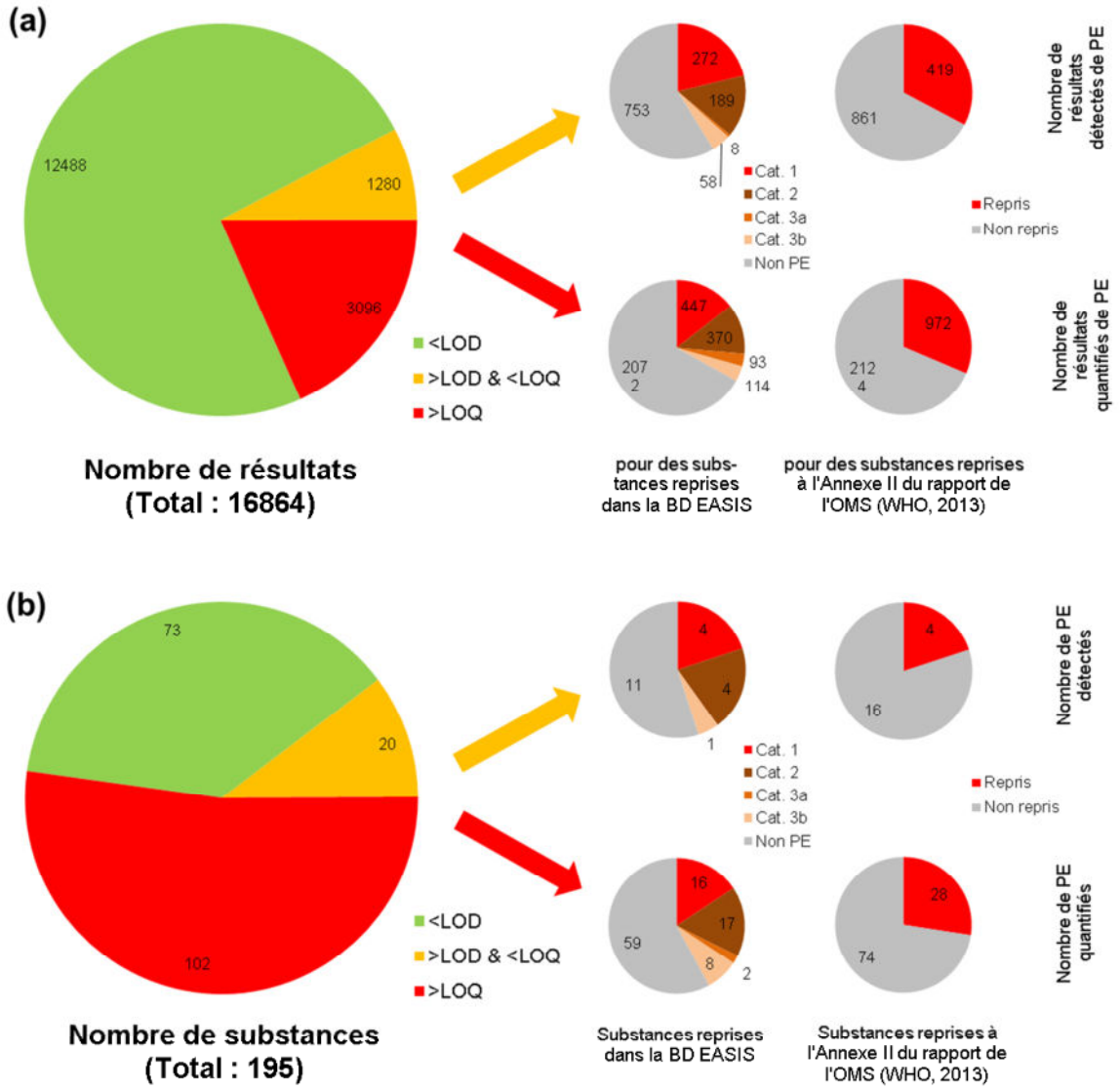


Figure 24. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux de surface en Wallonie. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 16864 données pour 124 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés).

Le détail des statistiques relatives aux substances quantifiées et détectées est présenté au Tableau A7.3 en Annexe 7 et est discuté ci-après. La liste des substances jamais détectées est fournie au Tableau A7.4 en Annexe 7.

Comme pour les eaux souterraines, la situation relative aux eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale est globalement assez similaire à celle de la Wallonie : les proportions de nombres de résultats compris entre les limites de détection et de quantification des méthodes sont globalement similaires (Figure 24.a et Figure 25.a). Les proportions de résultats correspondant à des PE sont également relativement comparables. On constate par contre qu'une plus grande variété de substances est détectée en Wallonie (Figure 24.b et Figure 25.b). Tout comme pour les eaux souterraines, cette situation est essentiellement liée à la quasi absence d'activité agricole sur le territoire de la région de Bruxelles-Capitale, qui y explique l'absence de la quasi-totalité des pesticides et métabolites de pesticides dans les eaux souterraines.

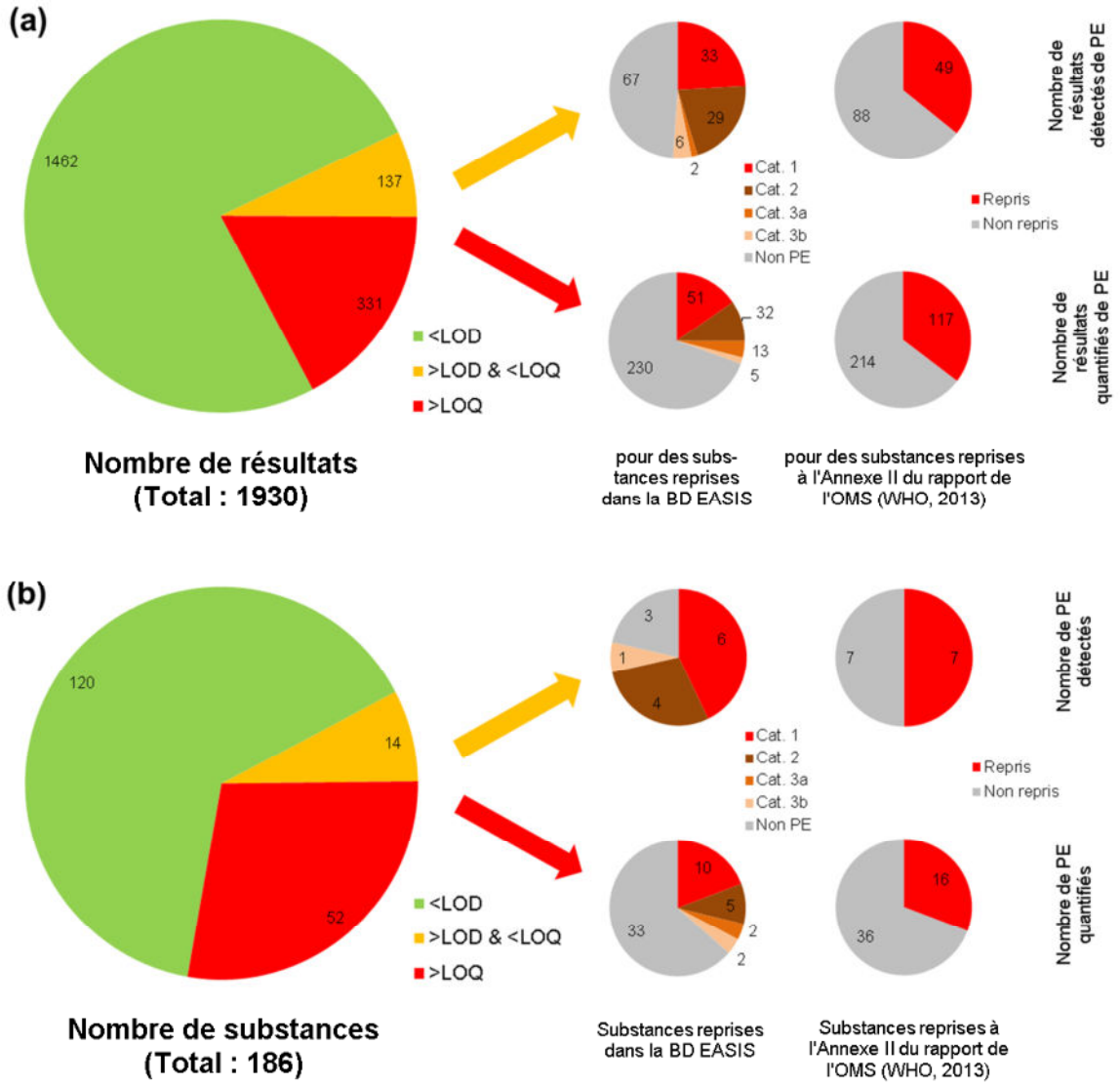


Figure 25. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 1 744 données pour 16 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés).

3.3.1.3 Etat des eaux de surface

La Figure 26 présente le nombre de PE détectés pour l'ensemble des points échantillonnés dans le cadre du projet. Le nombre maximum de PE est 106. Le nombre maximal de PE détectés pour une station est 41, pour la Rhosnes à Orroir. De façon générale, l'ouest et le nord de la Wallonie sont relativement fort impactés par la présence de PE dans les eaux de surface, en résultat d'une densité d'activité plus importante. En région de Bruxelles-Capitale, le nombre maximal de PE détectés est 28. On constate également logiquement que les eaux de surface sont de meilleure qualité en amont de la capitale (sud de la région) qu'en aval (nord de la région). La Senne y est aussi généralement plus impactée que le canal. On peut finalement relever que tous les points échantillonnés sont impactés par des PE. La Figure 27 représente la concentration totale en PE pour les points échantillonnés. Les tendances sont globalement identiques à celles de la Figure 26. Les concentrations totales en PE sont beaucoup plus élevées que ce qui était observé pour les eaux souterraines. Seuls les points au sud et à l'est de la Wallonie présentent des concentrations totales en PE inférieures à 500 ng/l

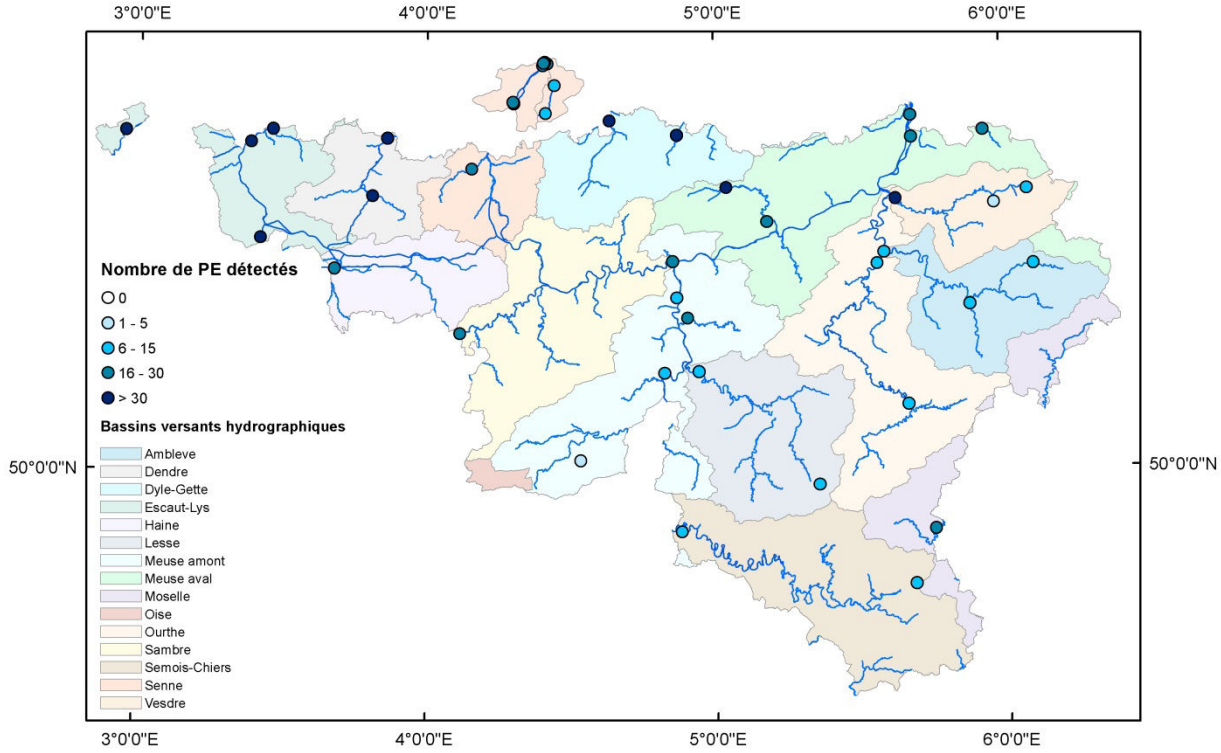


Figure 26. Nombre maximum de PE détectés ou quantifiés dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

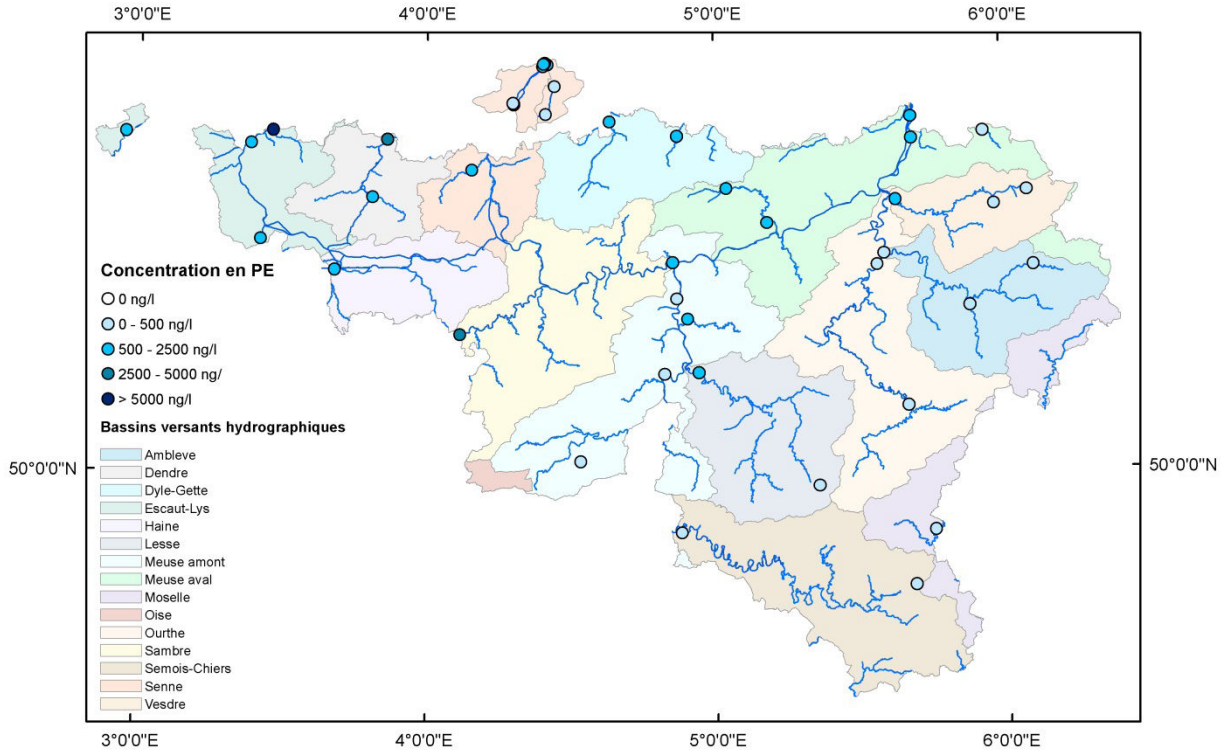


Figure 27. Concentration maximale en somme des PE mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues) (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

La Rhosnes à Orroir présente une concentration totale en PE de près de 8 µg/l. En région de Bruxelles-Capitale, les concentrations totales en PE sont de l'ordre de 5 fois plus faibles en amont de la capitale qu'en aval.

3.3.2 Résultats de chimie analytique par familles de PE à usage domestique et/ou industriel

Comme pour les eaux souterraines, le 1H-benzotriazole est parmi les substances les plus souvent détectées. La Figure 28 représente les concentrations observées pour cette substance dans les eaux de surface dans le cadre de ce projet. On remarque tout d'abord certaines différences entre les distributions des valeurs maximales et moyennes. La distribution des valeurs maximales est tirée par la valeur maximale mesurée sur la Sambre avant son confluent avec la Meuse. Il s'agit vraisemblablement d'un pic temporaire. La distribution de valeurs moyennes est probablement plus représentative des pressions anthropiques sur les eaux de surface.

Pour ce traceur d'activité domestique et/ou industrielle, Loos et al. (2009, 2010b) rapportent des valeurs de concentration moyenne comprises entre 300 et 500 ng/l, et une valeur maximale de l'ordre de 8 µg/l. Ces chiffres sont globalement du même ordre de grandeur que ce qui est observé ici pour la Wallonie et Bruxelles-Capitale.

Alkylphénols, éthoxylates d'alkyphénols et bisphénol A (ALK)

Les substances de ces familles le plus souvent détectées sont le bisphénol A, le NP1EC, le 4-nonylphénols (mélange de branchés) et les deux éthoxylates de nonylphénols (les NP1OE et NP2OE). On ne détecte pas de tétrabromobisphénol A dans les eaux de surfaces analysées. On ne détecte pas de 4-n-nonylphénols. On peut parfois détecter ou quantifier à faible concentration du 4-tert-octylphenol, mais on ne retrouve aucun de ses deux éthoxylates.

La Figure 29 montre les distributions des concentrations maximales et moyennes en bisphénol A dans les eaux de surface. On constate que les concentrations aux points de sortie du territoire wallon correspondent au haut de la gamme des valeurs mesurées. C'est en particulier le cas pour la Meuse à Visé. C'est également le cas pour l'Escaut à Pottes, la Rhosnes à Orroir et la Haine à Hensies. Les valeurs obtenues dans l'Escaut à Bléharies, qui constitue un point d'entrée du territoire wallon, sont également dans le haut de la gamme de valeurs rencontrées. La Figure 30 montre les distributions correspondant à la somme des alkylphénols et éthoxylates d'alkylphénols. On constate que l'extrême ouest du territoire wallon est particulièrement impacté par les alkylphénols et éthoxylates d'alkyphénols. Par contre, on ne détecte aucune de ces substances dans une proportion importante de points situés dans le sud et l'est du territoire wallon. En région de Bruxelles-Capitale, le canal est significativement moins impacté que la Senne.

Le bisphénol A et le NP1EC sont quasi ubiquistes dans les eaux de surface. Le bisphénol A est détecté dans près de 80% des échantillons en Wallonie et dans plus de 85% des échantillons en région de Bruxelles-Capitale (voir aussi les résultats présentés aux Tableaux A7.1 et A7.3 en Annexe 7). Ses distributions de concentrations maximales et moyennes sont représentées sous forme de « boîte à moustache » en Figure 31.a et b. Comme sur les représentations cartographiques, on constate que les eaux de surface potabilisables sont très peu impactées et que la situation de la région de Bruxelles-Capitale est moins favorable que celle de la Wallonie. Loos et al. (2009) rapportent pour le bisphénol A dans les eaux de surface européennes une fréquence de détection de l'ordre de 30% et une concentration moyenne de l'ordre de 25 ng/l. Si cette valeur est du même ordre que la valeur moyenne obtenue tous échantillons confondus, la fréquence de détection du bisphénol A reste plus élevée qu'ailleurs en Europe.

Le NP1EC est détecté dans près de 70% des échantillons en Wallonie et dans plus de 85% des échantillons en région de Bruxelles-Capitale. Ses distributions de concentrations maximales et moyennes sont représentées sous forme de « boîte à moustache » en Figure 31.c et d. Pour cette substance, Loos et al. (2009) rapportent des fréquences de détection proches de 100% et une concentration moyenne de 553 ng/l, largement supérieure aux résultats obtenus ici.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

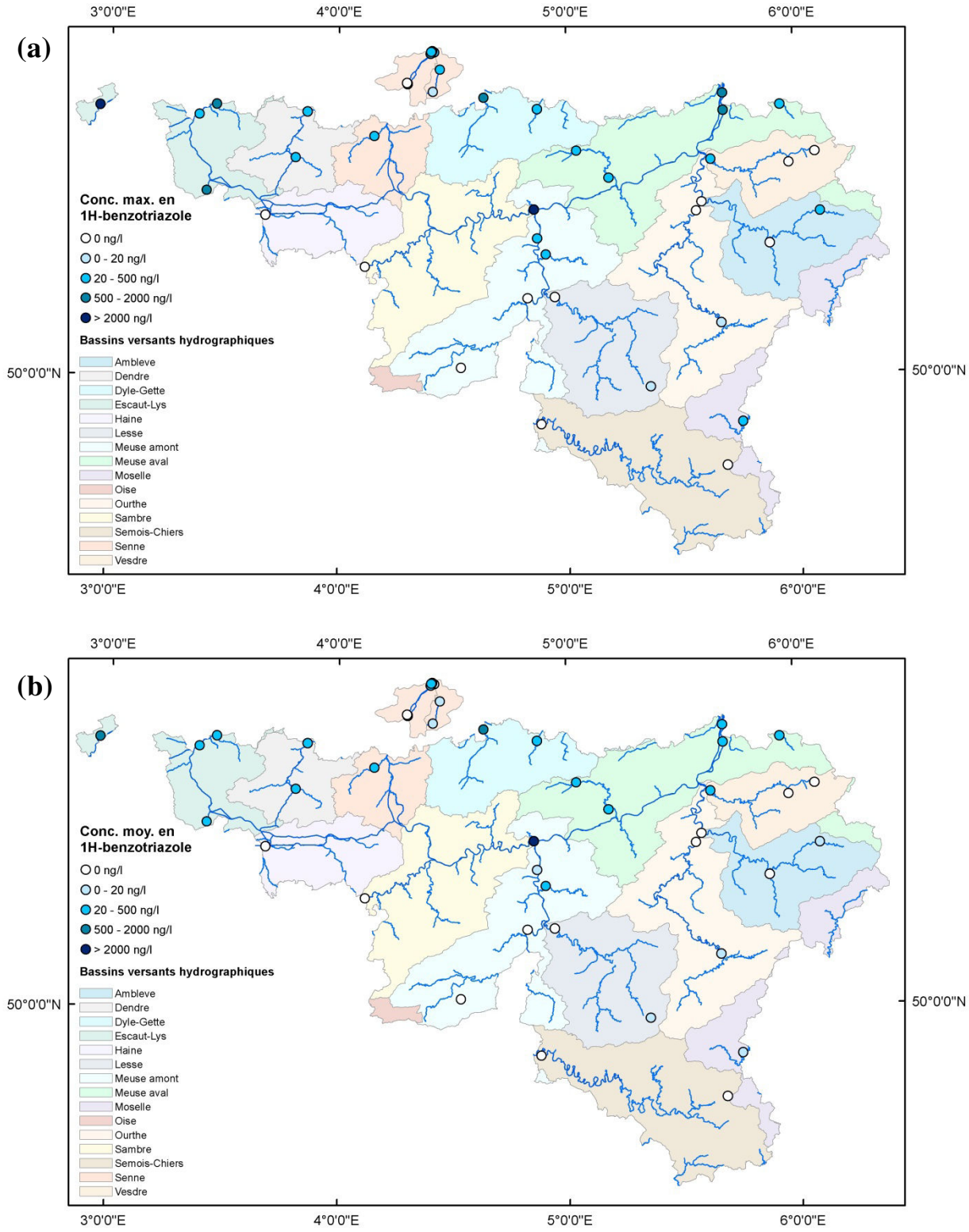


Figure 28. Concentration en 1H-benzotriazole mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

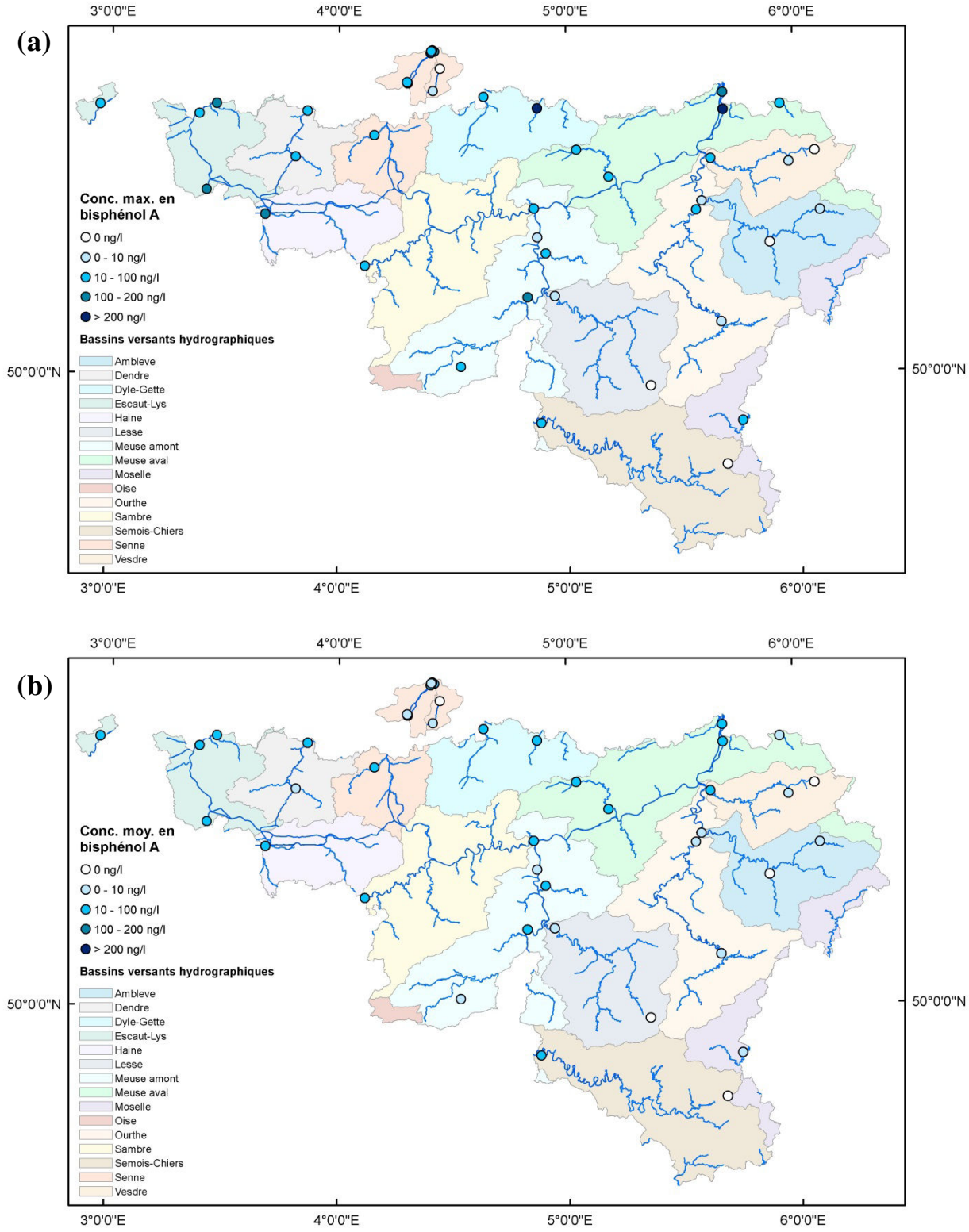


Figure 29. Concentration en bisphénol A mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

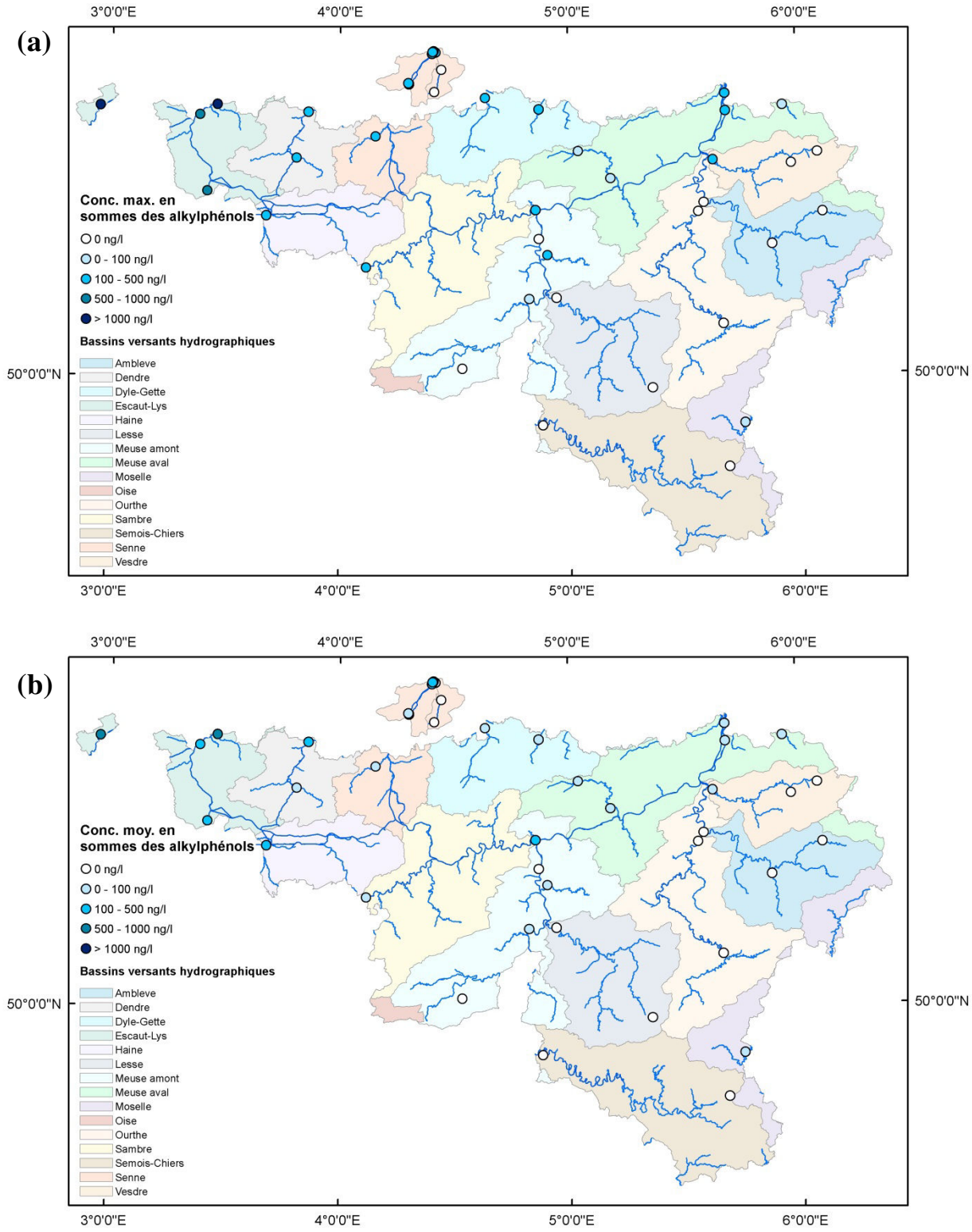


Figure 30. Concentration en somme des alkylphénols et éthoxylates d'alkyphénols (8 substances) mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

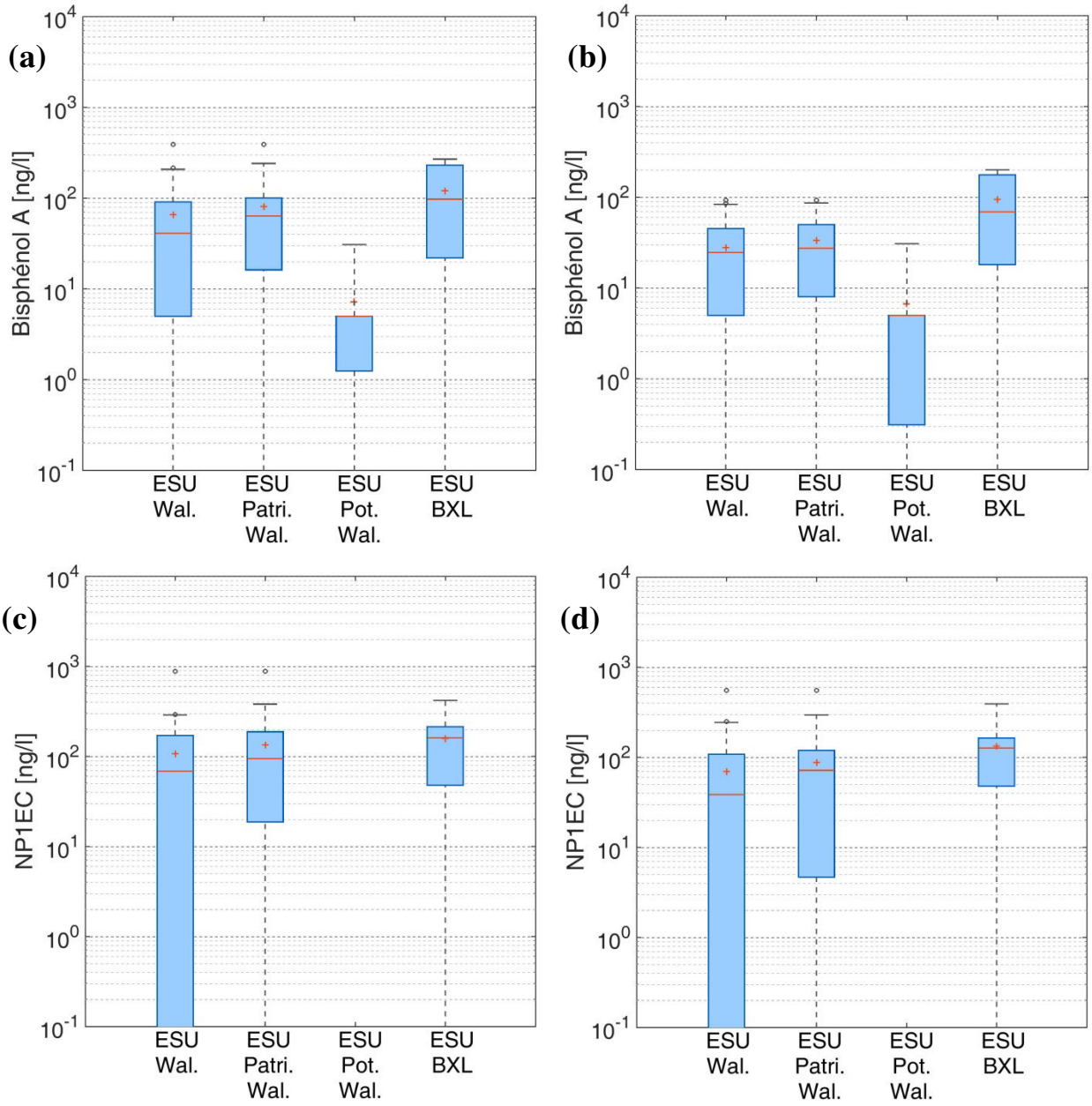


Figure 31. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux de surface. (a) Bisphénol A – valeurs maximales par point (LOQ : 10 ng/l). (b) Bisphénol A – valeurs moyennes par point (LOQ : 10 ng/l). (c) NP1EC – valeurs maximales par point (LOQ : 30 ng/l). (d) NP1EC – valeurs moyennes par point (LOQ : 30 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale.

Le 4-nonylphénols est détecté dans environ 35% des cas mais à relativement faible concentration. A titre indicatif, 8 échantillons (sur 137 analysés) présentent une concentration en 4-nonylphénols supérieure à la valeur de NQE-MA de 300 ng/l (directive 2013/39/UE). Parmi ces 8 échantillons, aucun ne correspond à une eau potabilisable et deux d'entre-eux sont des échantillons prélevés en région de Bruxelles-Capitale. La NQE-MA est une norme applicable à la moyenne de valeurs obtenues à fréquence mensuelle sur une année et n'est donc pas strictement applicable aux valeurs individuelles obtenues par échantillon. Par contre la valeur de NQE-CMA, quand la directive la renseigne, représente la valeur maximale admissible pour un échantillon. Aucun des échantillons analysés ici ne présente de

concentration en 4-nonlyphénol excédant la valeur limite de NQE-CMA de 2000 ng/l de la directive 2013/39/UE. A titre de comparaison, Loos et al. (2009) rapportent une fréquence de détection d'environ 30% pour cette substance, et une valeur moyenne de 134 ng/l, supérieure aux résultats obtenus ici.

Finalement, le 4-tert-octylphénol est détecté dans environ 30% des cas à très faible concentration. Aucun des échantillons ne présente d'ailleurs de concentration en 4-tert-octylphénol supérieure à la valeur de NQE-MA de 100 ng/l de la directive 2013/39/UE. Loos et al. (2009) rapportent pour cette substance une fréquence de détection de moins de 10% et une valeur moyenne de 13 ng/l.

Phtalates (PHL)

Parmi les phtalates, les 3 substances les plus souvent détectées et quantifiées sont, par ordre, le DEP, le BBP et le DEHP. Les DCHP, DOP et DDcP sont détectés dans environ 25% des échantillons, souvent à des concentrations inférieures à leurs limites de quantification et quelques fois à des concentrations comprises entre 50 et 85 ng/l. Le DMP et DPP ne sont jamais détectés à des concentrations supérieures à leurs limites de quantification. Le DBP n'est jamais détecté.

La Figure 32 montre les distributions des concentrations maximales et moyennes en DEP dans les eaux de surface. Les valeurs les plus importantes (en concentration moyenne comme en valeur de pic) sont observés en aval de la ville de Bruxelles et sur la Haine à Hensies. La Figure 33 montre les distributions correspondant à la somme des phtalates. Ici aussi, l'ensemble de l'ouest du territoire de la Wallonie semble plus impacté. On constate également une augmentation des concentrations de l'amont vers l'aval de la ville de Bruxelles. Que ce soit pour le DEP en particulier ou la somme des phtalates en général, le sud et l'est du territoire wallon sont assez peu impactés.

La Figure 34 représente les distributions de valeurs maximales et moyennes en DEP aux points des réseaux de surveillance des eaux de surface échantillonnées dans le cadre du projet. Comme aux figures précédentes, on constate que les eaux de surface potabilisables sont très peu impactées et que la situation de la région de Bruxelles-Capitale est moins favorable que celle de la Wallonie.

Finalement, pour le DEHP, aucun des échantillons ne présente de concentration supérieure à la NQE-MA de 1300 ng/l (directive 2013/39/UE). Seuls 7 échantillons présentent des valeurs de concentration supérieures à la limite de quantification de la méthode. La valeur maximale obtenue pour cette substance est 846 ng/l.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont la famille de substances la plus souvent détectées dans les eaux de surface, en Wallonie comme en région de Bruxelles-Capitale. En particulier, le benzo(a)pyrène (PE de Cat. 1) est la seconde substance la plus souvent détectée en Wallonie et la 3^{e} en région de Bruxelles-Capitale. Les Figure 35 et Figure 36 montrent respectivement les distributions spatiales de benzo(a)pyrène et de somme des HAP dans les eaux de surface wallonnes et à Bruxelles. On constate des distributions un peu différentes de celles correspondant aux autres familles de substances recherchées : la Lesse, le Bocq et la Vesdre sont des points caractérisés par des concentrations maximales supérieures à 100 ng/l et des concentrations moyennes supérieures à 20 ng/l en benzo(a)pyrène. On constate aussi un différentiel particulièrement marqué entre l'amont et l'aval de la ville de Bruxelles.

La Figure 37 représente les distributions statistiques de valeurs maximales et moyennes pour les concentrations en benzo(a)pyrène. Les valeurs de NQE-MA et de NQE-CMA sont respectivement de 0,17 ng/l et 270 ng/l pour le benzo(a)pyrène (directive 2013/39/UE). La plupart des points ne respectent pas ces concentrations limites, en Wallonie comme en région de Bruxelles-Capitale. Il convient toutefois de signaler qu'en Wallonie, c'est la NQE biotes qui a été retenue et qu'elle fait l'objet d'un monitoring spécifique dont les résultats sont plus nuancés. Les NQE-MA et NQE-CMA ne sont donc pas applicables aux eaux en Wallonie. Contrairement à d'autres substances à usage domestique et/ou industriel, la situation à Bruxelles semble par contre meilleure qu'en Wallonie.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

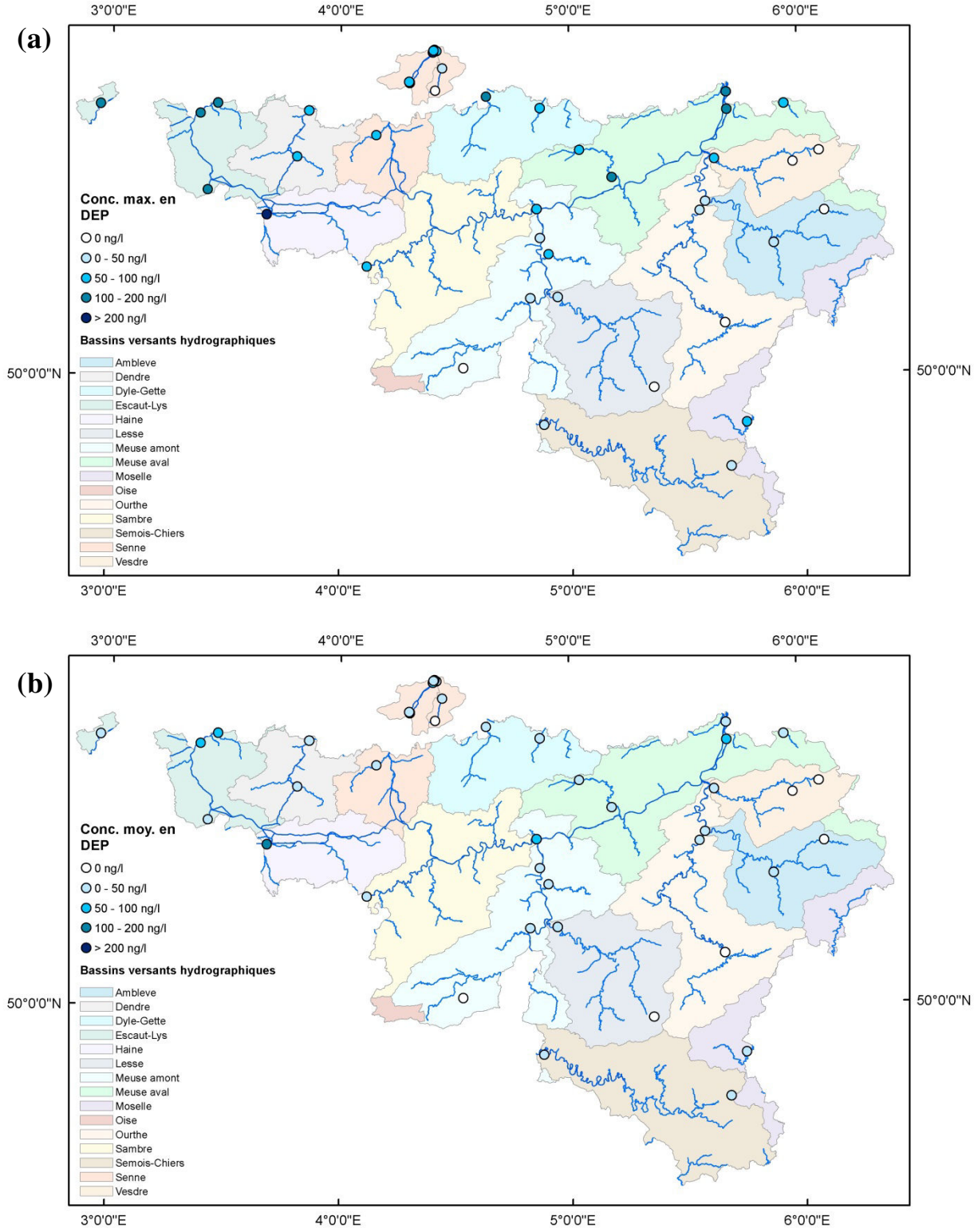


Figure 32. Concentration en DEP mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

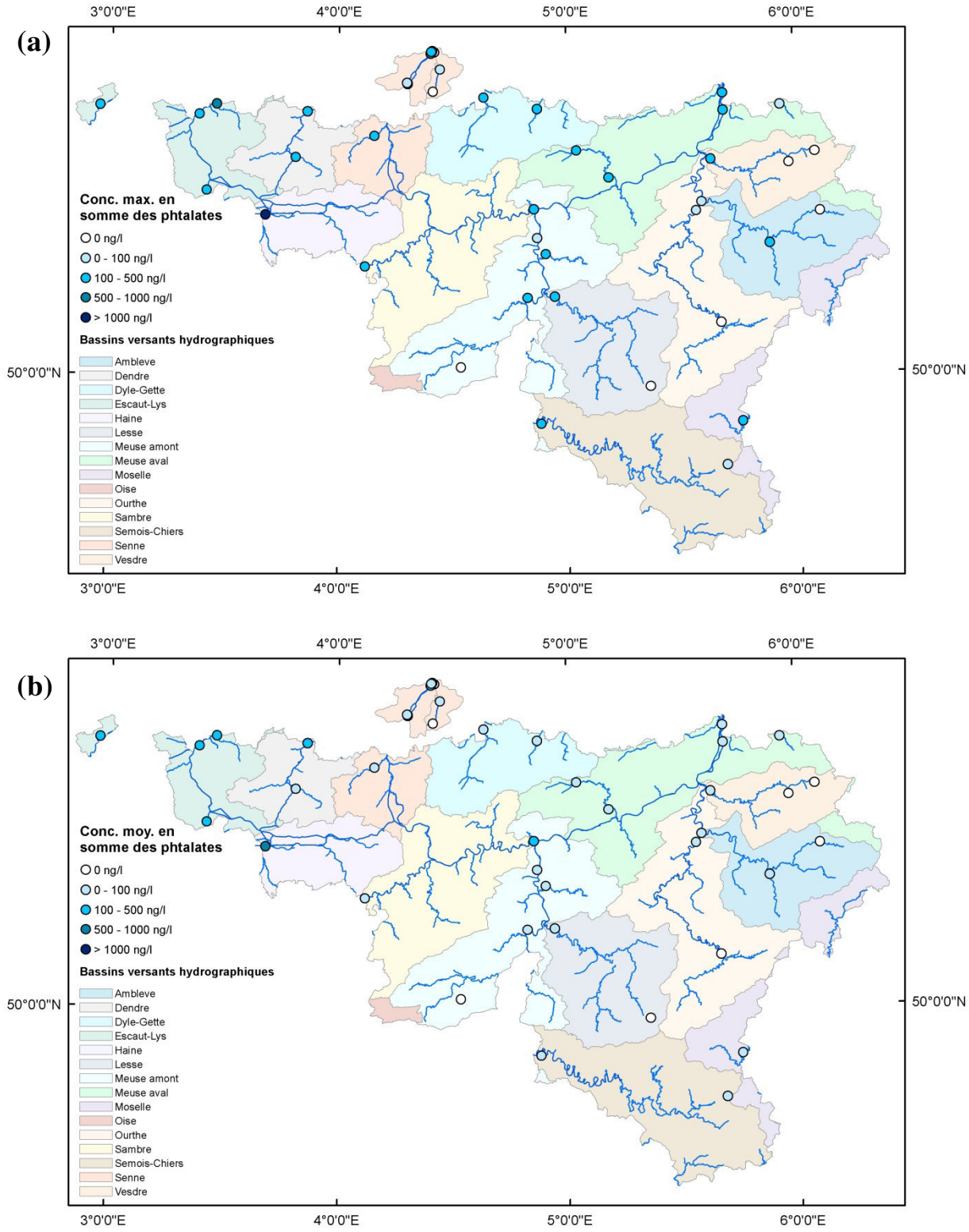


Figure 33. Concentration en somme des phtalates (9 substances) mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

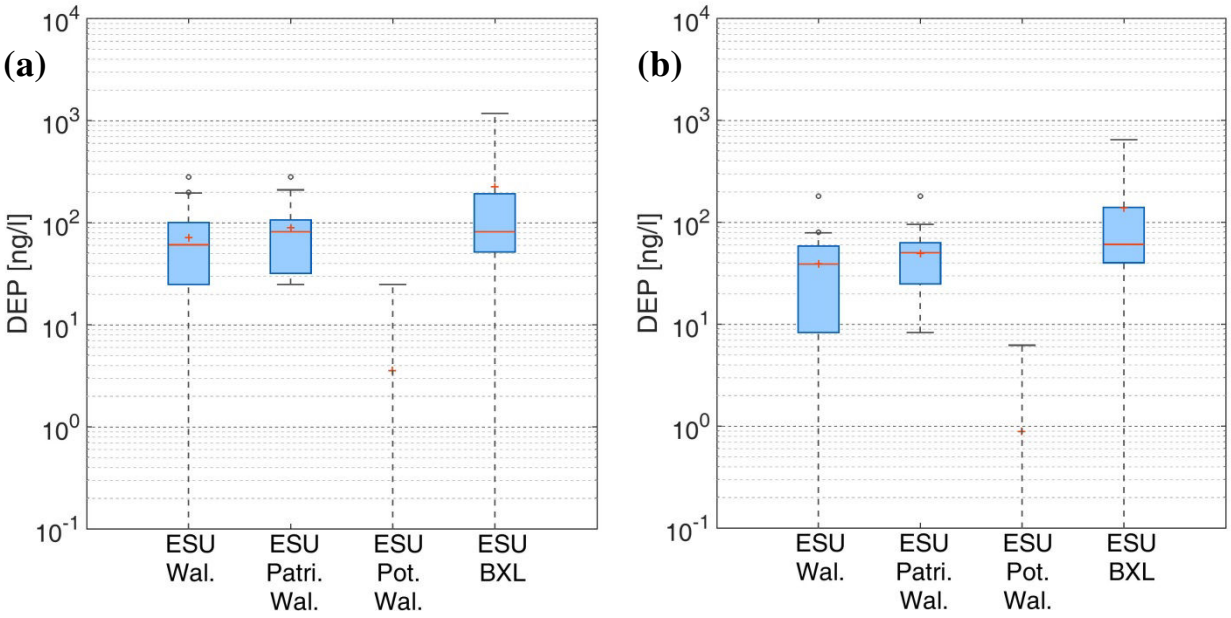


Figure 34. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux de surface. (a) DEP – valeurs maximales par point (LOQ : 50 ng/l). (b) DEP – valeurs moyennes par point (LOQ : 50 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale.

Polychlorobiphényls (PCB)

On ne détecte jamais de PCB dans les eaux de surface wallonne. En région de Bruxelles-Capitale, quelques échantillons montrent des concentrations en certains PCB comprises entre 5 et 22 ng/l.

Polybromodyphényléthers (PBDE)

Les PBDE ne sont que très rarement détectés dans les eaux de surface. Pour les quelques échantillons où des concentrations supérieures aux limites de quantification des méthodes ont été trouvées, celles-ci sont extrêmement basses (<1 ng/l). Pour ces substances, la NQE-MA de la directive 2013/39/UE porte sur la somme des 6 congénères. Elle est respectée pour tous les sites. La situation est globalement similaire en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale.

Chlorophénols (CPE)

Comme pour les eaux souterraines, les chlorophénols ne sont que très rarement détectés dans les eaux de surface de Wallonie. Le 2,4,6-tribromophénol est le plus souvent détecté mais à des concentrations très basses (soit légèrement au-dessus de la limite de quantification de 12 ng/l, soit en-dessous). On détecte également occasionnellement du 2,4,6-trichlorophénol et du 2,4-+2,5-dichlorphénol (pour rappel, on analyse la somme de ces deux constituants). Pour les substances analysées par cette méthode, les concentrations dans les eaux de surface n'excèdent jamais 30 ng/l. Dans cette famille, le pentachlorophénol fait l'objet d'une NQE-MA dans la directive 2013/39/UE, qui n'est jamais dépassée. La situation est globalement similaire en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

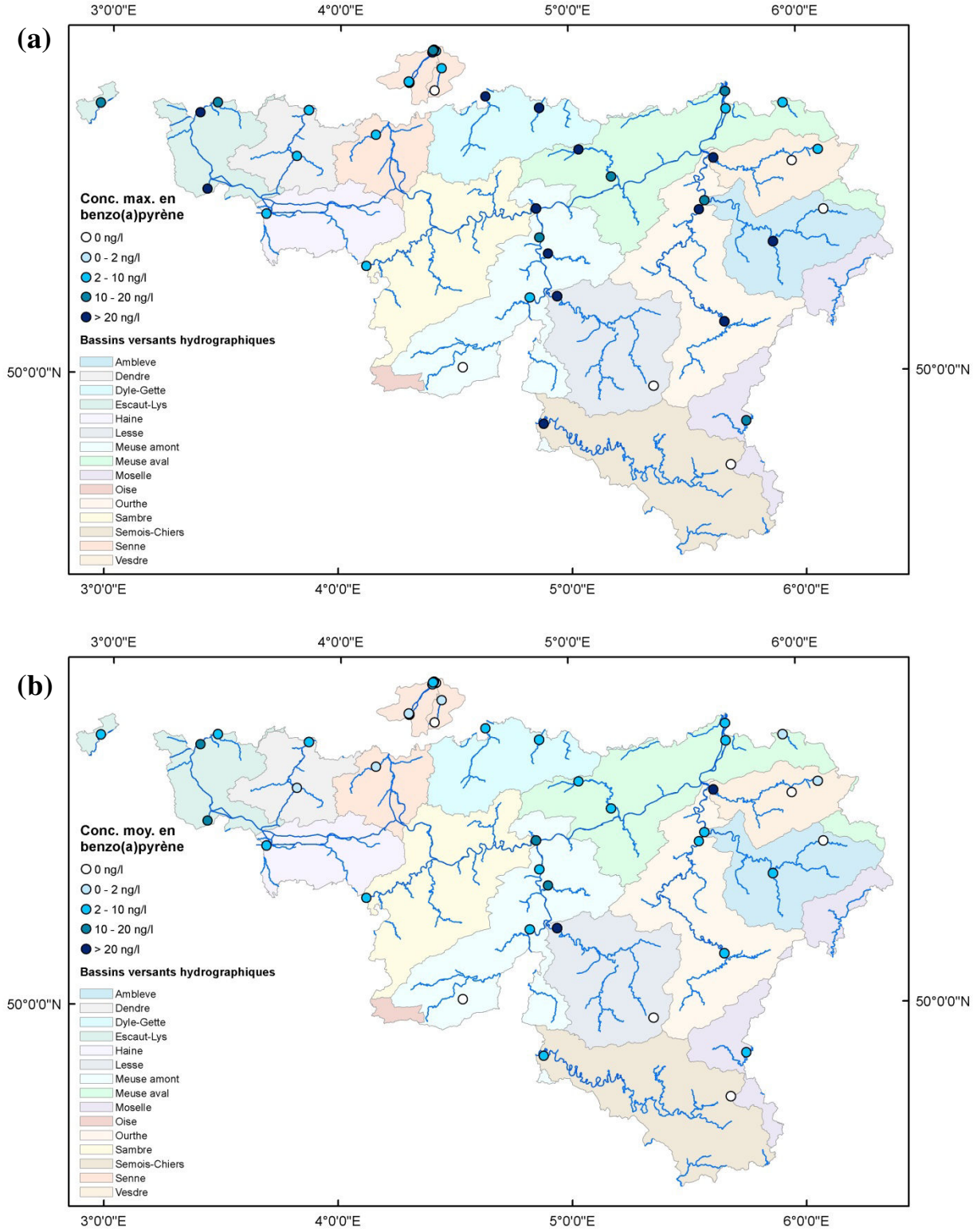


Figure 35. Concentration en benzo(a)pyrène mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

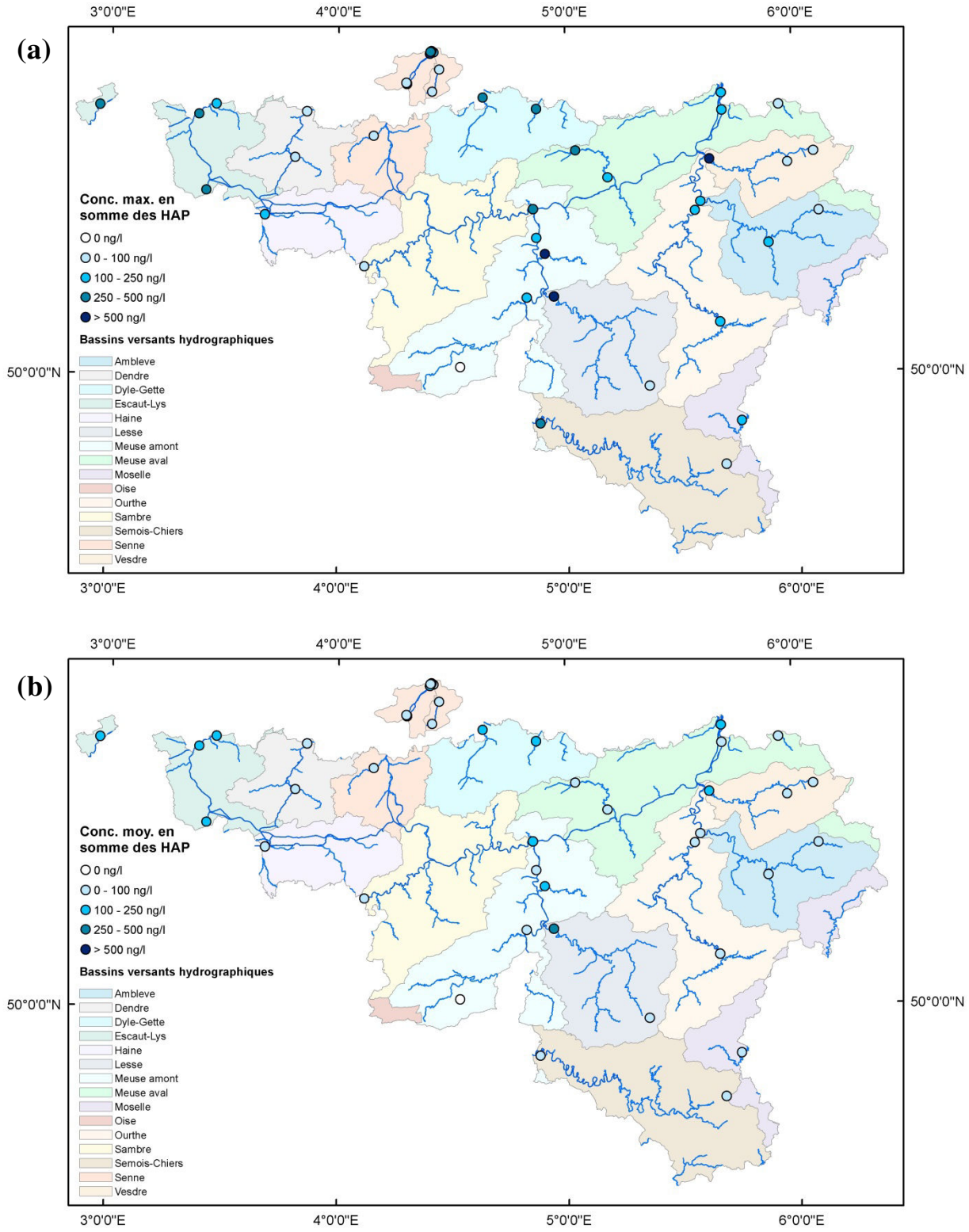


Figure 36. Concentration en somme des HAP (16 substances) mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

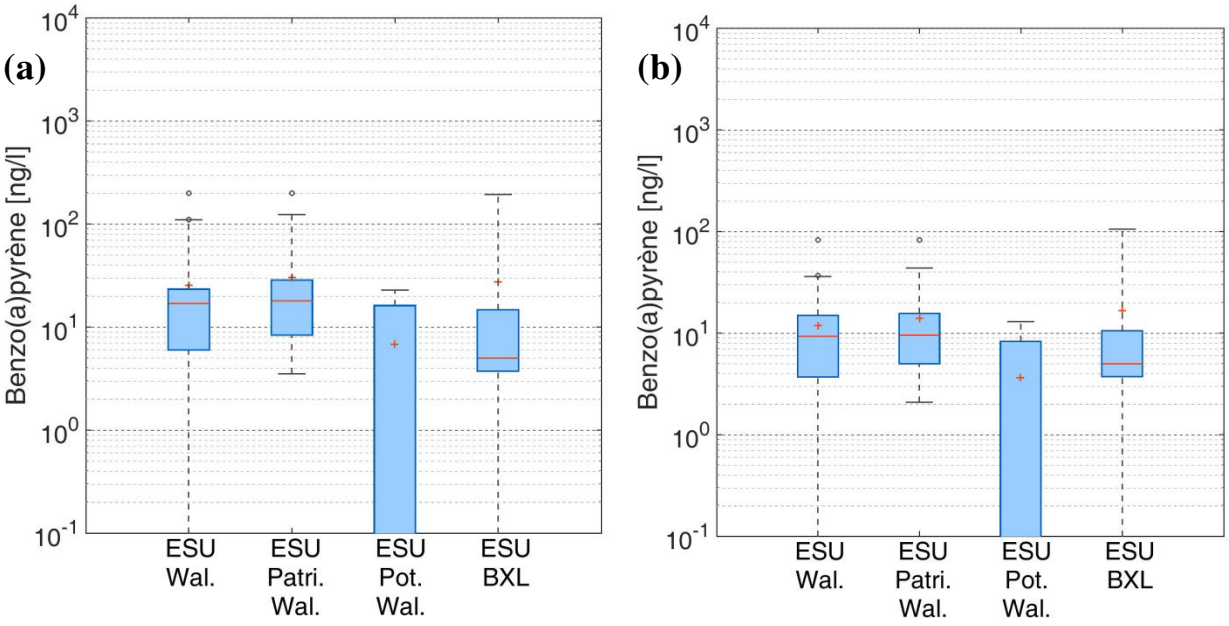


Figure 37. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux de surface. (a) Benzo(a)pyrène – valeurs maximales par point (LOQ : 5 ng/l). (b) Benzo(a)pyrène – valeurs moyennes par point (LOQ : 5 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale.

Composés perfluorés (PER)

Comme pour les eaux souterraines, les limites de quantification très basses permises par la méthode développée résultent en des fréquences de détection très élevées pour ces substances. Le PFOA et le PFOS sont détectés dans plus de 90% des échantillons prélevés en Wallonie. Le PFHxA, le PFHpA et le PFHxS sont tous les trois détectés dans plus de 75% des échantillons. En région de Bruxelles-Capitale, les cinq perfluorés sont tous détectés dans 100% des échantillons. Le PFHxA et le PFOS y sont les deux substances les plus souvent détectées.

Les concentrations en PFOS et les sommes des concentrations en composés perfluorés sont représentées en Figure 38 et en Figure 39, respectivement. On constate que les concentrations sont très basses : la plupart des points sont caractérisés par des concentrations moyennes en PFOS inférieures à 2 ng/l et des concentrations maximales en PFOS inférieures à 10 ng/l. La concentration moyenne en somme des perfluorés reste en moyenne inférieure à 5 ng/l pour tout le sud du territoire de la Wallonie. Les concentrations maximales en sommes des perfluorés y restent inférieures à 20 ng/l. Pour le PFOS, la Lys à Warneton est particulièrement impactée, ainsi que la région de Bruxelles-Capitale (de façon similaire en amont et en aval hydrologique de la ville de Bruxelles). Pour la concentration moyenne en somme des perfluorés, la Meuse marque la limite entre les zones moins impactées et les zones plus impactées en Wallonie. On peut également noter une charge en somme des perfluorés plutôt dans le haut de la gamme de valeurs pour la Meuse à Hastière, qui constitue un point d'entrée important dans le territoire wallon.

A titre d'exemple, la Figure 40 représente les distributions de valeurs maximales et moyennes obtenues en PFOS et PFOA. Les niveaux de concentration y sont plus faibles que ceux rapportés par Loos et al. (2009) dans le cadre de leur étude européenne, et plus faibles que ceux rapportés par Loos et al. (2010b) dans le cadre de leur étude sur le Danube et ses affluents. Les données semblent également plus faibles que les valeurs rapportées par Möller et al. (2010) pour le Rhin. Les résultats ne peuvent pas facilement être comparés à ceux de Boiteux et al. (2012) en France, comme leur limite de quantification de 4 ng/l est beaucoup plus élevée que celle obtenue ici et se situe dans la gamme de valeurs de concentration observées.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

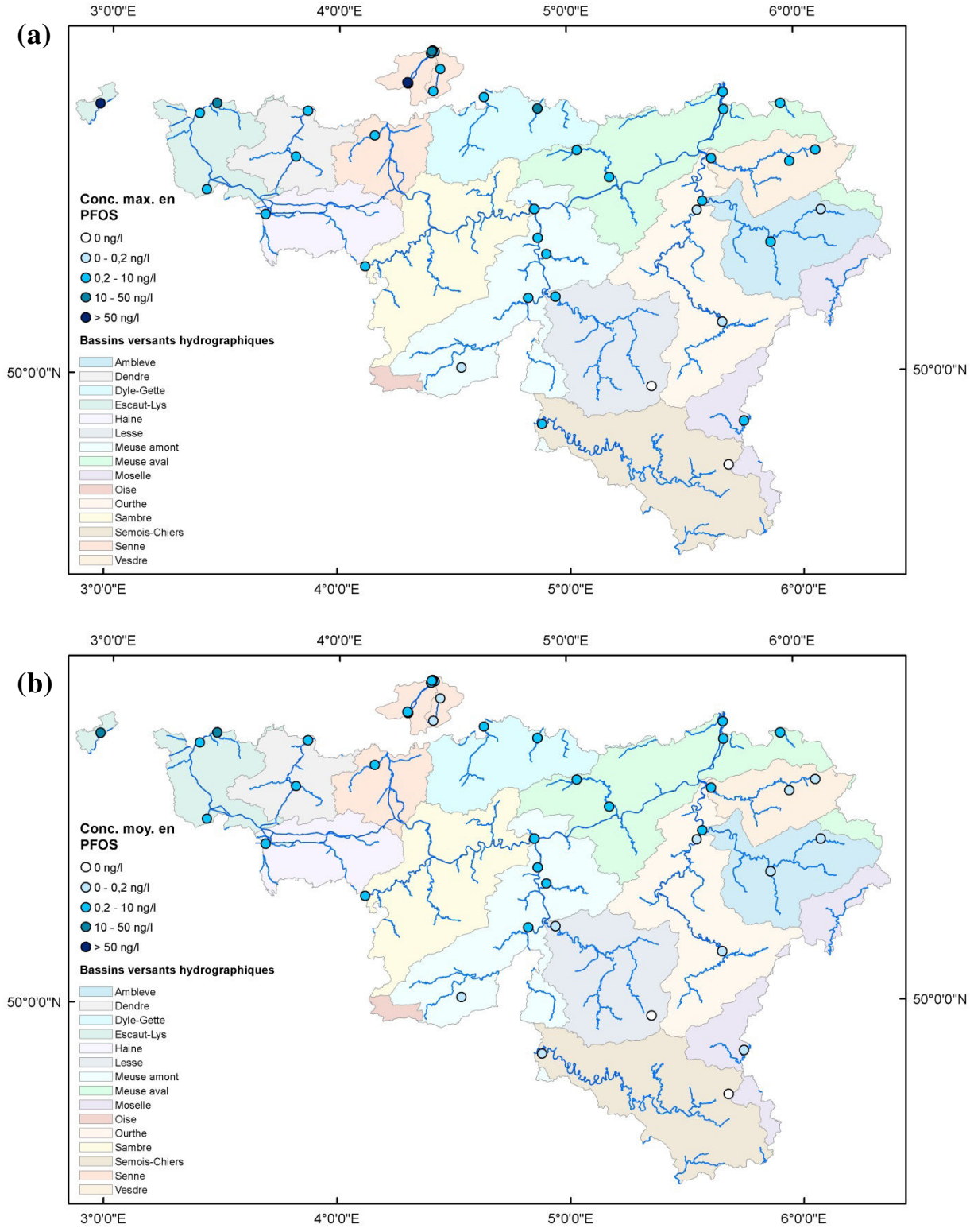


Figure 38. Concentration en PFOS mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

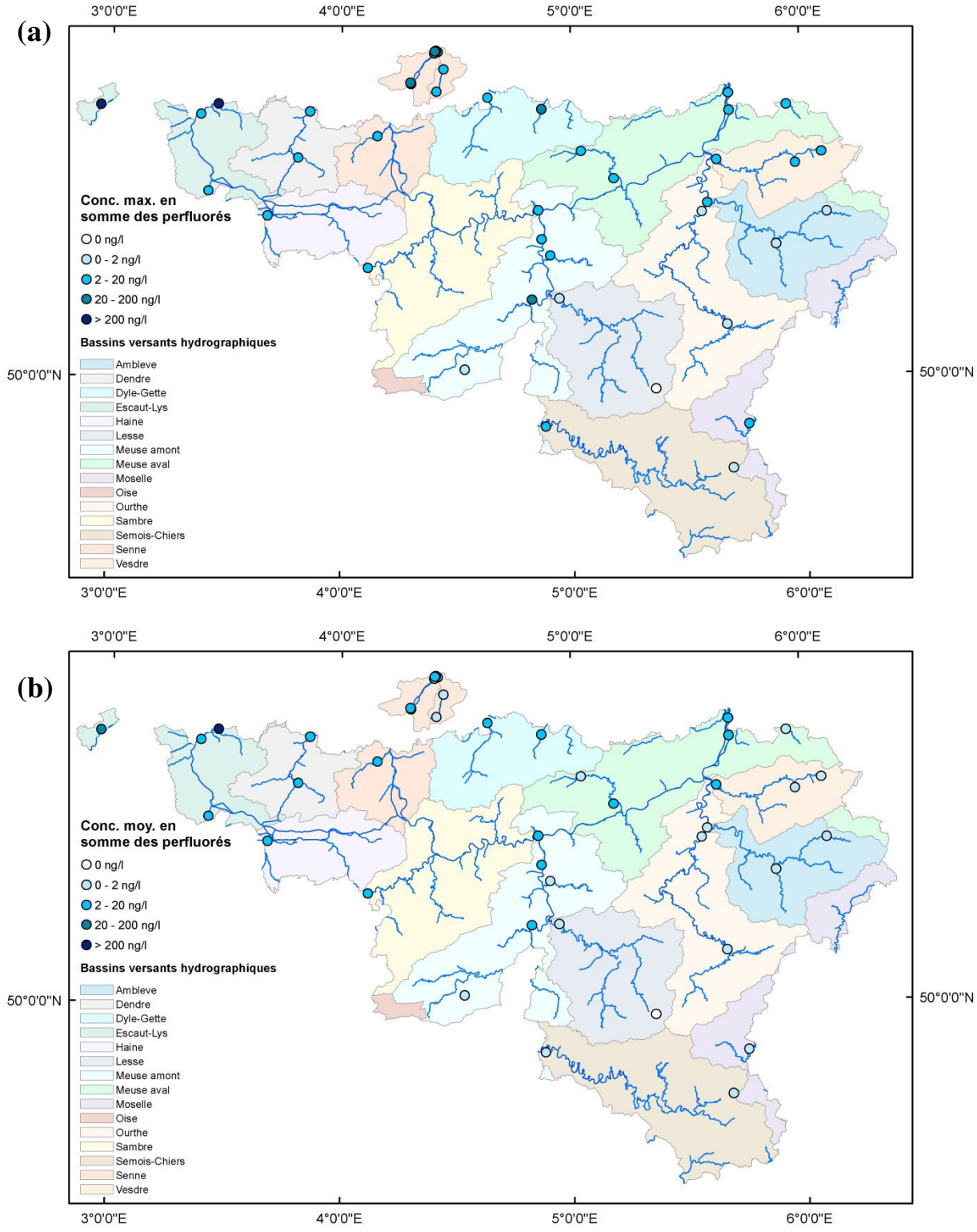


Figure 39. Concentration en somme des perfluorés (5 substances) mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

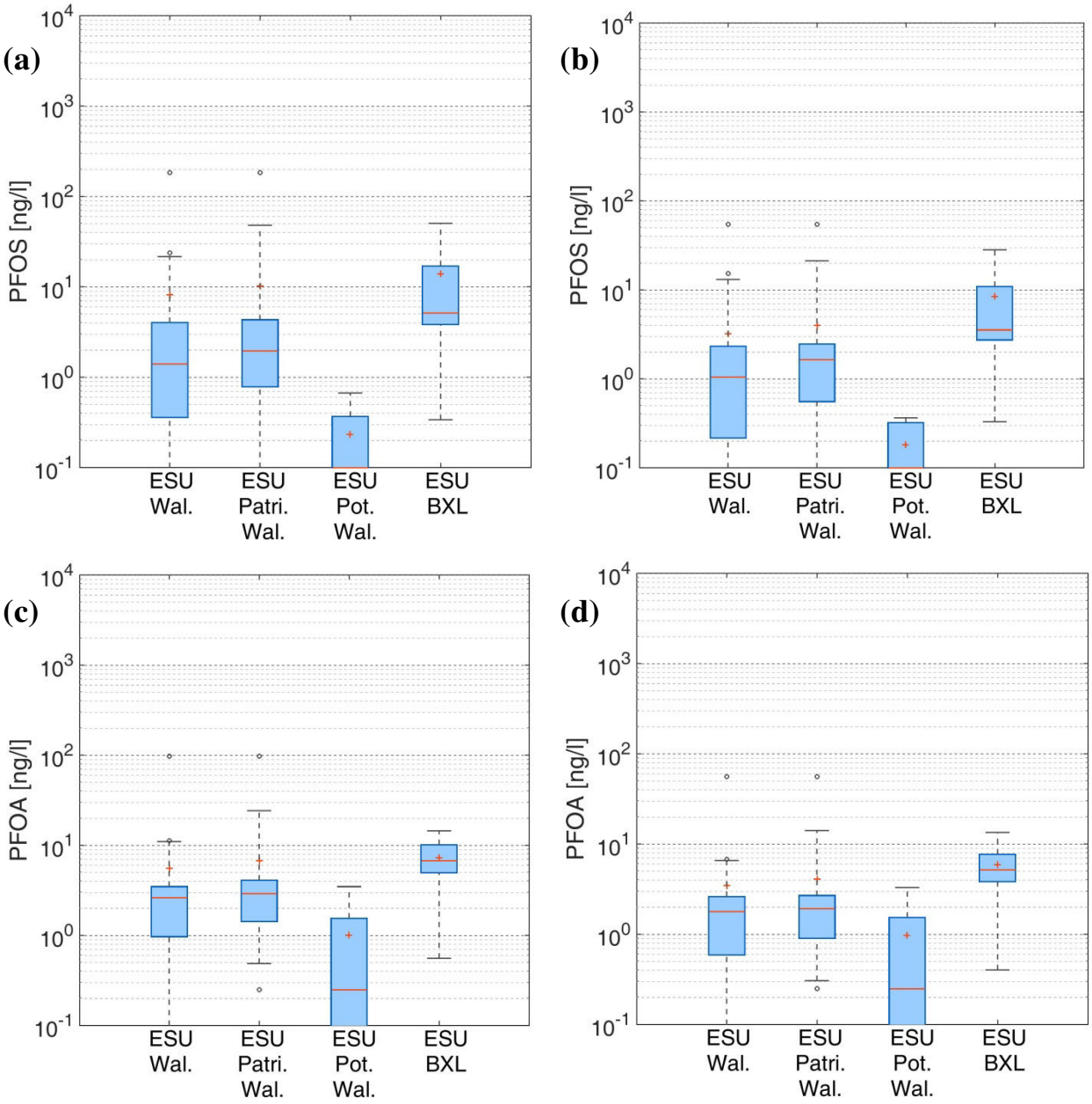


Figure 40. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux de surface. (a) PFOS – valeurs maximales par point (LOQ : 0,2 ng/l). (b) PFOS – valeurs moyennes par point (LOQ : 0,2 ng/l). (c) PFOA – valeurs maximales par point (LOQ : 0,5 ng/l). (d) PFOA – valeurs moyennes par point (LOQ : 0,5 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale.

A titre de comparaison, environ 30% des stations de mesure suivies en Wallonie présentent des concentrations moyennes en PFOS supérieures à la valeur de NQE-MA de 0,65 ng/l (directive 2013/39/UE). En région de Bruxelles-Capitale, la quasi-totalité des stations présentent des concentrations en PFOS supérieures à cette valeur (mais les stations n'ont été échantillonnées au mieux que 2 fois). Aucun échantillon n'atteint la valeur de NQE-CMA de 36 000 ng/l (directive 2013/39/UE). Comme pour les HAP, les NQE-MA et NQE-CMA ne sont pas strictement applicables, puisqu'il a été décidé de baser la caractérisation de l'état des masses d'eau de surface sur la NQE biotes. Les valeurs sont néanmoins données à titre informatiof.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

3.3.3 Résultats de chimie analytique pour les pesticides et métabolites de pesticide

3.3.3.1 Données générales

Parmi les 120 pesticides et métabolites de pesticides recherchés dans le cadre du projet, 55 ne sont jamais détectés dans les échantillons d'eau de surface de Wallonie analysés dans le cadre du projet, 6 sont au mieux détectés, mais à des concentrations inférieures aux limites de quantification des méthodes, 6 sont quantifiés une seule fois, 19 sont quantifiés 2 à 5 fois et 33 substances sont quantifiées plus de 5 fois. Le pesticide le plus souvent détecté en Wallonie à des concentrations relativement importantes est la terbuthylazine. Il s'agit d'un herbicide de la famille des triazines. Depuis 2015, son usage en Wallonie est conditionné à la mise en place d'une bande enherbée de 20 m de large le long des berges de cours d'eau. Il est pourtant encore détecté ici dans 85% des échantillons à des concentrations pouvant largement excéder 1 µg/l. De ce point de vue, il va pouvoir être considéré ici comme un traceur d'activité agricole. La Figure 41 montre la distribution spatiale de concentrations maximales et moyennes obtenues dans les eaux de surface wallonnes et de Bruxelles-Capitale. Outre la Rhosne à Orroir, la Dendre à Deux-Acren et la Senne à Quenast, qui sont des points généralement forts impactés, on constate que le Bocq à Yvoir et la Mehaigne sur tout son linéaire sont sujets à des pressions agricoles plus importantes. On confirme également sur cette base que la région de Bruxelles-Capitale semble très peu impactée par l'activité agricole en général.

Outre la terbuthylazine et les autres substances discutées ci-après, les substances les plus souvent identifiées dans les eaux de surface wallonnes (fréquences de détection >15%) sont l'isoproturon, le chlortoluron, le prothioconazole-desthio, l'azoxystrobin, le fluoroxypyr, le pirimicarb, et le metamitron. Contrairement aux eaux souterraines, on ne retrouve ici que très peu de métabolites de pesticides. En région de Bruxelles-Capitale, 106 pesticides ne sont jamais détectés, 5 pesticides sont au mieux détectés, et seuls 7 pesticides sont quantifiés. Comme en Wallonie, outre la terbuthylazine et les autres substances discutées ci-après, l'isoproturon et le chlortoluron sont les deux substances les plus souvent détectées.

3.3.3.2 PE à usage agricole

Pesticides perturbateurs endocriniens identifiés dans les eaux de surface

A l'exception des substances qui seront discutées dans les sous-sections ci-après, les 10 pesticides réputés perturbateurs endocriniens les plus souvent détectés dans les eaux de surface wallonnes sont le 2,4D, la terbutryn, la carbendazim, le linuron, l'epoxiconazole, le metribuzin, la tebuconazole, le prochloraz, la propiconazole et la cyproconazole. De façon générale, la famille de pesticides la plus souvent identifiée est celle des conazoles. A titre d'exemple, la distribution spatiale du linuron est représentée en Figure 42. Parmi les substances listées, c'est celle qui peut être considérée comme la plus préoccupante compte tenu de sa classification comme PE de Cat. 1, de sa fréquence de détection et des niveaux de concentration observés. On constate en particulier la bonne corrélation avec la terbuthylazine.

Le cas de l'atrazine et la déséthylatrazine, ainsi que de certains autres pesticides interdits

Tout comme dans les eaux souterraines, les fréquences de détection de l'atrazine et de la désthétylatrazine dans les eaux de surface sont très importantes, en Wallonie comme en région de Bruxelles-Capitale. Si le constat fait pour les eaux souterraines pouvait éventuellement s'expliquer par la relative persistance de ces substances et les doses importantes appliquées par le passé, la situation dans les eaux de surface est plus difficile à expliquer. On peut concevoir que les principales sources de pesticides dans les eaux de surface soient liées à des épandages récents, soit par ruissellement direct ou soit par l'intermédiaire de rejets de réseaux de collecte des eaux de surface. Cette explication ne peut pas nécessairement être retenue dans le cas de substances interdites. Les Figure 43 et Figure 44 montrent les distributions des concentrations maximales et moyennes en atrazine et déséthylatrazine, respectivement. La Figure 45 montre les distributions statistiques correspondantes.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

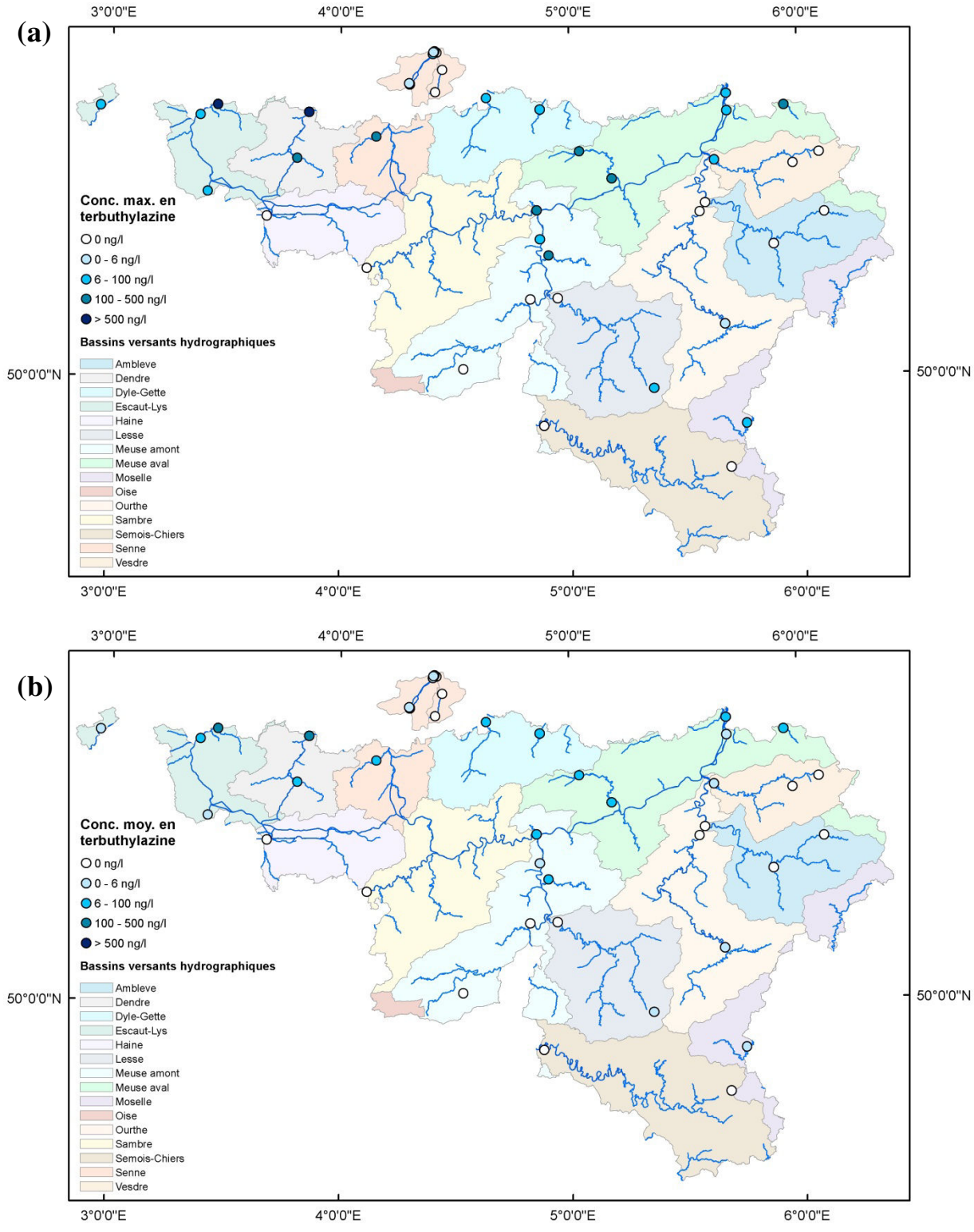


Figure 41. Concentration en terbuthylazine mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

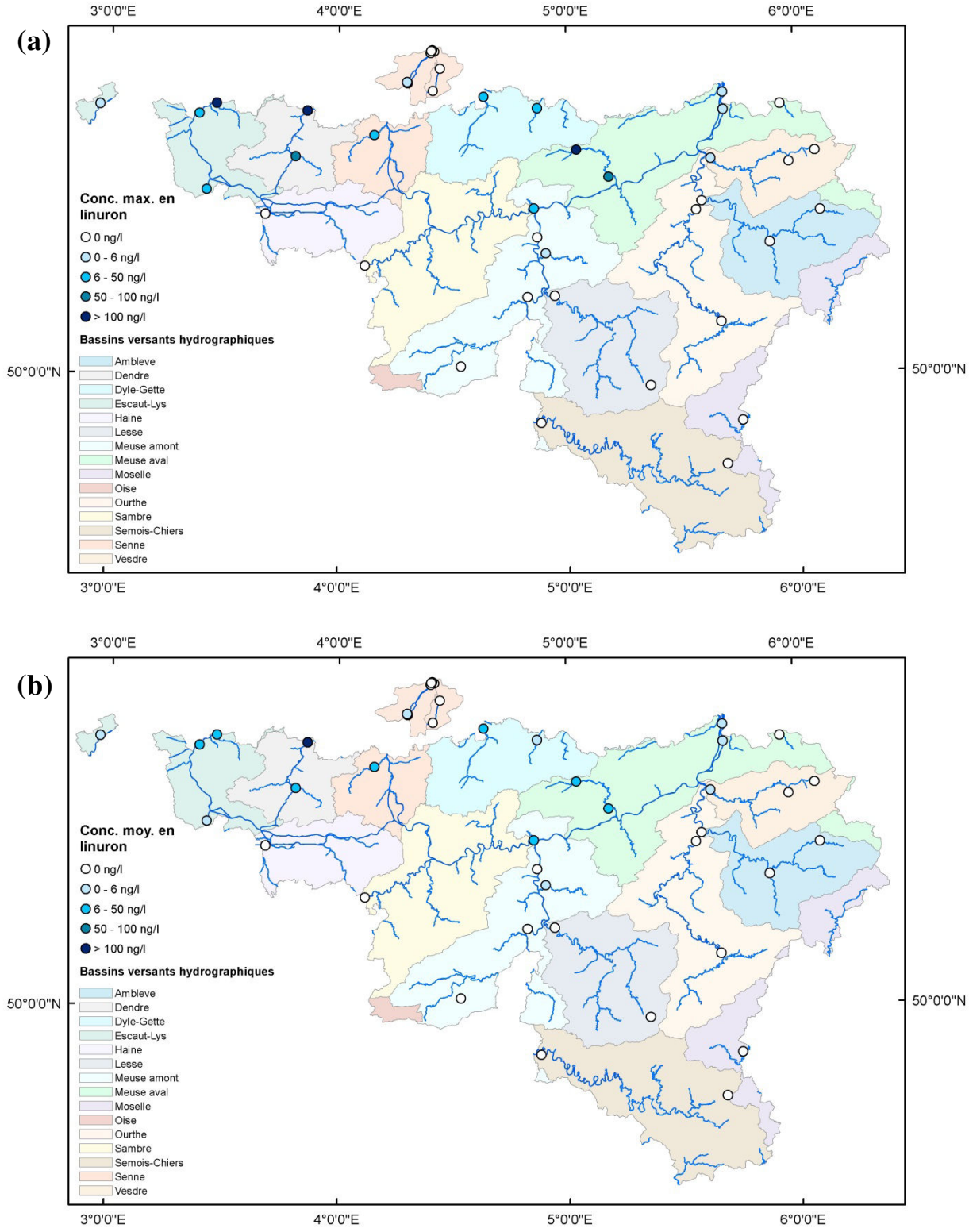


Figure 42. Concentration en linuron mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

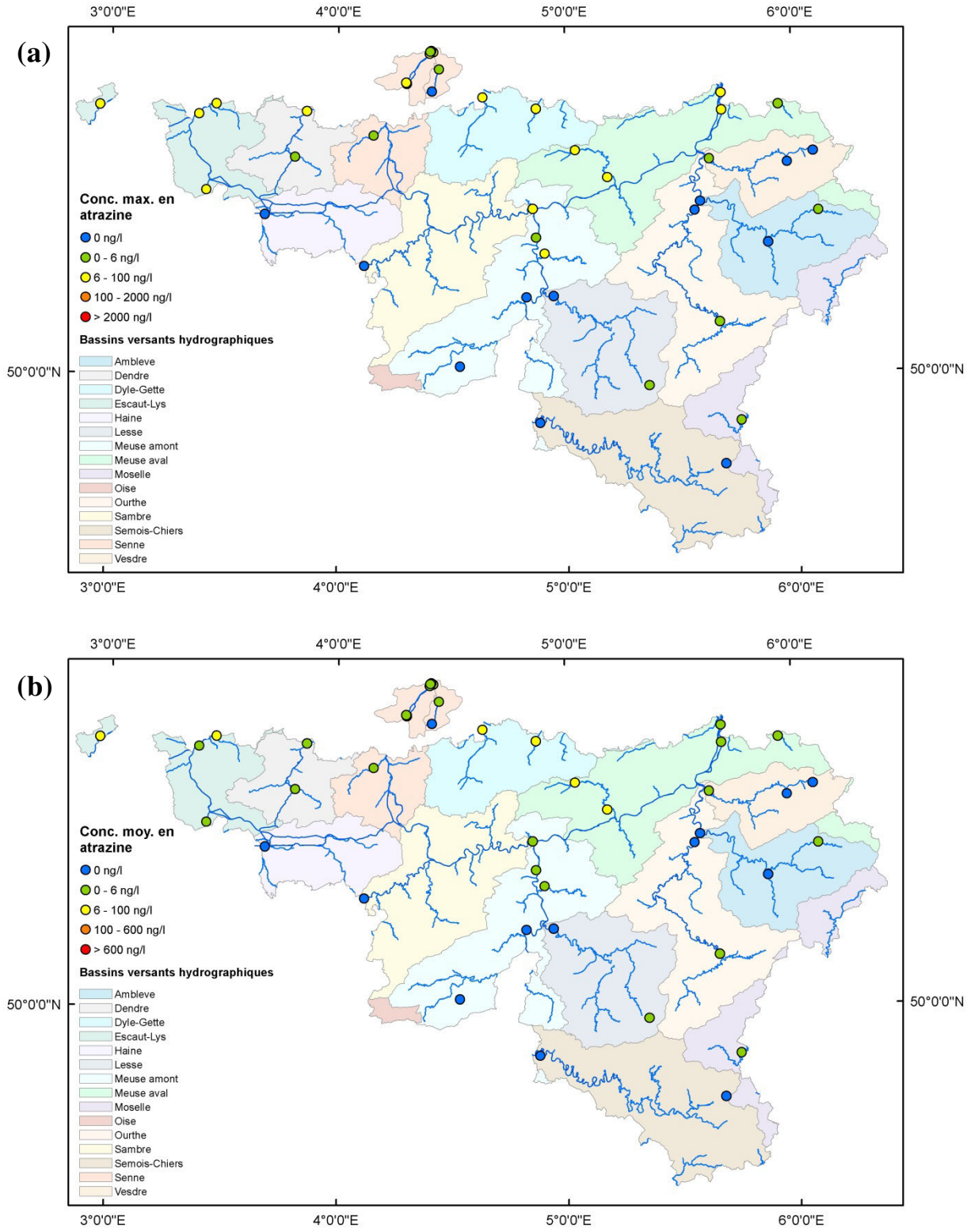


Figure 43. Concentration en atrazine mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. Echelle de couleur basée sur une valeur de NQE-CMA de 2000 ng/l. (b) Concentration moyenne par point. Echelle de couleur basée sur une valeur de NQE-MA de 600 ng/l. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

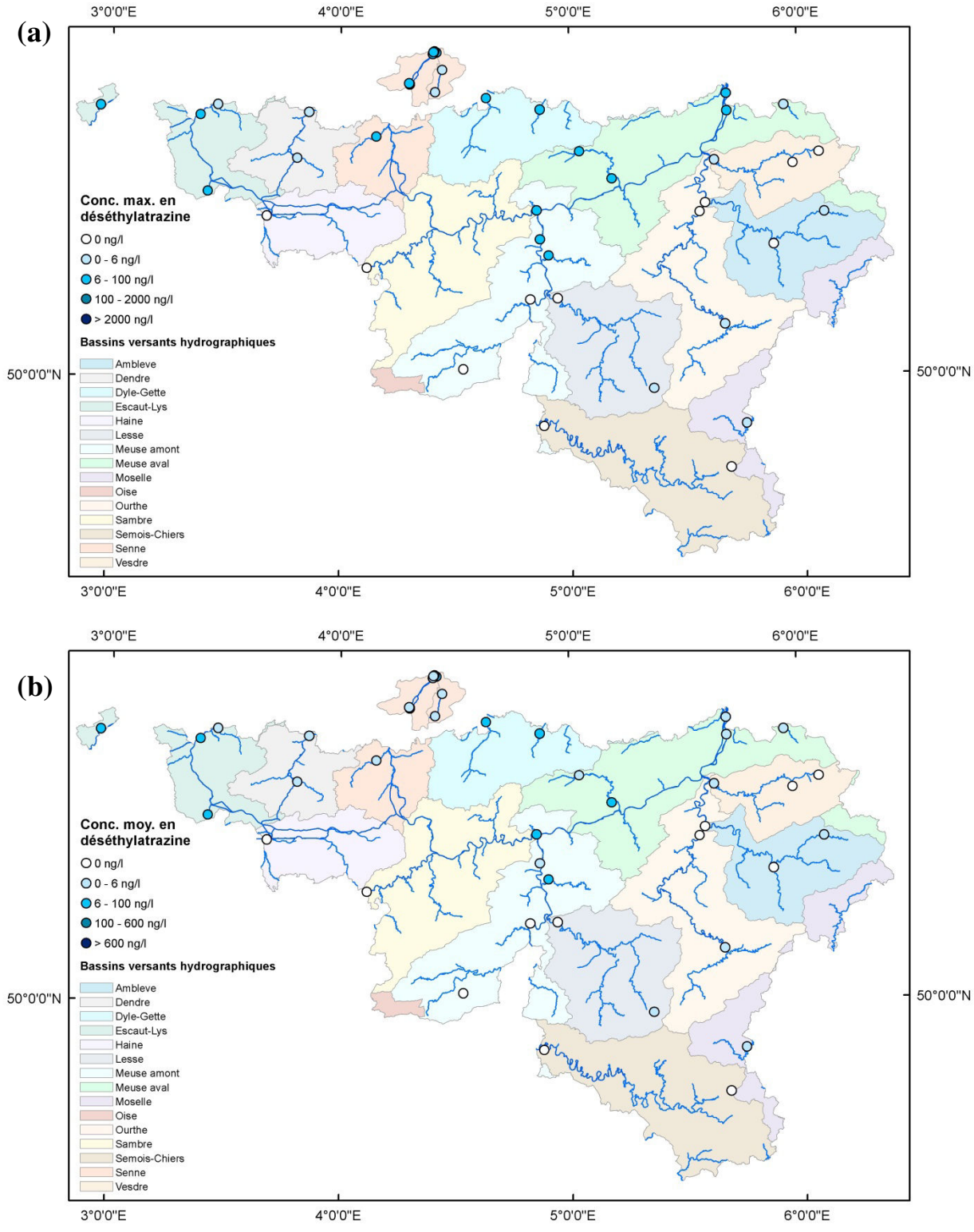


Figure 44. Concentration en déséthylatrazine mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. Les gammes de valeurs utilisées pour les représentations en couleur sont basées sur celles de l'atrazine. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

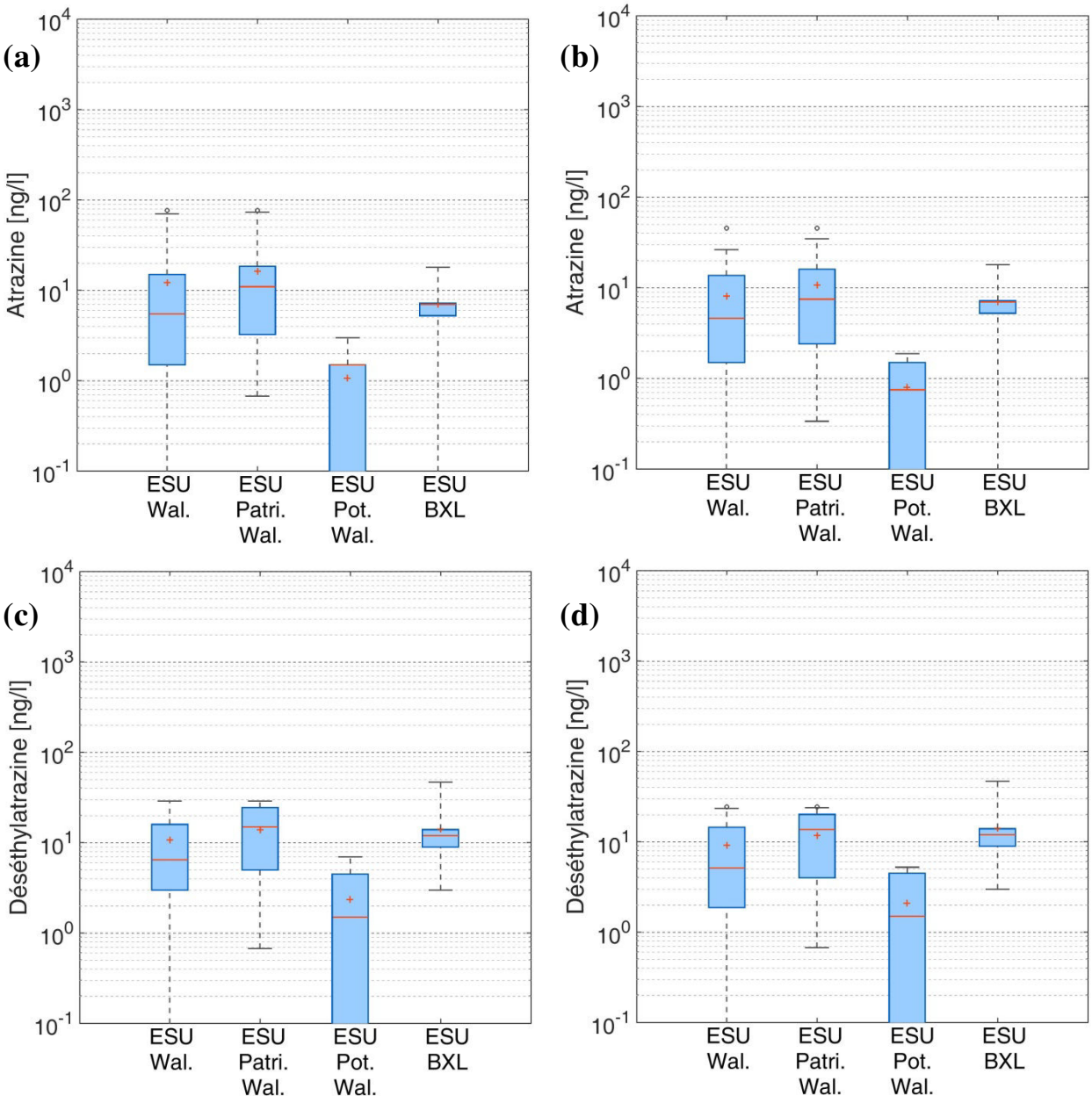


Figure 45. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux de surface. (a) Atrazine – valeurs maximales par point (LOQ : 6 ng/l). (b) Atrazine – valeurs moyennes par point (LOQ : 6 ng/l). (c) Déséthylatrazine – valeurs maximales par point (LOQ : 6 ng/l). (d) Déséthylatrazine – valeurs moyennes par point (LOQ : 6 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Les niveaux de concentrations sont en moyenne de l'ordre de 10 ng/l. Certains échantillons révèlent des concentrations en atrazine atteignant près de 80 ng/l et d'autres près de 30 ng/l en déséthylatrazine. Loos et al. (2009) rapportent des fréquences de détection inférieures pour ces deux substances. Ils rapportent des valeurs moyennes et maximales de 3 ng/l et 46 ng/l pour l'atrazine, et de 7 ng/l et 80 ng/l pour la déséthylatrazine. Les valeurs de NQE-MA et de NQE-CMA sont beaucoup plus élevées.

Toujours de façon similaire à ce qui a été observé pour les eaux souterraines, la simazine et le diuron sont deux autres substances interdites qui sont détectées dans une proportion relativement large d'échantillons. Elles sont toutes deux détectées dans environ 80% des échantillons, la simazine à des concentrations pouvant atteindre 59 ng/l et le diuron à des concentrations pouvant atteindre 62 ng/l. Leurs distributions sont présentées en Figure 46 et en Figure 47. Pour la simazine, Loos et al. (2009) rapportent une fréquence de détection de 29% et des concentrations maximale et moyenne de 169 ng/l et 10 ng/l, respectivement. Le diuron est détecté dans 70% des échantillons, à une concentration maximale de 864 ng/l et à une concentration moyenne de 41 ng/l. Si les fréquences de détection observées par Loos et al. (2009) sont plus faibles, les niveaux de concentration sont donc généralement plus élevés. Les valeurs observées sont toutes inférieures aux NQE-MA et aux NQE-CMA des substances.

Le cas du glyphosate

Le glyphosate et son principal métabolite, l'AMPA, sont ubiquistes dans les eaux de surface en Wallonie et, dans une moindre mesure, en région de Bruxelles-Capitale. Leurs distributions sur le territoire couvert par cette étude sont représentées en Figure 48 et en Figure 49. Les distributions statistiques correspondantes sont présentées en Figure 50. En particulier, toutes les eaux de surface du nord du sillon Sambre et Meuse (vallée de la Meuse y compris) présentent des concentrations moyennes en glyphosate supérieures à 100 ng/l. Certains points présentent régulièrement des pics de concentration supérieurs à 1 µg/l. Les concentrations en glyphosate en région de Bruxelles-Capitale semblent plus faibles.

L'AMPA est la substance présente en concentrations les plus élevées dans les eaux de surface. Les valeurs mesurées sont régulièrement supérieures à 1 µg/l. Bien qu'il ne s'agisse pas d'un perturbateur endocrinien, sa présence à de tels niveaux de concentration peut être jugée préoccupante. On peut préciser ici que les sources d'AMPA dans l'environnement ne sont pas uniquement liées à la dégradation naturelle du glyphosate (Grandcoin et al., 2017). Néanmoins, les concentrations observées en AMPA et en glyphosate semblent indiquer que la présence d'AMPA dans les eaux de surface pourrait bien principalement résulter de la dégradation du glyphosate.

On peut finalement noter que l'INERIS propose des valeurs guides de 28 µg/l et 70 µg/l pour les valeurs moyennes et maximales admissibles en glyphosate dans les eaux non destinées à la consommation humaine (INERIS, 2014b). Pour l'AMPA, l'INERIS propose des valeurs de 450 µg/l et 45200 µg/l pour les valeurs moyennes et maximales admissibles dans les eaux non destinées à la consommation humaine (INERIS, 2014c). Ces chiffres sont tous largment supérieurs aux valeurs mesurées dans le cadre de cette étude.

3.3.3.3 Autres pesticides et métabolites de pesticide d'intérêt

Les cas des néonicotinoïdes

Parmi les 5 pesticides néonicotinoïdes suivis dans le cadre du projet, l'imidaclopride est détecté dans plus de 80% des échantillons analysés. L'acétamipride n'est détecté que quelques fois à des concentrations très faibles (< 5 ng/l). La clothianidine, le thiaclopride et la thiamethoxam sont détectés dans entre 7 et 15% des échantillons, à des valeurs de concentration généralement inférieures à 45 ng/l. On peut néanmoins remarquer qu'une concentration en thiaclopride de 106 ng/l a été mesurée dans l'Escaut à Bléharies le 16/06/2015. Ce point a été échantillonné plusieurs fois dans le cadre du projet et ce pic de concentration ne s'est pas répété. La Figure 51 montre les distributions spatiales de concentrations maximales et moyennes en imidaclopride dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale.

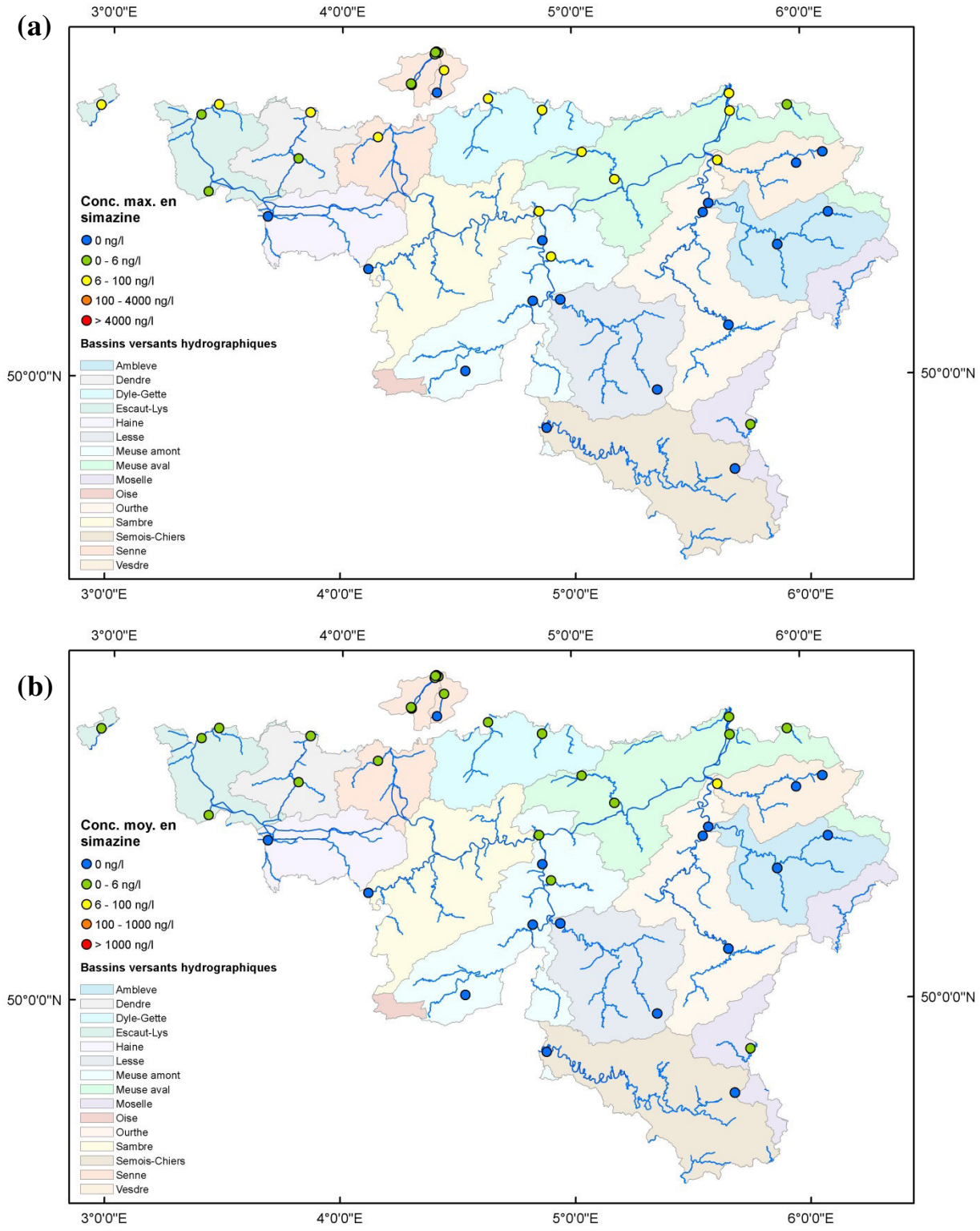


Figure 46. Concentration en simazine mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. Echelle de couleur basée sur une valeur de NQE-CMA de 4000 ng/l. (b) Concentration moyenne par point. Echelle de couleur basée sur une valeur de NQE-MA de 1000 ng/l. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

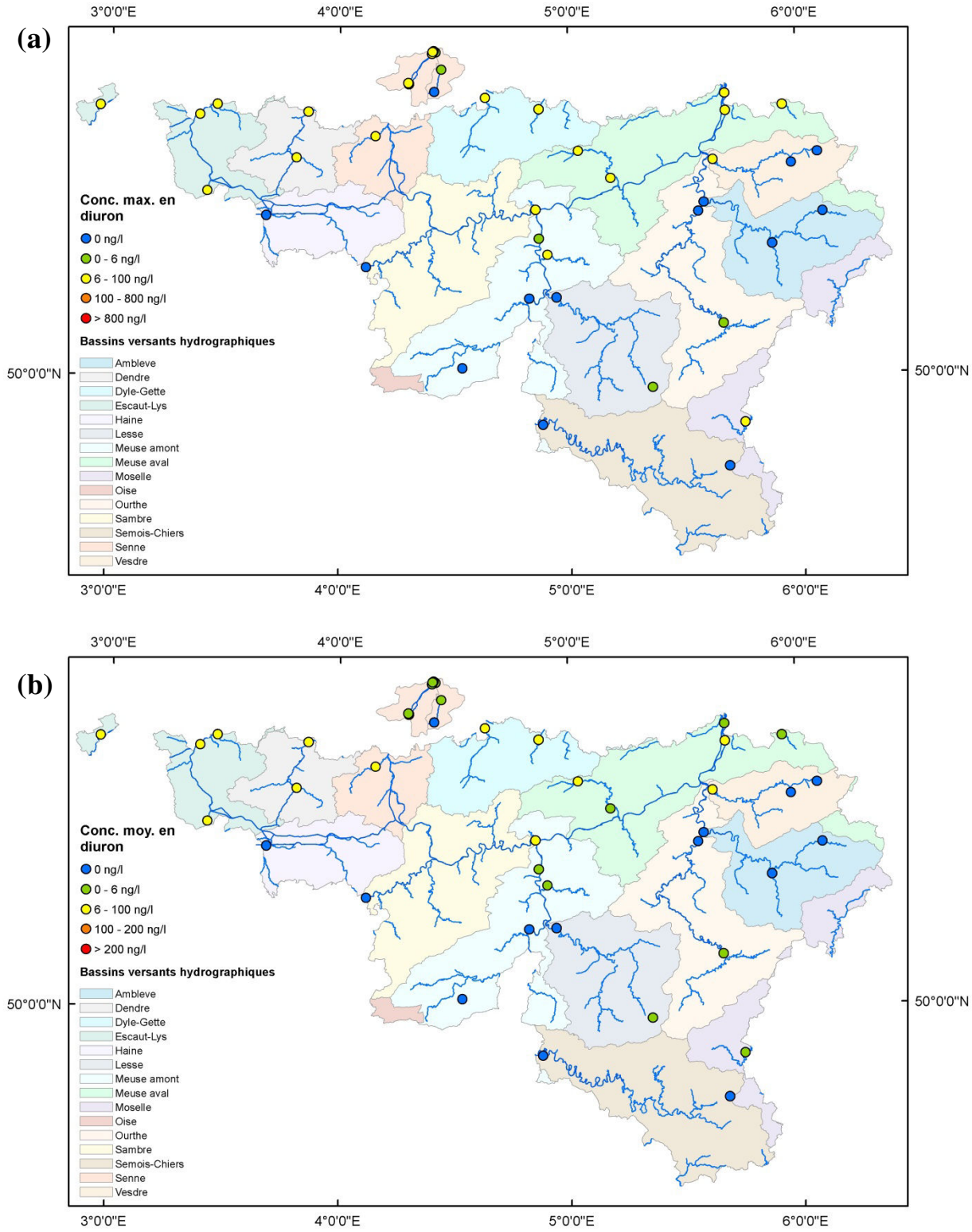


Figure 47. Concentration en diuron mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. Echelle de couleur basée sur une valeur de NQE-CMA de 800 ng/l. (b) Concentration moyenne par point. Echelle de couleur basée sur une valeur de NQE-MA de 200 ng/l. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

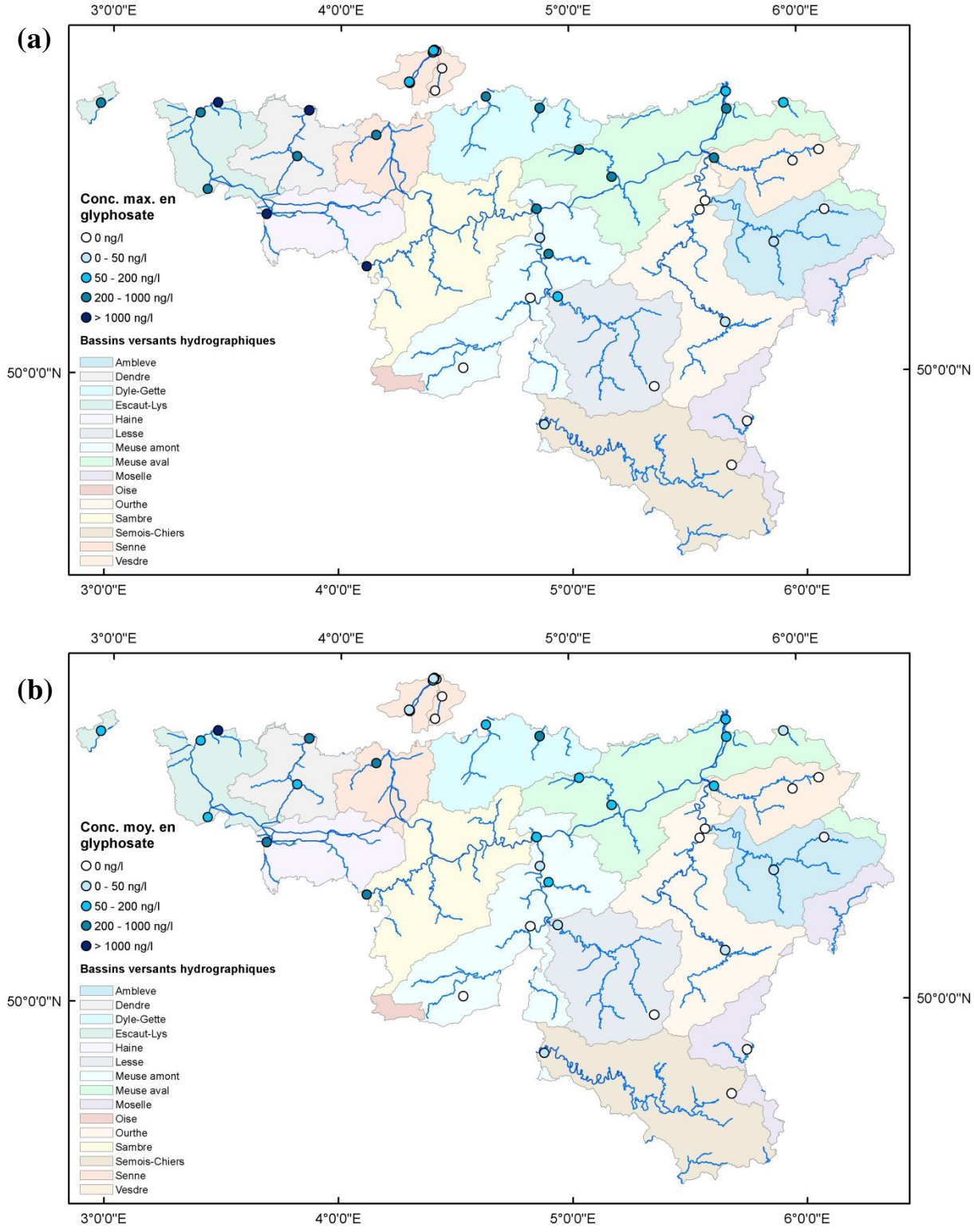


Figure 48. Concentration en glyphosate mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

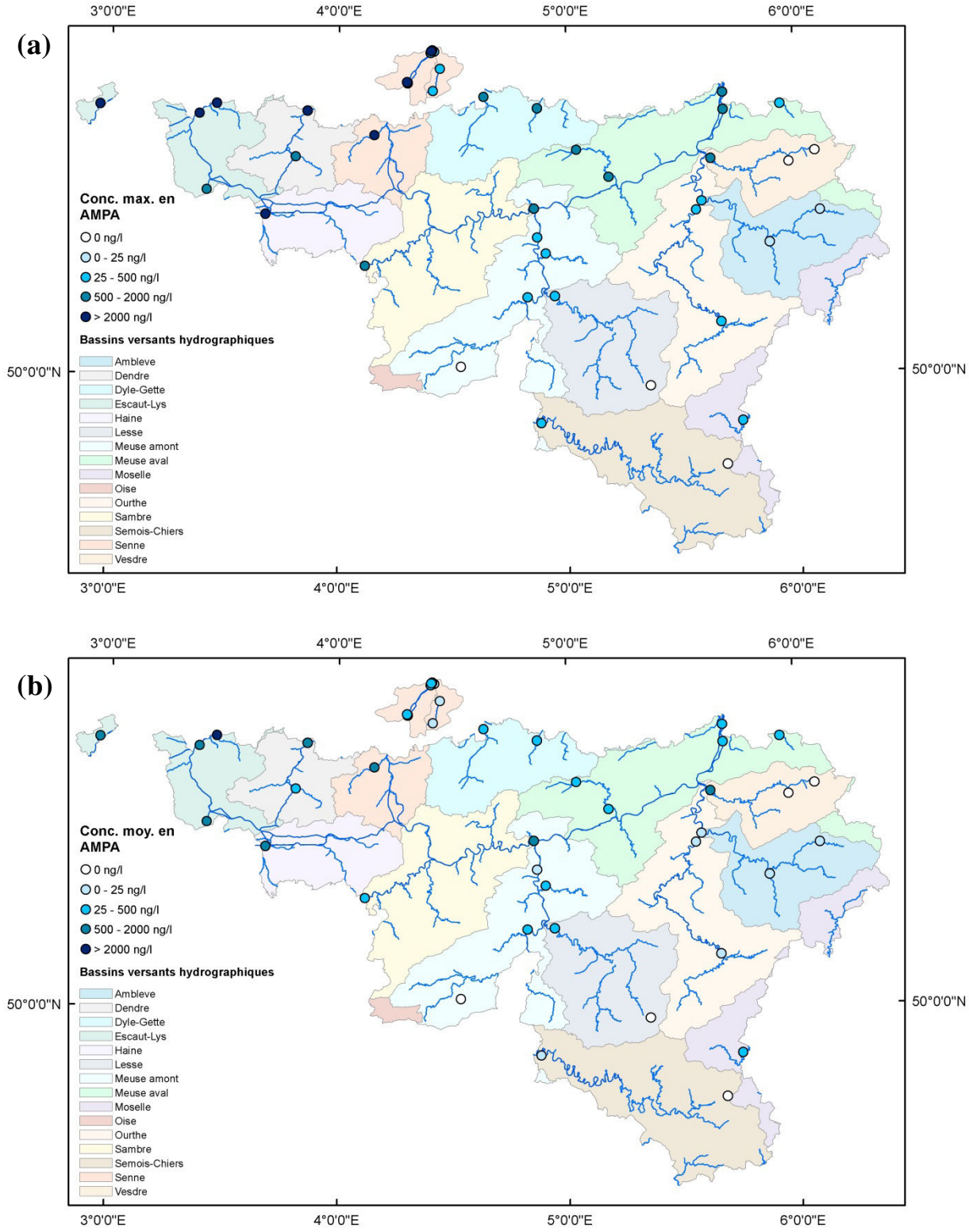


Figure 49. Concentration en AMPA mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

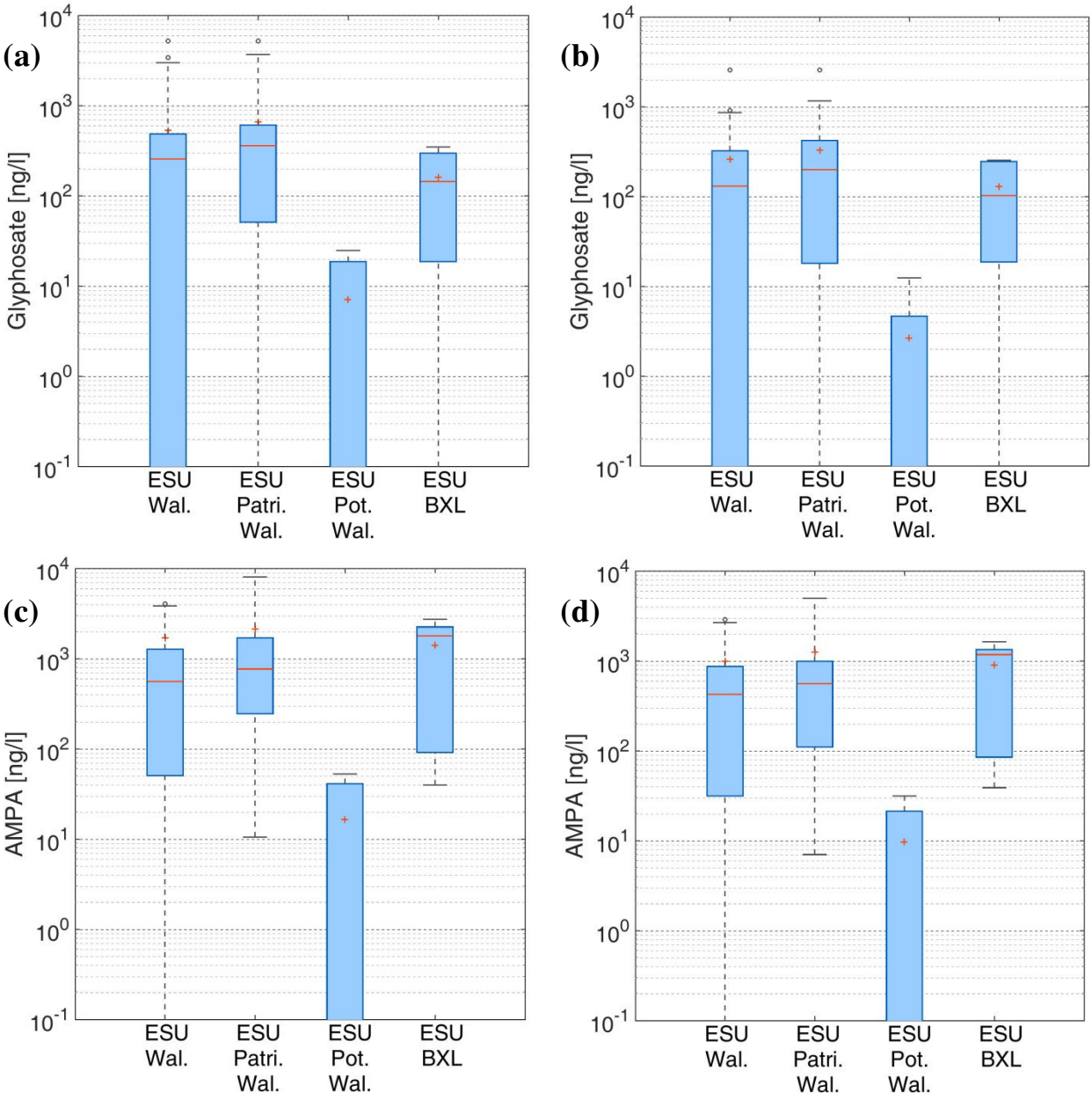


Figure 50. Distribution statistique des concentrations mesurées dans les eaux de surface. (a) Glyphosate – valeurs maximales par point (LOQ : 50 ng/l). (b) Glyphosate – valeurs moyennes par point (LOQ : 50 ng/l). (c) AMPA – valeurs maximales par point (LOQ : 25 ng/l). (d) AMPA – valeurs moyennes par point (LOQ : 25 ng/l). Résultats obtenus pour les eaux de surface wallonnes (toutes eaux confondues), pour les eaux de surface wallonnes patrimoniales, pour les eaux de surface wallonnes potabilisables, et pour les eaux de surface en région de Bruxelles-Capitale.

Le cas des métabolites de pesticides non pertinents

Les méthodes MCB et BEN n'ont été appliquées que sur 5 échantillons d'eaux de surface potabilisables. Les métabolites du chloridazon, du chlorothalonil, du metazachlore et du metolachlore ont tous été identifiés à des fréquences variables mais à des concentrations n'excédant jamais 65 ng/l, largement inférieures à ce qui est observé pour les eaux souterraines.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

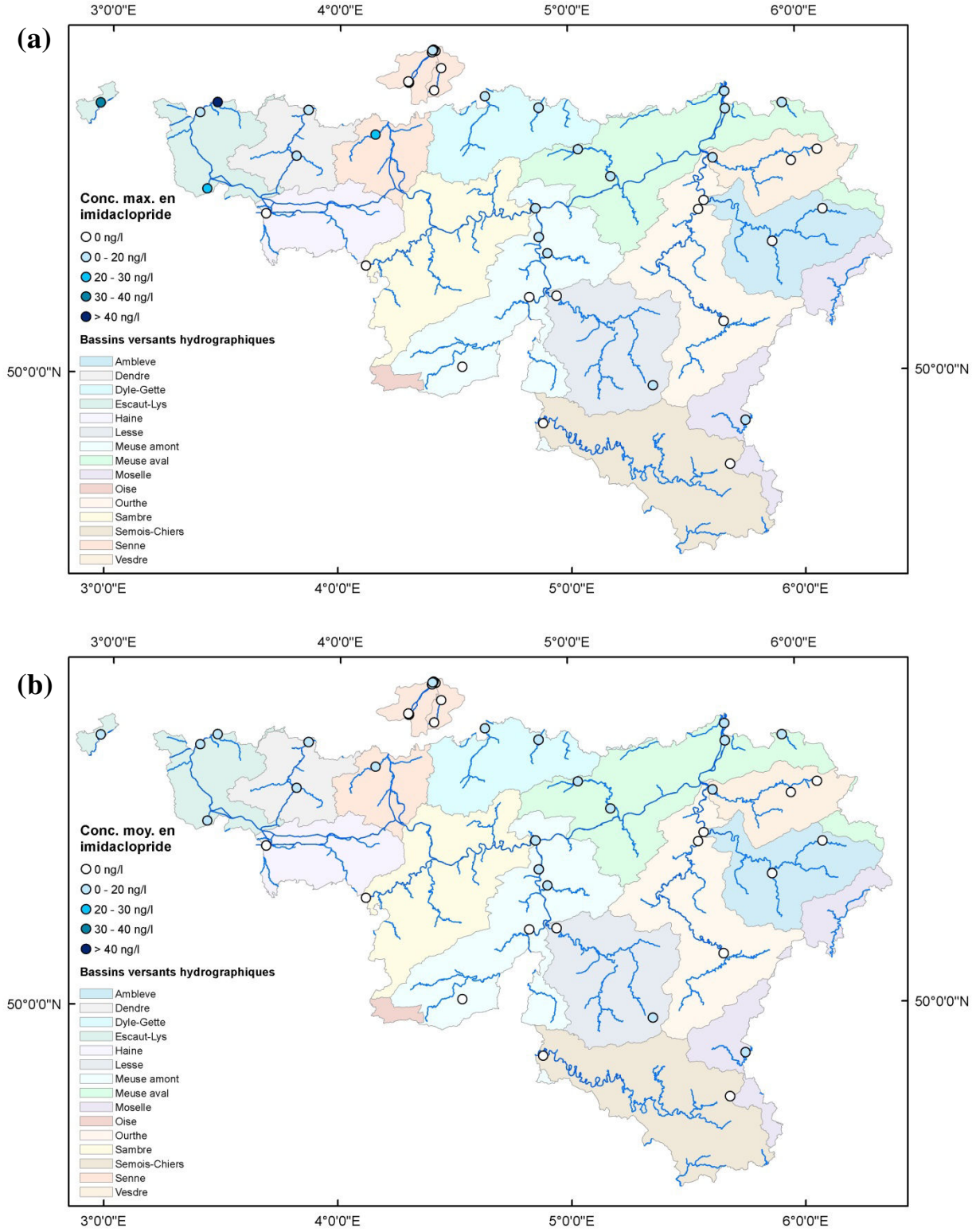


Figure 51. Concentration en imidaclopride mesurée dans les eaux de surface en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale (toutes eaux confondues). (a) Concentration maximale par point. (b) Concentration moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

3.3.4 Résultats des tests ELISA

Cinq types de tests ELISA ont été réalisés : les tests Bisphénol A (BPA) et Alkylphénols (ALK) seront utilisés dans un premier temps pour vérifier si des corrélations suffisantes peuvent être observées avec les résultats de chimie analytique. Dans un second temps, les résultats des tests Triclosan (TRI) et hormones (E1/E2/E3 et EE2) seront présentés et discutés. L'ensemble des résultats sont repris au Tableau 8.

3.3.4.1 Tests BPA et ALK

Au total, 67 résultats de tests ELISA BPA sont disponibles pour comparaison avec les résultats de chimie analytique obtenus pour le bisphénol A. La Figure 52 illustre le niveau de corrélation observé. Les résultats non quantifiés sont représentés sous la forme d'un intervalle de valeurs correspondant à la limite inférieure de la figure et à la limite de quantification de la méthode. On observe de façon générale une corrélation assez faible dans les données. Les résultats des tests ELISA se répartissent globalement en deux populations distinctes : une série résultats compris entre les LOQ et 100 ng/l environ (référencée « Groupe 1 » sur la figure), et une série de résultats correspondant à des concentrations plus élevées (référencée « Groupe 2 » sur la figure.

Pour des concentrations en bisphénol A (résultats de chimie analytique) inférieurs à environ 100 ng/l (Groupe 1), les tests ELISA fournissent des valeurs de concentration généralement comprises entre 50 et 100 ng/l environ, sans tendance spécifique ou corrélation quantifiable. Bien que la limite de quantification du bisphénol A par test ELISA est de 50 ng/l, la méthode semble donc peu précise entre la valeur de LOQ et 100 ng/l. Par contre, pour les points à plus haute concentration (Groupe 2), on constate bien une corrélation entre les résultats de chimie analytique et les résultats de tests ELISA, mais les résultats de tests ELISA sont environ un ordre de grandeur supérieurs aux résultats de chimie analytique.

Les résultats des tests ELISA ALK ne permettent pas d'améliorer le constat. L'ensemble des résultats de ces tests sur des échantillons d'eau de surface sont inférieurs à la limite de quantification de 500 ng/l de la méthode. Ce test est réputé principalement sensible au 4-nonylphénols (Buehler et al., 2010). Un seul des échantillons analysés en chimie analytique et par tests ELISA présente une concentration en 4-nonylphénols de 787 ng/l (résultat de chimie analytique), supérieure à 500 ng/l. On peut indiquer que Buehler et al. (2010) ont fait une validation complète du kit ELISA utilisé dans le cadre de cette étude en comparant ses résultats avec des résultats de chimie analytique pour le 4-nonylphénols, pour une gamme d'échantillons de matrices différentes (eaux déminéralisées dopées, eaux de surface dopées, effluents de STEP dopés et influents de STEP dopés) dans des gammes de concentrations allant de 31 µg/l à 42 µg/l. Ils ont calculé pour le kit des valeurs de précision de l'ordre de 60% et des valeurs de biais moyen (calculé par comparaison entre les résultats de chimie analytique et de test ELISA) comprises entre environ -90% et 0%. Les biais les plus importants sont observés pour les matrices les moins chargées.

3.3.4.2 Tests TRI, E1/E2/E3 et EE2

Les Figure 53 et Figure 54 montrent les distributions spatiales des concentrations maximales en triclosan et en E1/E2/E3, respectivement. Pour ce dernier paramètre, le kit ELISA fourni la somme des 3 substances, exprimée en ng E2 éq/l. Les valeurs de concentration en triclosan sont généralement supérieures à la limite de quantification de 50 ng/l de la méthode. La valeur maximale obtenue est de l'ordre de 200 ng/l. On constate que les tendances observées sur la carte sont globalement cohérentes avec les résultats obtenus pour certaines autres substances : le nord de la Wallonie (et le nord-ouest en particulier) est plus impacté que le sud de la région.

Pour les E1/E2/E3, les 12 premiers échantillons n'ont pas été concentrés avant analyse et la limite de quantification de 50 ng E2 éq/l n'a jamais été dépassée. Pour les 34 autres échantillons analysés après concentration 1000 ×, les résultats sont dans une gamme comprise entre 0,5 ng E2 éq/l et 3 ng E2 éq/l. Seuls ces résultats sont représentés sur la figure. La plupart des points au nord du sillon Sambre et Meuse présentent des concentrations comprises entre 2 et 3 ng E2 éq/l. Les points du sud de la région présentent des niveaux de concentration plus faibles.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 8. Résultats des tests ELISA (en ng/l pour le triclosan, l'EE2, le BPA et l'ALK et en ng E2 éq/l pour le E1/E2/E3) pour l'ensemble des échantillons d'eau de surface.

Prélèv.	Date Prélèv.	Cours d'eau	Localité	Triclosan	EE2	E1/E2/E3	BPA	ALK
1	3/11/2015	Escaut	Blélharies	**85,3**			**90**	< 500
2	26/01/2016	Escaut	Blélharies	**88,1**	< 0,05	**2,7**	< 50	
3	22/03/2016	Escaut	Blélharies	**58,9**		**2,45**	**60**	
4	17/05/2016	Escaut	Blélharies	**77,9**	< 0,05	**2,97**	**70**	
1	11/08/2015	Escaut	Pottes	**110**	< 50	< 50	< 50	< 500
2	3/11/2015	Escaut	Pottes	**95,4**			**70**	< 500
3	26/01/2016	Escaut	Pottes	**83,7**	< 0,05	**2,72**	< 50	
4	22/03/2016	Escaut	Pottes	**52,4**		**2,55**	**50**	
5	17/05/2016	Escaut	Pottes	< 50	< 0,05		**90**	
1	11/08/2015	Rhosnes	Orroir	**100**	< 50	< 50	< 50	< 500
2	8/09/2015	Rhosnes	Orroir	**320**	< 50		**110**	< 500
3	26/01/2016	Rhosnes	Orroir	**78,2**	< 0,05	**2,55**	< 50	
4	17/05/2016	Rhosnes	Orroir	**95,6**	0,05		< 50	
1	11/08/2015	Lys	Warneton	**110**	< 50	< 50	**80**	< 500
2	8/09/2015	Lys	Warneton	**120**	< 50		< 50	< 500
1	11/08/2015	Dendre	Deux-Acren	**90**	< 50	< 50	< 50	< 500
2	8/09/2015	Dendre	Deux-Acren	**90**	< 50		**60**	< 500
3	6/01/2016	Dendre	Deux-Acren	**56,3**	< 0,05	**1,07**	< 50	< 500
4	27/04/2016	Dendre	Deux-Acren	< 50	**0,08**	**2,8**	< 50	
1	1/09/2015	Senne	Quenast	**210**	< 50		< 50	< 500
2	29/09/2015	Senne	Quenast	**193,3**			< 50	< 500
1	1/09/2015	Dyle	Bossut-Gottechain	**150**	< 50	< 50	< 50	< 500
2	29/09/2015	Dyle	Bossut-Gottechain	**90,1**				< 500
1	11/08/2015	Haine canalisée	Hensies	**160**	< 50	< 50	< 50	< 500
2	26/01/2016	Haine canalisée	Hensies	**100,6**	**0,07**	**2,88**	**50**	
3	17/05/2016	Haine canalisée	Hensies	**83,4**	**0,1**		< 50	
1	19/08/2015	Canal Albert	Visé	**110**	< 50	< 50	< 50	< 500
2	12/11/2015	Canal Albert	Visé	**56,1**			**3230**	< 500
3	20/01/2016	Canal Albert	Visé	< 0,05	< 0,05	**1,71**	< 50	< 500
4	25/01/2016	Canal Albert	Visé	< 0,05	< 0,05	**0,82**	< 50	
5	16/03/2016	Canal Albert	Visé	< 50		**0,99**	< 50	
6	11/05/2016	Canal Albert	Visé	**53,4**	< 0,05	**1,55**	< 50	
1	13/01/2016	Meuse	Hastière	**74,4**	< 0,05	**0,38**	**90**	< 500
2	3/05/2016	Meuse	Hastière	**53,3**	< 0,05	**2,44**	**290**	
1	19/08/2015	Meuse	Visé	**160**	< 50	< 50	< 50	< 500
2	12/11/2015	Meuse	Visé	**77,6**			**4100**	< 500
3	20/01/2016	Meuse	Visé	**78,4**	< 0,05	**1,21**	< 50	< 500
4	16/03/2016	Meuse	Visé	< 50		**1,13**	< 50	
5	11/05/2016	Meuse	Visé	< 50	< 0,05	**2,16**	< 50	

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Prélèv.	Date Prélèv.	Cours d'eau	Localité	Triclosan	EE2	E1/E2/E3	BPA	ALK
1	23/09/2015	Semois	Bohan	**57**	**55**			< 500
2	20/01/2016	Semois	Bohan	< 0,05	< 0,05	**1,67**	< 50	< 500
3	11/05/2016	Semois	Bohan	< 50	< 0,05	**1,73**	< 50	
1	5/01/2016	Lesse	Hulsonniaux	< 50	< 0,05	**1,06**	< 50	< 500
2	26/04/2016	Lesse	Hulsonniaux	< 50	< 0,05	**2,41**	< 50	
1	22/09/2015	Sambre	Erquelinnes	**91,6**	< 50		**930**	< 500
2	27/01/2016	Sambre	Erquelinnes	**81,7**	< 0,05	**2,18**	< 50	
3	18/05/2016	Sambre	Erquelinnes	< 50	< 0,05	**2,87**	< 50	
1	25/08/2015	Sambre	Namur	**140**	< 50	< 50	< 50	< 500
2	22/09/2015	Sambre	Namur	**87,2**	< 50		**1810**	< 500
3	27/01/2016	Sambre	Namur	**69,7**	< 0,05	**2,52**	< 50	
4	18/05/2016	Sambre	Namur	< 50	< 0,05	**2,96**	< 50	
1	19/08/2015	Mehaigne	Moha	**130**	< 50	< 50	< 50	< 500
2	16/09/2015	Mehaigne	Moha	**90**	< 50		**390**	< 500
1	5/01/2016	Amblève	Comblain-au-Pont	**65,7**			< 50	< 500
2	25/04/2016	Amblève	Comblain-au-Pont	< 50	< 0,05	**2,09**	**300**	
1	5/01/2016	Salm	Trois-Ponts	**59,3**	< 0,05	**1,26**	< 50	< 500
2	25/04/2016	Salm	Trois-Ponts	< 50	**0,09**	**1,86**	< 50	
1	1/09/2015	Vesdre	Vaux-sous-Chevremont	**120**	< 50		50	< 500
2	29/09/2015	Vesdre	Vaux-sous-Chevremont	**90**	< 50	< 50	< 50	< 500
1	26/08/2015	Sûre	Tintange	< 50	< 0,05	**0,58**	< 50	< 500
2	6/01/2016	Sûre	Tintange	< 50	< 0,05	**1,97**	< 50	
3	27/04/2016	Sûre	Tintange	**120**	< 50		< 50	< 500
1	1/09/2015	Grande Gette	Saint-Jean-Geest	**84,1**			< 50	< 500
2	29/09/2015	Grande Gette	Saint-Jean-Geest	**83**	< 0,05	**1,95**	< 50	< 500
3	12/01/2016	Grande Gette	Saint-Jean-Geest	**67,9**	< 0,05	**2,77**	< 50	
4	2/05/2016	Grande Gette	Saint-Jean-Geest	**170**	< 50	< 50	< 50	< 500
1	19/08/2015	Gueule	Sippenaeken	**70**	< 50		**260**	< 500
1	17/05/2016	Ourthe	Comblain-Fairon	< 50	< 0,05	**0,76**	< 50	
1	18/08/2015	Bocq	Yvoir	**80**	< 50		< 50	< 500
2	15/09/2015	Bocq	Yvoir	**130**	< 50		**1130**	< 500

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

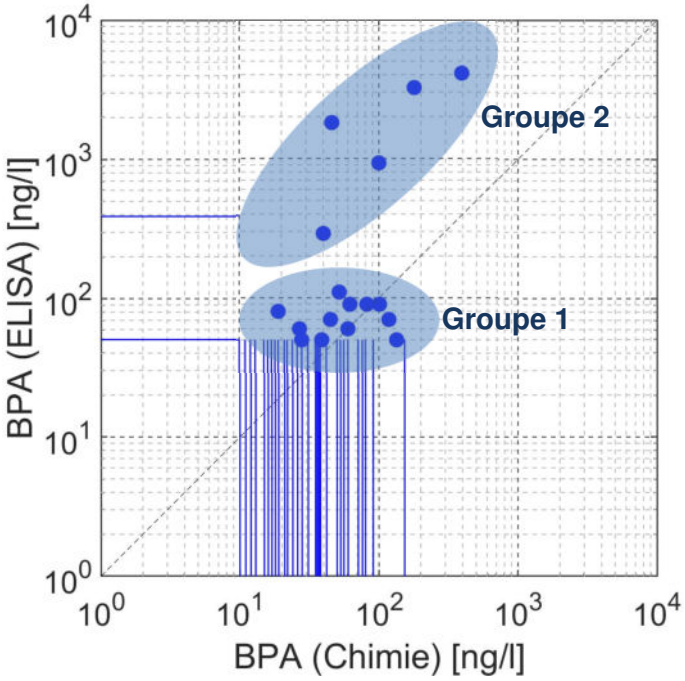


Figure 52. Comparaison des résultats de chimie analytique avec les résutats de tests ELISA pour le bisphénol A. Résultats correspondant aux eaux de surface uniquement.

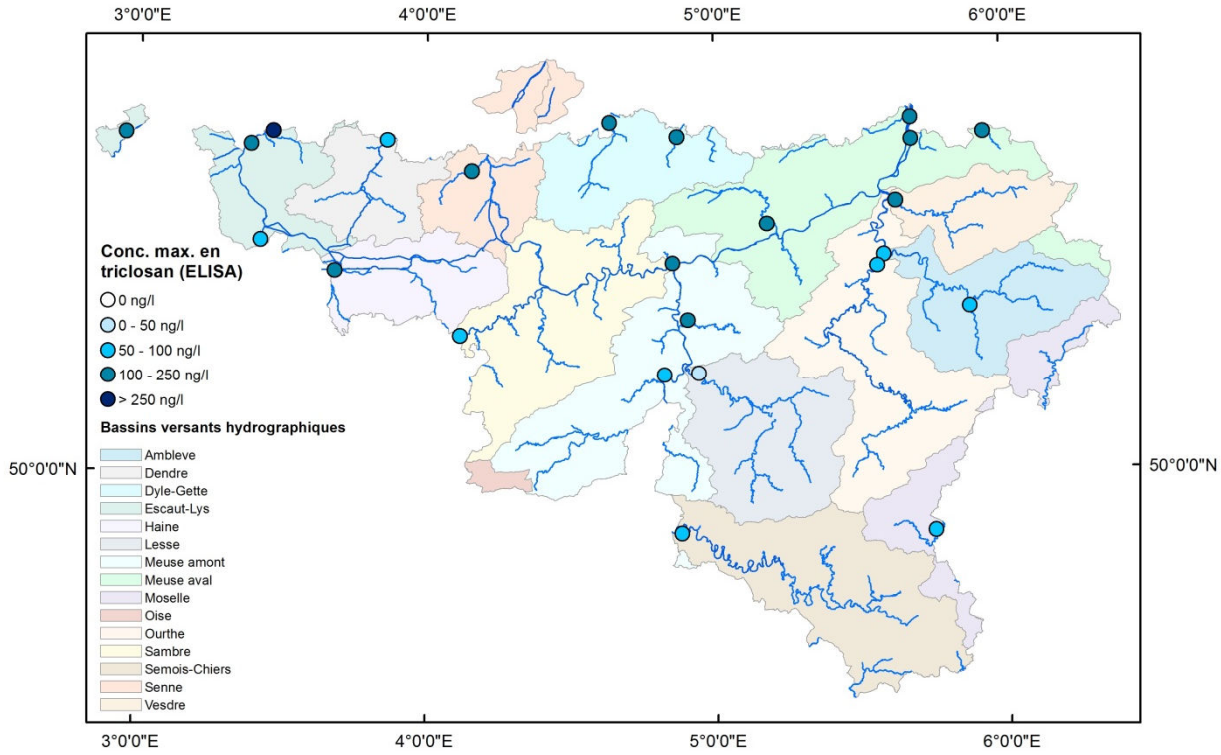


Figure 53. Concentration maximale en triclosan mesurée dans les eaux de surface en Wallonie par test ELISA. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

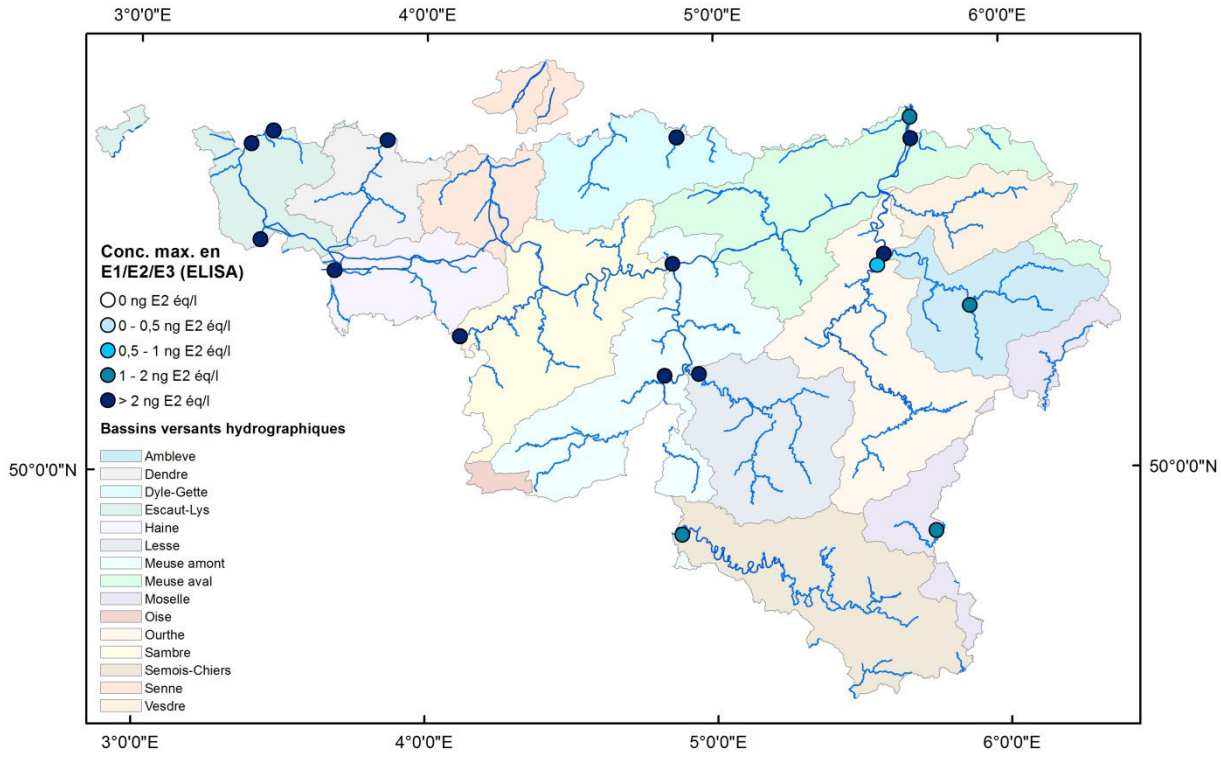


Figure 54. Concentration maximale en E1/E2/E3 mesurée dans les eaux de surface en Wallonie par test ELISA. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Pour le EE2, on observe de façon générale très peu de détections. Les 25 premiers échantillons n'ont pas été concentrés et la limite de quantification de 50 ng/l n'a été dépassée qu'une seule fois (à 55 ng/l). Ensuite, 33 échantillons ont été analysés après concentration 1000 fois. La limite de quantification correspondante de 0,05 ng/l n'a été dépassée que pour 5 échantillons et les valeurs obtenues restent sous 0,1 ng/l.

3.3.5 Résultats des tests de screening YES-YAS

3.3.5.1 Présentation générale

L'ensemble des résultats obtenus pour les tests de screening YES-YAS sur eaux de surface sont repris au Tableau 9. Une synthèse de ces données est présentée à la Figure 55. Les fréquences de détection pour l'ensemble des 4 activités étudiées sont reprises dans la Figure 55.a. Celle-ci reprend également le nombre et le pourcentage de stations concernées par ces activités. L'activité œstrogénique est de loin l'activité la plus fréquente en eau de surface (87% de détection) et elle concerne la presque totalité des stations étudiées. L'activité androgénique est anecdotique puisque qu'elle ne concerne qu'un seul prélèvement : Dendre à Deux-Acren (station 1281 ; le 06/01/16). Les activités antagonistes sont détectées dans près de la moitié des échantillons et dans 70-80% des stations. Ces fréquences de détection sont semblables à celles rencontrées dans trois rivières en Chine (Zhao et al., 2011). La Figure 55.b représente la répartition des stations selon le type d'activité qui y est détecté. Toutes les stations sauf une sont concernées par au moins deux types d'activité. Une seule station est concernée par l'ensemble des activités (1281 - Dendre à Deux-Acren). Une synthèse générale sur le territoire de la Wallonie est présentée à la Figure 55.c.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 9. Résultats des tests YES-YAS pour l'ensemble des échantillons d'eau de surface. L'activité œstrogénique est exprimée en ng E2 éq/l. L'activité androgénique est exprimée en µg DHT éq/l. La grille de lecture des résultats des activités antagonistes est donnée en Section 3.1.3.

Prélèv.	Date Prélèv.	Cours d'eau	Localité	Activité œstrogénique	Activité anti-œstrogénique	Activité androgénique	Activité anti-androgénique
1	3/11/2015	Escaut	Blélharies	**1,50**		0	
2	26/01/2016	Escaut	Blélharies	**1,53**	++	0	-
3	22/03/2016	Escaut	Blélharies	**2,50**	-	0	-
4	17/05/2016	Escaut	Blélharies	**2,54**	+	0	+
1	11/08/2015	Escaut	Pottes	**2,64**	-	0	+
2	3/11/2015	Escaut	Pottes	**1,52**		0	
3	26/01/2016	Escaut	Pottes	**2,75**	-	0	
4	22/03/2016	Escaut	Pottes	**1,89**	-	0	+
5	17/05/2016	Escaut	Pottes	**2,24**	+	0	+
1	11/08/2015	Rhosnes	Orroir	**2,54**	-	0	+
2	8/09/2015	Rhosnes	Orroir	**2,65**	++	0	++
3	26/01/2016	Rhosnes	Orroir	**1,72**	+	0	
4	17/05/2016	Rhosnes	Orroir	**2,34**	+	0	+
1	11/08/2015	Lys	Warneton	**1,15**	-	0	+
2	8/09/2015	Lys	Warneton	**3,44**	-	0	+
1	11/08/2015	Dendre	Deux-Acren	**1,68**	-	0	+
2	8/09/2015	Dendre	Deux-Acren	**2,87**	++	0	+
3	6/01/2016	Dendre	Deux-Acren	**0,55**	-	**4,47**	-
4	27/04/2016	Dendre	Deux-Acren	**3,05**	-	0	++
1	1/09/2015	Senne	Quenast	**7,35**	-	0	++
2	29/09/2015	Senne	Quenast	**1,64**	-	0	
1	1/09/2015	Dyle	Bossut-Gottechain	**8,25**	+	0	++
2	29/09/2015	Dyle	Bossut-Gottechain	**2,46**	-	0	
1	11/08/2015	Haine canalisée	Hensies	**5,12**	-	0	-
2	26/01/2016	Haine canalisée	Hensies	**10,90**	-	0	
3	17/05/2016	Haine canalisée	Hensies	**11,70**		0	+
1	19/08/2015	Canal Albert	Visé	**0,23**	-	0	+
2	12/11/2015	Canal Albert	Visé	**0,40**		0	-
3	20/01/2016	Canal Albert	Visé	**0,17**	-	0	+
4	25/01/2016	Canal Albert	Visé	< 0,14	-	0	
5	16/03/2016	Canal Albert	Visé	**0,32**	-	0	-
6	11/05/2016	Canal Albert	Visé	**0,35**	-	0	-
1	13/01/2016	Meuse	Hastière	0	-	0	+
2	3/05/2016	Meuse	Hastière	**1,01**	-	0	-
1	19/08/2015	Meuse	Visé	**0,98**	-	0	+
2	12/11/2015	Meuse	Visé	**1,56**	-	0	-
3	20/01/2016	Meuse	Visé	0,22	-	0	+
4	16/03/2016	Meuse	Visé	0,32	-	0	-
5	11/05/2016	Meuse	Visé	**0,45**	-	0	-
1	23/09/2015	Semois	Bohan	0	++	0	+
2	20/01/2016	Semois	Bohan	0	-	0	+
3	11/05/2016	Semois	Bohan	0	+	0	-

Prélèv.	Date Prélèv.	Cours d'eau	Localité	Activité œstrogénique	Activité anti-oestro-génique	Activité androgénique	Activité anti-androgénique
1	5/01/2016	Lesse	Hulsonniaux	< 0,14	+	0	-
2	26/04/2016	Lesse	Hulsonniaux	**0,66**	-	0	-
1	22/09/2015	Sambre	Erquelinnes	**0,85**	+	0	+
2	27/01/2016	Sambre	Erquelinnes	**0,52**	-	0	-
3	18/05/2016	Sambre	Erquelinnes	**1,02**	-	0	-
1	25/08/2015	Sambre	Namur	**1,20**	++	0	++
2	22/09/2015	Sambre	Namur	**0,57**	++	0	+
3	27/01/2016	Sambre	Namur	**1,07**	-	0	-
4	18/05/2016	Sambre	Namur	< 0,14	++	0	+
1	19/08/2015	Mehaigne	Moha	**0,17**	++	0	+
2	16/09/2015	Mehaigne	Moha	**0,15**	+	0	-
1	5/01/2016	Amblève	Comblain-au-Pont	0	++	0	-
2	25/04/2016	Amblève	Comblain-au-Pont	< 0,14	+	0	-
1	5/01/2016	Salm	Trois-Ponts	0	++	0	-
2	25/04/2016	Salm	Trois-Ponts	0	++	0	-
1	1/09/2015	Vesdre	Vaux-sous-Chevremont	**2,08**	-	0	+
2	29/09/2015	Vesdre	Vaux-sous-Chevremont	**0,18**	-	0	
1	26/08/2015	Sûre	Tintange	0	++	0	+
2	6/01/2016	Sûre	Tintange	0	++	0	++
3	27/04/2016	Sûre	Tintange	< 0,14	++	0	-
1	1/09/2015	Grande Gette	Saint-Jean-Geest	**4,23**	+	0	-
2	29/09/2015	Grande Gette	Saint-Jean-Geest	**0,87**	-	0	
3	12/01/2016	Grande Gette	Saint-Jean-Geest	**0,60**	-	0	+
4	2/05/2016	Grande Gette	Saint-Jean-Geest	**2,28**	-	0	-
1	19/08/2015	Gueule	Sippenaeken	< 0,14	++	0	+
1	9/09/2015	Ourthe	Comblain-Fairon	< 0,14	++	0	-
2	17/05/2016	Ourthe	Comblain-Fairon	< 0,14	-	0	-
1	18/08/2015	Bocq	Yvoir	< 0,14	-	0	+
2	15/09/2015	Bocq	Yvoir	**0,14**	+	0	+

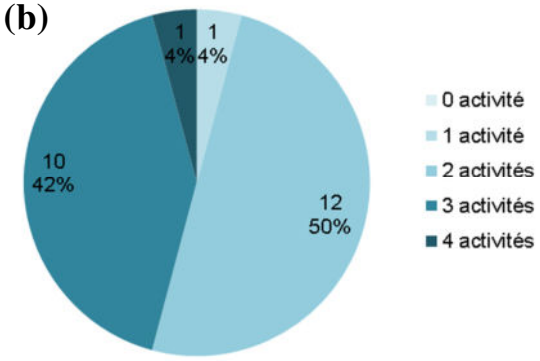
L'activité œstrogénique moyenne est de 1,57 ± 2,31 ng E2 éq/l et atteint 11,7 ng E2 éq/l dans la Haine canalisée à Hensies. Les activités œstrogéniques mesurées en Wallonie dans le cadre de ce projet sont dans la gamme de ce qui est rencontré dans les régions et pays voisins (voir Tableau 10). Une activité 7 fois supérieure à l'activité maximale wallonne (81 ng E2 éq/l) a cependant été mesurée en Région flamande mais l'étude date de 1999. La Figure 56 ci-dessous représente les distributions géographiques et statistiques pour l'activité œstrogénique (valeurs maximales et moyennes par station). Il y apparait clairement que c'est le bassin de l'Escaut qui est le plus contaminé. Ceci n'a rien d'étonnant puisqu'il s'agit d'une région fortement industrialisée et peuplée.

L'activité œstrogénique est exprimée en équivalent E2 (équivalent 17β-estradiol ou EEQ, l'E2 étant substance de référence pour le test YES). Une Norme de Qualité Environnementale (NQE) de 0,4 ng/l a été proposée pour cette substance qui fait partie actuellement de la liste européenne de vigilance pour les eaux de surface (directive 2008/105/UE et décision d'exécution 2015/495). Si les résultats obtenus sont comparés à cette NQE (Figure 57), 61% des échantillons présentent un dépassement. Cela concerne 15 des 24 stations étudiées.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

(a)

Type d'activité	Echantillons concernés	Stations concernées
Activité œstrogénique	87% (62/71)	92% (22/24)
Activité androgénique	1,4% (1/71)	4% (1/24)
Activité anti-œstrogénique	42% (28/67)	71% (17/24)
Activité anti-androgénique	55% (34/61)	83% (20/24)



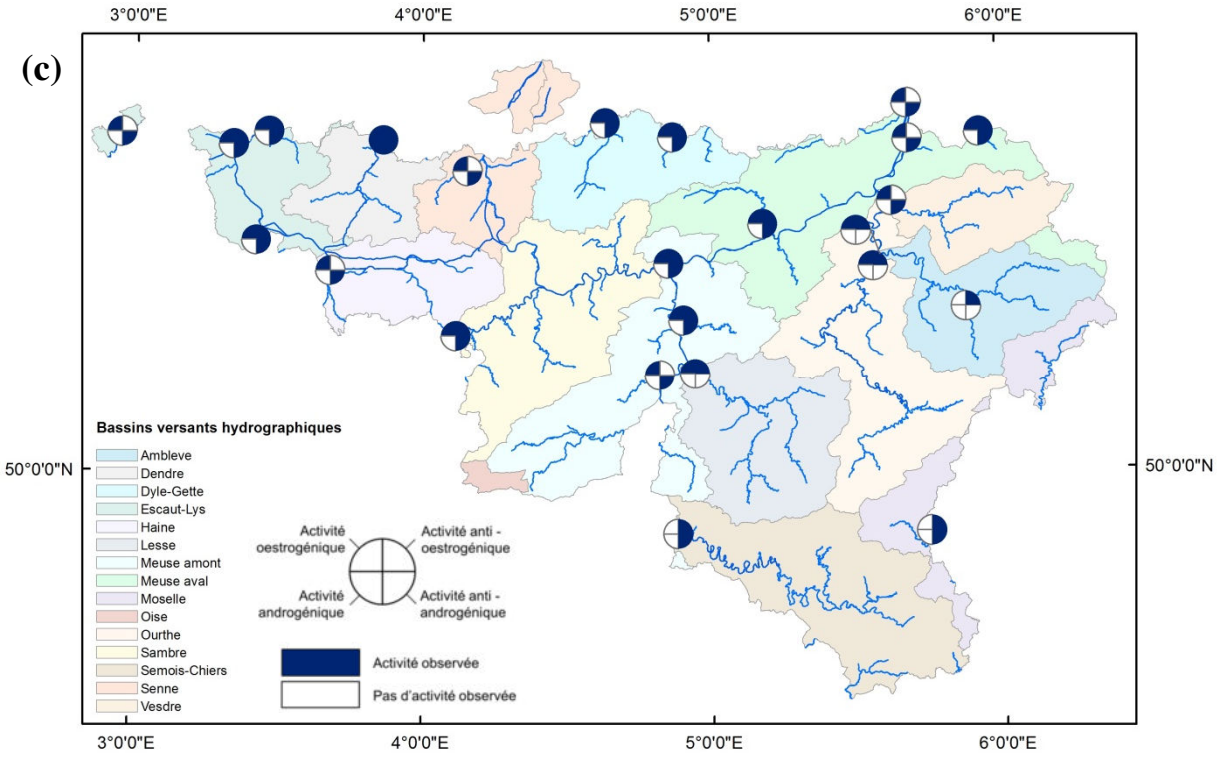


Figure 55. Perturbation endocrinienne en eau de surface. (a) Fréquence de détection des 4 activités de perturbation endocrinienne étudiées et stations concernées. (b) Répartition des stations selon le nombre d'activité qui y sont détectées (total : 24 stations). (c) Bilan des 4 activités YES/YAS (max) par station (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Lorsqu'il y a dépassement, celui-ci concerne généralement l'ensemble des prélèvements effectués sur la station. Une étude menée sur 16 eaux de surface européennes montre un taux de dépassement de 39% de cette NQE (Kase et al., 2018). Il convient toutefois de noter que les stations choisies sont surtout localisées en régions densément peuplées et industrialisées et ne sont pas représentatives de l'ensemble de la Wallonie.

Comme déjà précisé ci-dessus, seul un prélèvement donne une réponse pour l'activité androgénique. Il s'agit de la station 1281 pour le prélèvement du 06/01/2016 (4,47 ng DHT éq/l). Il n'y a pas de NQE pour la substance de référence du test (DHT). Par contre, une PNEC (*Predicted No Effect Concentration*) peut être calculée sur base des données trouvées dans la banque de données ECOTOX de l'US EPA et des facteurs de sécurité préconisés dans le cadre du règlement européen sur l'enregistrement des substances (*Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals*, ou REACH). On obtient $PNEC_{aquatic}$ = 60 ng/l pour la 5α-dihydrotestostérone (DHT). La station 1281 ne dépasse pas cette valeur.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 10. Activités œstrogéniques mesurées dans les eaux de surface en Europe.

Pays/région	Echantillon	Activité œstrogénique [ng E2 éq/l]	Type de bioessai	Période	Référence
Belgique (Wallonie)	24 ESU	LOQ - 11,7	YES	2015-2016	Cette étude
Belgique (région flamande)	10 ESU	LOQ - 81,4	YES	1999	Witters et al., 2001
Belgique (région flamande)	23 ESU	0,5 – 8,7	YES	2006	Berckmans et al., 2017
Suisse	20 ESU	0,3 – 7	YES	2003	Vermeissen et al., 2005
Suisse (Rivière Lutzelmurg)	Amont STEP Aval STEP	LOQ – 0,4 LOQ – 20,1	YES	2004	Vermeissen et al., 2006
Portugal	10 ESU	LOQ - 1,7	RYA	2001-2002	Quiros et al., 2005
Allemagne (Rhin)	3 sites le long du fleuve	1,1 – 20,2	YES	2000-2001	Pawlowski et al., 2003
Pays-bas	Meuse (2 sites) Rhin (2 sites)	3,6 – 9,4 0,08 – 0,36	YES	1997	Murk et al., 2002
Grand-Duché du Luxembourg	3 ESU	LOQ-20,77	YES	2009-2010	Krein et al., 2012
Europe	16 ESU *	0,09 – 5,43	pYES	2015-2016	Könemann et al., 2018

* : Autriche (1), Belgique (2), République tchèque (2), France (1), Allemagne (4), Italie (5), Espagne (1)

En ce qui concerne les activités antagonistes, les résultats sont qualitatifs (voir Tableau 9). Les valeurs atteignent cependant un maximum de 10 µg 4-HT éq/l et 1000 µg FLU éq/l pour les activités anti-œstrogéniques et anti-androgéniques respectivement (maximum de la gamme « ++ »). De la même façon que pour le DHT, le PNEC pour le Flutamide (FLU) a été calculé : $PNEC_{aquatic}$ = 1,74 µg/l. Les activités quantifiées dans certaines stations dépassent donc cette valeur. Le PNEC pour le tamoxifen (4-HT) a été trouvé dans la littérature (Environnement Canada, 2015) : $PNEC_{aquatic}$ = 0,051 µg/l. Les activités mesurées dans certaines stations dépassent donc également cette valeur.

3.3.5.2 Corrélation de l'activité œstrogénique avec les résultats chimiques

Une recherche de corrélation a été effectuée entre l'activité œstrogénique et les substances pour lesquelles le taux de quantification est supérieur à 50%. Etant donné, qu'un seul échantillon présente une activité androgénique, la recherche de corrélation n'a pas été réalisée pour cette activité. Cette recherche n'a pas été envisagée pour les activités antagonistes dans la mesure où les résultats sont qualitatifs.

Des corrélations (Spearman) significatives ($p < 0,001$) entre l'activité œstrogénique et 7 substances ont pu être mises en évidence, elles sont reprises à la Figure 58.a. La corrélation avec l'estrone apparait également clairement aux Figure 57 et Figure 58.b ci-dessous.

Il est reconnu que ce sont les hormones (naturelles et de synthèse) qui sont les plus puissantes pour les bioessais basés sur l'intercation avec le récepteur humain à œstrogène. Dans le cadre d'échantillons environnementaux et donc de mélanges de substances, Kase et al. (2018) ont pu démontrer que sur 33 échantillons (16 eaux de surface et 17 eaux usées) analysés par 5 bioessais (dont le test YES) l'activité œstrogénique était majoritairement causée par les œstrogènes E1, E2 et EE2, les autres xéno-œstrogènes ne jouant qu'un rôle mineur.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

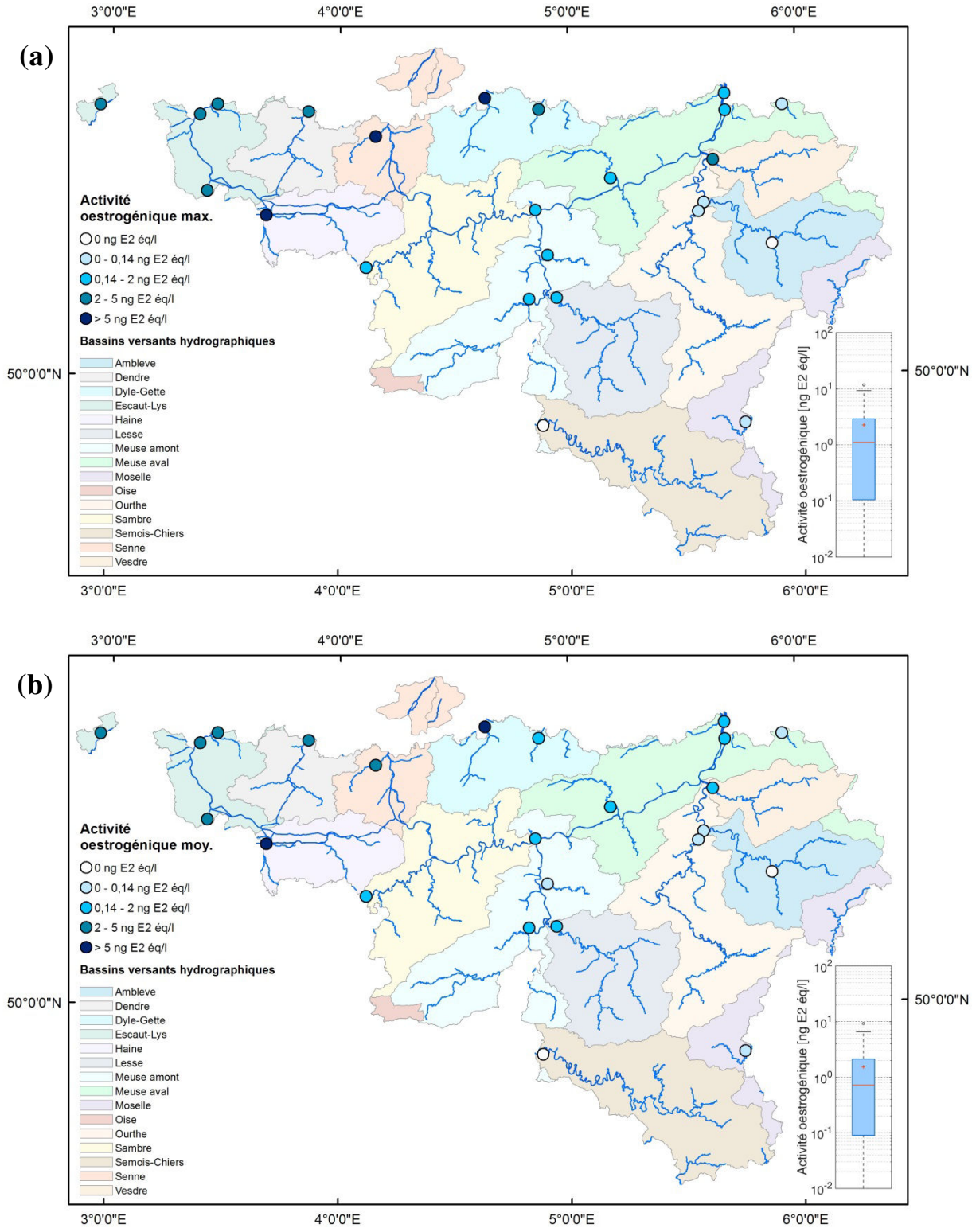


Figure 56. Activité œstrogénique mesurée dans les eaux de surface en Wallonie (en ng E2 éq/l). Distributions spatiales et distributions statistiques. (a) Activité maximale par point. (b) Activité moyenne par point. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

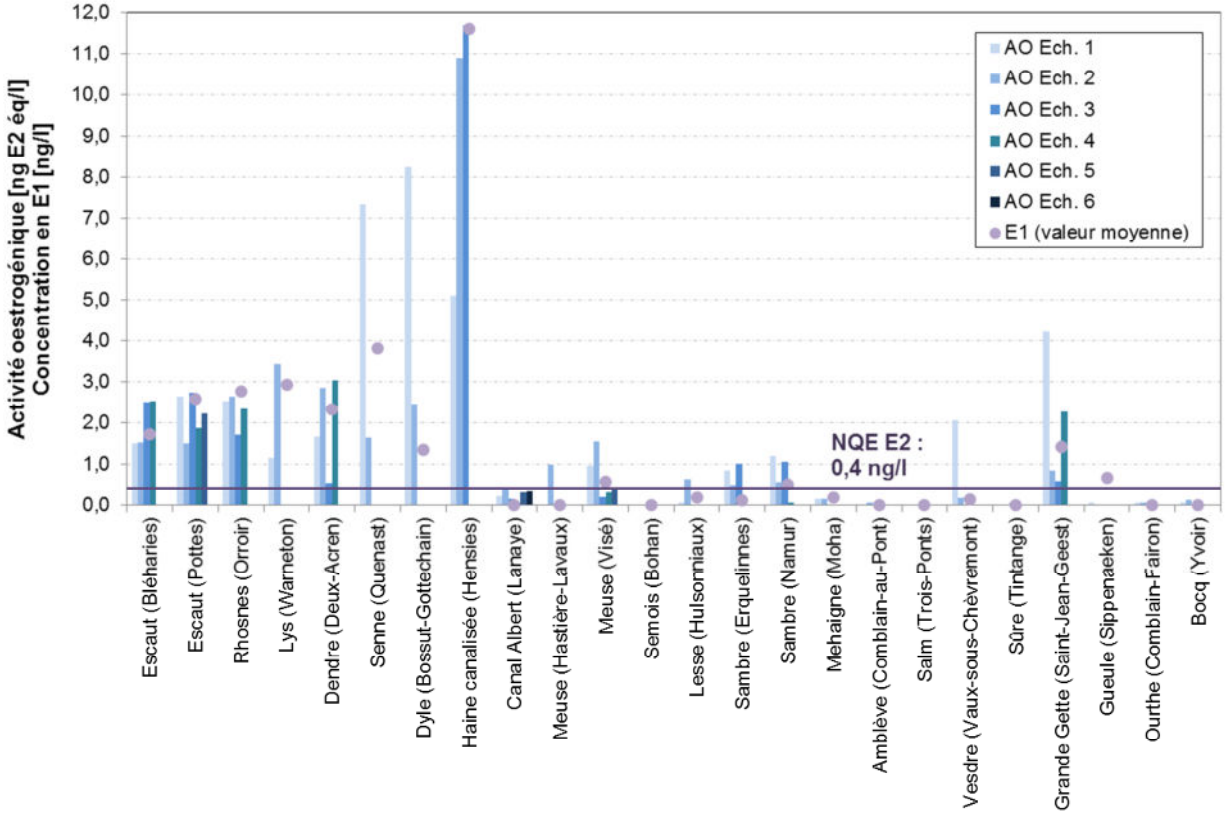


Figure 57. Activité œstrogénique (AO) mesurée aux stations du réseau DCE pour les eaux de surface (jusqu'à 6 échantillons disponibles par station) et comparaison à la NQE en E2 et aux concentrations moyennes en E1.

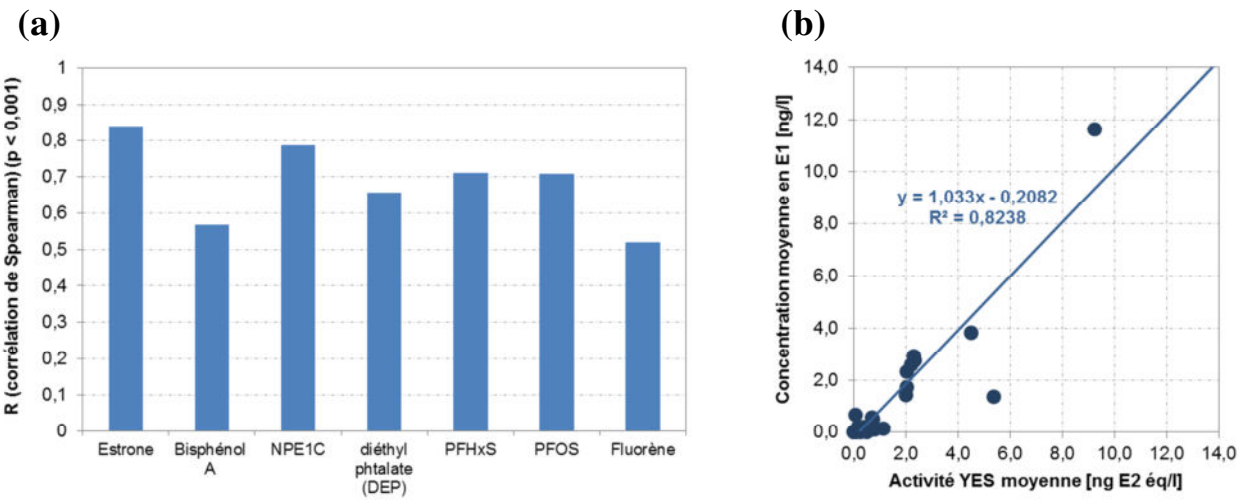


Figure 58. Corrélations entre résultats du test YES et concentrations en certaines substances. (a) Bilan des corrélations de Spearman entre activité œstrogénique et certaines substances présentes dans les eaux de surface. (b) Mise en évidence de la relation entre estrone et activité œstrogénique. Analyses de l'estrone réalisées par la SWDE (LOQ : 3,2 ng/l par une méthode multi-résidus).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

3.3.5.3 Comparaison des résultats YES-YAS et CALUX

Les bioessais qui utilisent un gène rapporteur sont basés sur l'aptitude d'un compose à stimuler l'activité transcriptionnelle ER dépendante. Ils sont menés avec soit des cellules humaines cancéreuses (CALUX, MVLN, …), ou des cellules de levure (YES) génétiquement modifiées avec un récepteur à œstrogène lié à un gène rapporteur. Dans le cas des cellules humaines, le gène rapporteur code pour la luciférase et dans le cas de levures pour la β-galactosidase. Une comparaison de ces deux types de tests a été entreprise dans le cadre du projet pour un nombre limité d'échantillons (20 échantillons).

Principe des tests

Pour le ER-CALUX (Figure 59.a), le récepteur œstrogène est activé suite à une exposition et une liaison à des œstrogènes et des xéno-œstrogènes. Un gène rapporteur médiateur mesure cette activation : il contient 3 éléments (de réponses œstrogènes) qui ont été intégrés au génome de cellules T47D (lignée de cellules humaines du cancer du sein). Le complexe ligand-récepteur se lie avec le gène rapporteur présent dans la région promotrice du gène de la luciférase. La protéine luciférase est alors induite et facilement mesurée par lyse de la cellule, ajout de substrat luciférine et mesure de la production de photons.

Le principe de fonctionnement du test YES a déjà été décrit en Section 2.2.5.2. Par souci de clarté, un bref rappel en est néanmoins fourni ici. Ce test utilise des cellules de levures dont le génome a été modifié avec l'insertion d'un ER-DNA humain et un plasmide dont l'expression est régulée par un gène rapporteur médiateur (ERE) (Figure 59.b). Le récepteur œstrogène est activé suite à une exposition et une liaison à des œstrogènes et des xéno-œstrogènes. Le complexe ligand-récepteur se lie avec le gène rapporteur présent dans la région promotrice du gène responsable de la sécrétion de l'enzyme β–galactosidase. Celle-ci est libérée dans le milieu extracellulaire de la levure et transforme le substrat jaune Chlorophénol red- β–D-galactopyranoside (CPRG) présent dans le milieu en rouge, qui peut être mesuré au spectrophotomètre.

Comparaison des deux bioessais

La littérature qui discute des avantages et inconvénients des deux types de tests met souvent en évidence pour le CALUX une plus grande sensibilité et une bonne distinction entre effet agonistes et antagonistes et pour le YES test une plus grande robustesse et une mise en œuvre plus facile (avec un coût moins élevé). Le comité d'accompagnement a donc demandé qu'une comparaison soit menée entre les deux bioessais sur 20 échantillons. Les échantillons à comparer ont été choisis sur base des résultats obtenus avec le YES/YAS dans le cadre du présent projet pour inclure des stations à activités œstrogéniques faibles, moyennes et élevées. Les analyses CALUX ont été réalisées par le Département des Sciences des Denrées Alimentaires de l'ULiège (Prof. Scippo) sur les mêmes extraits que ceux ayant été utilisés pour les YES/YAS tests. Les biais éventuels liés à la préparative des échantillons sont ainsi évités. Les rapports d'analyses CALUX sont fournis en Annexe 10.

Les résultats sont repris dans le Tableau 11 ci-dessous. La corrélation entre les activités œstrogéniques (ER agoniste) déterminées par le YES et le CALUX est relativement bonne ($r = 0,77$, $n=20$). La Figure 60 montre en effet que lorsqu'une activité importante est mise en évidence par le YES test, elle l'est également par le CALUX, et que quand les activités sont faibles, elles le sont généralement pour les deux tests. Cette bonne corrélation entre les activités œstrogéniques mises en évidence par le YES et le ER-CALUX a également été constatée par Murk et al. (2002) dans des eaux de surface et des effluents ($r = 0,82$, $n=49$). On peut également constater que quand une station a été suivie plusieurs fois comme la Haine à Hensies, les variations temporelles mises en évidence par les deux tests vont dans le même sens (Figure 60). Toutefois, pour une même station, les niveaux d'activité œstrogénique exprimés en ng E2 éq/l mis en évidence par les deux tests sont différents. Pour les stations fortement contaminées, le YES test montre des activités nettement plus importantes (2 à 10 fois) par rapport au ER-CALUX. Les tests in vitro peuvent subir des interférences en raison de la complexité des échantillons environnementaux. La toxicité des échantillons pour les cellules de levure ou de mammifère est un problème potentiel dans l'évaluation de l'activité œstrogénique dans un échantillon environnemental.

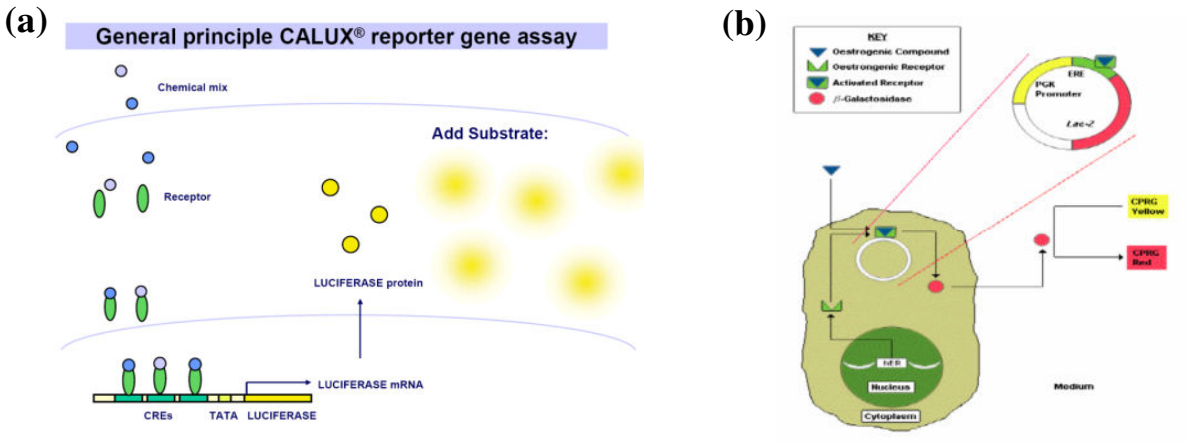


Figure 59. Principe de fonctionnement des tests mis en œuvre. (a) Principe du ER-CALUX. (b) Principe de fonctionnement du test YES.

Tableau 11. Résultats CALUX et test YES-YAS sur 20 échantillons (activités ER et AR, agonistes et antagonistes). L'activité œstrogénique est exprimée en ng E2 éq/l. L'activité androgénique est exprimée en µg DHT éq/l. Les activités AR-agonistes sont données à titre indicatif étant donnée la cytotoxicité des extraits dilués. Pour le CALUX, les activités antagonistes sont exprimées de façon qualitative : « + » indique une possible légère activité et « - » indique une absence d'activité. Pour le test YES-YAS, la grille de lecture des résultats des activités antagonistes est donnée en Section 3.1.3.

Date prél.	Cours d'eau	Localité	CALUX				Yeast tests			
			ER		AR		YES		YAS	
			agoniste[a]	antag.	agoniste	antag.	agoniste	antag.	agoniste	antag.
11/08/2015	Escaut	Pottes	**1,60**	-	**192**[b]	-	**2,64**	-	0	+
11/08/2015	Haine canalisée	Hensies	**1,20**	-	**19**[c]	-	**5,12**	-	0	-
19/08/2015	Gueule	Sippenaeken	**0,30**	-	**3**[d]	-	< 0,14	++	0	+
25/08/2015	Sambre	Namur		+	-		**1,20**	++	0	++
1/09/2015	Dyle	Bossut-Gottechain	**0,80**	-	**11**[b]	-	**8,25**	+	0	++
15/09/2015	Mehaigne	Moha	**0,40**	-	**1**[c]	-	**0,15**	+	0	-
23/09/2015	Semois	Bohan	**0,60**	-	-	-	0	++	0	+
29/09/2015	Grande Gette	Saint-Jean-Geest	**1,20**	-	**15**[b]	-	**0,87**	-	0	
26/01/2016	Escaut	Bléharies	**3,90**	+	-	-	**1,53**	++	0	-
6/01/2016	Dendre	Deux-Acren	**2,40**	-	**10**	-	**0,55**	-	**4,47**	-
26/01/2016	Haine can.	Hensies	**5,60**	-	**55**	-	**10,90**	-	0	
20/01/2016	Meuse	Visé	**2,10**	-	-	-	0,22	-	0	+
20/01/2016	Semois	Bohan	**0,20**	-	-	-	0	-	0	+
5/01/2016	Lesse	Hulsonniaux	**0,20**	-	-	-	< 0,14	+	0	-
5/01/2016	Salm	Trois-Ponts	**0,03**	-	-	-	0	++	0	-
6/01/2016	Sûre	Tintange	**0,10**	-	-	-	0	++	0	++
17/05/2016	Rhosnes	Orroir		-	**49**	-	**2,34**	+	0	+
17/05/2016	Haine can.	Hensies	**6,80**	-	-	-	**11,70**		0	+
11/05/2016	Semois	Bohan	**0,20**	-	-	-	0	+	0	-
18/05/2016	Sambre	Namur	**0,02**	+	+	+	< 0,14	++	0	+

[a]activités ER-agonistes calculées pour la dilution 1/100 car cytotoxicité pour les autres dilutions
[b]dilution 1/10
[c]dilution 1/3
[d]dilution 1/1

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

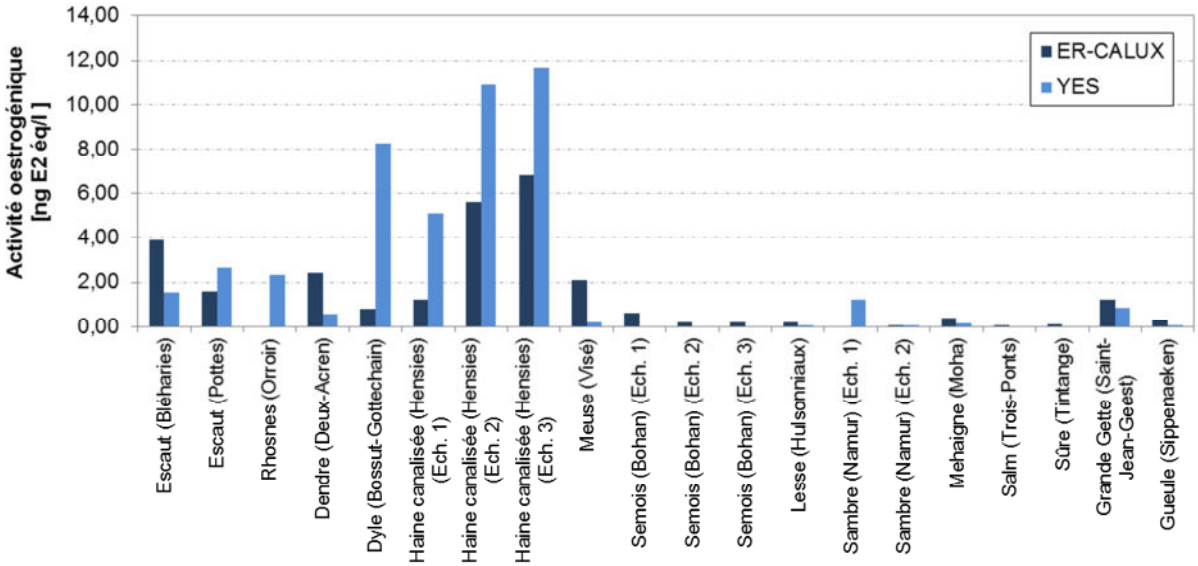


Figure 60. Comparaison des activités œstrogéniques (ER agonistes) mises en évidence par le test YES et le ER-CALUX.

Des effets cytotoxiques à des concentrations élevées ont été observés dans le test ER-CALUX (Legler et al., 2002a), le test MVLN (Khim et al., 1999, 2001), l'E-Screen (Körner et al., 2001) et le test YES (Andersen et al., 1999, Witters et al., 2001). Par conséquent, les effets toxiques doivent être soigneusement distingués des réponses œstrogéniques, et les analyses ne doivent pas être effectuées sur base des concentrations en toxiques qui affectent la viabilité cellulaire. La dilution des échantillons peut réduire la toxicité pour les cellules, mais réduit également la possibilité de détecter les activités œstrogéniques. Les tests de levure pourraient être mieux adaptés pour la surveillance des échantillons environnementaux contaminés par des substances autres que les (xeno)-œstrogènes et interférant avec la croissance et la viabilité des cellules animales, mais pas avec celles des cellules de levure (Graumann et al., 1999). La levure est en effet plus résistante à des contaminants environnementaux tels que les métaux lourds et les endotoxines bactériennes par exemple, contrairement aux cellules de mammifères (Breihofer et al., 1998). Witters et al. (2001) ont ainsi mis en évidence une cytotoxicité significativement plus élevée pour les cellules du test MVLN par rapport aux levures du YES test. Ceci pourrait expliquer la réponse moins importante du CALUX dans les stations très contaminées. Dans son rapport, le Professeur Scippo note d'ailleurs que les cellules exposées aux extraits d'échantillons d'eau non dilués, dilués 3 fois et dilués 10 fois ont montré de la cytotoxicité observable au microscope. Dans le test ER-CALUX, l'extrait dilué 30 fois n'a pas montré de cytotoxicité observable au microscope, mais la concentration mesurée (ramenée en ng E2 éq/l) avec cette dilution était inférieure à la concentration mesurée à la dilution 100 fois, ce qui semble indiquer une légère cytotoxicité à cette dilution également. Pour l'activité agoniste vis-à-vis du récepteur ER, le Tableau 11 reprend une estimation du contenu en équivalents E2 (en ng/l) calculé à partir du résultat obtenu pour la dilution 100 fois de l'extrait.

D'autres facteurs peuvent expliquer les différences entre les deux bioessais. D'une part, la différence de perméabilité de la cellule. En effet, la cellule de levure possède une paroi qui entoure la membrane cytoplasmique et qui peut donc limiter le passage de certaines substances vers le milieu intracellulaire. D'autre part, les substances possèdent des puissances relatives différentes d'un bioessai à l'autre.

Pour les stations moins contaminées, c'est le ER-CALUX qui exprime des activités œstrogéniques plus importantes que celles du YES. Enfin, dans 6 stations pour lesquelles une activité YES ER agoniste a été détectée mais est sous la LOQ (0,14 ng E2 éq/l) ou n'a pas été détectée (0 ng E2 éq/l), une activité œstrogénique faible (0,03 à 0,6 ng E2 éq/l) a été mise en évidence par le CALUX. Ces différences peuvent s'expliquer par la plus grande sensibilité du test CALUX par rapport au YES test, avec des limites de détection et de quantification plus basses (Kinnberg K., 2003).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

En ce qui concerne les activités antagonistes (ER et AR), les résultats sont qualitatifs aussi bien pour les bioessais sur levure que pour le CALUX. Pour ce dernier, un « + » indique une possible légère activité antagoniste mais est à considérer avec prudence étant donné la cytotoxicité des extraits.

En ce qui concerne le CALUX, pour l'activité agoniste vis-à-vis du récepteur AR, le Tableau 11 reprend une estimation du contenu en équivalents DHT (en ng/litre d'eau) calculé à partir du résultat obtenu pour la plus grande dilution (indiquée entre parenthèse) donnant une réponse calculable. Cette concentration en équivalents DHT est donnée à titre indicatif étant donné la cytotoxicité des extraits non dilués et dilués 3 fois et 10 fois.

Au vu de ces considérations, une comparaison est nettement plus difficile entre les deux types de tests.

3.3.6 Synthèse pour les eaux de surface

Un peu plus d'un tiers des substances recherchées dans les eaux de surface n'ont jamais été détectées. Environ 10% des substances recherchées sont au mieux détectées à une concentration inférieure à leur limite de quantification, parmi lesquelles une dizaine de PE. Un peu plus de la moitié des substances recherchées ont été quantifiées dans les eaux de surface de Wallonie et de la région de Bruxelles-Capitale, dont 30 à 40 PE environ.

Parmi les substances à usage domestique et/ou industriel, le bisphénol A est présent de façon quasi ubiquiste dans les eaux de surface wallonnes et de la région de Bruxelles-Capitale. Cette fréquence de détection est plus élevée que les résultats rapportés dans la littérature pour cette substance, ailleurs en Europe. Les niveaux de concentration mesurés en bisphénol A sont également légèrement plus élevés que ce qui est observé ailleurs en Europe. Dans les alkykpénols et éthoxylates d'alkylphénols, c'est le NP1EC (PE de Cat. 2) qui est le plus souvent détecté. Parmi les phtalates, c'est le DEP qui est le plus souvent détecté. Le DEHP n'est détecté que dans un nombre plus limité d'échantillons. Les HAP sont ubiquistes : en particulier, le benzo(a)pyrène (PE de Cat. 1) est la seconde substance la plus souvent détectée en Wallonie et la 3e en région de Bruxelles-Capitale. Il s'agit d'une substance déjà suivie dans le cadre des réseaux de surveillance de la qualité des eaux de surface et la situation présentée ici est déjà connue. Comme dans les eaux souterraines, les perfluorés sont ubiquistes à très faible concentration. Finalement, on retrouve de façon générale peu ou très peu de PCB, de PBDE et de chlorophénols dans les eaux de surface.

Pour ces familles de substances, on remarque en général que les cours d'eau situés à l'ouest de la Wallonie sont particulièrement impactés. Pour la plupart des substances, les cours d'eau situés à l'est et au sud du territoire ne sont pas ou peu impactés. A Bruxelles, la charge en amont de la ville est généralement beaucoup plus faible qu'à l'aval. On constate en général aussi que la Senne est plus impactée que le canal.Pour ces familles de substances, on remarque en général que l'ouest de la Wallonie est particulièrement impacté. Pour la plupart des substances, l'est et le sud du territoire sont pas ou peu impactés. En région de Bruxelles-Capitale, la charge en amont de la ville est généralement beaucoup plus faible qu'à l'aval. On constate en général aussi que la Senne est plus impactée que le canal.

Parmi les 120 pesticides et métabolites de pesticides, on retrouve une variété plus importante de ces substances dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines. On retrouve également très peu de métabolites non pertinents dans les eaux de surface. Certaines tendances sont cependant plutôt similaires à ce qui a été observé pour les eaux souterraines : la Wallonie est logiquement plus impactée que la région de Bruxelles-Capitale et on observe partout des concentrations faibles en pesticides pourtant interdits depuis plus de 10 ans. Ce constat est cependant plus difficile à expliquer pour les eaux de surface que pour les eaux souterraines.

Les tests ELISA réalisés ont permis de mettre en évidence des tendances pour le triclosan et les hormones globalement cohérentes avec les autres substances dosées par chimie. Les valeurs de concentration doivent cependant être prises avec prudence.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Sur les 4 activités de perturbation endocrinienne déterminées à l'aide des tests YES-YAS, l'activité œstrogénique est l'activité la plus fréquente en eaux de surface. Si les résultats obtenus sont comparés à la NQE proposée pour l'E2, 61 % des échantillons présentent un dépassement. Cela concerne 15 des 24 stations étudiées. L'activité androgénique est anecdotique. Les activités antagonistes concernent quant à elles environ la moitié des échantillons.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

3.4 Pressions sur les eaux de surface

Trois types de sources de PE dans les eaux de surface ont été étudiés dans le cadre de cette étude :

- les rejets de STEP ;
- certains autres rejets (d'hôpitaux ou d'industries) ;
- les eaux de ruissellement.

Les rejets de STEP et les autres rejets industriels peuvent être soit dirigés vers le réseau d'assainissement, soit constituer des rejets directs dans les eaux de surface. Les rejets d'hôpitaux sont généralement dirigés vers le réseau d'assainissement et épurés par STEP avant d'impacter les eaux de surface. Les eaux de ruissellement peuvent soit directement impacter les eaux de surface, soit être collectées dans le réseau d'assainissement avant d'impacter les eaux de surface.

Ces matrices n'ont été étudiées qu'à titre exploratoire. Dès lors, très peu de résultats sont disponibles et les observations qui peuvent être établies doivent être prises avec la réserve appropriée au niveau de représentativité du plan d'échantillonnage adopté ici. De plus, systèmes de prélèvement n'ont pas été adaptés et il est possible que les échantillons aient été partiellement contaminés par la ligne de pompage et les flacons de stockage des échantillons. Ces contaminations concernent a priori principalement le bisphénol A et les phtalates, sans qu'il soit possible d'identifier précisément les substances concernées. De ce point de vue, leurs résultats devront être interprétés avec beaucoup de prudence.

Afin d'éviter de multiplier les types de matrices, et ainsi diminuer le nombre de résultat par matrice, les STEP wallonnes et de la région de Bruxelles-Capitale sont traitées de façon non distincte en Section 3.4.1. Les résultats de chimie analytique relatifs aux rejets d'hôpitaux et aux autres rejets industriels seront présentés en Section 3.4.2. Les résultats relatifs aux eaux de ruissellement seront présentés en Section 3.4.3. Certains échantillons ont été soumis à des tests ELISA, dont les résultats sont présentés en Section 3.4.3.2. En Section 0, les résultats relatifs aux tests YES-YAS réalisés sont présentés et discutés. Finalement, une synthèse générale des niveaux de concentrations émis directement ou indirectement dans les eaux de surface est donnée en Section 3.4.6.

3.4.1 Rejets de station d'épuration publiques

3.4.1.1 Statistiques générales

Les rejets de STEP de Wallonie et de la région de Bruxelles-Capitale sont considérés de façon non distincte dans cette section. Au maximum, 187 substances sont analysées par échantillon. L'ensemble des méthodes pesticides n'ont été appliquées qu'à une sélection d'échantillons. Les métabolites de pesticides non pertinents n'ont pas été analysés. Des tests ELISA et YES-YAS ont été appliqués à certains échantillons. Le détail des résultats substance par substance est fourni en Annexe 8.

Les statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour l'ensemble des échantillons sont présentées à la Figure 61. Au total, 5483 résultats analytiques sont disponibles pour les 31 échantillons testés. Une proportion non négligeable de ces résultats sont négatifs :

- dans 4344 cas, le résultat obtenu est « non détecté » (résultat < LOD) ;
- dans 386 cas, le résultat est « détecté mais non quantifié » (LOD < résultat < LOQ) ;
- dans 753 cas, un résultat quantifié a été obtenu (résultat > LOQ).

Parmi les résultats quantifiés, 83 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1, 93 correspondent à des PE de Cat. 2, 1 correspondent à des PE de Cat. 3a et 80 correspondent à des PE de Cat. 3b. On peut également observer que 249 résultats correspondent à des substances reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Au total, 69 substances ne sont jamais détectées, 14 substances sont au mieux détectées mais à une concentration inférieure à la limite de quantification des méthodes, et 104 substances sont mesurées à une valeur supérieure à leur limite de quantification au moins une fois. Parmi celles-ci, 18 sont des PE de Cat. 1, 19 sont des PE de Cat 2, 2 sont des PE de Cat. 3a et 8 sont des PE de Cat. 3b. Vingt-sept sont reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

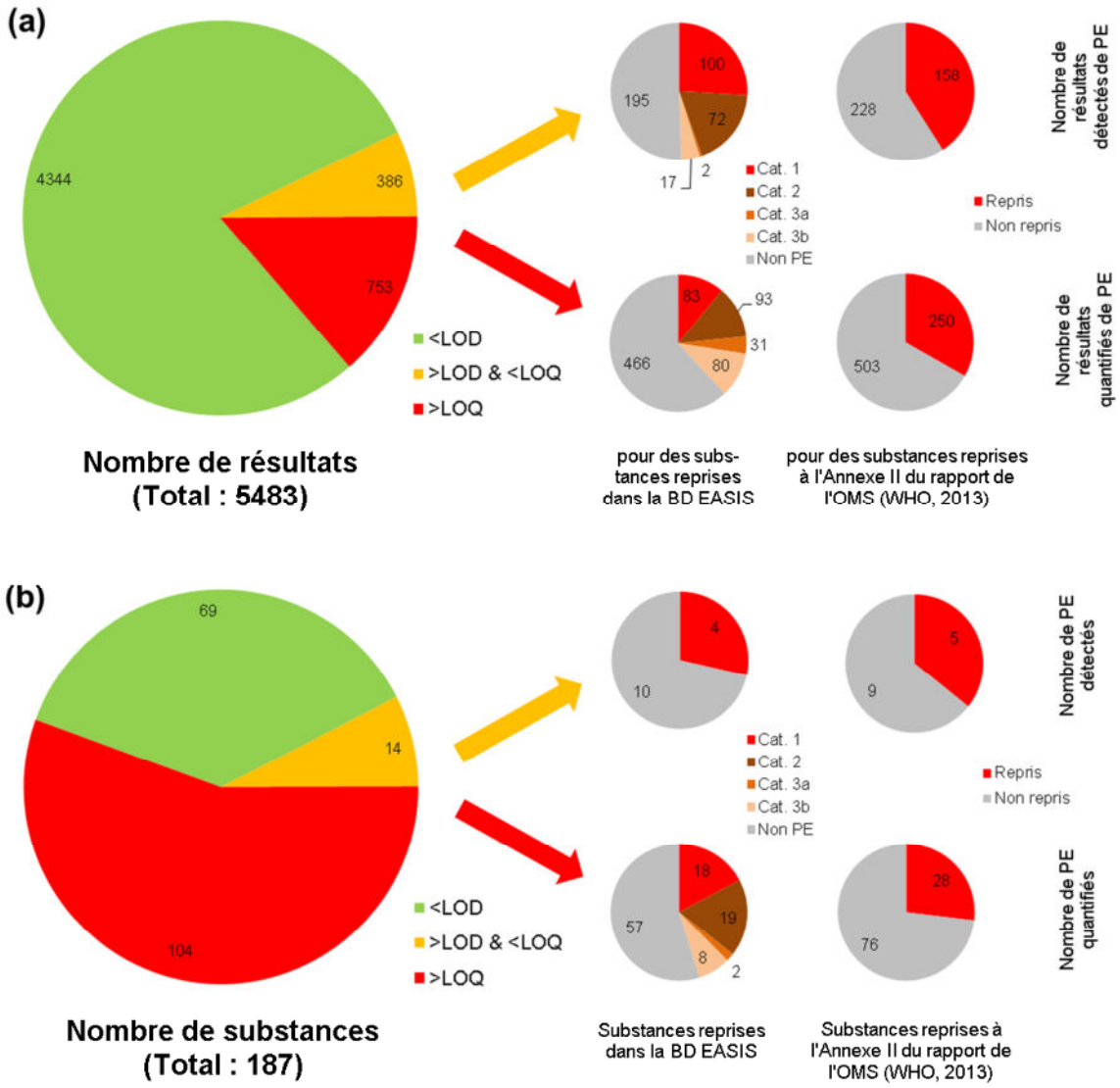


Figure 61. Statistiques générales des résultats obtenus pour les rejets de stations d'épuration (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale). (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 5483 données pour 31 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés).

Le détail des statistiques relatives aux substances quantifiées et détectées est présenté au Tableau A8.1 en Annexe 8 et est discuté ci-après. La liste des substances jamais détectées est fournie au Tableau A8.2 en Annexe 8.

La proportion de nombre de substances identifiées dans les rejets de STEP est sensiblement identique au nombre de substances identifiées dans les eaux de surface. Contrairement à ce qui a été réalisé pour les eaux souterraines et les eaux de surface, on ne va pas déterminer ici de nombre de PE détectés dans les rejets, ni de concentration totale en PE dans les rejets. Ces données ne sont pas jugées pertinentes en raison du faible niveau de représentativité du plan d'échantillonnage des rejets de STEP. Ces données dépendent fortement de la charge entrante des STEP, qui peut certainement varier sur une journée, sur une semaine, ou sur une saison. Ces données vont également dépendre du réseau de collecte en amont de la STEP, de la capacité de la STEP, du type de traitement qu'elle met en œuvre, … Le nombre de PE détectés ou la concentration totale en PE semblent dès lors constituer des indicateurs trop macroscopiques, difficiles à interpréter de façon globale sur base du screening partiel réalisé dans le

cadre de ce projet. On se limitera donc ici uniquement à un examen des PE par familles, en évitant de généraliser de façon abusive les observations qui pourront être faites.

3.4.1.2 Résultats de chimie analytique par familles de PE à usage domestique et/ou industriel

Comme pour les eaux souterraines et les eaux de surface, le 1H-benzotriazole est parmi les substances les plus souvent détectées. La Figure 62 représente les concentrations observées pour cette substance dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de ce projet. L'échelle de couleur est représentative du niveau de concentration rencontré dans l'échantillon et la taille du symbole est représentative de la taille de la STEP. Cette représentation sera maintenue dans l'ensemble de cette section.

Les valeurs observées couvrent une large gamme, d'un peu plus de 100 ng/l à plus de 10 µg/l. Les 3 échantillons prélevés aux STEP localisées dans le bassin versant de la Dyle semblent présenter une charge plus élevée pour ce traceur d'activité domestique et/ou industrielle. L'échantillon prélevé à la STEP de Godinne présente également une concentration en 1H-benzotriazole plus élevée.

Loos et al. (2013) rapportent également une fréquence de détection importante pour cette substance dans les rejets de STEP qu'ils ont analysés, mais rapportent des valeurs de concentration beaucoup plus élevées. Ils ont observé une valeur maximale de 221 µg/l et une valeur moyenne de 6,3 µg/l.

Alkylphénols, éthoxylates d'alkyphénols et bisphénol A (ALK)

Comme dans les eaux de surface, les substances de ces familles le plus souvent détectées sont le bisphénol A, le NP1EC, le 4-nonylphénols (mélange de branchés). Ces trois substances sont détectées dans plus de 85% des échantillons analysés et figurent parmi les 15 substances les plus souvent détectées ici. Les deux éthoxylates de nonylphénols (les NP1OE et NP2OE) sont détectés assez souvent, mais généralement à des concentrations du même ordre de grandeur que leurs limites de quantification. On ne détecte pas de 4-n-nonylphénols. On ne détecte pas de tétrabromobisphénol A non plus dans rejets de STEP analysés. On peut parfois détecter ou quantifier à faible concentration le 4-tert-octylphenol ou ses deux éthoxylates.

La Figure 63 montre la distribution spatiale de concentrations en bisphénol A mesurée dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude. C'est l'échantillon prélevé à la STEP de Bruxelles-Sud qui présente la concentration maximale mesurée sur des rejets de STEP dans le cadre de cette étude, qui s'établit à 720 ng/l. La STEP de Bruxelles-Nord présente une valeur de concentration en bisphénol A relativement constante pour les 3 échantillons analysés, qui s'établit à environ 140 ng/l. En Wallonie, les échantillons prélevés aux STEP de Liège-Oupeye et Marche-en-Famenne présentent les concentrations en bisphénol les plus élevées, s'établissant à 439 ng/l et 253 ng/l, respectivement. La variabilité des résultats et l'obtention de certains résultats nuls semblent rassurants pour ce qui concerne une éventuelle contamination des échantillons en bisphénol A par les dispositifs de prélèvement. La Figure 64 montre la distribution correspondant à la somme des alkylphénols et éthoxylates d'alkylphénols. Il n'est pas nécessairement aisé d'y identifier des tendances générales. Les échantillons prélevés à la STEP de Bruxelles-Nord présentent des concentrations en somme des alkyphénols dans le haut de la gamme de valeurs rencontrées. Certaines grandes STEP en Wallonie ressortent en raison en concentrations importantes (> 1 µg/l) en 4-nonylphénols mesurées dans les échantillons correspondant. Parmi les STEP de petite capacité, l'échantillon prélevé à la STEP d'Ellignies-Sainte-Anne présente une concentration élevée en somme des alkylphénols en raison d'une valeur de concentration en NP1EC s'établissant à 1621 ng/l.

Les distributions statistiques de valeurs de concentrations maximales en bisphénol A, NP1EC et 4-nonylphénols sont représentées sous forme de « boîte à moustache » en Figure 65.a, b. et c, respectivement. Comme fait précédemment pour les eaux souterraines et les eaux de surface, plusieurs distributions statistiques sont reprises sur les figures. Néanmoins, pour les petites STEP et les deux STEP de la région de Bruxelles-Capitale, le nombre de résultats est trop limité pour permettre d'en tirer une distribution statistique pertinente. Dès lors, les résultats bruts sont directement représentés sur la figure. Hormis les éléments déjà identifiées ci-dessus, on ne constate en général pas de différence marquée entre les rejets de STEP de petite et de grande capacité.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

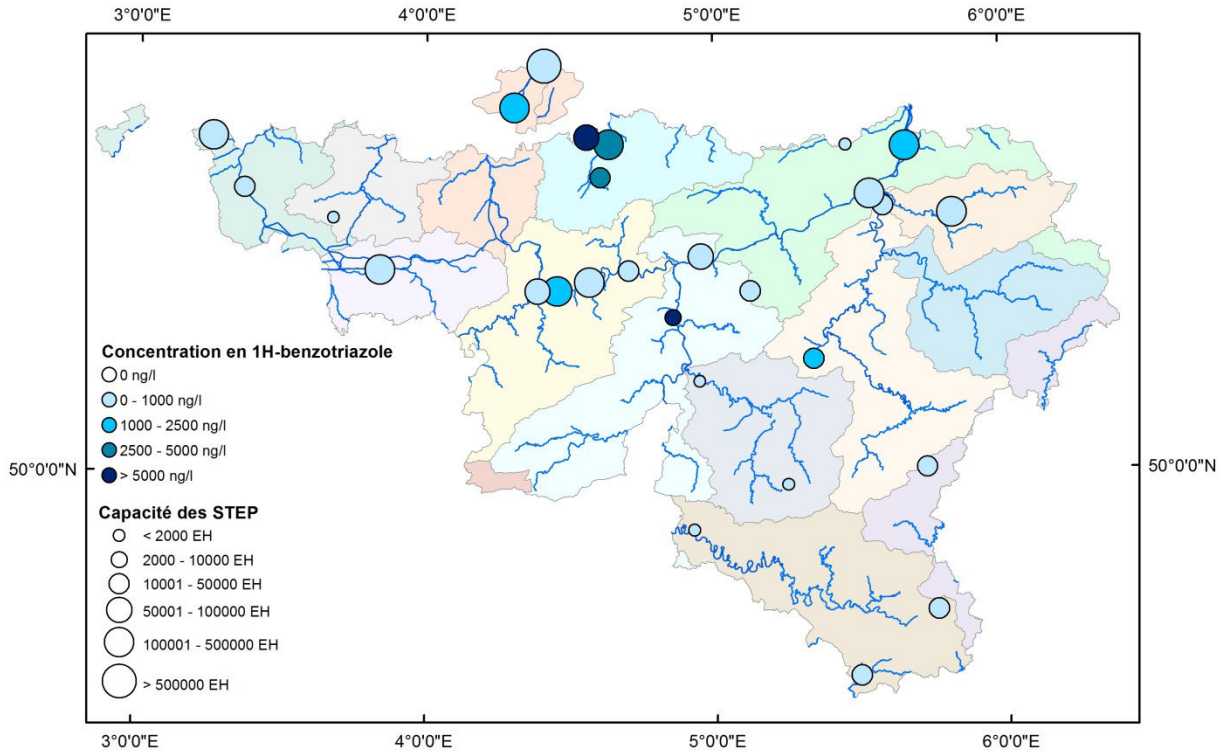


Figure 62. Concentration maximale en 1H-benzotriazole mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

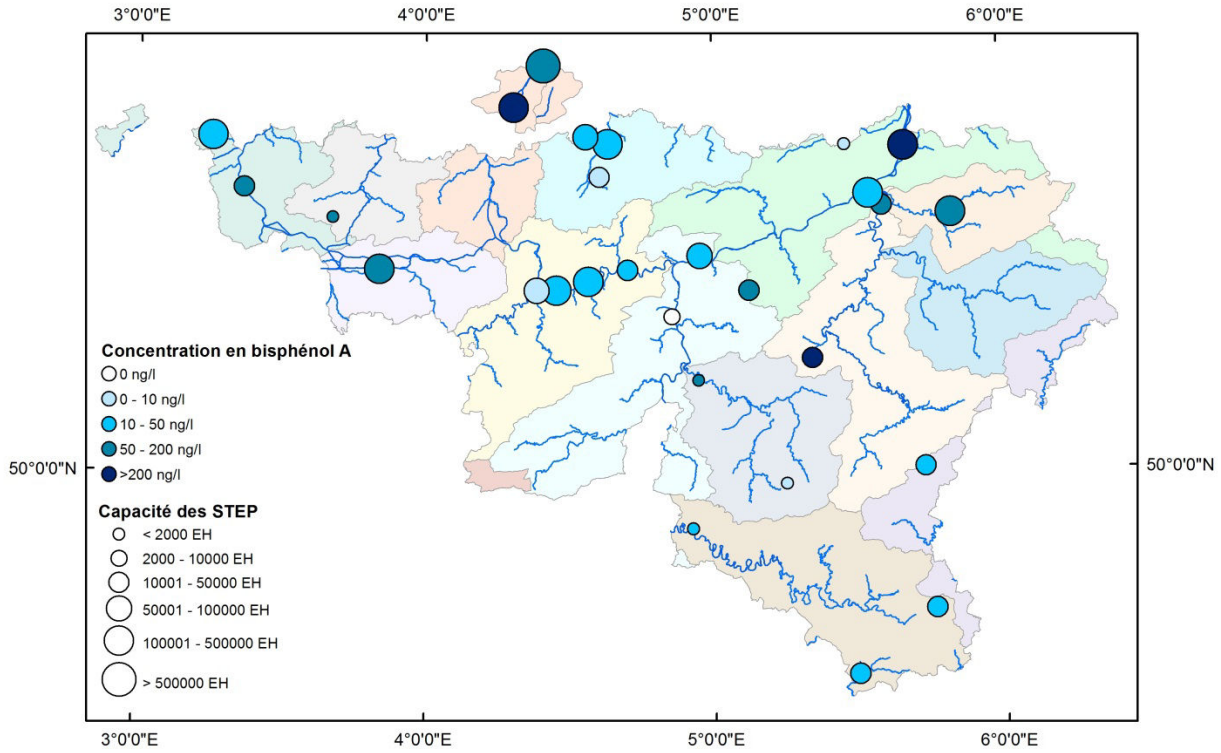


Figure 63. Concentration maximale en bisphénol A mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

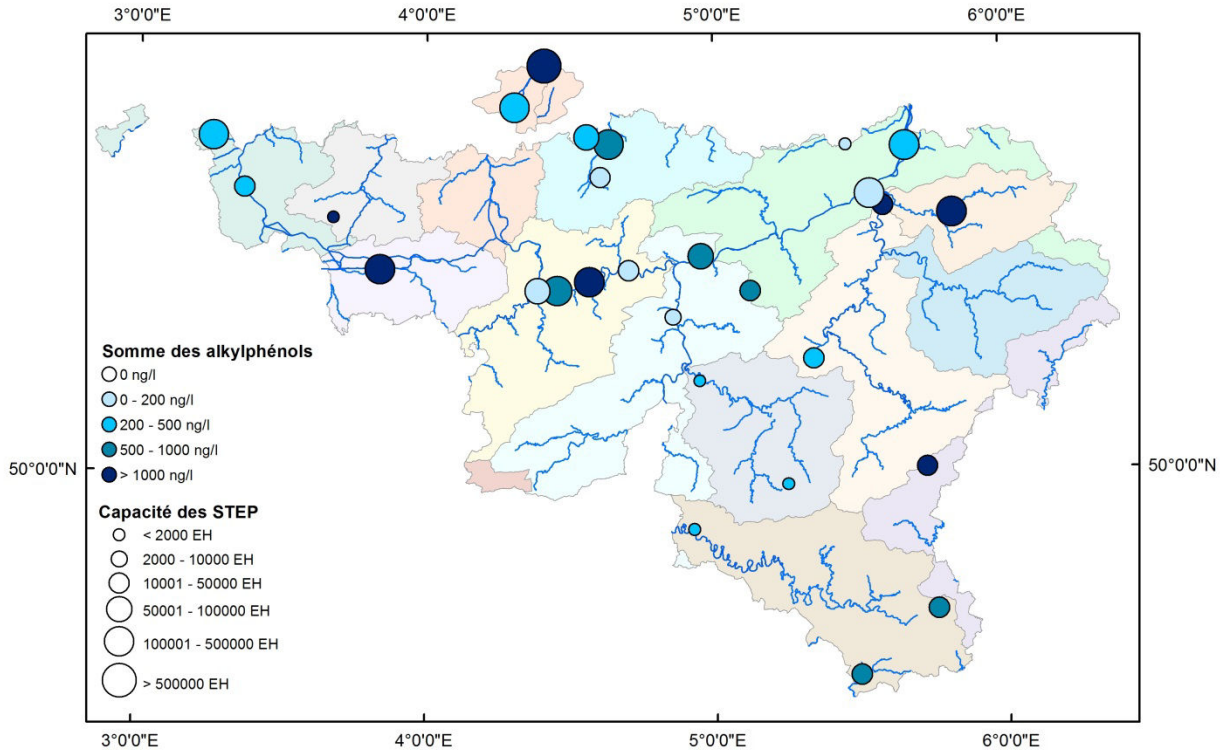


Figure 64. Concentration maximale en somme des alkylphénols et éthoxylates d'alkyphénols (8 substances) mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Phtalates (PHL)

Les phtalates sont relativement peu détectés dans les rejets de STEP analysés dans le cadre cette étude. Parmi ceux-ci, la substance la plus souvent détectée est le DEHP. Sur 31 échantillons analysés, il n'est pourtant quantifié que dans 8 cas. Pour ces 8 échantillons, les valeurs de concentration observées vont de 436 ng/l à 2,9 µg/l. Les DEP et le BBP, qui sont les phtalates les plus souvent détectées dans les eaux de surface, n'ont été détectés que dans une proportion limitée d'échantillons analysés (d'environ 20% à 30% des échantillons analysés). Les autres phtalates sont détectés dans des proportions d'échantillons encore plus faibles, et à des concentrations généralement proches de leurs limites de quantification. Le DPP n'est détecté dans aucun des 31 échantillons analysés.

Il faut encore rappeler que les prélèvements n'ont pas été réalisés avec du matériel spécifique adapté, et qu'on ne peut exclure qu'une partie des substances détectées ici proviennent de la ligne de prélèvement ou des flacons de stockage des échantillonneurs automatiques.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont détectés dans certains rejets de STEP. Les fréquences de détection vont de 55% environ pour le pyrène, à 45% benzo(a)pyrène (dont la moitié ces résultats correspondant à des concentrations supérieures à la limite de quantification), à 30 à 40% environ pour le fluoranthène, le chrysène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(g,h,i)pérylène, l'indénopyrène et le phénantrène. Les autres HAP n'ont été détectés que dans 4 échantillons testés au plus. Les valeurs de concentrations obtenues sont généralement proches de la limite de quantification de la méthode. On peut noter au passage que pour cette méthode, les échantillons ont été dilués 4 fois. Les LOQ de la méthode sont donc multipliées par 4.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

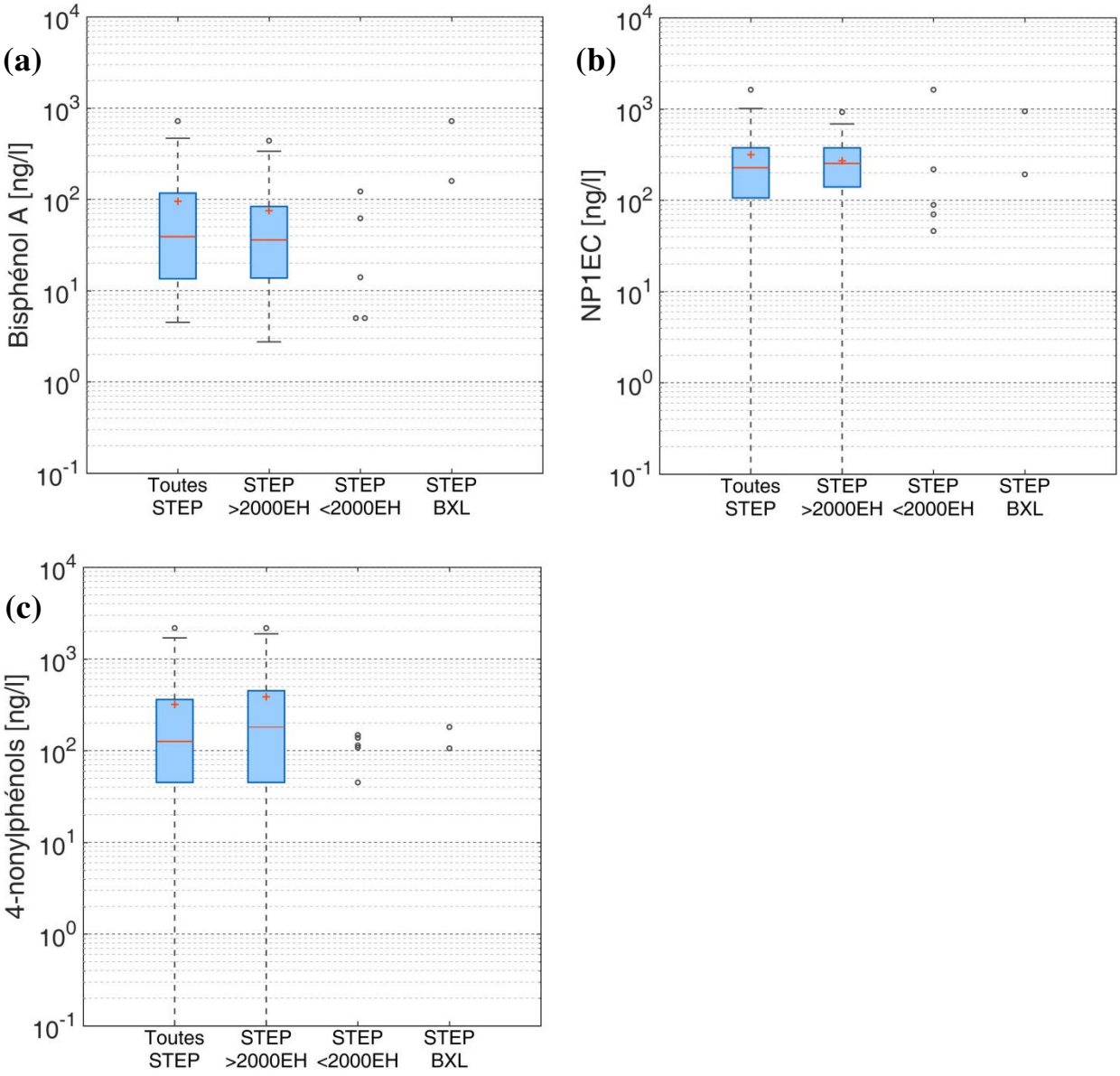


Figure 65. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées dans les rejets de STEP. (a) Bisphénol A (LOQ : 10 ng/l). (b) NP1EC (LOQ : 30 ng/l). (c) 4-nonylphenols (LOQ : 90 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les rejets de grandes STEP wallonnes uniquement, pour les rejets de petites STEP wallonnes uniquement, et pour les rejets de STEP en région de Bruxelles-Capitale.

La Figure 66 illustre la charge en HAP dans les différents rejets de STEP publiques analysés. Les échantillons prélevés aux STEP de Wegnez, de Wasmuel et de Vresse-sur-Semois présentent des concentrations en HAP plus élevées. La STEP de Bruxelles-Nord ressort également. Par contre, trois échantillons ont été prélevés à cette STEP trois jours consécutifs, et seul l'échantillon prélevé le second jour présente un niveau de concentration aussi élevé.

Polychlorobiphényls (PCB)

On ne détecte que très rarement des PCB dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude.

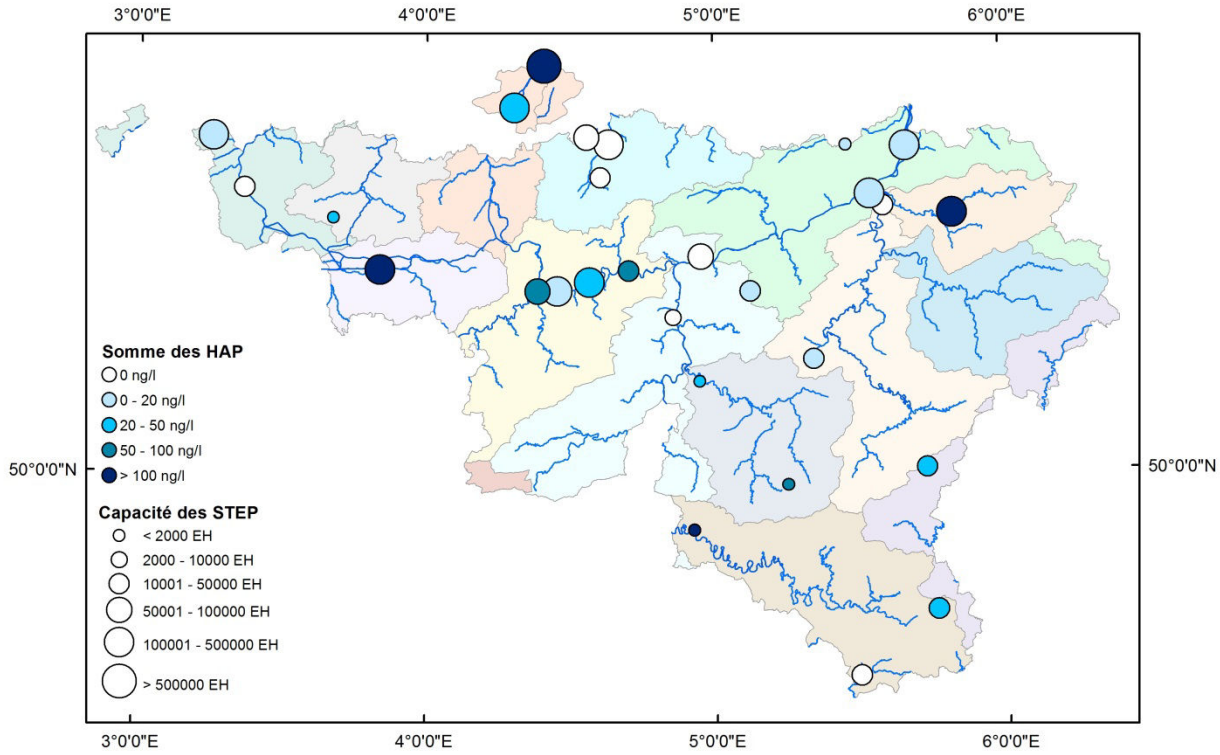


Figure 66. Concentration maximale en somme des HAP (16 substances) mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Polybromodyphényléthers (PBDE)

Certains PBDE sont détectés assez souvent dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude. En particulier, les BDE 47 et BDE 99, tous deux PE de Cat. 2, présentent dans un échantillon des concentrations particulièrement élevées pour ces substances, de 12,7 ng/l et 28,8 ng/l respectivement.

Pour les autres échantillons où ces substances ont été détectées, les concentrations sont cependant plus basses et du même ordre que leurs limites de quantification.

Chlorophénols (CPE)

Certains chlorophénols ressortent de façon singulière parmi l'ensemble de substances de cette famille. On détecte en particulier de façon quasi systématique le 4-chlorophénol, le 2,6-dichlorophénol, le 2,4,6-trichlorophénol, le 3,4,5-trichlorophénol, le pentachlorophénol et, dans une moindre mesure le 2,4+2,5-dichlorohénol. Les concentrations obtenues sont généralement inférieures à 100 ng/l.

La Figure 67 représente les sommes maximales de chlorophénols observés dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude. On relève en particulier que la STEP de Wasmuel présente une concentration en somme des chlorophénols plus élevée. La STEP d'Ellignies-St-Anne présente une concentration en 3,4-dichlorophénol de 631 ng/l. Pour la STEP de Bruxelles-Nord, on observe (i) que les trois échantillons présentent des résultats similaires, et (ii) que les concentrations sont dans la plage haute des résultats obtenus dans le cadre de cette étude (300 – 400 ng/l).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

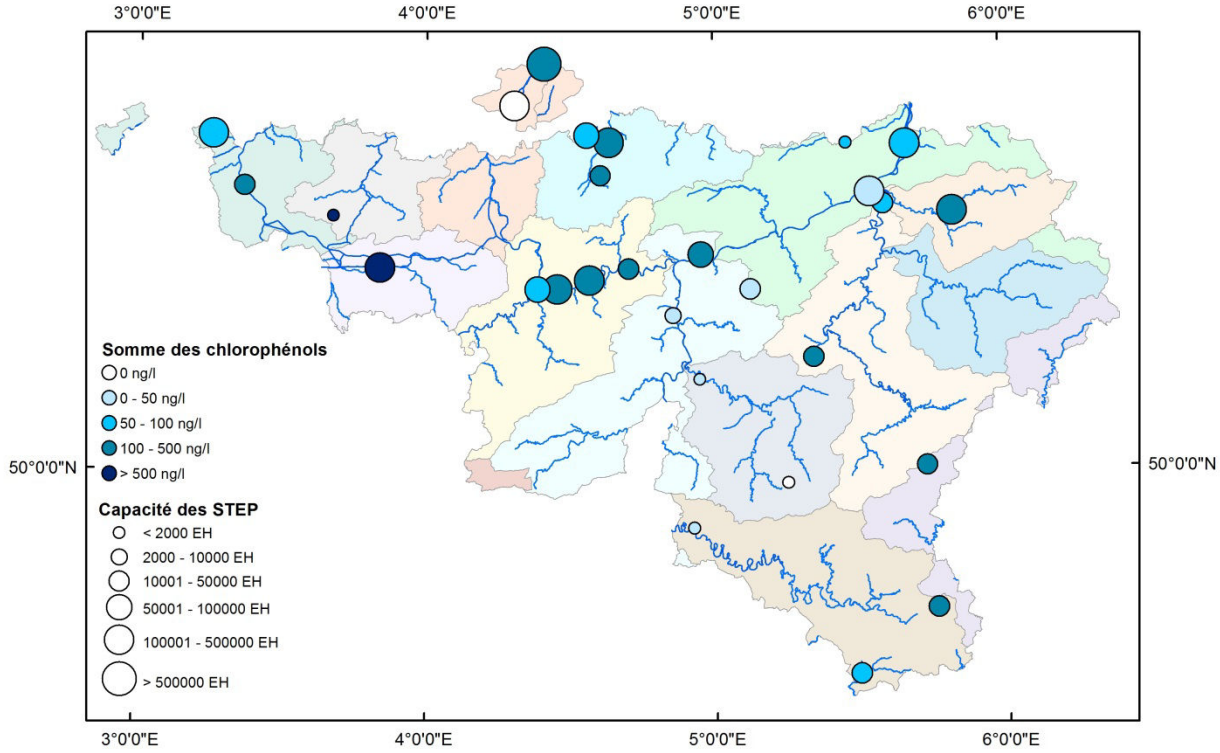


Figure 67. Concentration maximale en somme des chlorophénols (20 substances) mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Composés perfluorés (PER)

Comme précédemment, les limites de quantification très basses permises par la méthode développée résultent en des fréquences de détection très élevées pour ces substances. Le PFHxA et le PFOA sont détectés dans l'ensemble des échantillons de rejet de STEP analysés dans le cadre de cette étude à des concentrations supérieures à leur limite de quantification. Le PFHpA et le PFOS le sont dans environ 95% des échantillons. Le PFHxS n'est détecté à une concentration supérieure à sa limite de quantification que dans environ 60% des échantillons analysés.

Les concentrations en PFOS sont représentées en Figure 68. Comme précédemment pour les eaux souterraines et les eaux de surface, on constate que les concentrations sont très basses : la plupart des échantillonnés sont caractérisés par des concentrations en PFOS inférieures à 5 ng/l. On peut néanmoins relever que les échantillons prélevés aux STEP de Louvain-la-Neuve et Bastogne-Rhin sont caractérisés par des concentrations en PFOS de 65,7 ng/l et 27,1 ng/l, respectivement. Les trois échantillons prélevés à la STEP de Bruxelles-Nord sont tous caractérisés par des concentrations en PFOS comprises entre 18 ng/l et 28 ng/l environ. On peut aussi relever que pour deux échantillons correspondant à des STEP de petite capacité, le PFOS n'a pas pu être détecté.

La concentration moyenne en somme des perfluorés est représentée en Figure 69. Elle reste en général inférieure à 50 ng/l. Le maximum est atteint pour l'échantillon prélevé à la STEP de Louvain-la-Neuve. Outre une concentration plutôt élevée pour le PFOS déjà relevé ci-dessus, cet échantillon présente une concentration en PFOA de plus de 7 µg/l. Cette valeur est très largement supérieure aux données correspondant aux autres échantillons pour cette substancel. L'échantillon de la STEP de Louvain-la-Neuve présente également les valeurs de concentrations maximales mesurées dans le cadre du projet pour le PFHxA et le PFHpA. Les valeurs de concentrations pour ces deux substances sont 5 à 10 fois supérieures aux données correspondant aux autres STEP. Pour les autres STEP dont la somme des concentrations des 5 composés perfluorés dépasse 50 ng/l, celle-ci reste systématiquement sous 100 ng/l.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

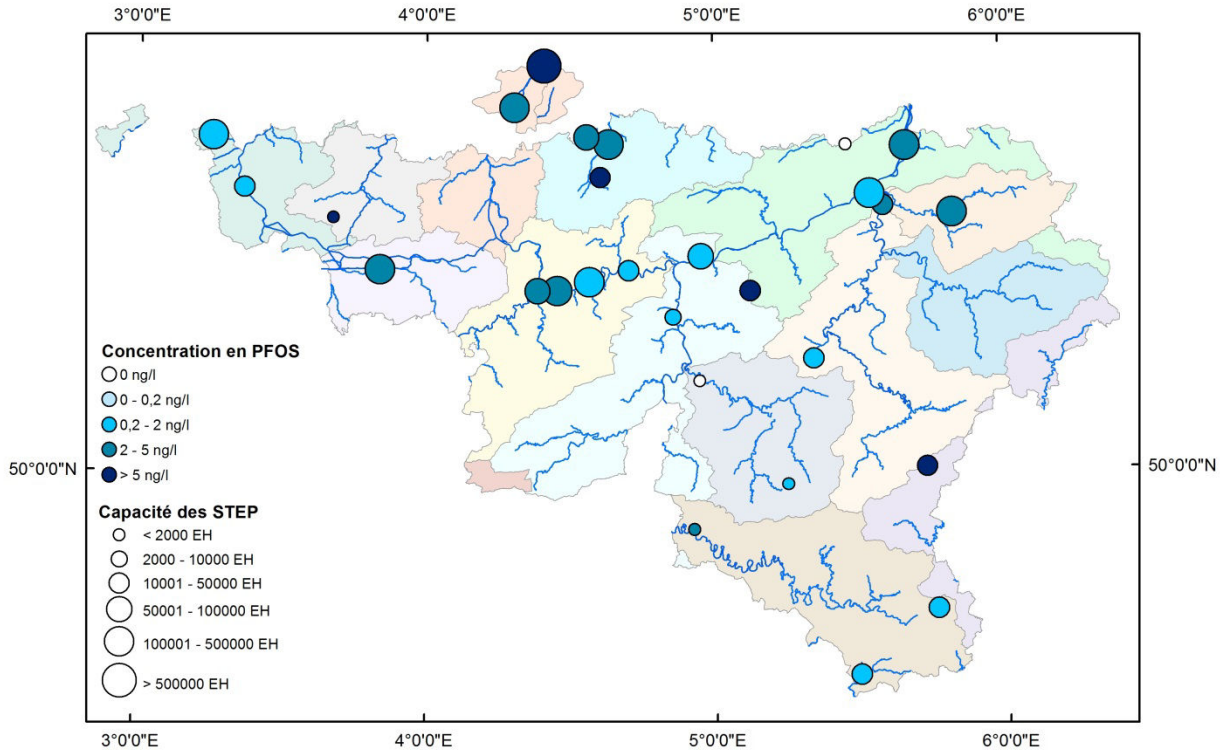


Figure 68. Concentration maximale en PFOS mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

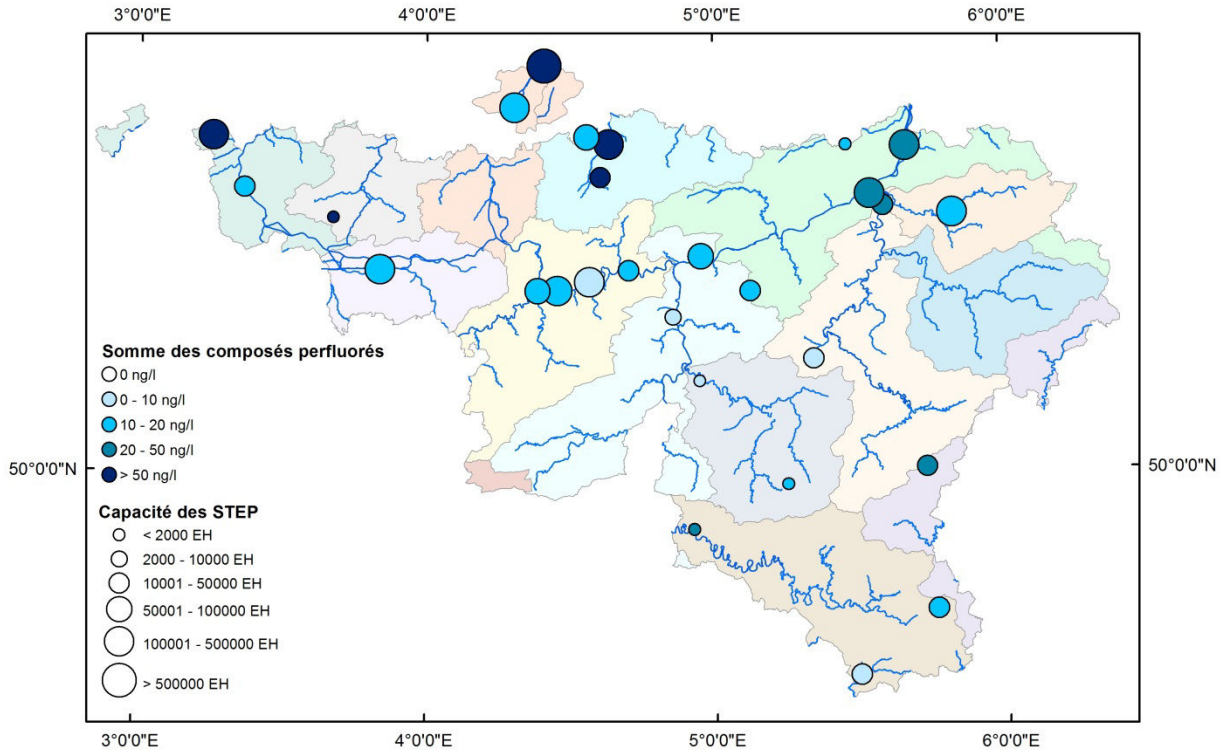


Figure 69. Concentration maximale en somme des perfluorés (5 substances) mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

La Figure 70 représente les distributions de valeurs maximales et moyennes obtenues en PFOS et PFOA. Les niveaux de concentration y sont plus faibles que ceux rapportés par Loos et al. (2013). Ils rapportent pour le PFOS des valeurs maximale et moyenne de 2,1 µg/l et 62,5 ng/l, respectivement. Pour le PFOA, ils rapportent des valeurs maximale et moyenne de 15,9 µg/l et 255 ng/l, respectivement.

3.4.1.3 Résultats de chimie analytique pour les pesticides et métabolites de pesticide

Données générales

Parmi les 118 pesticides et métabolites de pesticides recherchés dans le cadre du projet, 60 ne sont jamais détectés dans les rejets de STEP échantillonnées dans le cadre du projet, 2 sont au mieux détectés, mais à des concentrations inférieures aux limites de quantification des méthodes, 21 sont quantifiés une seule fois, 19 sont quantifiés 2 à 5 fois et 16 substances sont quantifiées plus de 5 fois.

Outre les substances discutées ci-après, les substances les plus souvent identifiées dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude (quantifiés et avec des fréquences de détection >15%) sont l'azoxystrobin, le prothioconazole-desthio, le metamitron, et l'isoproturon. L'azoxystrobin présente des concentrations systématiquement inférieures à 20 ng/l. La prothioconazole-desthio présente une concentration maximale de 690 ng/l, mais un seul autre échantillon présente une concentration en cette substance supérieure à 100 ng/l. Le metamitron est détecté dans environ 50% des échantillons analysés. Quand il est détecté, il peut être présent à des concentrations plus élevées. Les valeurs de concentration mesurées en metamitron pouvent aller jusque 110 µg/l mais restent généralement comprises entre 30 ng/l et 500 ng/l.

On peut également mentionner que la terbutylazine n'est détectée que dans moins de 20% des échantillons analysés.

Finalement, le triphényl phosphate est un agent retardateur de flamme repris à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Il ne s'agit pas d'un pesticide mais il a pu être intégré dans une méthode d'analyse des pesticides, et c'est à ce titre qu'il est cité ici. Il qui est détecté dans 90% des échantillons, à des concentrations généralement comprises entre 5 ng/l et 75 ng/l.

Pesticides perturbateurs endocriniens identifiés dans les rejets de STEP

Les 10 pesticides PE (toutes catégories de PE confondues) les plus souvent détectés sont, par ordre, le glyphosate, le fipronil, la propiconazole, le diuron, le 2,4D, le terbutryn, la tebuconazole, le pyrimethanil, le métribuzin et la cyproconazole. On peut logiquement noter que la plupart de ces pesticides PE figurent également parmi ceux qui sont le plus souvent retrouvées dans les eaux de surface.

Le glyphosate et son principal métabolite, l'AMPA, sont détectés dans l'ensemble des échantillons de rejets de STEP analysés. Le glyphosate atteint dans cinq échantillons une concentration supérieure à 1 µg/l (la valeur la plus élevée observée s'établissant à près de 35 µg/l). Dans 22 échantillons (sur 31 analysés), les concentrations en AMPA dépassent 1 µg/l. La concentration maximale mesurée en AMPA dépasse 100 µg/l. Les distributions sur le territoire couvert par cette étude sont représentées en Figure 71 et en Figure 72. Les distributions statistiques correspondantes sont présentées en Figure 73.

Le même constat que pour les eaux de surface est posé ici : l'AMPA est la substance présente en concentrations les plus élevées dans les rejets de STEP analysés. Certaines réserves ont déjà été émises en Section 3.3.3.2 sur les sources d'AMPA dans l'environnement. Néanmoins, ici aussi, les concentrations mesurées en glyphosate et en AMPA semblent indiquer que la présence d'AMPA pourrait être principalement liée à la dégradation du glyphosate. Ce constat est particulièrement interpelant : les STEP ne reçoivent en théorie que très peu d'eaux d'origine agricole. On constate également que les STEP de la région de Bruxelles-Capitale se situent dans la même gamme de valeurs. Dès lors, on pourrait penser que la présence de ces substances à des concentrations aussi élevées dans les rejets de STEP soit plutôt liée aux usages de particuliers, plutôt qu'aux applications agricoles.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

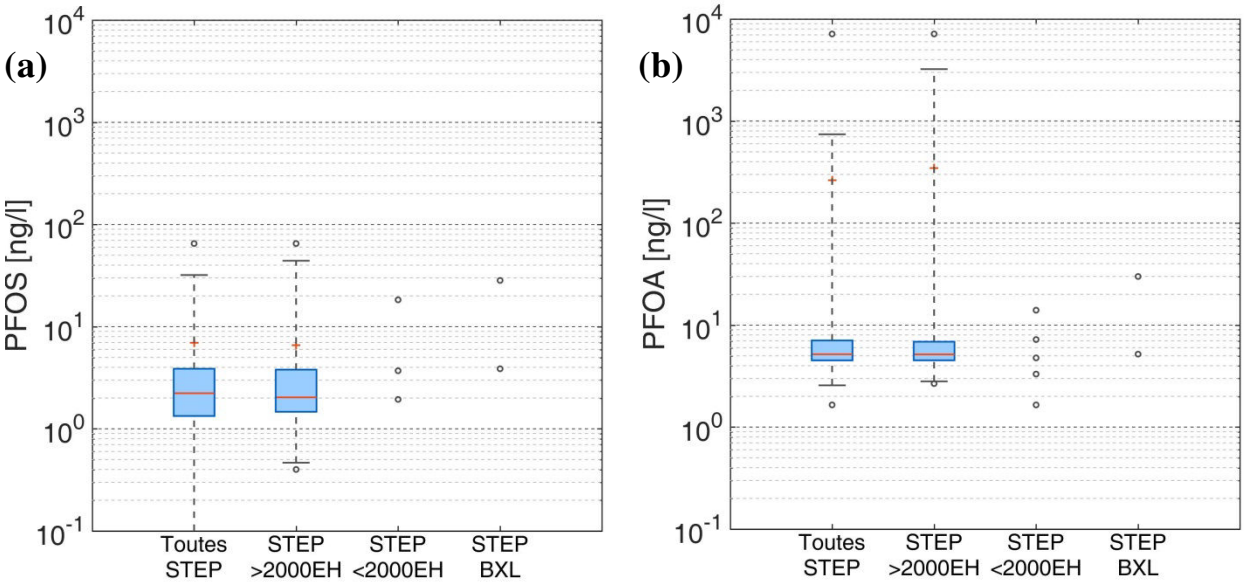


Figure 70. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées dans les rejets de STEP. (a) PFOS – valeurs maximales par point (LOQ : 0,2 ng/l). (b) PFOA – valeurs maximales par point (LOQ : 0,5 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les rejets de grandes STEP wallonnes uniquement, pour les rejets de petites STEP wallonnes uniquement, et pour les rejets de STEP en région de Bruxelles-Capitale.

La présence de fipronil (PE de Cat. 3b) dans les rejets de STEP est liée à son usage comme antiparasitaire pour animaux domestiques. D'autres études ont également mis en évidence sa présence dans des rejets de STEP en France, notamment. S'il est détecté dans 28 échantillons sur 30 analysés, les valeurs de concentration en fipronil restent généralement inférieures à 50 ng/l. Seul un échantillon correspondant à une STEP de petite capacité présente une concentration supérieure à cette valeur (178 ng/l).

La propiconazole est détectée de façon relativement constante dans les échantillons analysés dans le cadre de cette étude, mais à des concentrations systématiquement inférieures à 90 ng/l.

On peut ensuite noter que si l'atrazine (et la déséthylatrazine) et la simazine sont beaucoup moins présentes que dans les eaux souterraines ou les eaux de surface, le diuron est encore présent de façon relativement constante dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude (Figure 74). Cette substance est souvent détectée à des concentrations basses (< 50 ng/l), mais deux échantillons présentent des concentrations supérieures à 1 µg/l (STEP de Liège-Oupeye et d'Ellignies-Sainte-Anne). Ce constat est relativement étonnant compte tenu de l'interdiction d'utilisation de cette substance depuis 2007. Loos et al. (2013) rapportent pour le diuron des concentrations maximale et moyenne de 1426 ng/l et 62 ng/l, respectivement. Ils rapportent également des fréquences de détection pour l'atrazine, la déséthylatrazine et la simazine de 68%, 24% et 28%. Si la fréquence de détection de l'atrazine observée ici est plus faible, les fréquences de détection de la désthylatrazine et la simazine sont similaire aux résultats de cette étude.

Finalement, on peut noter que

- deux échantillons présentent des concentrations en linuron (PE de Cat. 1) de 2,9 µg/l et 26 µg/l, respectivement (STEP de Froyenne et d'Ellignies-Sainte-Anne, respectivement). Pour les 26 autres échantillons, le linuron est au mieux détecté à une concentration inférieure à la LOQ.
- deux échantillons présentent des concentrations en metribuzin (PE de Cat. 1) de 3,2 µg/l et 10 µg/l, respectivement (STEP de Froyenne et d'Ellignies-Sainte-Anne, également). Parmi 25 autres échantillons analysés, 21 présentent des concentrations nulles en metribuzin et les 4 autres présentent des concentrations comprises entre 36 et 348 ng/l.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

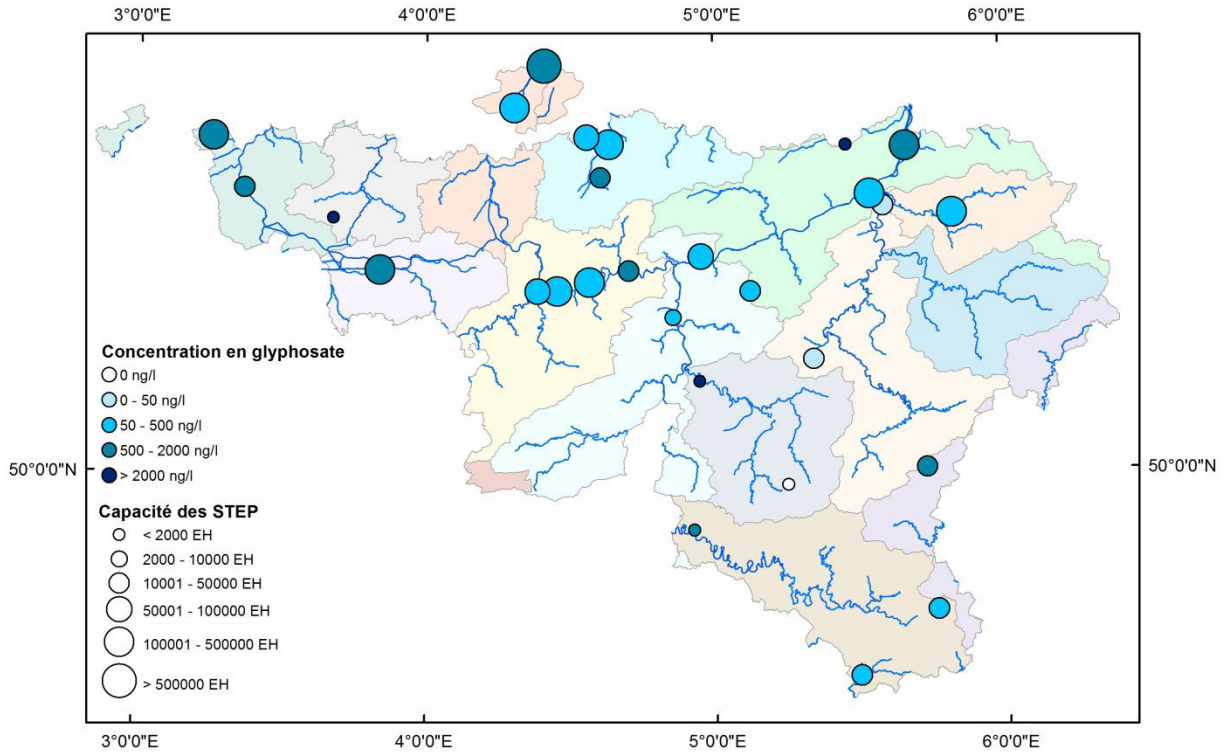


Figure 71. Concentration maximale en glyphosate mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

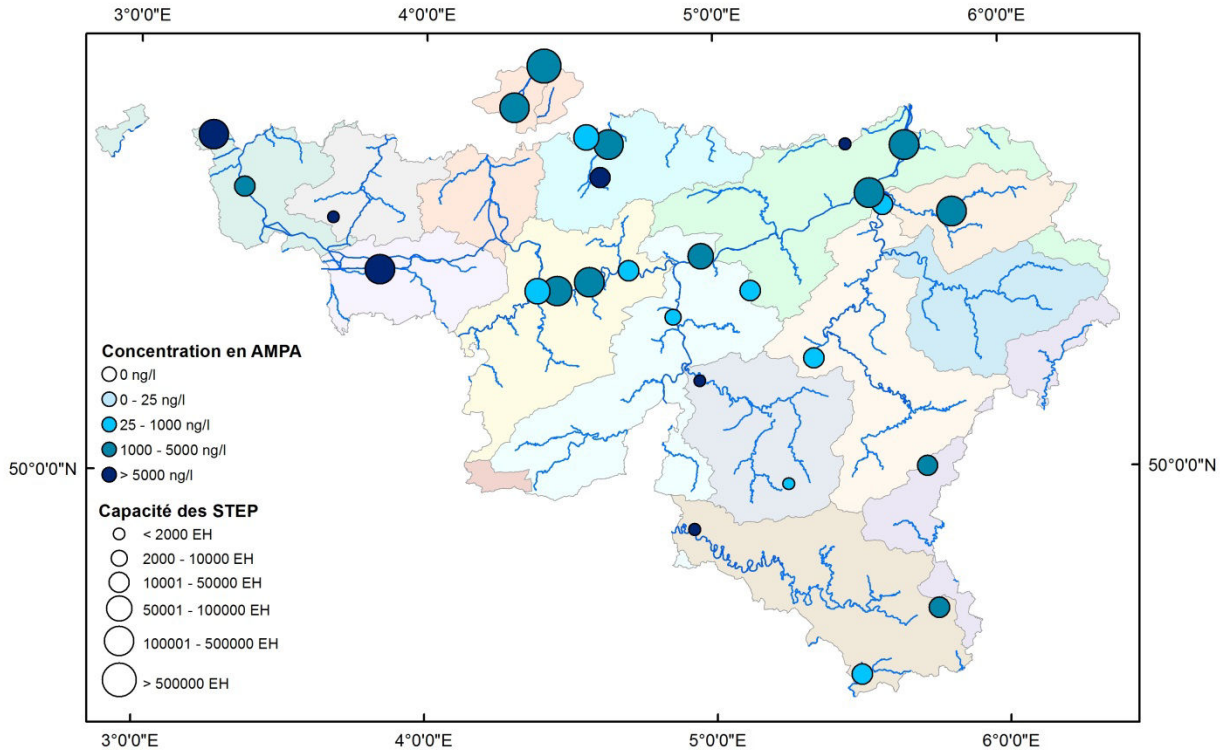


Figure 72. Concentration maximale en AMPA mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

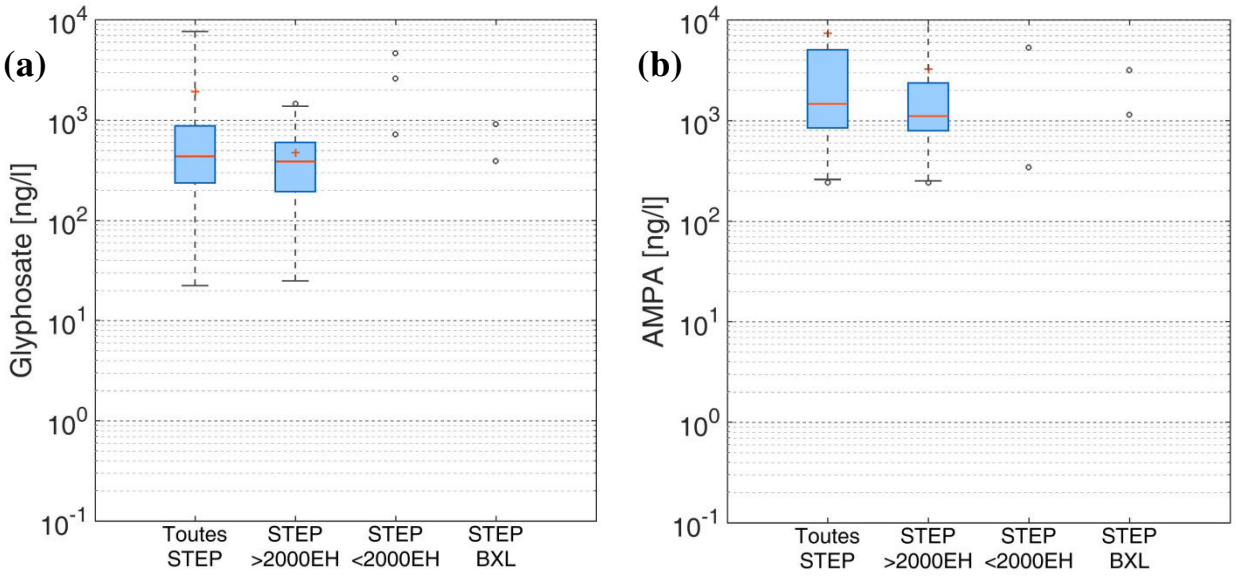


Figure 73. Distribution statistique et valeurs particulières des concentrations mesurées dans les rejets de STEP. (a) Glyphosate – valeurs maximales par point (LOQ : 50 ng/l). (b) AMPA – valeurs maximales par point (LOQ : 25 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les rejets de grandes STEP wallonnes uniquement, pour les rejets de petites STEP wallonnes uniquement, et pour les rejets de STEP en région de Bruxelles-Capitale. Certains résultats sont hors de la gamme de valeurs affichées.

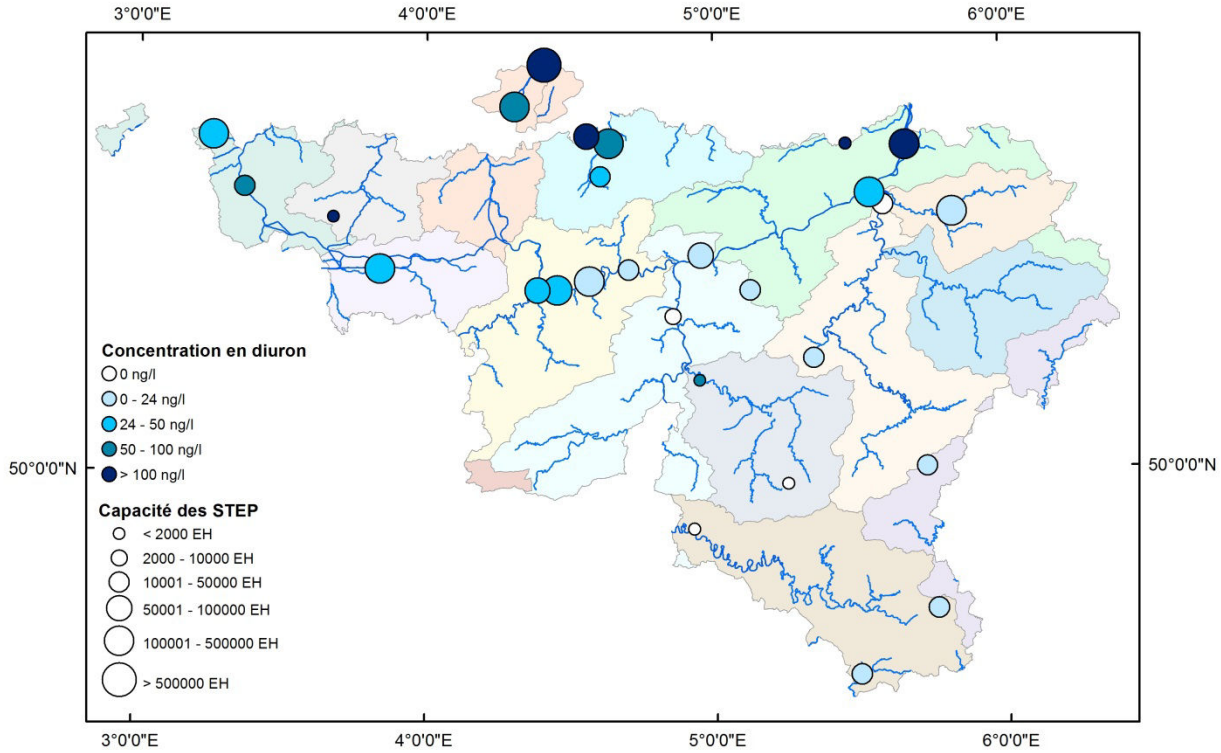


Figure 74. Concentration maximale en diuron mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

- un échantillon présente une concentration en tebuconazole (PE de Cat. 3b) de près de 23 µg/l (STEP d'Ellignies-Sainte-Anne). A l'exception d'un autre échantillon présentant une concentration en tebuconazole de 420 ng/l, les 28 autres échantillons présentent soit des concentrations nulles, soit inférieures à 50 ng/l environ.

Pour les autres substances citées en début de section, les concentrations mesurées restent inférieures à environ 150 ng/l.

Autres pesticides et métabolites de pesticide d'intérêt

Pour garder une structure similaire avec celle adoptée pour la présentation des résultats relatifs aux eaux souterraines et aux eaux de surface, le cas des néonicotinoïdes est brièvement discuté ici. Les méthodes MCB et BEN n'ont pas été appliquées aux échantillons de rejets de STEP. Il n'y a dès lors pas de résultats relatifs à la présence de métabolites de pesticides tels que le chloridazon, le chlorothalonil, le metolachlore et le metazachlore à présenter.

Parmi les 5 pesticides néonicotinoïdes suivis dans le cadre du projet, l'imidaclopride est détecté dans l'ensemble des échantillons analysés à des concentrations comprises entre environ 20 ng/l et environ 300 ng/l. Les autres néonicotinoïdes sont détectés entre 2 et 6 fois (sur 30 échantillons) mais généralement à des concentrations inférieures à 20 ng/l. On peut uniquement relever un échantillon présentant une concentration en acétamipride de 51 ng/l et un échantillon présentant une concentration en clothianidine de 32 ng/l. La Figure 75 montre la distribution spatiale de la somme maximale des néonicotinoïdes dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale.

3.4.2 Autres rejets

Neuf échantillons de rejets spécifiques à certaines activités ont également été prélevés et analysés dans le cadre du projet. Quatre rejets concernent des hôpitaux et 5 rejets concernent des industries pharmaceutiques. Certains des résultats les plus pertinents relatifs à cette section sont présentés au Tableau 12. Comme les nombres d'échantillons concernés sont très limités, on évitera dans la mesure du possible de calcul d'indicateurs statistiques sur les résultats. Seul un commentaire général sera fourni dans cette section.

3.4.2.1 Rejets d'hôpitaux

Les rejets d'hôpitaux n'ont pas tous fait l'objet d'un prélèvement sur une période de 24h. Certains des échantillons ont été prélevés de façon ponctuelle. De plus, on ne dispose en général que de très peu d'information sur les conditions de rejet (débit, …). Ces rejets étant pour la plupart très chargés, ils ont dû faire l'objet d'une dilution (50 fois) avant certaines analyses.

Les familles de substances suivantes n'ont pas été recherchées :

- les HAP ;
- certains pesticides (méthode PES 1) ;
- certains métabolites de pesticides (méthodes BEN et MDC).

Les résultats obtenus sont généralement assez comparables pour les 4 rejets d'hôpitaux analysés :

- les 4 échantillons présentent une concentration en bisphénol A de l'ordre de 2 µg/l (Tableau 12);
- les alkylphénols et éthoxylates d'alkyphénols ne sont au mieux détectés qu'à des concentrations inférieures aux limites de quantification, à l'exception du NP1OE qui présente une concentration de 1900 ng/l pour un des échantillons. Pour cette méthode d'analyse, les limites de quantification ont été multipliées par 50 en raison de la dilution des échantillons ;
- les PCB ne sont jamais détectés, à l'exception d'un échantillon présentant une concentration en PCB 153 de 22 ng/l ;

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

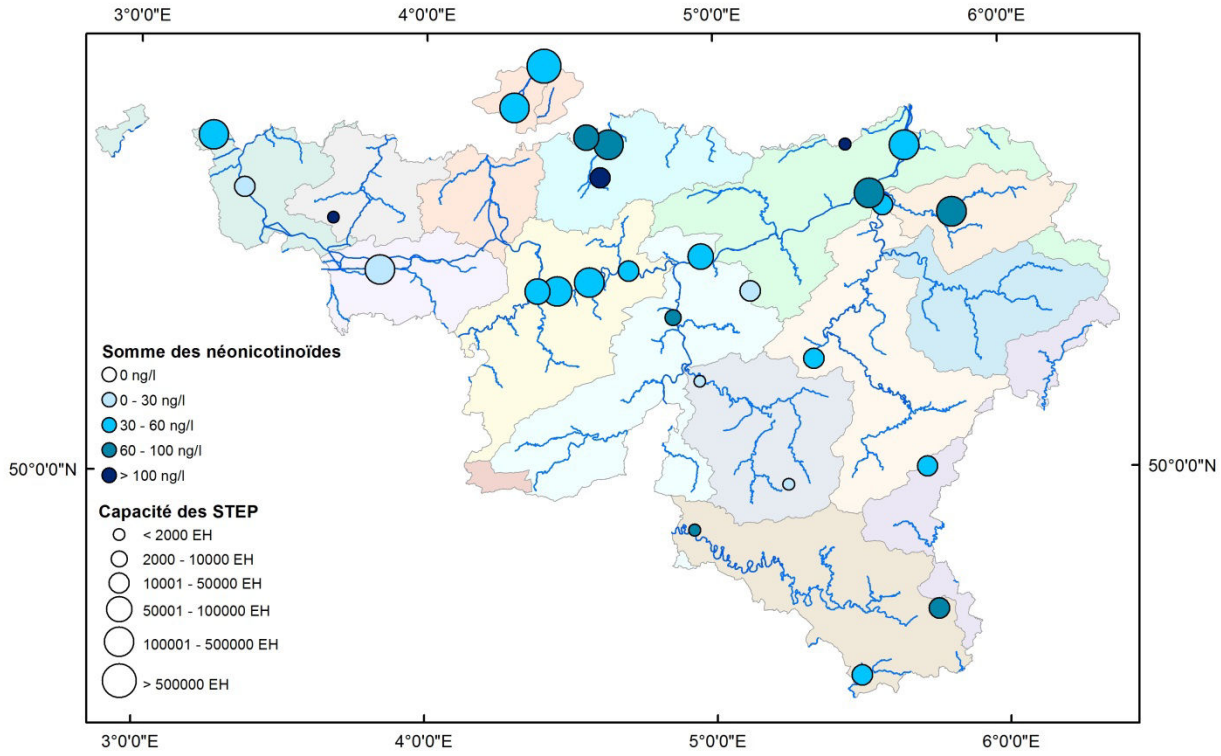


Figure 75. Concentration maximale pour la somme des 5 pesticides néonicotinoïdes mesurée dans les rejets de STEP en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (Source du fond de carte : SPW et Bruxelles Environnement).

Tableau 12. Synthèse de certains résultats (en ng/l) obtenus pour les autres rejets. L'ensemble des échantillons testés sont repris. Seules les substances les plus pertinentes discutées dans le corps du texte sont reprises.

Familles	Bis-phénols	Phtalates						Chlorophénols				Pesticides			
Substance	Bisphénol A	Diméthyl phtalate (DMP)	Diéthyl phtalate (DEP)	Benzyl butyl phtalate (BBP)	Di-éthylhexylphtalate (DEHP)	Di-n-octyl phtalate (DOP)	Didécyl phtalate (DDcP)	4-chlorophénol	4-chloro-3-méthylphénol	2,6-dichlorophénol	2,4,6-trichlorophénol	Itraconazole	Permethrin (40/60) (mélange d'isomères)	1H-benzotriazole	Triphényl phosphate
Cat. PE	1		1	1	1	3b			2				2		
Liste OMS	X			X	X						X		X		X
Réf. échantillon															
Rejet Hôpital 1	**1700**	**50**	**2613**	**3142**	**16879**	**1004**	**225**	**96**	**47**	**19**	**64**	**185**	**156**	**87**	0
Rejet Hôpital 2	**2350**	0	**5483**	**75**	**2385**	**68**	< 50	**258**	**59**	**55**	**154**	0	**14**	**28064**	**34**
Rejet Hôpital 3	**1650**	**59**	**556**	**151**	**3235**	**1295**	**64**				**46**	**237**	**30**	**4284**	**84**
Rejet Hôpital 4	**2150**	**59**	**968**	**76**	**5817**	**616**	**56**					**587**	**13**	**106111**	**376**
Rejet Industriel 1	**263**	**346**	**418**	**198**	**6791**	**155**	**167**	0	< 12	< 12	**22**				
Rejet Industriel 2	**346**	< 50	**596**	**62**	**1923**	< 50	< 50	**14**	< 12	< 12	**13**				
Rejet Industriel 3	< 10	0	0	**57**	**< 400**	< 50	< 50	0	0	0	0				
Rejet Industriel 4	**16**	< 50	**96**	< 50	**730**	< 50	**53**	0	0	0	0				
Rejet Industriel 5	**2188**	**96**	**356**	**73**	**864**	**76**	**78**	0	0	0	< 12				

- Les PBDE sont détectés à des concentrations plus élevées que dans les autres matrices. Un des échantillons présente une concentration en BDE99 et BDE100 de 2,5 ng/l et 0,5 ng/l, respectivement. Ces deux substances sont des PE de Cat. 2. Le BDE 183 est détecté dans les 3 échantillons pour lesquels l'analyse a pu être réalisée, à des niveaux de concentration variant de 0,8 ng/l à 1,5 ng/l ;
- certains chlorophénols sont détectés systématiquement. Les concentrations mesurées vont de 24 ng/l à 154 ng/l (Tableau 12). Les chlorophénols sont largement utilisés comme agents de désinfection, ce qui rend leur présence dans des échantillons de rejets d'hôpitaux non surprenante ;
- pour les 4 échantillons, les 5 composés perfluorés sont détectés. Leurs concentrations sont cependant systématiquement inférieures aux LOQ de la méthode après dilution ;
- parmi les pesticides recherchés, l'itraconazole et la permethrin sont détectés quasi systématiquement (Tableau 12). L'itraconazole est utilisé dans la formulation de certains médicaments antifongiques. Les concentrations mesurées vont de 185 ng/l à 587 ng/l dans 3 des 4 échantillons analysés. Elle n'a pas été détectée dans le quatrième. La permethrin peut être utilisée dans certains shampooings anti-poux ou comme traitement pour la gale. Les concentrations mesurées vont de 13 ng/l à 156 ng/l.

On peut également relever des détections isolées de voriconazole (365 ng/l) et de chlorpyrifos (37 ng/l).

Les différences les plus marquées entre échantillons concernent les phtalates, le 1H-benzotriazole et le triphényl phosphate. Si ces substances sont détectées dans chacun des quatre échantillons analysés, les gammes de valeurs obtenues peuvent varier significativement d'un échantillon à l'autre :

- Parmi les phtalates, le DEHP, le DEP, le BBP et le DOP sont détectés à des concentrations variables, allant de 60 ng/l à près de 17 µg/l. Le DEHP est détecté à plus de 3 µg/l dans des 4 échantillons testés. Le DMP et le DDcP sont détectés dans 3 des 4 échantillons analysés, à des concentrations plus faibles (Tableau 12). Les fréquences de détection et les niveaux de concentration des autres phtalates sont plus faibles ;
- le 1H-benzotriazole est détecté à 87 ng/l, 4,3 µg/l, 28 µg/l et 106 µg/l (Tableau 12) ;
- le triphényl phosphate n'est pas détecté dans un des échantillons, et quantifié à 34 ng/l, 84 ng/l et 376 ng/l dans les 3 autres échantillons (Tableau 12).

Les concentrations maximales mesurées en 1H-benzotriazole et en triphényl phosphate sont les plus élevées relevées dans le cadre du projet.

3.4.2.2 Rejets d'industries pharmaceutiques

Comme les rejets d'hôpitaux, les rejets d'industries pharmaceutiques n'ont pas tous fait l'objet d'un prélèvement sur une période de 24h. Certains des échantillons ont été prélevés de façon ponctuelle. De plus, comme pour les rejets d'hôpitaux, on ne dispose que de très peu d'information sur les conditions de rejet (débit, …). Ces rejets n'ont pas fait l'objet de dilution avant analyse.

Les familles substances suivantes n'ont pas été recherchées :

- les pesticides (méthodes PES 1, PES 2 et PES 3) ;
- certains métabolites de pesticides (méthodes BEN et MDC).

Pour certaines substances ou familles de substances, les résultats obtenus sont comparables pour les 5 rejets analysés :

- un seul des échantillons analysés présente une concentration en 4-nonylphénols de 236 ng/l. Pour les autres échantillons et les autres alkylphénols et éthoxylates d'alkyphénols, on ne constate que quelques détections isolées à des concentrations inférieures aux limites de quantification ;
- de façon générale, on ne détecte plutôt que les HAP légers (3 cycles aromatiques ou moins) dans les échantillons analysés. Le fluorène et le phénanthrène sont détectés le plus souvent, à des concentrations n'excédant jamais 25 ng/l. De façon isolée, un des échantillons présente une concentration en acénaphtylène de 130 ng/l. On ne détecte aucun HAP de plus de 4 cycles aromatiques ;

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

- aucun PCB n'est détecté ;
- seuls quelques PBDE sont détectés de façon relativement isolée, à des concentrations toujours inférieures aux limites de quantification ;
- la plupart des chlorophénols ne sont pas détectés. Le 2,4,6-trichlorophénol et le 2,4,6-tribromophénol sont tous deux détectés à des concentrations supérieures à leur limite de quantification dans 2 des 5 échantillons. Le 2,4,6-trichlorophénol est détecté à une concentration inférieure à sa LOQ dans 1 échantillon et le 2,4,6-tribromophénol dans 2 échantillons. On observe quelques détections isolées d'autres substances de cette famille dans certains échantillons (Tableau 12) ;

Par contre, pour certaines substances, des différences plus importantes apparaissent entre échantillons :

- les concentrations en bisphénol A varient entre moins de 10 ng/l et plus de 2 µg/l (Tableau 12) ;
- comme pour les rejets hospitaliers, les phtalates sont généralement détectés mais dans des gammes de valeurs très variables. Comme pour les rejets d'hôpitaux, le DEHP, le DEP, le BBP sont les substances de cette famille les plus détectées et à plus haute concentration. C'est aussi le DEHP qui présente les concentrations les plus élevées dans ces 5 échantillons. Les autres phtalates, quand ils sont détectés, présentent des concentrations relativement basses (au maximum $4 \times$ LOQ) ;
- les 5 échantillons présentent des concentrations en composés perfluorés très variables. Aucune des 5 substances de cette famille ne sont détectées sur un des échantillons. Pour deux échantillons, 4 des 5 substances sont détectées à des concentrations allant de la LOQ à 5 ng/l environ. Pour un échantillon, les 5 substances sont détectées mais leurs concentrations restent inférieures à 5 ng/l environ. Le 5^{e} échantillon présente par contre des concentrations en PFHxA, PFHpA et PFOA de 49,34 ng/l, 41,23 ng/l et 13,16 ng/l, respectivement. Ces valeurs sont assez élevées et du même ordre de grandeur que les valeurs observées pour certains rejets de STEP.

On peut aussi noter quelques détections d'AMPA, à une concentration maximale pour les 5 échantillons analysés de 78 ng/l.

3.4.3 Eaux de ruissellement d'origine agricole

Six échantillons d'eaux de ruissellement correspondant à 5 événements pluvieux ont été collectés entre novembre 2015 et novembre 2016. Comme précédemment, vu les nombres très limités d'échantillons, on évitera dans la mesure du possible de calcul d'indicateurs statistiques sur les résultats. Seul un commentaire général sera fourni.

Comme les rejets discutés ci-avant, les échantillons d'eau de ruissellement ont été prélevés avec des échantillonneurs automatiques dont certains éléments peuvent les avoir contaminé. La durée des prélèvements est cependant généralement plus courte que pour les prélèvements de rejets et on peut s'attendre à des interactions moins prononcées entre le système de prélèvement et les échantillons. De plus, les résultats en bisphénol et phtalates obtenus pour les rejets semblent relativement rassurants et ne permettent pas de démontrer l'existence de cette contamination.

3.4.3.1 Résultats de chimie analytique pour les familles de PE à usage domestique et/ou industriel

En raison des volumes d'eau disponibles pour analyse parfois limités (dans le cas d'événements pluvieux trop courts ou pas assez intense), toutes les analyses n'ont pas toujours pu être réalisées. Les analyses suivantes n'ont pas été réalisées pour les 6 échantillons d'eaux de ruissellement :

- les PCB ;
- les PBDE.

Certains des résultats les plus pertinents relatifs à ces échantillons sont présentés au Tableau 13. Malgré une occupation du sol à caractère quasi exclusivement agricole dans le bassin versant échantillonné, un certain nombre de familles de substances à usage domestique et/ou industriel sont détectées à des concentrations parfois importantes :

Tableau 13. Synthèse de certains résultats de substances à usage domestique et/ou industriel (en ng/l) obtenus pour les eaux de ruissellement. L'ensemble des échantillons testés sont repris. Seules les substances les plus pertinentes discutées dans le corps du texte sont reprises.

Familles	Bis-phénols	Phtalates				Perfluorés					HAP				
Substance	Bisphénol A	Diéthyl phtalate (DEP)	Dibutyl phtalate (DBP)	Benzyl butyl phtalate (BBP)	Di-éthylhexylphtalate (DEHP)	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFHxS	PFOS	Phénanthrène	Anthracène	Pyrène	Benzo(a)anthracène	Benzo(a)pyrène
Cat. PE	1	1	1	1	1									2	1
Liste OMS	X		X	X	X			X	X	X		X	X	X	X
Réf. échantillon															
Orage 1 – Point 4	0	**57**	0	0	**1106**	**0,58**	< 0,5	**1,76**	0	**0,69**	**37**	< 4,5	**14**	**10**	**14**
Orage 2 – Point 4	**12**	**117**	0	< 50	**2954**	< 0,5	**0,56**	**3,54**	0	**0,39**	**41**	0	**14**	**8**	**11**
Orage 3 – Point 4	**221**	**453**	**4639**	**507**	**3576**	**1,09**	**0,66**	**8,96**	0	**1,4**	**54**	< 4,5	**30**	**20**	**36**
Orage 4 – Point 3	**67**	**487**	**1689**	**60**	**561**	**1,17**	**0,78**	**5,5**	0	**0,99**	**48**	< 4,5	**16**	**12**	**20**
Orage 4 – Point 4	**11**		0	0	**1299**	**1,13**	**0,77**	**5,51**	0	**0,93**	**44**	< 4,5	**32**	**24**	**56**
Orage 5 – Point 4	**18**					**0,51**	**0,59**	**1,73**	< 0,5	**0,87**	**48**	8	**44**	**32**	**64**

- le bisphénol A est détecté dans 5 des 6 échantillons, à des concentrations allant de 11 ng/l à 221 ng/l ;
- parmi les 9 substances analysées dans la famille des phtalates, 4 d'entre eux présentent des taux de détection et des concentrations plus élevées. Ils ne sont néanmoins pas détectés dans l'ensemble des échantillons et, quand ils le sont, les concentrations observées peuvent être assez variables. Ce constat semble renforcer l'hypothèse qu'il n'y aurait pas eu de contamination significative des échantillons par le système de prélèvement. Les concentrations en DBP et DEHP dépassent régulièrement 1 µg/l. Pour les autres phtalates, le DMP et le DOP sont respectivement détectés deux et une fois, à des niveaux de concentration plus bas (50 - 80 ng/l) et les autres ne sont pas détectés à des concentrations supérieures à leur limite de quantification ;
- de façon générale et contrairement à ce qui a été observé pour les rejets, on détecte plutôt les HAP lourds (3 cycles aromatiques ou plus) dans les échantillons analysés. Les concentrations mesurées sont comprises entre 8 ng/l et 76 ng/l. Les résultats correspondant au phénanthrène et aux 4 HAP repris à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013) sont repris au Tableau 13. Parmi les HAP légers, seul le phénanthrène est détecté dans l'ensemble des échantillons à des concentrations comprises entre 374 ng/l et 54 ng/l ;
- A l'exception du PFHxS, les composés perfluorés sont détectés dans l'ensemble des échantillons. Pour le PFHxA, les PFHpA et le PFOS, les concentrations mesurées n'excèdent en général pas 1 ng/l. Pour le PFOA, les concentrations obtenues sont comprises dans une gamme allant de 1 ng/l à environ 9 ng/l.

Par contre, les familles suivantes n'ont pas ou peu été détectées :

- parmi les alkylphénols et les éthoxylates d'alkykphénols, le 4-nonylphénols n'est détecté qu'une fois à 1069 ng/l et une fois à 142 ng/l. Il est également détecté deux fois à moins de 90 ng/l. Le NP1EC est détecté trois fois à des concentrations comprises entre 46 ng/l et 86 ng/l. Les autres substances de cette famille ne sont jamais détectées à des concentrations supérieures aux limites de quantification des substances, à l'exception du NP1OE et du NP2OE, détectés respectivement

à 58 ng/l et 35 ng/l dans l'échantillon qui présente déjà la concentration maximale en bisphénol A et en 4-nonylphénols. Cet échantillon présente également la valeur maximale de concentration en certains phtalates et certains pesticides.
- les chlorophénols n'ont été analysés que sur un seul échantillon. Aucune des substances de cette famille ne sont détectées.

Il faut finalement noter que le 1H-benzotriazole n'est détecté que dans 2 des 5 échantillons pour lesquels cette substance a été recherchée, à des concentrations de 14 ng/l et 17 ng/l.

On peut également relever que, pour l'orage 4, les points 3 (dans le bassin versant) et 4 (à l'exutoire du bassin versant) peuvent présenter des résultats différents (voir Tableau 13) :

- on constate une dilution du point 3 au point 4 pour certaines substances (jusqu'à la disparition de certains phtalates) ;
- on constate des valeurs similaires pour les perfluorés ;
- on constate une augmentation générale des concentrations en HAP.

L'origine de ces substances à usage domestique et/ou industriel dans les eaux de ruissellement analysées n'est pas aisée à établir. L'origine des HAP et des composés perfluorés pourrait être atmosphérique, compte tenu des niveaux de concentration bas observés. Aucun autre élément ne permet néanmoins de vérifier cette hypothèse. Pour le bisphénol A, les phtalates, les HAP et les détections isolées d'autres substances, on pourrait envisager une origine liée soit aux produits utilisés en agriculture (en utilisation comme additif aux substances actives), soit au matériel de préparation ou d'épandage. Ici aussi, on ne dispose pas d'éléments permettant de vérifier cette hypothèse.

3.4.3.2 Résultats de chimie analytique pour les pesticides et métabolites de pesticide

Les pesticides et métabolites de pesticides détectés dans les échantillons d'eau de ruissellement analysés dans le cadre du projet vont largement dépendre des épandages ayant eu lieu avant l'événement pluvieux générateur du ruissellement. Cette information n'est cependant pas disponible ici.

Certains des résultats sont présentés au Tableau 14. On remarque en particulier que :

- le glyphosate et son métabolite sont quasi systématiquement détectés. Leurs concentrations vont de 80 ng/l environ à 419 ng/l pour le glyphosate et 597 ng/l pour l'AMPA ;
- parmi les pesticides néonicotinoïdes, la clothianidine est détectée dans 4 échantillons sur 5, à des concentrations allant de 23 ng/l à 1565 ngl. L'imidaclopride est aussi détecté dans 4 échantillons sur 5, mais à des concentrations allant de 3 ng/l à 56 ng/l ;
- parmi les pesticides azolés, l'epoxiconazole et la cyproconazole sont détectés dans 4 des 5 échantillons analysés par cette méthode.
- Le metribuzyn et le linuron, des PE de Cat. 1, sont détectés à des concentrations variables mais pouvant largement dépasser 1 µg/l.
- Le chloridazon et ses métabolites sont les substances les plus détectées et à plus haute concentration. Les deux métabolites du metolachlore sont généralement quantifiés, de même que le VIS 01. On ne détecte pas de métabolite du metazachlore.

On peut aussi relever les éléments suivants :

- certains autres pesticides azolés (conazoles et triazoles) sont assez souvent détectés : metconazole (3 détections à 60 ng/l, 98 ng/l et 258 ng/l, respectivement), propiconazole (2 détections à 21 ng/l et 28 ng/l, respectivement), prothioconazole (3 détections à 12 ng/l, 1020 ng/l et 1089 ng/l, respectivement), fluquinconazole (2 détections à 30 ng/l et 35 ng/l, respectivement), difenoconazole (1 détection à 15 ng/l), prothioconazole-desthio (2 détections à 11 ng/l et 54 ng/l, respectivement), triadimenol (2 détections à 14 ng/l et 22 ng/l, respectivement) et prochloraz (une détection à moins de 6 ng/l et deux détections à 16 ng/l et 82 ng/l, respectivement) ;
- le clopiralid et le fluoroxypyr sont détectés respectivement deux fois et une fois, à des concentrations comprises entre 1 µg/l et 2 µg/l.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 14. Synthèse de certains résultats de pesticides ou métabolites de pesticides (en ng/l) obtenus pour les eaux de ruissellement. L'ensemble des échantillons testés sont repris. Seules les substances les plus pertinentes discutées dans le corps du texte sont reprises.

Familles		Méta bolite	Néonico tinoïdes		Triazoles		Triazinones		Urées	Dia zines	Métabolites de pesticides				
Substance	Glyphosate	AMPA	Imidaclopride	Clothianidine	Epoxiconazole	Cyproconazole	Metribuzin	Metamitron	Linuron	Chloridazon	Desphenylcholidazon	Methyl-desphenylchloridazon	VIS 01	Metolachore ESA	Metolachlore OA
Cat. PE	3a				3b	3b	1		1						
Liste OMS									X						
Réf. échantillon															
Orage 1 – Point 4	**79**	**597**	0	0	0	0	**7**	**59**	**29**						
Orage 2 – Point 4	0	**89**					< 6	**56**	**8**	**79**	**6278**	**556**	0	**30**	< 25
Orage 3 – Point 4	< 50	**103**	**3**	**146**	**1533**	**848**	**3958**	**438**	**12257**	**571**	**5722**	**741**	< 25	0	0
Orage 4 – Point 3	**419**	**372**	**56**	**1537**	**349**	**450**	**400**	**1508**	**872**	**497**	**40971**	**1183**	**137**	**7837**	**5381**
Orage 4 – Point 4	**236**	**420**	**47**	**1565**	**408**	**273**	**588**	**2174**	**2400**	**1030**	**41016**	**1104**	**523**	**4743**	**3381**
Orage 5 – Point 4	**413**	**354**	**4**	**23**	**64**	**7**	0	< 6	< 6	**13**	**1081**	**270**	**31**	**54**	< 25

- certains autres pesticides sont parfois détectés à des concentrations inférieures à 50 ng/l.
- parmi les pesticides interdits, on détecte parfois des traces de simazine et de diuron.

Finalement, la terbuthylazine a été détecté dans l'ensemble des échantillons analysés, à des concentrations allant de moins de 6 ng/l à plus de 4 µg/l.

Sans connaissance du calendrier des épandages réalisés dans le bassin versant et des doses appliquées, il n'est pas aisé de tirer plus de conclusions sur les résultats présentés ici.

3.4.4 Résultats des tests ELISA

Comme pour les eaux de surface, cinq types de tests ELISA ont été réalisés sur les eaux de rejet. On adoptera ici la même approche que précédemment pour analyser des données obtenues : les tests Bisphénol A (BPA) et Alkylphénols (ALK) seront utilisés dans un premier temps pour vérifier si des corrélations suffisantes peuvent être observées avec les résultats de chimie analytique. Dans un second temps, les résultats des tests Triclosan (TRI) et hormones (E1/E2/E3 et EE2) seront présentés et discutés. L'ensemble des résultats sont repris au Tableau 15.

On peut noter qu'un seul échantillon d'eau de ruissellement a également été soumis aux tests triclosan, bisphénol A et alkylphénols. On concentration de 89,9 ng/l de triclosan a été obtenue. Les résultats pour le bisphénol A et les alkyphénols étaient inférieurs aux limites de quantification des tests. Ces résultats isolés ne seront pas discutés outre mesure dans ce rapport.

3.4.4.1 Tests BPA et ALK

Au total, 36 résultats de tests ELISA BPA sont disponibles pour comparaison avec les résultats de chimie analytique obtenus pour le bisphénol A. La Figure 76 illustre le niveau de corrélation observé. Comme précédemment, les résultats non quantifiés sont représentés sous la forme d'un intervalle de valeurs correspondant à la limite inférieure de la figure et à la limite de quantification de la méthode. Les valeurs correspondant aux eaux de rejet sont reprises en bleu. Par souci de complétude, les résultats obtenus pour des échantillons d'eau de surface et déjà présentés en Figure 52 sont également représentés ici en grisé.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 15. Résultats des tests ELISA (en ng/l pour le triclosan, l'EE2, le BPA et l'ALK et en ng E2 éq/l pour le E1/E2/E3) pour l'ensemble des échantillons d'eau de rejet. Pour le E1/E2/E3, certains résultats notés « > 3 » sont au-delà de la limite haute de la plage haute de validité du test.

Type de rejet	Date Prélèvement	Référence du rejet	TRI	EE2	E1/E2/E3	BPA	ALK
STEP	5-6/12/2016	STEP d'Embourg	**130**	**1,33**	> 3	< 50	
	5-6/12/2016	STEP de Godinne	**140**	**0,4**	**1,67**	< 50	
	12-13/12/2016	STEP de Montignies-sur-Sambre (Ech. 1)	**190**	**0,34**	**2,6**	< 50	
	27-28/03/2017	STEP de Montignies-sur-Sambre (Ech. 2)	**419**	**0,2**	**2,94**	< 50	< 500
	26-27/03/2017	STEP de Mornimont	**315**	**0,48**	**2,93**	< 50	**766**
	27-28/03/2017	STEP de Marchienne-au-Pont	**358**	**0,13**	**2,82**	< 50	< 500
	27-28/03/2017	STEP de Roselies	**329**	**0,21**	**2,91**	< 50	< 500
	23-24/04/2017	STEP de Namur-Brumagne	**501**	**0,78**	**15,9**	< 50	< 500
	24-25/04/2017	STEP d'Arlon	**579**	**0,79**	**16,5**	< 50	< 500
	24-25/04/2017	STEP de Marche-en-Famenne	**506**	**0,82**	**26,1**	**423**	< 500
	24-25/04/2017	STEP de Liège-Oupeye	**331**	**0,24**	**18,7**	**455**	< 500
	24-25/04/2017	STEP de Liège Sclessin	**374**	**0,41**	**20,1**	**86**	< 500
	2-3/05/2017	STEP de Wegnez	**477**	< 0,05	**2,67**	**108**	< 500
	2-3/05/2014	STEP de Malmedy	**319**	**0,26**	**29,2**	< 50	< 500
	1-2/05/2017	STEP de Mouscron versant Espierres	**319**	**0,073**	**27,9**	< 50	< 500
	1-2/05/2017	STEP de Froyennes	**459**	**0,49**	**24,4**	**81**	< 500
	8-9/05/2017	STEP de Dampicourt	**313**	**0,15**	**21,7**	< 50	< 500
	8-9/05/2017	STEP de Bastogne Rhin	**289**	**0,36**	**2,73**	< 50	**673**
	8-9/05/2017	STEP de Basse Wavre (Dyle)	**325**	**0,54**	**3,12**	**465**	**1010**
	8-9/05/2017	STEP de Rosières (Lasne)	**454**	**0,23**	**2,77**	< 50	**859**
	8-9/05/2017	STEP de Louvain-la-Neuve	**384**	< 0,05	**2,48**	< 50	< 500
	16-17/05/2017	STEP de Wasmuel	**714**	< 0,05	<0,05	< 50	< 500
	29-30/05/2017	STEP d'Awans-Othée	**427**	**0,16**	**2,68**	< 50	**572**
	29-30/05/2017	STEP de Vresse-sur-Semois	**348**	**0,19**	**14,2**	< 50	**585**
	30-31/05/2017	STEP de Grand-Reng	**406**	**0,7**	**24,3**	< 50	< 500
	31/05-01-06/2017	STEP d'Ellignies-Sainte-Anne	**1480**	< 0,05	**19,3**	< 50	< 500
	29-30/05/2017	STEP de Hollange	**301**	< 0,05	**1,64**	< 50	**1250**
Hôpitaux	5-6/12/2016	Rejet Hôpital 1	**1120**	**0,8**	> 3	**1850**	
	5-6/12/2016	Rejet Hôpital 2	**1110**	**1,27**	> 3	**2340**	
	12-13/12/2016	Rejet Hôpital 3	**530**	**0,79**	> 3	**2050**	
	12-13/12/2016	Rejet Hôpital 4	**520**	**0,47**	> 3	**2940**	
Industries	15/03/2017	Rejet Industriel 1	**379**	< 0,05	> 3	**152**	**646**
	15/03/2017	Rejet Industriel 2	**716**	**0,22**	**25,6**	**501**	< 500
	15/03/2017	Rejet Industriel 3	**305**	< 0,05	<0,05	< 50	**514**
	21/03/2017	Rejet Industriel 4	**532**	< 0,05	**22,1**	< 50	< 500
	21/03/2017	Rejet Industriel 5	**472**	< 0,05	**1,14**	**1950**	**762**
E. ruiss.	19/11/2015	Orage 1 – Point 4	**89,9**			< 50	< 500

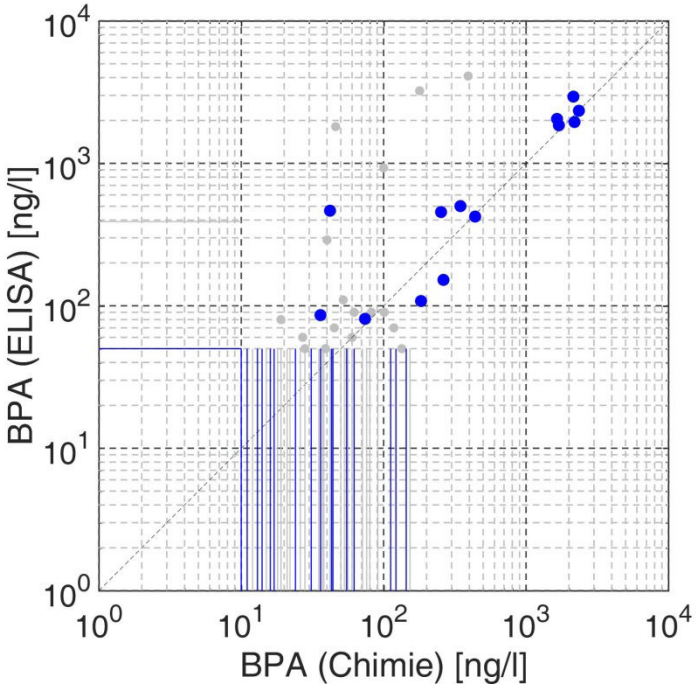


Figure 76. Comparaison des résultats de chimie analytique avec les résutats de tests ELISA pour le bisphénol A. Résultats correspondant aux rejets (en couleur) et aux eaux de surface (en grisé).

On observe une corrélation similaire à ce qui a été obtenu pour les eaux de surface. Par contre, on n'observe pas de biais systématique dans les résultats. Le coefficient de corrélation (coefficient de Pearson, avec $p < 0{,}001$) pour les données quantifiées (13 couples de données au total – 6 rejets de STEP, 4 rejet d'hôpitaux et 3 rejets industriels) s'établit à 96,5%. L'erreur relative moyenne (moyenne des écarts relatifs) entre les résultats du test ELISA et les résultats de chimie est de l'ordre de 40% pour les concentrations en bisphénol A supérieures à 500 ng/l. Pour des concentrations comprises entre 100 ng/l et 500 ng/l, l'erreur relative moyenne est plutôt de l'ordre de 100%.

Comme pour les eaux de surface, la comparaison entre les résultats de chimie et les résultats du test ALK n'est pas aisée. Alors que la LOQ du 4-nonlyphénols est de 90 ng/l, la LOQ du test ALK est de 500 ng/l. Pour celui-ci, on obtient également ici de nombreux résultats inférieurs à cette limite de quantification. Pour les autres résultats, on observe des différences pouvant aller jusqu'à plus d'un ordre de grandeur, les résultats du test ALK surestimant en général les valeurs de concentration en 4-nonylphénols.

3.4.4.2 Tests TRI, E1/E2/E3 et EE2

Pour les triclosan, les E1/E2/E3 et l'EE2, les résultats obtenus pour les échantillons de rejets de STEP analysés sont représentés sous forme de boîte à moustache en Figure 77. On constate que la LOQ de 50 ng/l pour le triclosan est probablement adéquate en regard de la gamme de valeurs observées : les valeurs minimales et maximales observées s'établissentt à environ 100 ng/l et 1100 ng/l, respectivement. Les moyennes et médianes des données sont d'environ 400 ng/l (Figure 77.a). Le résultat obtenu sur l'échantillon prélevé à Ellignies-Saint-Anne constitue le maximum relevé pour les STEP analysées et est un outlier dans le jeu de données. A titre de comparaison, pour les rejets d'hôpitaux, 2 échantillons présentent une valeur de concentration en triclosan de l'ordre de 1100 ng/l et 2 autres échantillons une valeur de l'ordre de 500 ng/l (Tableau 15).

Pour les E1/E2/E3, les valeurs observées pour les rejets de STEP analysés vont généralement de 3 ng/l à 20 ng/l environ (Figure 77.b). Les moyennes statistiques se démarquent de façon assez significative des valeurs de médiane observées car elles sont influencées par quelques résultats au-delà de 20 ng/l.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

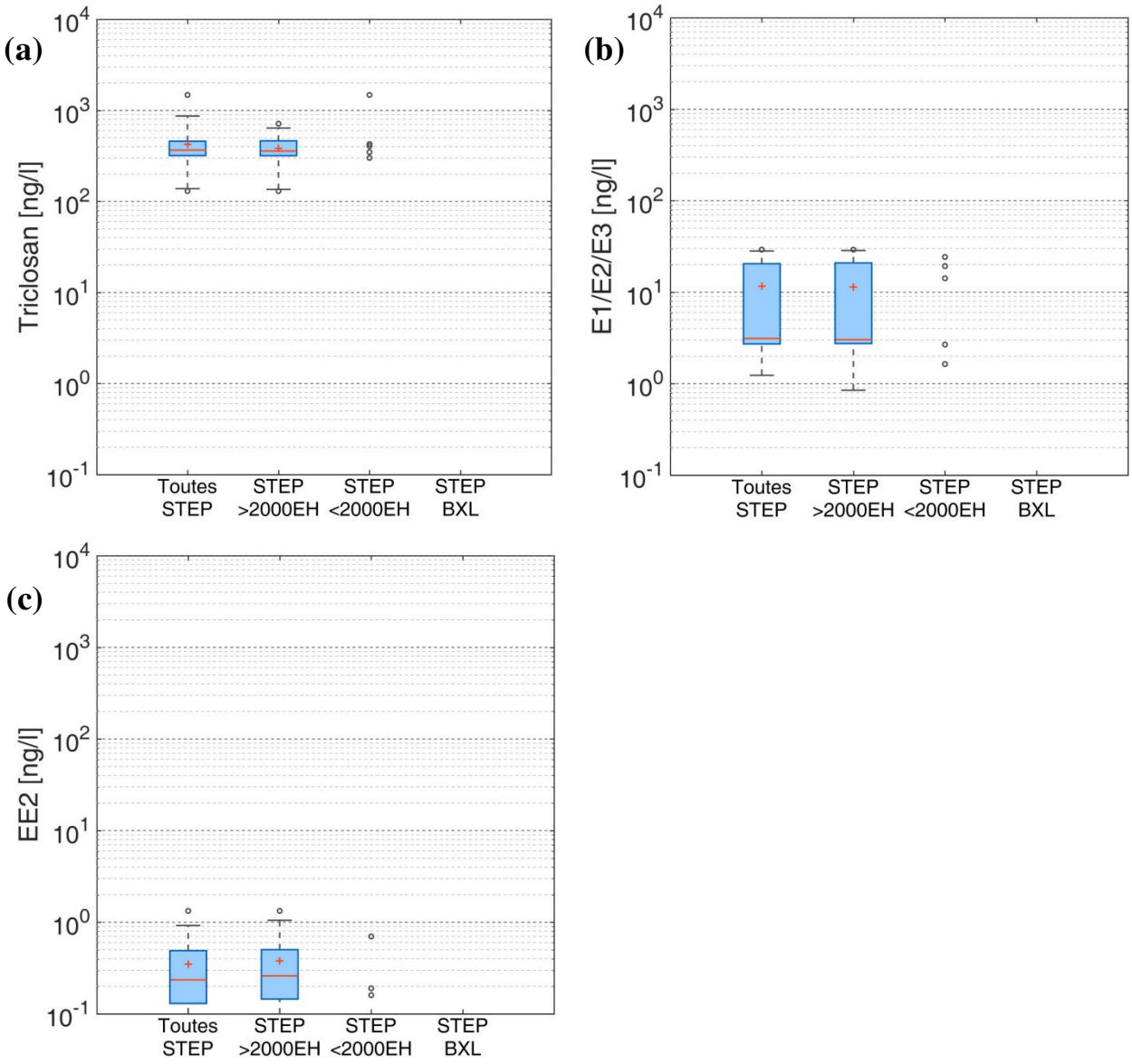


Figure 77. Distribution statistique et valeurs particulières des résultats mesurés dans les rejets de STEP par test ELISA. (a) Triclosan (LOQ : 50 ng/l). (b) E1/E2/E3 (LOQ : 0,05 ng/l). (c) EE2 (LOQ : 0,05 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP en Wallonie (toutes tailles de STEP), pour les rejets de grandes STEP wallonnes uniquement et pour les rejets de petites STEP wallonnes uniquement. Aucun test ELISA n'a été réalisé sur les échantillons de rejets de STEP en région de Bruxelles-Capitale.

A titre de comparaison, les valeurs observées pour les rejets d'hôpitaux analysés s'établissent au-delà de la gamme de validité du test. Pour les rejets industriels, les 5 valeurs sont assez différentes l'une de l'autre et couvrent l'ensemble de la gamme de valeurs observées pour les rejets de STEP.

Pour le EE2, les résultats obtenus pour les rejets de STEP analysés sont généralement inférieurs à 0,5 ng/l (Figure 77.c). Le percentile 95 de la distribution s'établit à environ 1 ng/l. Les rejets d'hôpitaux analysés présentent des valeurs de concentration supérieures au percentile 75 de la distribution statistique correspondant aux rejets de STEP. Les rejets industriels présentent en général des valeurs en EE2 inférieures à la LOQ.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

3.4.5 Résultats des tests de screening YES-YAS

3.4.5.1 Présentation générale

L'ensemble des résultats correspondant aux rejets de STEP et aux autres rejets ayant été soumis aux tests YES-YAS sont repris au Tableau 16. Les fréquences de détection pour l'ensemble des 4 activités étudiées sont synthétisées dans le Tableau 17 ci-dessous et représentée en Figure 78. Le Tableau 17 reprend également le nombre d'échantillons concernés par ces activités.

Contrairement aux eaux de surface, l'activité la plus fréquente est l'activité anti-œstrogénique et ce d'autant plus si seuls les rejets de STEP sont considérés. L'activité œstrogénique reste cependant très fréquente. L'activité androgénique est très fréquente pour les eaux usées industrielles et hospitalières analysées contrairement aux rejets de STEP où rien n'a été détecté. L'activité androgénique ne concerne que 25% des échantillons d'eaux usées industrielles et hospitalières (mais uniquement 4 résultats exploitables) et près de la moitié des rejets de STEP. Le profil de contamination est donc différent d'une matrice à l'autre (Figure 78).

Comme le montre la Figure 79 ci-dessous, tous les échantillons sont concernés par au moins un type d'activité. La majorité des échantillons sont concernés par deux activités et aucun échantillon n'est concerné par l'ensemble des 4 activités.

L'activité anti-œstrogénique est beaucoup plus fréquente dans les rejets de STEP en comparaison aux eaux de surface. Celle-ci pourrait masquer une partie de l'activité œstrogénique des rejets de STEP. L'apparition d'effets anti-œstrogéniques concomitants à la diminution de l'activité œstrogénique au cours du traitement des eaux usées a été mise évidence par Conroy et al. (2007). Bien que la littérature scientifique se soit principalement intéressé à l'activité œstrogénique, quelques études ont permis de mesurer une activité anti-œstrogénique dans des échantillons environnementaux (Ihara et al, 2014). En 2010, Buckley a estimé que des anti-estrogènes étaient responsables d'une diminution de 50 % de l'activité œstrogénique des 3 rejets de STEP qu'il a étudiés (3 échantillons d'effluent final chloré issu d'un traitement secondaire par boue activée).

Les mécanismes primaires permettant d'expliquer cette activité anti-œstrogénique ne sont pas encore connus. Les hypothèses avancées sont (i) un effet de matrice qui limite la disponibilité des substances œstrogéniques (e.g. adsorption par la matière organique dissoute) et (ii) une liaison compétitive de substances présentant peu ou pas de puissance œstrogénique sur le site de liaison du récepteur à œstrogène (Ihara et al, 2014 ; Conroy et al.,2007). Ihara et al. (2014) citent une série de substances anti-œstrogéniques, dont notamment le 4-nonylphénols, le di-n-butyl phtalate, le PFOS et le PFOA. La théorie de l'impact important que peut avoir l'activité anti-œstrogénique sur la détermination de l'activité œstrogénique réelle de l'échantillon n'est toutefois pas supportée par Kase et al. (2018) qui ont démontré que les substances anti-œstrogéniques n'ont qu'un impact mineur sur l'œstrogénicité des échantillons d'eau de surface (n=16) et d'eau usée (n=17) qu'ils ont analysés à l'aide de 5 bioessais dont le YES test.

Les valeurs des activités agonistes (œstrogéniques et androgéniques) sont présentées graphiquement à la Figure 80. Les résultats pour les activités antagonistes sont quant à eux qualitatifs. Les activités œstrogéniques dans les effluents de STEP publiques sont comprises entre ND (non détecté) et 7,22 ng E2 éq/l (ou ng/l EEQ ; moyenne : 1,4 ± 2,2 ng E2 éq/l). Körner et al. (1999, 2000, 2001) ont utilisé le test E-screen pour évaluer l'activité œstrogénique des effluents d'eaux usées et des boues provenant des STEP allemandes. L'analyse des effluents d'eaux usées de cinq STEP municipales différentes en Allemagne du sud a mis en évidence des valeurs d'EEQ comprises entre 2 et 25 ng/l (Körner et al., 1999). Dans une autre étude, des valeurs EEQ comprises entre 0,2 et 7,8 ng/l ont été détectées (moyenne 1,6 ng/l) dans les effluents de 16 stations d'épuration municipales et de deux stations d'épuration industrielles dans le Land de Bade-Wurtemberg (Körner et al., 2001). Les effluents provenant d'une station d'épuration municipale moderne en Allemagne, avec une norme technique jugée très élevée, contenaient encore 6 ng/l d'EEQ. Ces valeurs sont donc dans la même gamme de concentrations que les nôtres. Murk et al. (2002) ont utilisé le YES et l'ER CALUX dans les stations d'épuration. Les valeurs EEQ trouvées dans les eaux usées étaient respectivement inférieures à 120 et 16 ng/l en entrée et en sortie de STEP.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 16. Résultats des YES et YAS tests pour l'ensemble des rejets de STEP et des échantillons d'eaux usées (industrielles et hospitalières). L'activité œstrogénique est exprimée en ng E2 éq/l. L'activité androgénique est exprimée en µg DHT éq/l. La grille de lecture des résultats des activités antagonistes est donnée en Section 3.1.3.

Type de rejet	Date Prélèvement	Référence du rejet	Activité oestro-génique	Activité anti-oestro-génique	Activité andro-génique	Activité anti-andro-génique	Cyto-toxicité
STEP	5-6/12/2016	STEP d'Embourg	< 0,14	++	0		non
	5-6/12/2016	STEP de Godinne	0	++	0		non
	12-13/12/2016	STEP de Montignies-sur-Sambre (Ech. 1)	< 0,14	++	0		non
	27-28/03/2017	STEP de Montignies-sur-Sambre (Ech. 2)	0	++	0	-	non
	26-27/03/2017	STEP de Mornimont	< 0,14	++	0	-	non
	27-28/03/2017	STEP de Marchienne-au-Pont	0	++	0	-	non
	27-28/03/2017	STEP de Roselies	0	++	0	-	non
	23-24/04/2017	STEP de Namur-Brumagne	< 0,14	++	0	-	non
	24-25/04/2017	STEP d'Arlon	**1,77**	++	0	-	non
	24-25/04/2017	STEP de Marche-en-Famenne	**1,72**	++	0	+	non
	24-25/04/2017	STEP de Liège-Oupeye	**2,03**	++	0	-	non
	24-25/04/2017	STEP de Liège Sclessin	**2,31**	++	0	-	non
	2-3/05/2017	STEP de Wegnez	0	++	0	+	non
	2-3/05/2014	STEP de Malmedy	**6,03**	-	0	++	non
	1-2/05/2017	STEP de Mouscron versant Espierres	**0,525**	++	0	+	non
	1-2/05/2017	STEP de Froyennes	**5,36**	+	0	+	non
	8-9/05/2017	STEP de Dampicourt	**7,22**	++	0	-	non
	8-9/05/2017	STEP de Bastogne Rhin	0	++	0	++	non
	8-9/05/2017	STEP de Basse Wavre (Dyle)	0	++	0	++	non
	8-9/05/2017	STEP de Rosières (Lasne)	0	++	0	-	non
	8-9/05/2017	STEP de Louvain-la-Neuve	0	++	0	+	non
	16-17/05/2017	STEP de Wasmuel	< 0,14	++	0	++	non
	29-30/05/2017	STEP d'Awans-Othée	**4,97**	-	0	+	oui
	29-30/05/2017	STEP de Vresse-sur-Semois	0	++	0	-	non
	30-31/05/2017	STEP de Grand-Reng	**0,986**	++	0	-	non
	31/05-01-06/2017	STEP d'Ellignies-Sainte-Anne	**5,16**	-	0	-	oui
	29-30/05/2017	STEP de Hollange	0	++	0	+	non
Hôpitaux	5-6/12/2016	Rejet Hôpital 1	**23,6**	-	0,116	toxique	oui
	5-6/12/2016	Rejet Hôpital 2	**24,35**	-	0,234	toxique	oui
	12-13/12/2016	Rejet Hôpital 3	**118**	-	0,158	toxique	oui
	12-13/12/2016	Rejet Hôpital 4	**107**	++	0,158	toxique	oui
Industries	15/03/2017	Rejet Industriel 1	**3,38**	-	0,0859	-	oui
	15/03/2017	Rejet Industriel 2	**2,75**	-	0,0261	-	oui
	15/03/2017	Rejet Industriel 3					
	21/03/2017	Rejet Industriel 4	0	++	0	++	non
	21/03/2017	Rejet Industriel 5	0	++	0	-	non

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 17. Fréquence de détection des 4 activités de perturbation endocrinienne étudiées (EUI=eaux usées industrielles et hospitalières ; STEP = effluent de station d'épuration)

Type d'activité	Type de rejet	Fréquence de détection	Nombre d'échantillons concernés
Activité œstrogénique	EUI + STEP	63%	22/35
	EUI seules	75%	6/8
	STEP seules	59%	16/27
Activité androgénique	EUI + STEP	17%	6/35
	EUI seules	75%	6/8
	STEP seules	0%	0/27
Activité anti-œstrogénique	EUI + STEP	77%	77/35
	EUI seules	38%	3/8
	STEP seules	89%	89/27
Activité anti-androgénique	EUI + STEP	43%	12/35
	EUI seules	25%	1/4
	STEP seules	46%	11/24

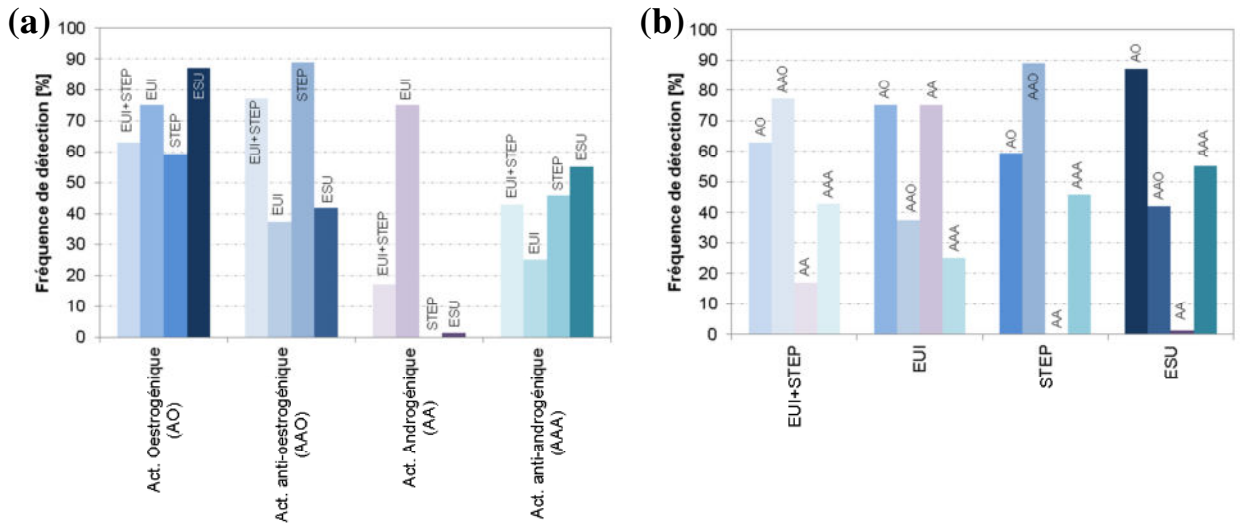


Figure 78. Profil de contamination des différentes matrices en termes de fréquence de détection des 4 activités PE. (a) Regroupement des données par type d'activité. (b) Regroupement des données par type d'échantillon analysé.

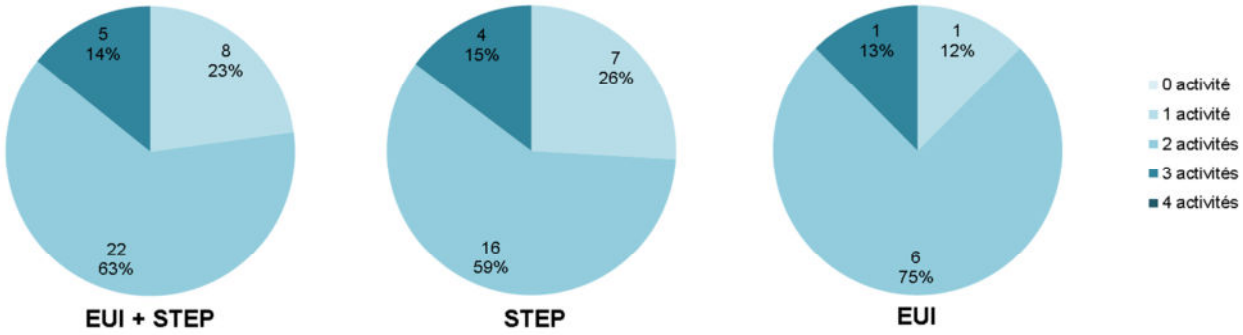


Figure 79. Répartition des stations selon le nombre d'activités qui y sont détectées.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

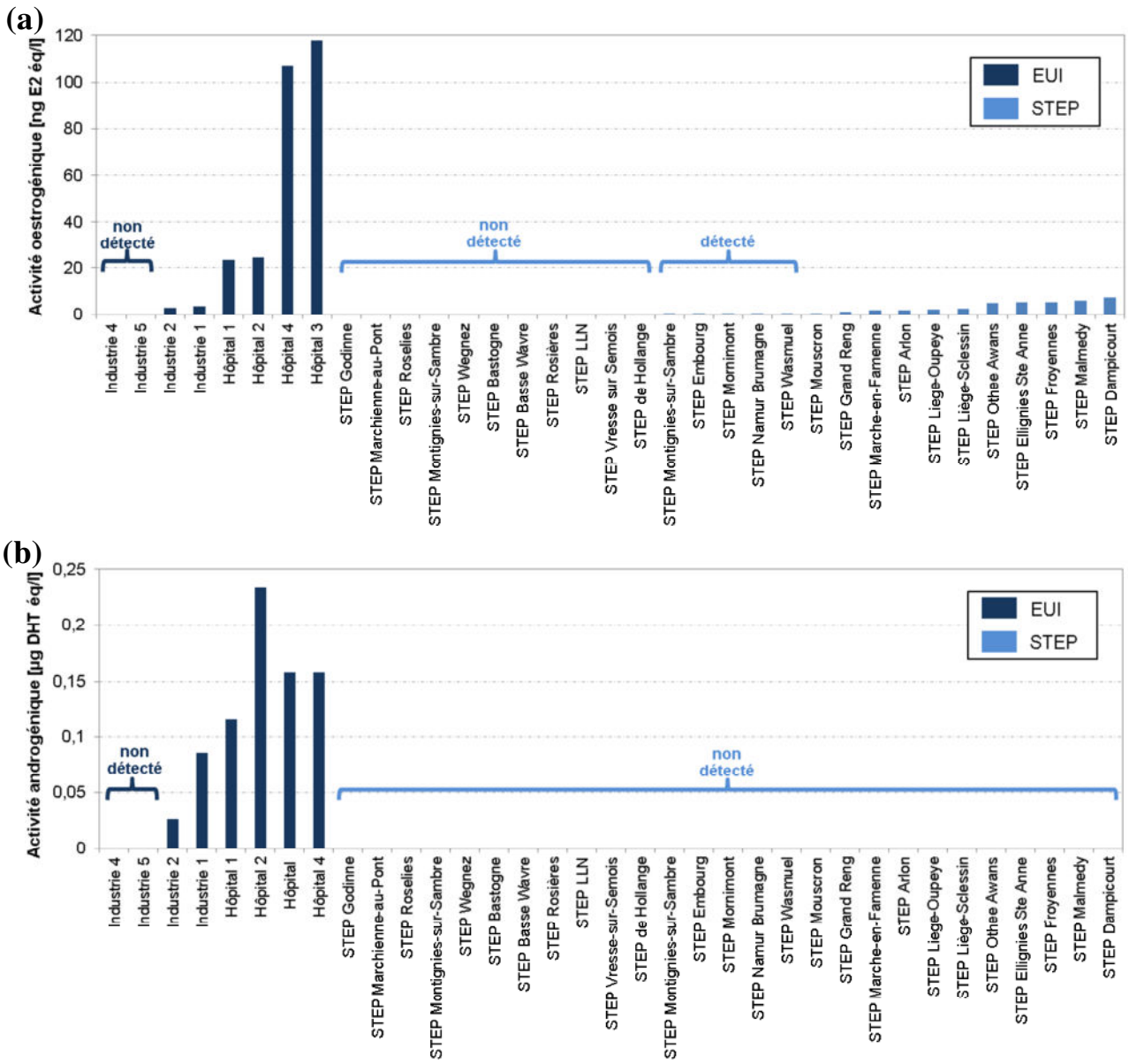


Figure 80. Activité dans les eaux usées (industrielles et hospitalières) et les rejets de STEP. (a) Activités œstrogéniques. (b) Activités androgéniques.

Les eaux usées provenant de quatre installations de traitement des eaux usées municipales de New York et du Texas ont été évaluées pour l'œstrogénicité à l'aide du YES test (Huggett et al., 2003). Les valeurs EEQ allaient de moins de 1 ng E2 éq/l à 15 ng E2 éq/l. Dans les effluents de trois usines de traitement des eaux usées municipales du Michigan, les valeurs EEQ allaient de 1,9 à 14,90 ng E2 éq/l avec le test MVLN (Snyder et al., 2001). En 2002, l'Agence de Protection de l'Environnement du Royaume Uni (UK-EPA) a étudié l'activité de 43 effluents de stations d'épuration au moyen des YES/YAS tests. Les valeurs EEQ trouvées étaient comprises entre 0,4 et 42,7 ng E2 éq/l et aucun des échantillons n'a montré d'activité anti-œstrogénique, ni d'activité androgénique. Par contre, tous les échantillons testés étaient le siège d'une activité anti-androgénique (UK-EPA, 2002).

On constate que des valeurs d'activité œstrogéniques trouvées dans certaines masses d'eau de surface (comme la Haine à Hensies) dépassent les maximas trouvés dans les effluents de STEP sélectionnés. Witters et al. (2001) avaient également fait ce constat en Flandre où l'analyse des échantillons provenant

de rivières et d'effluents de stations d'épuration municipales a montré de manière surprenante que l'activité œstrogénique la plus élevée était retrouvée en eau de surface et non dans un effluent de STEP.

Les activités œstrogéniques dans les effluents de l'industrie pharmaceutique et des hôpitaux sont comprises entre ND (non détecté) et 118 ng E2 éq/l (moyenne : 35 ± 49 ng E2 éq/l).

Fang et al. (2012) ont étudié l'activité (anti)-œstrogénique et (anti)-androgénique d'effluents industriels en Chine. Les résultats montrent la présence d'activités œstrogénique, anti-œstrogénique, et anti-androgénique dans tous les échantillons, alors qu'aucune activité androgénique n'a été détectée dans les effluents. Les activités œstrogéniques étaient comprises entre ND (non détectées) et 53.7 ng E2 éq/l (moyenne : 7,33 ng E2 éq/l). Jarosova et al. (2014) exposent les résultats d'une campagne menée sur 75 effluents de STEP ou industriels au niveau européen (dont 18 en Belgique ; 16 industriels et 2 STEP). Les activités œstrogéniques dans les effluents sont comprises entre ND (non détecté) et 17,9 ng E2 éq/l (ou ng/l EEQ). Les effluents de STEP composés uniquement d'eaux résiduaires urbaines présentent généralement des activités plus faibles (comprises entre ND (non détectées) et 3.6 ng E2 éq/l). Dans une enquête nationale néerlandaise, Vethaak et al. (2002) ont utilisé le test YES et le test ER-CALUX pour mesurer l'activité œstrogénique dans les échantillons d'eaux usées. Les activités variaient entre 1,6 ng/l à 153 ng/l EEQ pour les eaux usées industrielles non traitées et entre 0,05 ng/l et 2,6 ng/l EEQ pour les eaux industrielles traitées biologiquement.

3.4.5.2 Efficacité des STEP en termes d'abattement des activités YES/YAS

Les données obtenues dans le cadre du présent projet ne permettent pas de répondre pertinemment à cette question. Pour cela, il aurait fallu réaliser des analyses en entrée et sortie de STEP (idéalement effluent + boues). Cependant, les 4 rejets d'hôpitaux étudiés sont repris par des STEP qui ont également été analysées (même jour, prélèvement 24h). La Figure 81 ci-dessous montre que les rejets hospitaliers présentent une activité œstrogénique (très importante pour l'hôpital C) et androgénique alors que les rejets des STEP associées n'en présentent aucune. Ceci pourrait donc laisser penser que les STEP peuvent abattre efficacement l'activité œstrogénique et androgénique des effluents qu'elles traitent. Ceci est évidement une supposition dans la mesure où ce qui rentre réellement dans la STEP n'a pas été analysé. Aussi, comme signalé plus haut, il n'est pas exclu que cette « perte » d'œstrogénicité soit due à une augmentation de l'anti-œstrogénicité. L'activité anti-œstrogénique est d'ailleurs inexistante dans les rejets hospitaliers (excepté dans un des deux rejets de l'hôpital C) et est omniprésente dans les rejets des STEP associées.

3.4.5.3 Corrélation de l'activité œstrogénique/androgénique avec les résultats chimiques

Une recherche de corrélation a également été réalisée pour les eaux usées et les rejets de STEP (uniquement sur les substances pour lesquelles le taux de quantification est supérieur à 50 %). Au vu de la différence de profil de contamination entre les eaux usées industrielles/hospitalières et les rejets de STEP, ces deux matrices ont été envisagées séparément. Etant donné l'activité androgénique fréquente pour les eaux usées industrielles/hospitalières, des corrélations ont été recherchée pour cette matrice uniquement. La Figure 82 ci-dessous présente le bilan des corrélations (Spearman) significatives ($p<0,05$) qui ont pu être mises en évidence. Ces corrélations sont toutefois à prendre avec précautions dans la mesure où le nombre de données est faible et les classes de concentrations sont généralement peu étalées.

La corrélation avec l'estrone n'a pu être réalisée pour ces deux matrices en raison des limites de détection très élevées (de 32 à 32000 ng/l en fonction des échantillons).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

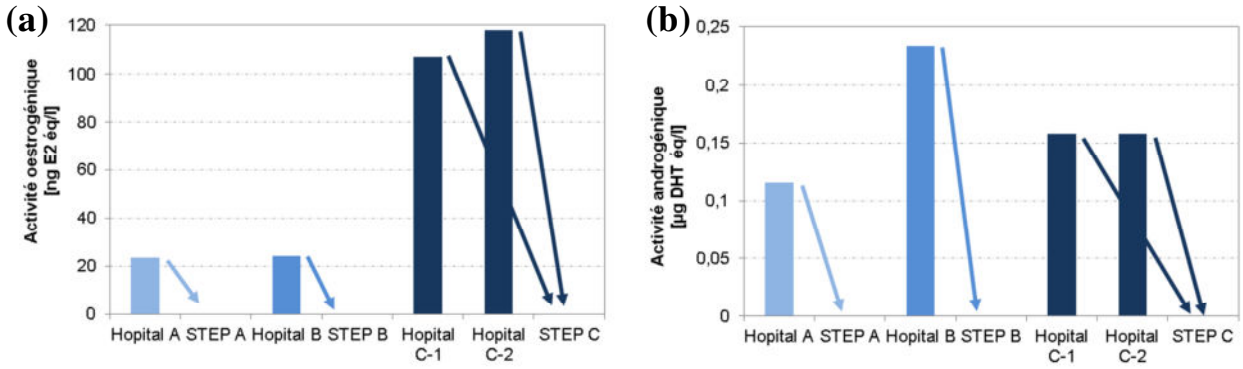


Figure 81. Activité pour les rejets d'hôpitaux et les rejets de STEP associées. (a) Activités œstrogéniques. (b) Activités androgéniques. Pour la lisibilité de la figure, les hôpitaux et les STEP associées ont été renommés et référencés A, B et C respectivement. Pour l'hôpital C, 2 points de rejets distincts ont été échantillonnés.

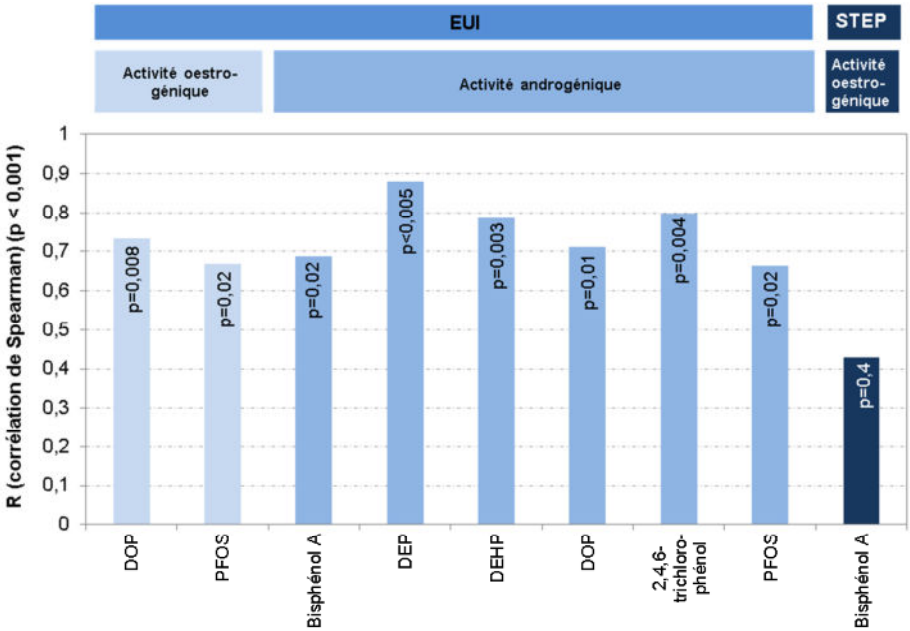


Figure 82. Bilan des corrélations de Spearman entre activités œstrogénique et/ou androgénique et substances en eaux usées/rejets de STEP.

3.4.6 Synthèse pour les rejets de STEP, les autres rejets et les eaux de ruissellement

Les éléments repris dans cette première synthèse ne doivent pas être compris comme des généralités applicables à l'ensemble du parc de STEP wallonnes ou de la région de Bruxelles-Capitale, mais bien comme des observations faites sur base d'un nombre limité d'échantillons prélevés dans des circonstances particulières non nécessairement représentatives du comportement moyen des STEP. Il faut également encore rappeler que les prélèvements n'ont pas été réalisés avec du matériel spécifique adapté, et que, bien que les résultats obtenus semblent rassurants à ce sujet, on ne peut exclure qu'une partie des substances détectées proviennent de la ligne de prélèvement ou des flacons de stockage des échantillonneurs automatiques.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

3.4.6.1 Synthèse pour les rejets de STEP publiques

Un peu plus d'un tiers des substances recherchées dans les échantillons de rejets de STEP n'ont jamais été détectées. Environ 10% des substances recherchées sont au mieux détectées à une concentration inférieure à leurs limites de quantification, parmi lesquelles une demi-dizaine de PE. Un peu plus de la moitié des substances recherchées ont été quantifiées dans les rejets de STEP analysés, dont 28 à 47 PE. Les statistiques de détection de substances sont globalement similaires à celles observées pour les eaux de surface et les nombres de PE détectés et quantifiés sont équivalents.

Parmi les substances à usage domestique et/ou industriel, le bisphénol A est présent dans une majorité des échantillons analysés, à des concentrations en général inférieures à 100 ng/l. Parmi les alkyphénols, les deux substances les plus souvent détectées sont le 4-nonylphénols et le NP1EC. Les phtalates sont plutôt peu détectés dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude. Parmi ceux-ci, la substance la plus souvent détectée est le DEHP. Les HAP sont détectés dans certains rejets de STEP, à des concentrations relativement proches des limites de quantification des méthodes. Certains chlorophénols ressortent également de façon singulière parmi l'ensemble des substances de cette famille. Comme pour les autres matrices analysées, les limites de quantification très basses permises par la méthode développée résultent en des fréquences de détection très élevées pour les perfluorés. Finalement, on retrouve de façon générale peu ou très peu de PCB et de PBDE dans les rejets analysés. Le 1H-benzotriazole, utilisé comme traveur d'activités urbaines et/ou industrielles, est présent dans l'ensemble des échantillons analysés à des concentrations souvent supérieures à 1 µg/l.

Les 10 pesticides PE les plus souvent détectés dans les rejets de STEP analysés sont, par ordre décroissant : le glyphosate, le fipronil, la propiconazole, le diuron, le 2,4D, le terbutryn, la tebuconazole, le pyrimethanil, le métribuzin et la cyproconazole. On peut logiquement noter que la plupart de ces pesticides PE figurent également parmi ceux qui sont le plus souvent retrouvés dans les eaux de surface. Le glyphosate et son principal métabolite, l'AMPA, sont détectés dans l'ensemble des échantillons de rejets de STEP analysés. Dans 5 échantillons, le glyphosate atteint une concentration supérieure à 1 µg/l (la valeur la plus élevée observée s'établissant à près de 35 µg/l). Dans 22 échantillons (sur 31 analysés), les concentrations en AMPA dépassent 1 µg/l. La concentration maximale mesurée en AMPA dépasse 100 µg/l. La présence de fipronil dans les rejets de STEP analysés est probablement liée à son usage comme antiparasitaire pour animaux domestiques. L'atrazine (et la déséthylatrazine) et la simazine sont beaucoup moins présentes que dans les eaux souterraines ou les eaux de surface. Le diuron est encore présent de façon relativement constante dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude : il est souvent détecté à des concentrations basses (< 50 ng/l), mais parfois à des concentrations supérieures à 1 µg/l. Finalement, parmi les 5 pesticides néonicotinoïdes suivis dans le cadre du projet, l'imidaclopride est détecté dans l'ensemble des échantillons analysés.

Les niveaux de concentration mesurés dans les rejets de STEP analysé dépendant dans une mesure importante de la charge en entrée de la STEP (et donc du réseau en amont). Le nombre d'échantillons analysés ne permet pas d'établir de statistiques de performance par type de traitement mis en œuvre dans les STEP. On peut néanmoins relever que la STEP qui présente les concentrations maximales mesurées en glyphosate et en AMPA présente également

- une concentration en tebuconazole supérieure à 22 µg/l ;
- des concentrations élevées en certains autres pesticides ou métabolites de pesticides PE (fipronil, terbutryn, metribyuzin, ETU, linuron, diuron, …) ;
- des concentrations élevées en certains autres pesticides (certains pesticides azolés, metamitron, pirimcarb, …) ;
- des concentrations élevées en substances à usage domestique.

Il s'agit d'une STEP de petite capacité mettant en œuvre des techniques de biodisque et de filtre planté de roseaux.

3.4.6.2 Synthèse pour les autres rejets

Les autres rejets et les eaux de ruissellement n'ont été étudiés que sur base d'un nombre très limité d'échantillons. Les 4 échantillons de rejets d'hôpitaux présentent des concentrations importantes en

bisphénol A et en, certains phtalates. On y retrouve également certains pesticides à usage médicamenteux (itraconazole et permethrin). Les eaux de rejets d'industries pharmaceutiques sont généralement moins chargées, et leur composition dépend des processus industriels mis en œuvre. Pour les eaux de ruissellement, les pesticides détectés dépendent des épandages réalisés dans le bassin versant. De façon parfois surprenante, on identifie également certaines substances ou familles de substances à usage domestiques et/ou industriel pour ces échantillons pourtant collectés dans un bassin versant essentiellement agricole. Par exemple, on détecte assez souvent dans les 6 échantillons analysés des HAP plus lourds ? Les concentrations en perfluorés dans les échantillons d'eau de ruissellement pourraient être indicateurs de niveaux de pollution atmosphérique pour ces substances.

Les rejets étudiés ont une signature particulière en chlorophénols. Alors que cette famille est très rarement détectée dans les eaux souterraines et les eaux de surface, tous les rejets d'hôpitaux et les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude sont caractérisés par des concentrations plus élevées en 4-chlorophénol et en 2,4,6-trichlorophénol. Les rejets d'hôpitaux analysés présentent des concentrations généralement plus élevées que les rejets de STEP pour ces deux substances. Par contre, seuls les rejets d'hôpitaux analysés présentent des concentrations quantifiables en 4-chloro-3-méthylphénol et 2,6-dichlorophénol. Seuls les rejets de STEP analysés présentent des concentrations quantifiables en 3,4,5-trichlorophénol.

3.4.6.3 Synthèse pour les tests ELISA et les tests YES-YAS

Sur base de la comparaison des résultats en bisphénol A, les tests ELISA semblent fournir des résultats plus fiables pour ces échantillons plus chargés. Sur base de ces tests, les valeurs minimales et maximales observées en triclosan s'établissent à environ 100 ng/l et 1100 ng/l, respectivement. Les moyennes et médianes des données sont d'environ 400 ng/l. Pour les E1/E2/E3, les valeurs observées pour les rejets de STEP analysés vont généralement de 3 ng/l à 20 ng/l environ. Pour le EE2, les résultats obtenus pour les rejets de STEP analysés sont généralement inférieurs à 0,5 ng/l.

Les tests YES-YAS ont permis de mettre en évidence des profils de contamination différents pour les rejets que pour les eaux de surface. Contrairement aux eaux de surface, l'activité la plus fréquente est l'activité anti-œstrogénique et ce d'autant plus si seuls les rejets de STEP sont considérés. L'activité œstrogénique reste cependant très fréquente. L'activité androgénique est très fréquente pour les eaux usées industrielles et hospitalières analysées contrairement aux rejets de STEP où rien n'a été détecté. Tous les échantillons sont concernés par au moins un type d'activité. La majorité des échantillons sont concernés par deux activités et aucun échantillon n'est concerné par l'ensemble des 4 activités.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

3.5 Eaux potabilisables

Les données relatives aux eaux potabilisables ont déjà été présentées en Sections 0 et 0 ci-avant. L'objectif de cette section est de présenter de façon intégrée les résultats relatifs à l'ensemble des eaux potabilisables échantillonnées dans le cadre du projet. Aucune nouvelle donnée n'est donc présentée dans cette section.

Au maximum, 194 substances sont analysées par échantillons. Les PBDE et les PCB n'ont été recherchés que pour 10 échantillons en début de campagne puis ont été abandonnés. L'ensemble des méthodes pesticides et métabolites de pesticides ont été appliquées à la plupart des échantillons. Par contre, aucun test ELISA et aucun test YES-YAS n'a été appliqué aux eaux potabilisables. Le détail des résultats substances par substance est fourni en Annexe 9. Les échantillons analysés ne concernent que la Wallonie. Les résultats concernent 79 sites de prélèvement d'échantillons d'eaux souterraines potabilisables (analysés généralement une fois, parfois deux fois) et 7 sites de prélèvement d'échantillons d'eaux de surface potabilisables (analysés entre 1 et 4 fois).

3.5.1.1 Statistiques générales

Les statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour l'ensemble des échantillons prélevés sont présentées à la Figure 83. Au total, 17324 résultats analytiques sont disponibles pour les 100 échantillons testés. La majorité de ces résultats sont négatifs :

- dans 16274 cas, le résultat obtenu est « non détecté » (résultat < LOD) ;
- dans 359 cas, le résultat est « détecté mais non quantifié » (LOD < résultat < LOQ) ;
- dans 691 cas, un résultat quantifié a été obtenu (résultat > LOQ).

Parmi les résultats quantifiés, seuls 64 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1, 27 correspondent à des PE de Cat. 2, et 10 correspondent à des PE de Cat. 3a. On peut également observer que 222 résultats correspondent à des substances reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Au total, 113 substances ne sont jamais détectées, 23 substances sont au mieux détectées mais à une concentration inférieure à la limite de quantification des méthodes, et 58 substances sont mesurées à une valeur supérieure à leur limite de quantification au moins une fois. Parmi celles-ci, 7 sont des PE de Cat. 1, 7 sont des PE de Cat 2 et 1 est un PE de Cat. 3a. Quinze sont reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Le détail des statistiques relatives aux substances quantifiées et détectées est présenté au Tableau A9.1 en Annexe 9. La liste des substances jamais détectées est fournie au Tableau A9.2 en Annexe 9.

L'essentiel des eaux potabilisables en Wallonie sont des eaux souterraines. Parmi les 100 échantillons analysés ici, 88 concernent des eaux souterraines et 12 concernent des eaux de surface.

3.5.1.2 Résultats pour les eaux souterraines potabilisables

Les statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour l'ensemble des échantillons d'eaux souterraines potabilisables prélevés sont présentées à la Figure 84. Au total, 15144 résultats analytiques sont disponibles pour les 88 échantillons testés (pour 79 sites). La majorité de ces résultats sont négatifs :

- dans 14297 cas, le résultat obtenu est « non détecté » (résultat < LOD) ;
- dans 269 cas, le résultat est « détecté mais non quantifié » (LOD < résultat < LOQ) ;
- dans 578 cas, un résultat quantifié a été obtenu (résultat > LOQ).

Parmi les résultats quantifiés, seuls 56 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1, 23 correspondent à des PE de Cat. 2, et 5 correspondent à des PE de Cat. 3a. On peut également observer que 184 résultats correspondent à des substances reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

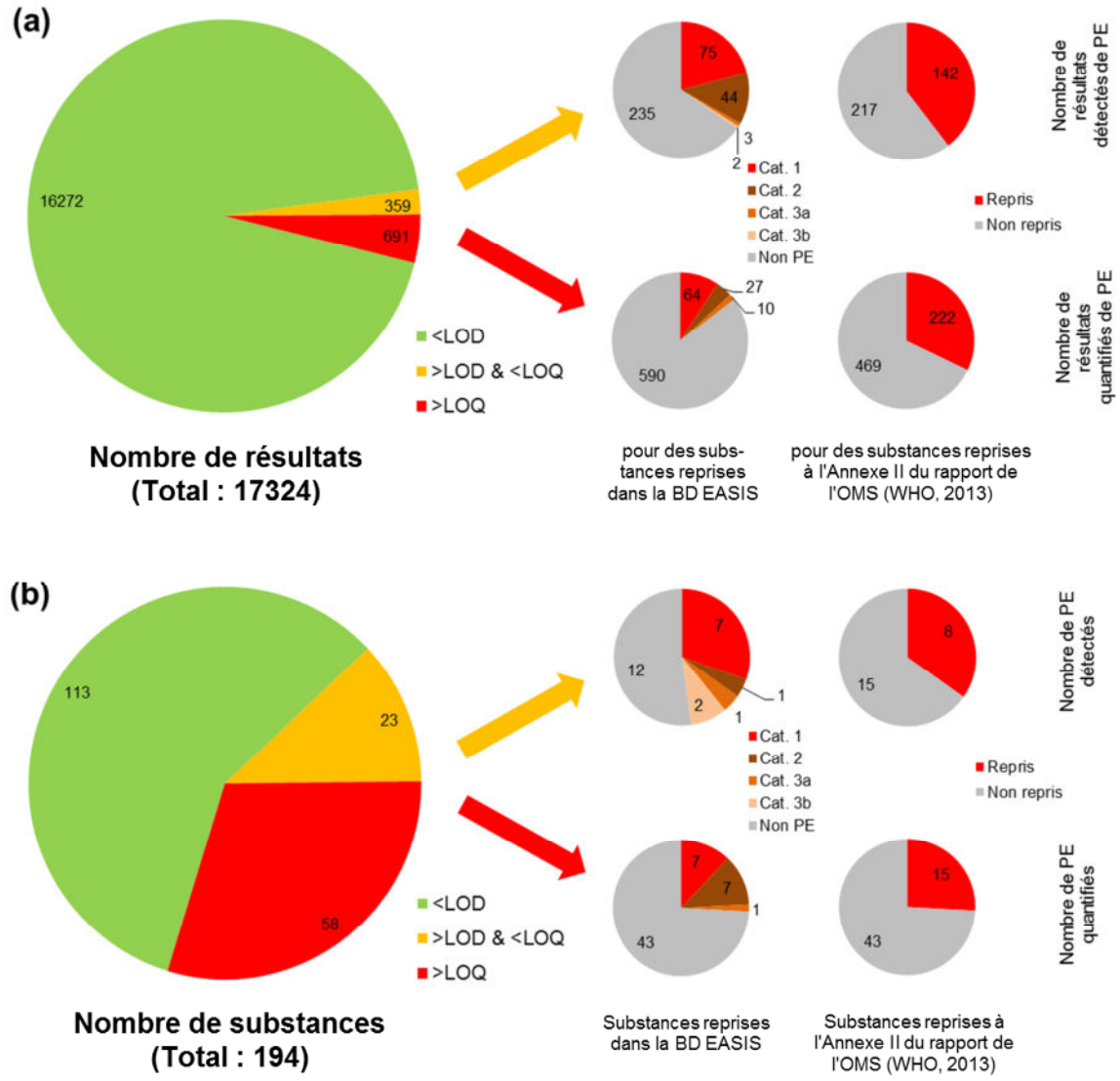


Figure 83. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux potabilisables wallonnes (eaux souterraines et eaux de surface). (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 17324 données pour 100 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés).

Au total, 121 substances ne sont jamais détectées, 20 substances sont au mieux détectées mais à une concentration inférieure à la limite de quantification des méthodes, et 53 substances sont mesurées à une valeur supérieure à leur limite de quantification au moins une fois. Parmi celles-ci, 6 sont des PE de Cat. 1, 7 sont des PE de Cat 2 et 1 est un PE de Cat. 3a. Quinze sont reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Pour rappel, les résultats de l'analyse de 124 échantillons d'eaux souterraines (patrimoniales et potabilisables confondues) ont été discutés en Section 3.2.1.1, Par comparaison, la proportion de résultats pour lesquels une valeur supérieure à la LOQ a été obtenue est globalement similaire (voir Figure 6). Parmi ces résultats, les proportions de PE sont également relativement similaires. On observe également des proportions similaires pour ce que concerne le nombre de paramètres détectés et quantifiés, ainsi que les proportions de PE y correspondant.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

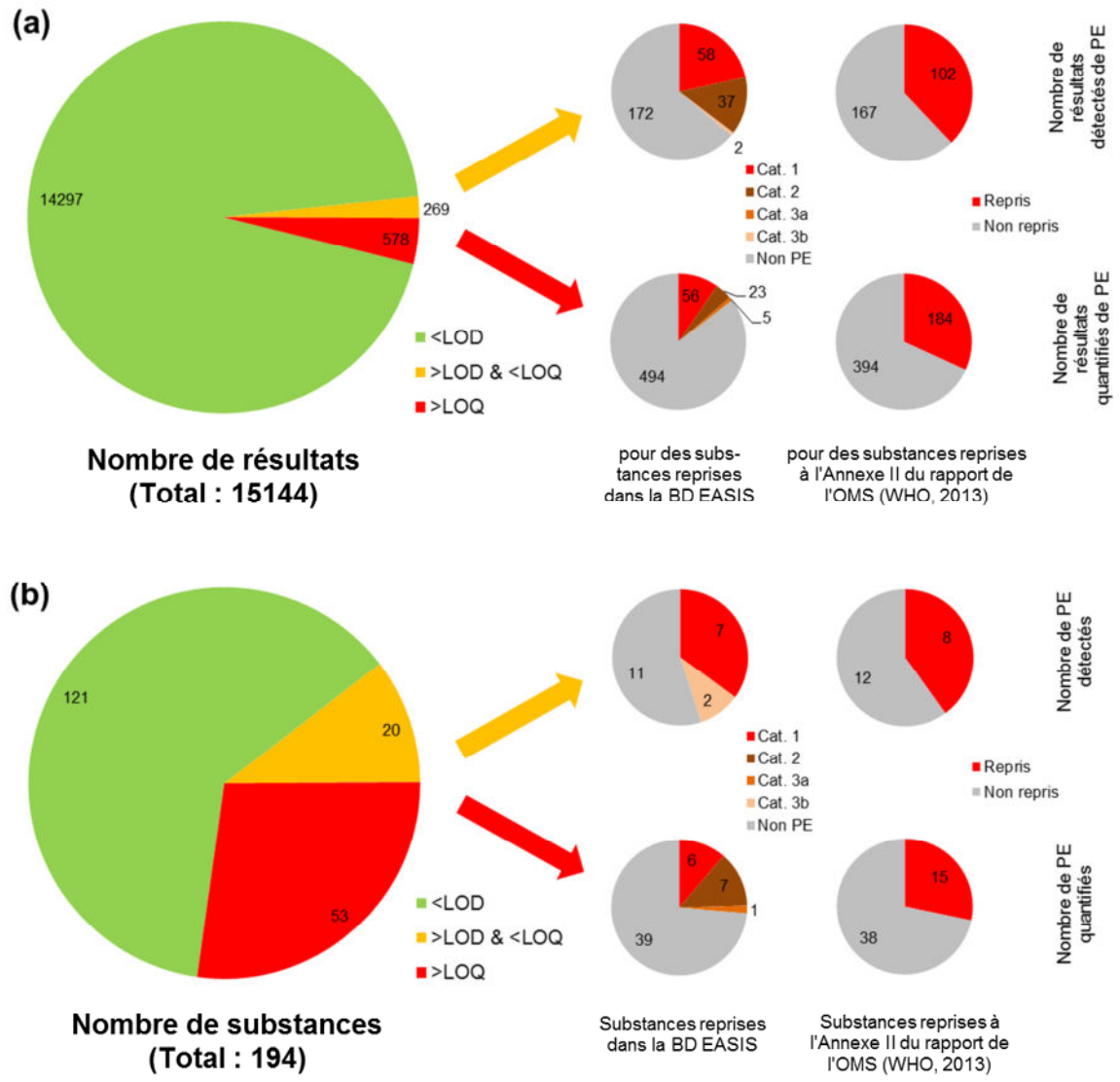


Figure 84. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux souterraines potabilisables wallonnes. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 15 144 données pour 88 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés).

Si on compare les résultats complets fournis en Annexe 6 et en Annexe 9, on ne constate que très peu de différences dans l'ordre des substances (classées de la plus souvent détectée à la moins souvent détectée) et dans les fréquences de détection. Les deux métabolites du chloridazon, qui ne sont pas des PE, sont détectés dans environ 85% et 75% des échantillons d'eaux potabilisables analysés, respectivement. L'atrazine et la déséthylatrazine, qui sont repris à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013), sont détectés dans environ 75% et 80% des échantillons d'eaux potabilisables analysés, respectivement. Les autres métabolites de pesticides apparaissent également ici aussi dans le haut du classement.

Par contre, les niveaux de concentration, et en particulier les concentrations moyennes et médianes, sont logiquement souvent légèrement inférieurs dans les eaux potabilisables, par rapport aux eaux souterraines (confondus).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Dès lors, compte tenu que

- les eaux souterraines analysées sont principalement des eaux potabilisables ;
- les eaux souterraines patrimoniales ne sont pas caractérisées pour une qualité significativement moins bonne que les eaux souterraines potabilisables,

les commentaires généraux fournis famille par famille en Section 0 pour les eaux souterraines sont généralement applicables aux eaux souterraines potabilisables.

3.5.1.3 Résultats pour les eaux de surface potabilisables

Les statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour l'ensemble des échantillons prélevés sont présentées à la Figure 85. Au total, 2180 résultats analytiques sont disponibles pour les 12 échantillons testés (pour 7 sites). La majorité de ces résultats sont négatifs :

- dans 1977 cas, le résultat obtenu est « non détecté » (résultat < LOD) ;
- dans 90 cas, le résultat est « détecté mais non quantifié » (LOD < résultat < LOQ) ;
- dans 113 cas, un résultat quantifié a été obtenu (résultat > LOQ).

Parmi les résultats quantifiés, seuls 8 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1, 4 correspondent à des PE de Cat. 2, et 5 correspondent à des PE de Cat. 3a. On peut également observer que 38 résultats correspondent à des substances reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Au total, 141 substances ne sont jamais détectées, 13 substances sont au mieux détectées mais à une concentration inférieure à la limite de quantification des méthodes, et 38 substances sont mesurées à une valeur supérieure à leur limite de quantification au moins une fois. Parmi celles-ci, 3 sont des PE de Cat. 1, 2 sont des PE de Cat 2 et 1 est un PE de Cat. 3a. Neuf sont reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Le nombre de sites de production d'eau potable à partir d'eau de surface est très limité. Dès lors, la variété de substances identifiées dans les eaux de surface potabilisables est plus limitée, ces eaux étant soumises à une variété plus limitée de pressions. Les principales différences sont liées aux métabolites de pesticides : les eaux de surface potabilisables en contiennent très peu par comparaison aux eaux souterraines (même si seulement 5 échantillons ont été analysés).

Pour les substances à usage domestique et/ou industriel, on ne constate que très peu de différences entre les eaux souterraines potabilisables et les eaux de surface potabilisables.

3.5.1.4 Synthèse pour les eaux potabilisables

La qualité des eaux potabilisables wallonnes est à l'image des eaux souterraines wallonnes (voir Section 3.2.4). Sur 86 sites, 6 (soit environ 7% des sites) ne présentent jamais aucun PE, 5 (soit environ 6% des sites) n'en présentent qu'un seul, et 24 (soit environ 28% des sites) n'en présentent que 2 ou 3. Le nombre maximum de PE détecté à un site est 14. Les concentrations correspondantes sont de plus relativement basses (la somme des concentrations en PE est généralement inférieure à 100 ng/l).

Pour ce qui concerne les substances à usage domestiques et/ou industriel, certains points peuvent être très localement impactés en certains alkylphénols ou en HAP, mais généralement à des concentrations très basses. Les composés perfluorés sont relativement ubiquistes, mais à des niveaux de concentration très faibles (< 5 ng/l). Localement, les concentrations en perfluorés peuvent être plus importantes mais n'excèdent jamais 35 ng/l.

Pour ce qui concerne les pesticides et métabolites de pesticides, on observe partout des concentrations faibles en certains pesticides pourtant interdits depuis plus de 10 ans (atrazine, diuron, simazine). La plupart des autres pesticides ne sont soit jamais détectés, soit détectés très localement et à des concentrations inférieures aux limites de quantification des méthodes. Les métabolites de pesticides (non PE) sont détectés, très souvent et parfois à des concentrations très importantes (>10 µg/l) dans les eaux souterraines potabilisables. On en retrouve par contre très peu dans les eaux de surface potabilisables.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

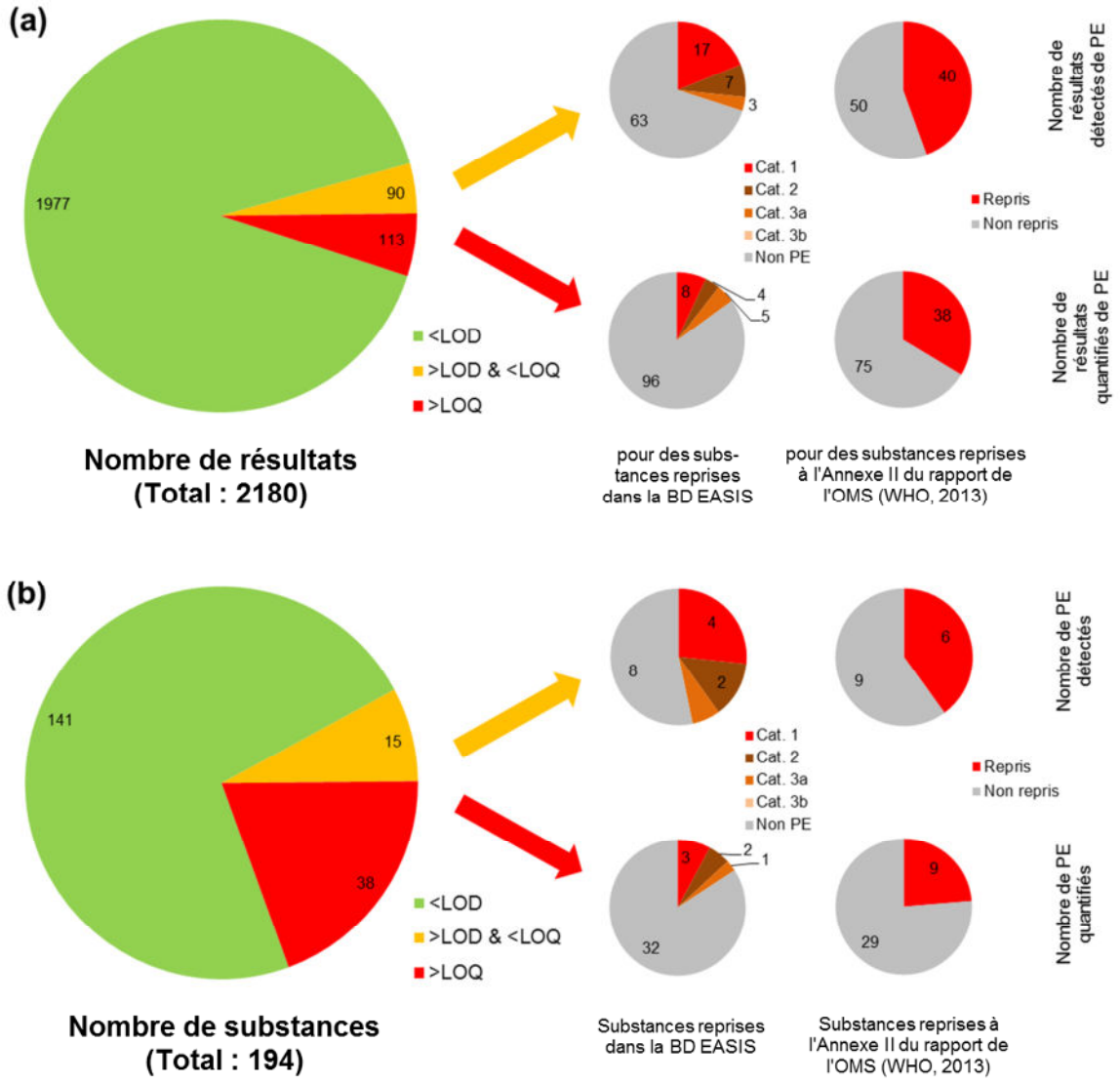


Figure 85. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux de surface potabilisables wallonnes. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 2 180 données pour 12 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés).

3.6 Eaux destinées à la consommation humaine (de distribution et embouteillées)

3.6.1 Eaux de distribution

3.6.1.1 Résultats

Seuls 9 échantillons d'eau de distribution prélevés en région de Bruxelles-Capitale ont été anlysés dans le cadre du projet. Pour ces échantillons, 180 substances au maximum ont été analysées. Seuls les PBDE et les PCB n'ont pas été systématiquement recherchés. Les trois méthodes pesticides (PES 1, PES 2 et PES 3) n'ont été appliquées qu'à 6 échantillons. Aucun test ELISA ni aucun test YES-YAS n'a été réalisé sur ces échantillons. Les statistiques générales relatives à ces résultats sont présentées en Figure 86. Au total, 1289 résultats sont disponibles pour ces échantillons, dont :

- 1175 résultats négatifs (résultat < LOD)
- 49 résultats compris entre les limites de quantification et de détection
- 65 résultats supérieurs aux limites de quantification des méthodes.

Parmi les résultats compris entre les limites de détection et de quantification des méthodes, 8 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1 et 23 correspondent à des substances reprises à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Parmi les résultats supérieurs aux limites de quantification des méthodes, seuls 5 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1 et 24 d'entre-eux correspondent à des substances reprises à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013). Au total, 153 substances ne sont jamais détectées. Vingt-sept substances sont détectées ou quantifiés au moins une fois. Seuls 3 PE de Cat. 1 et 9 substances reprises à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013) sont détectés à des concentrations supérieures à leurs limites de quantification.

Le détail des principaux résultats obtenus sur les eaux de distribution est présenté au Tableau 18. Comme pour la plupart des matrices analysées dans le cadre du projet, les perfluorés sont présents à très faible concentration mais de façon quasi systématique dans les eaux de distributions analysées. Le desphényl-chloridazon est quantifié dans les 9 échantillons. L'atrazine, tout comme les métabolites du chloridazon, le métabolite du chlorothalonil, et un des métabolites des metazachlor et métolachlor sont quantifiés dans plusieurs échantillons. Outre les résultats présentés au Tableau 18, on peut relever que

- le bisphénol A a été détecté dans 2 échantillons et quantifié à 19 ng/l dans un échantillon ;
- le DEP a été détecté dans un échantillon et quantifié à 167 ng/l dans un autre. Les BBP, DEHP, DCHP et DDcP ont été détectés dans un ou plusieurs échantillons, à des concentrations inférieures aux limites de quantification ;
- le 2,4,6-trichlophénol a été quantifié à 18 ng/l dans un échantillon. Le 2,4,6-tribromophénol a été quantifié à 39 ng/l et à 72 ng/l dans deux échantillons. Il a été détecté sans pouvoir être quantifié dans 3 autres échantillons ;
- le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène ont été détectés chacun entre une et trois fois dans 3 échantillons ;
- le 1H-benzotriazole a été détecté dans 2 échantillons et quantifié dans un échantillon à 10 ng/l ;
- le triphényl-phosphate a été quantifié à 27 ng/l dans un échantillon.

Pour les pesticides non repris au Tableau 18, on peut en particulier relever que le diuron et la simazine ont été détectés de façon concomitante dans deux échantillons. Aucune des autres substances recherchée n'a été détectée dans les eaux de distribution.

3.6.1.2 Discussion

Les concentrations en perfluorés, même si elles restent faibles dans l'absolu, sont relativement élevées en regard des résultats obtenus sur eaux brutes. Pour 4 des 9 échantillons, la somme des perfluorés dépasse 10 ng/l.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

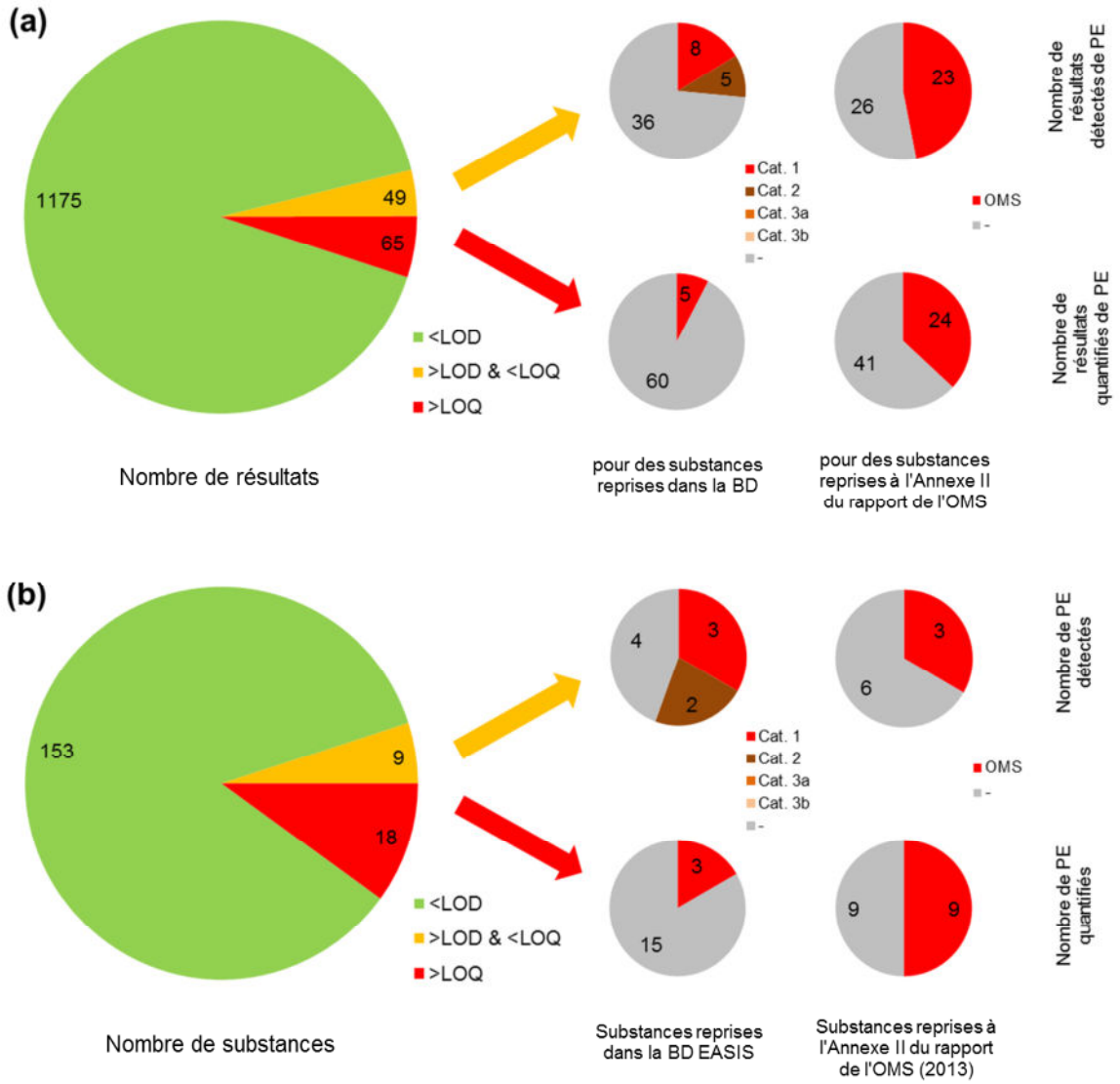


Figure 86. Statistiques générales des résultats obtenus pour les eaux de distributions. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 1289 données pour 9 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés).

Ces valeurs sont supérieures à la plupart des résultats obtenus pour les eaux souterraines (patrimoniales ou potabilisables) analysées et à une proportion importante de résultats obtenus pour les eaux de surface (patrimoniales et potabilisables). Si on ne peut formellement exclure que ces substances soient déjà présentes dans les eaux brutes correspondant aux échantillons d'eau de distribution analysées, on peut également émettre l'hypothèse que le réseau de distribution soit lui-même la source de ces substances.

Par contre, la présence d'atrazine, de déséthylatrazine et des autres métabolites est certainement à mettre en relation avec la qualité des eaux brutes correspondant aux eaux de distribution analysées.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 18. Synthèse des principaux résultats positifs obtenus pour les eaux de distribution. Seules les substances quantifiées plus d'une fois y sont reprises. L'ensemble des échantillons d'eau testés sont repris.

Famille	Chloro-phénols	Perfluorés					Pesticides et métabolites de pesticides						
Substance	2,4,6 - tribromophénol	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFOS	Atrazine	Déséthylatrazine	Desphényl-chloridazon	Méthyl-desphényl-chloridazon	Vis 01	Métazachlore ESA (BH479-8)	Métolachlore ESA
Cat. PE							1						
Liste OMS	X			X	X	X	X	X					
N° échantillon													
99/9/2/017	0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,2	**12**	**22**	**307**	**36**	**31**	**16**	**58**
99/9/2/018	0	**3,79**	**2,33**	**0,69**	**4,06**	**0,44**	0	< 6	**25**	0	0	< 10	0
99/9/2/019	**72**	< 0,5	< 0,5	0	< 0,5	< 0,2	**14**	**27**	**1011**	**96**	**51**	**15**	**62**
99/9/2/020	< 12	**3,5**	**1,45**	**1,92**	**2,49**	**0,3**	0	< 6	**26**	< 10	0	0	< 25
99/9/2/021	0	**3,14**	**2,14**	**1,22**	**3,6**	**0,67**	0	< 6	**47**	0	0	< 10	0
99/9/2/017	**39**	**0,94**	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0			**338**	**52**	**42**	< 25	**43**
99/9/2/026	0	**5,07**	**2,33**	< 0,5	**4,29**	0			**72**	**11**	0	0	0
99/9/2/027	< 12	**1,29**	**0,64**	< 0,5	< 0,5	0	**8**	**18**	**715**	**87**	**39**	< 25	**48**
99/9/2/028	< 12	**5,5**	**1,6**	**2,63**	**1,84**	**1,93**			**185**	**41**	< 25	0	**28**

3.6.1.3 Conclusion concernant la qualité des eaux de distribution analysées

La qualité des eaux de distributions analysées dans le cadre du projet est relativement bonne. L'essentiel des substances recherchées n'ont pas été détectées. Les principales substances d'origine agricole détectées sont liées à la qualité des eaux brutes correspondant aux échantillons analysés. L'origine des perfluorés détectés dans l'ensemble des échantillons reste moins certaine mais cependant, les concentrations restent très basses.

3.6.2 Eaux en bouteille

3.6.2.1 Résultats

Au maximum, 54 substances sont analysées par échantillon : les PBDE et les PCB n'ont pas été recherchés et les trois méthodes pesticides (PES 1, PES 2 et PES 3) n'ont pas été appliquées. De plus, aucun test ELISA n'a été réalisé sur ces échantillons et seuls 5 d'entre eux ont été soumis à tests YES-YAS. Les statistiques générales des résultats de chimie analytique sont présentées à la Figure 87. Au total, 790 résultats analytiques (hors résultats des tests YES-YAS) sont disponibles pour les 15 eaux en bouteille testées. La quasi-totalité de ces résultats sont négatifs :

- dans 764 cas, le résultat obtenu est « non détecté » (résultat < LOD) ;
- dans 22 cas, le résultat est « détecté mais non quantifié » (LOD < résultat < LOQ) ;
- dans 4 cas, un résultat quantifié a été obtenu (résultat > LOQ).

Cinq PE de Cat. 1 ont été détectés ou tout juste quantifiés (9 fois en tout), 1 seul PE de Cat. 3a a été détecté (deux fois) et 2 PE de Cat. 3b ont été détectés (5 fois en tout). Aucun PE de Cat. 2 n'a été détecté. Trois substances reprises à l'Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013) ont été détectées (6 fois en tout).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

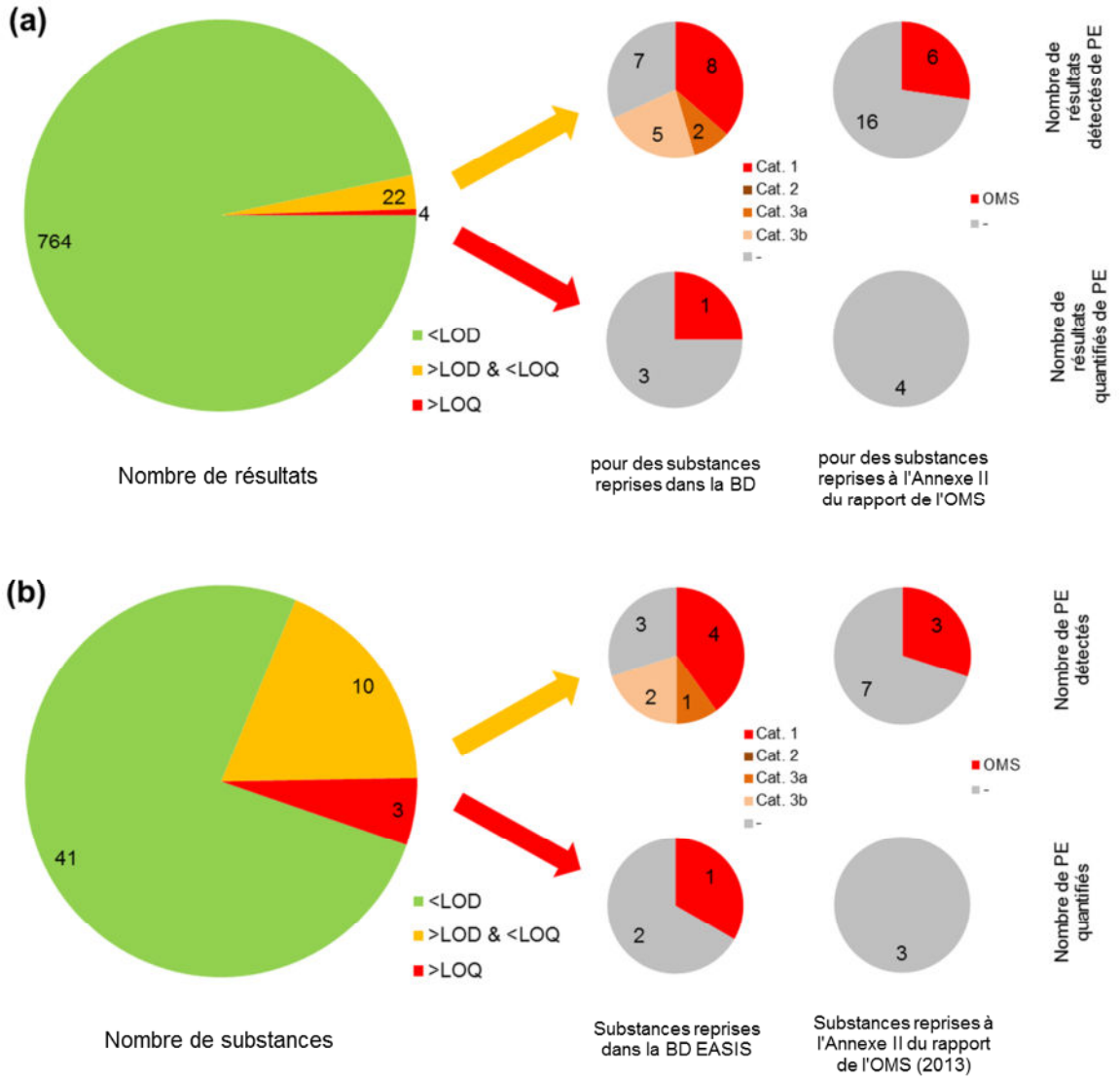


Figure 87. Statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour les eaux en bouteille. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 790 données pour 15 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés).

Le détail des résultats pour les substances présentant des détections est présenté au Tableau 19. Aucune substance des familles suivantes n'est retrouvée :

- Chlorophénols ;
- Métabolites du chlorothalonil, du métazachlore et du métolachlore.

Les substances les plus souvent détectées et/ou quantifiées appartiennent aux familles suivantes (par ordre) :

- Phtalates : cinq échantillons présentent des concentrations inférieures à la limite de quantification de 50 ng/l pour 1 à 4 substances de cette famille. Au total, on observe 17 résultats inférieurs à la limite de quantification ;
- Alkphénols et éthoxylates (trois échantillons présentent des concentrations inférieures à la limite de quantification pour une substance de cette famille. Un des 3 échantillons présente en plus une concentration de 31 ng/l en nonylphénol diéthoxylate) ;

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Tableau 19. Synthèse des résultats positifs obtenus pour les eaux en bouteille. Seules les substances détectées au moins un fois y sont reprises. L'ensemble des échantillons d'eau testés sont repris.

Famille		Alkylphénols et éthoxylates d'alkylphénols				Phtalates					Perfluorés	Pesticides et métabolites de pesticides		
Substance		4-nonylphénol (mélange de branchés)	nonylphénol monoéthoxylate	nonylphénol diéthoxylate	4-n-nonylphénol	diéthyl phtalate (DEP)	benzyl butyl phtalate (BBP)	dicyclohexyl phtalate (DCHP)	di-n-octyl phtalate (DOP)	di-décyl phtalate (DDcP)	PFOA	Glyphosate	AMPA	Chloridazon
Cat. PE			3b	1	1	1	1	1	3b			3a		
Liste OMS					X		X				X			
Référence Eau														
Eau bouteille 1 (Rép. 1)	NG*	0	0	0	0	0	<50	<50	<50	<50	0	0	0	0
Eau bouteille 1 (Rép. 2)	NG*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eau bouteille 2 (Rép. 1)	NG*	0	0	0	<30	0	<50	<50	<50	<50	0	0	0	0
Eau bouteille 2 (Rép. 2)	NG*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<0,50	0	0	0
Eau bouteille 3 (Rép. 1)	NG*	0	0	0	0	0	0	0	<50	<50	0	0	0	0
Eau bouteille 3 (Rép. 2)	NG*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eau bouteille 4 (Rép. 1)	NG*	0	<30	**31**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eau bouteille 4 (Rép. 2)	NG*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(47)**
Eau bouteille 5	NG*	0	0	0	0	0	<50	<50	<50	<50	0	0	0	0
Eau bouteille 6	NG*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eau bouteille 7	G*	0	0	0	0	<50	0	0	0	0	<0,50	<50	**26**	0
Eau bouteille 8	G*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eau bouteille 9	LG*	<90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eau bouteille 10	G*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<50	**45**	0
Eau bouteille 11	NG*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*NG : non gazeuse – LG : légèrement gazeuse – G : gazeuse.
**résultat douteux, à écarter

- Composés perfluorés (deux échantillons présentent une concentration en PFOA inférieure à la limite de quantification de 0,50 ng/l) ;
- Glyphosate (deux échantillons présentent une concentration en glyphosate inférieure à la limite de quantification de 50 ng/l et une concentration en AMPA comprise entre 20 et 50 ng/l) ;

Le résultat relatif au chloridazon est douteux et ne doit pas être pris en compte.

Les fréquences de détection des substances sont donc extrêmement faibles et les quelques substances pouvant être quantifiées présentent des valeurs de concentration très proches des limites de quantification. Quand des répétitions ont été réalisées sur des lots différents, on remarque aussi que les résultats varient systématiquement.

Finalement, les résultats des tests YES-YAS sont systématiquement négatifs pour les 4 activités, pour les 5 eaux en bouteille testées.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

3.6.2.2 Discussion

Il n'a pas été possible d'identifier dans la littérature d'inventaire lié à la présence de perturbateurs endocriniens dans les eaux en bouteilles. Par exemple, l'inventaire de Bertoldi et al. (2011) réalisé sur 571 eaux minérales en bouteilles ne s'intéresse principalement qu'à des substances minérales. Dès lors, seules des études s'intéressant à certaines familles spécifiques de substances et ne présentant des résultats que pour des nombres limités d'échantillons permettent une discussion des résultats obtenus. Ces études sont assez nombreuses et seules certaines d'entre-elles sont citées ci-après à titre de comparaison.

Tout d'abord, Cao (2008) a proposé une méthode d'analyse pour la quantification de 9 phtalates dans les eaux, qu'il a appliquée pour caractériser 11 échantillons d'eaux en bouteille. La méthode qu'il propose est plus sensible pour certains des phtalates (le DBP et le DEHP par exemple), qu'il détecte alors qu'aucun échantillon analysé ici ne s'est révélé positif pour ces substances. Pour le BBP, la méthode utilisée ici est plus sensible et quelques échantillons ont fourni des réponses inférieures à la limite de quantification de la méthode. Pour le DEP les résultats obtenus ici sont comparables avec ceux de Cao (2008). Jeddi et al. (2015) ont mesuré les concentrations en DEHP, DBP et BBP dans 6 échantillons d'eau en bouteille et ont observé des concentrations variant entre 600 et 1600 ng/l, 300 et 700 ng/l, et 0 et 400 ng/l environ, respectivement. Ces résultats sont généralement supérieurs à ceux obtenus dans le cadre de cette étude.

Li et al. (2010) ont recherché le 4-nonylphénol (sans indiquer le n° CAS correspondant à la substance analysée – il n'est donc pas possible de vérifier qu'il s'agit de la même substance recherchée dans cette étude) et le bisphénol A dans 21 eaux en bouteille. Ils ne mentionnent pas le matériau constitutif des bouteilles mais rapportent des résultats compris entre environ 100 et 300 ng/l pour le 4-nonylphénol ainsi que des résultats compris entre 0 et environ 300 ng/l pour le bisphénol A, soit des valeurs supérieures à celles obtenues dans le cadre de cette étude.

Pour ce qui concerne les composés perfluorés, Kunacheva et al. (2010) ont analysé 20 échantillons d'eaux en bouteille. Les valeurs de concentrations qu'ils rapportent sont inférieures aux limites de quantification obtenues ici pour le PFHpA, le PFHxA et, dans une moindre mesure, le PFOS. Ils ne détectent pas de PFHxS. Kunacheva et al. (2010) rapportent une concentration moyenne en PFOA de l'ordre de 10 ng/l, largement supérieure aux résultats obtenus ici.

Enfin, si aucune activité (anti-)œstrogénique ou (anti-)androgénique n'a pu être mise en évidence dans les échantillons testés ici (pour 5 bouteilles seulement), certaines études disponibles dans la littérature présentent des résultats moins rassurants. Wagner et Oehlmann (2009) ont utilisé le YES test modifié sur 20 échantillons d'eaux minérales de bouteilles en PET, en verre et en Tetra Pak. Une activité œstrogénique a été mesurée dans 60% des échantillons avec une activité œstrogénique maximum de 75,2 ng E2 éq/l. Cette valeur semble très élevée et la procédure utilise directement les eaux brutes, sans extraction ni concentration, ce qui est étonnant. Cette étude a d'ailleurs fait l'objet de critiques par le BfR en Allemagne (Federal Institute for Risk Assessment) (BfR, 2009). Wagner et Oehlmann (2011) ont ensuite utilisé un autre test de screening, le E-Screen (avec des étapes d'extraction et de concentration), et identifient une activité œstrogénique dans 11 des 18 échantillons d'eaux en bouteille qu'ils ont testés. Ils précisent que le test E-Screen est réputé plus sensible que le YES-test et les activités détectées correspondent d'ailleurs à une activité œstrogénique (nettement plus faible que dans la première étude) de 1,9 à 12,2 pg E2 éq/l. Notons toutefois qu'il a été montré que l'E-Screen peut ne pas être aussi spécifique aux œstrogènes qu'on le supposait, étant donné que des substances non œstrogéniques influencent la prolifération des cellules MCF-7, au moins dans certaines lignées cellulaires. En outre, la variabilité des résultats des tests interlaboratoires est considérable avec ce test (Kinnberg, 2003). Ces résultats semblent néanmoins plus réalistes que ceux trouvés dans l'étude de 2009 et sont proches de ceux issus d'une étude concernant 31 des eaux minérales les plus vendues en Suisse, menée par l'Office fédéral de la santé publique (OFSP) et le Centre Ecotox Eawag/EPFL (Brüschweiler et Kunz, 2011). L'essai ER-CALUX® a montré, dans 15 de ces eaux minérales, une très faible activité œstrogénique (valeur moyenne 5,1 ± 1,4 pg EEQ l-1; maximum 8,0 pg EEQ l-1), qui se situe légèrement au-dessus du seuil de quantification de 3,6 pg EEQ l-1. Une activité œstrogénique en dessous du seuil de quantification a été constatée dans les 16 autres eaux minérales. La limite de détection que nous avons pu atteindre avec le YES test au cours de la présente étude (140 pg E2 éq/l) ne permet donc pas de détecter

des activités aussi faibles pour les eaux minérales en bouteilles. Ce test est plus adapté au screening des eaux de surface et des effluents. Wagner et al. (2013) ont utilisé des tests anti-YES/anti-YAS et ont mis en évidence des activités anti-œstrogéniques et anti-androgénique dans respectivement 13 et 16 des 18 eaux en bouteilles qu'ils ont testées. Plotan et al. (2013) ont utilisé un test utilisant un gène rapporteur (basé sur le même principe que l'ER-CALUX®) et ont détecté une activité hormonale dans près de 80% des échantillons qu'ils ont testé. Pinto et Reali (2008) ont testé 30 échantillons d'eaux minérales italiennes correspondant à 9 marques au moyen du YES test. Toutes ces eaux provenaient de bouteilles en PET. Aucune activité œstrogénique n'a été mesurée dans plus de 90% des échantillons. Pour les autres échantillons, l'activité œstrogénique maximum était de 23,1 ng E2 éq/l. Maggioni et al. (2013) et Chevolleau et al. (2016) n'ont pu mettre en évidence aucune activité de perturbation endocrinienne dans les eaux en bouteille qu'ils ont analysées avec un autre type de test utilisant un gène rapporteur.

3.6.2.3 Conclusion concernant la qualité des eaux en bouteille analysées

La qualité des eaux en bouteille analysées est généralement excellente, dans l'absolu et par comparaison à d'autres résultats disponibles dans la littérature. Les fréquences de détection des substances sont extrêmement basses et, quand ils peuvent être quantifiés, les niveaux de concentrations sont extrêmement bas. La source des substances détectées ou quantifiées (et en particulier les alkylphénols et les phtalates) est vraisemblablement liée au processus de traitement et d'embouteillage des eaux plutôt qu'à un relargage du matériau constitutif de la bouteille (Bach et al., 2012). Le problème du relargage de contaminants semble plutôt se poser principalement pour les bouteilles en polycarbonate ou en PVC (Bach et al., 2012 ; Cao, 2008 ; Li et al., 2010), non testées ici.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

3.7 Synthèse des résultats au niveau du cycle de l'eau

3.7.1 Statistiques générales

Contrairement à ce qui a été fait précédemment, il n'est pas possible d'établir une liste des substances classées par fréquence de détection et de quantification. Cette liste serait biaisée en raison des nombres d'échantillons différents par matrices et en raison des nombres de répétitions différents. Par contre, il ne semble pas incohérent d'établir des statistiques plus générales pour les eaux souterraines, les eaux de surface et les rejets de STEP publiques. Celles-ci sont présentées à la Figure 88. Au total, 46720 résultats analytiques sont disponibles pour les 306 échantillons testés. La majorité de ces résultats sont négatifs :

- dans 39499 cas, le résultat obtenu est « non détecté » (résultat < LOD) ;
- dans 2269 cas, le résultat est « détecté mais non quantifié » (LOD < résultat < LOQ) ;
- dans 4952 cas, un résultat quantifié a été obtenu (résultat > LOQ).

Parmi les résultats quantifiés, 679 d'entre eux correspondent à des PE de Cat. 1, 534 correspondent à des PE de Cat. 2, 140 correspondent à des PE de Cat. 3a. et 195 correspondent à de PE de Cat. 3b. On peut également observer que 1577 résultats correspondent à des substances reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Au total, 46 substances ne sont jamais détectées, 15 substances sont au mieux détectées mais à une concentration inférieure à la limite de quantification des méthodes, et 134 substances sont mesurées à une valeur supérieure à leur limite de quantification au moins une fois. Parmi celles-ci, 23 sont des PE de Cat. 1, 12 sont des PE de Cat 2, 2 sont des PE de Cat. 3a et 8 sont des PE de Cat. 3b. Trente sont reprises en Annexe II du rapport de l'OMS (WHO, 2013).

Le nombre total de substances différentes détectées est 149. Pour les eaux souterraines, les eaux de surface et les rejets de STEP publiques analysés, ce chiffre est inférieur et s'établit à 85, 134 et 136, respectivement. Cela signifie que le panel de substances détectées dans chacune de ces matrices peut être relativement différent. On a ainsi pu identifier que :

- les métabolites de pesticides étaient essentiellement présents dans les eaxu souterraines ;
- la variété de pesticides détectés est plus importante dans les eaux de surface ;
- certaines substances particulières, dont les chlorophénols par exemple, ne sont détectées que dans les rejets de STEP publiques.

3.7.2 Usage de la terbuthylazine et du 1H-benzotriazole comme traceurs d'activité

La terbuthylazine et le 1H-benzotriazole ont été présentées en Sections 0, 0 et 3.4 comme des traceurs d'activité agricole et domestique, respectivement. La distribution des concentrations en terbuthylazine dans les eaux de surface a été présentée en Figure 41. Les distributions en concentration du 1H-benzotriazole dans les eaux souterraines, dans les eaux de surface et dans certains rejets de STEP publiques ont été présentées aux Figure 10, Figure 28 et Figure 62, respectivement.

La Figure 89 compare les distributions statistiques des concentrations de ces deux substances dans 4 matrices différentes. On constate bien que la terbuthylazine est principalement détectée dans les eaux de surface. L'absence de cette substance dans les rejets de STEP publiques confirme son origine agricole plutôt exclusivement agricole. L'absence de cette substance dans les eaux souterraines pourrait être expliquée par une mobilité limitée ou une dégradation relativement rapide dans les sols.

Le 1H-benzotriazole est caractérisé par des distributions statistiques typiques d'une substance à usage domestiques et/ou industriel, dont les STEP publiques constituent probablement un émetteur important dans l'environnement.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

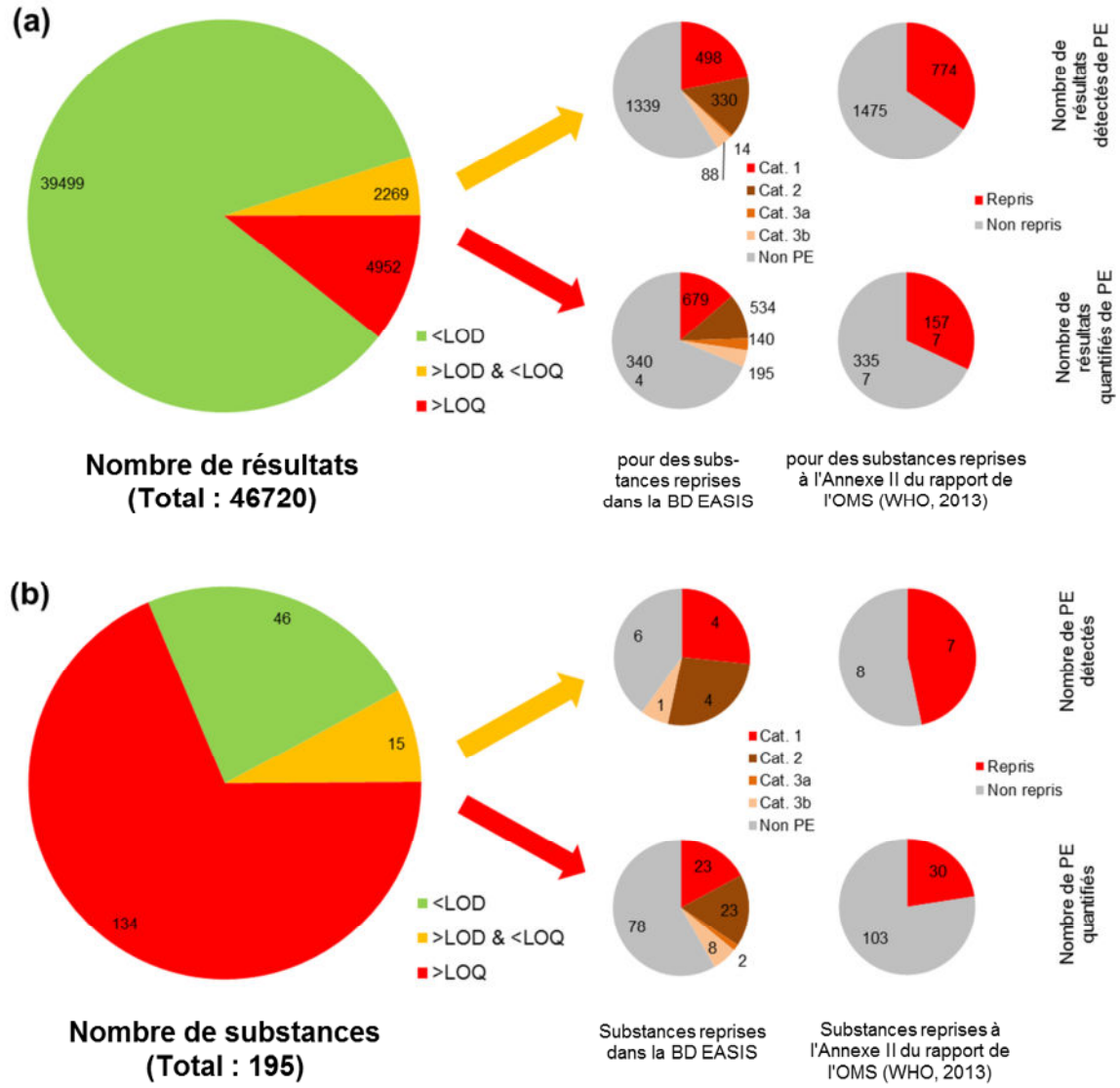


Figure 88. Statistiques générales des résultats de chimie analytique obtenus pour les eaux souterraines, les eaux de surface et les rejets de STEP publiques en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale. (a) Données correspondant à l'ensemble des résultats disponibles (nombre total de résultats exploitables : 46720 données pour 306 échantillons). (b) Données correspondant à la valeur maximale obtenue par substance (valeur maximale sur l'ensemble des échantillons analysés).

On observe une décroissance marquée des valeurs observées dans les eaux de surface par rapport aux rejets de STEP, et des valeurs encore plus faibles dans les eaux souterraines et les eaux potabilisables (qui reprennent certaines eaux de surface et une proportion importante d'eaux souterraines).

L'intérêt d'identifier ces substances comme traceurs d'activité est lié à la caractérisation des sources de PE dans l'environnement. Si cette réflexion n'est pas menée dans le cadre strict de cette étude, elle fait partie des perspectives d'exploitation des résultats ou de poursuite de l'étude (voir Section 4.2).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

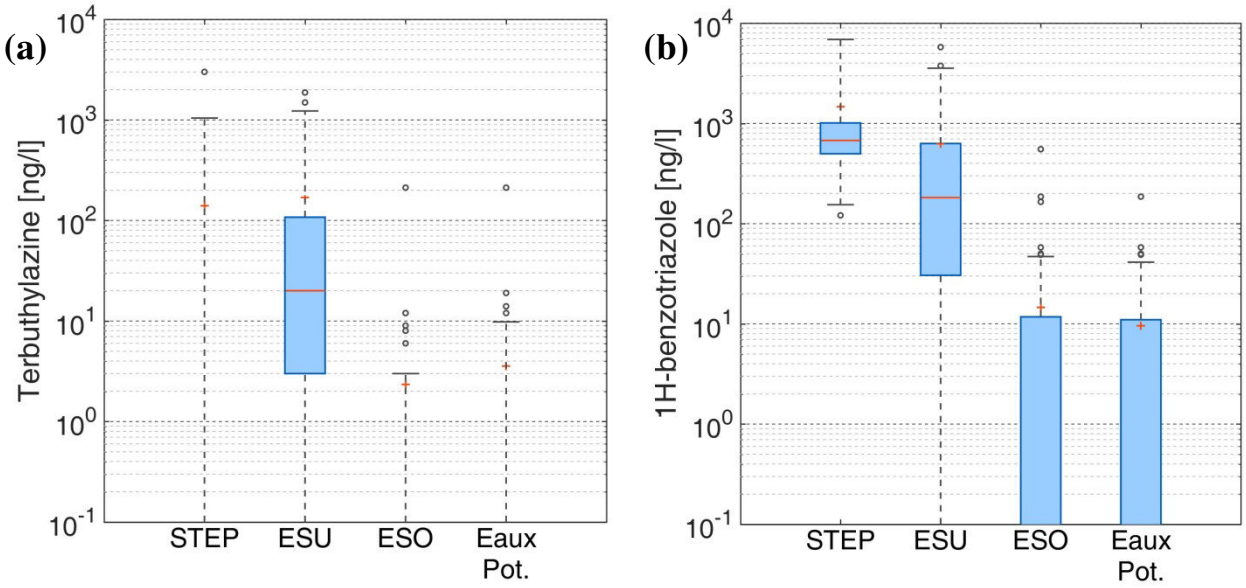


Figure 89. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées. (a) Terbuthylazine (LOQ : 6 ng/l). (b) 1H-benzotriazole (LOQ : 20 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement).

3.7.3 Synthèse pour certains PE d'intérêt

L'objectif poursuivi ici n'est pas de vérifier de façon exhaustive la répartition parmi différentes matrices environnementales des différentes substances ou familles de substances analysées. On va plutôt s'intéresser à certaines substances, déjà mises en évidence précédemment et pouvant éventuellement être représentatives des autres substances dans leur famille chimique

3.7.3.1 Le bisphénol A

Les distributions spatiales des concentrations en bisphénol A dans les eaux de surface et les rejets de STEP publiques ont été présentées aux Figure 29 et Figure 63, respectivement. La Figure 90 illustre les distributions statistiques observées pour les concentrations en bisphénol A pour les différentes matrices analysées. Par comparaison au 1H-benzotriazole, les distributions sont un peu différentes : les concentrations dans les rejets de STEP semblent être soit similaires, soit légèrement plus faibles que les concentrations mesurées dans les eaux de surface. Cette observation doit être mitigée par le rappel que les données de concentration obtenues pour les rejets de STEP ne sont pas nécessairement représentatives de la variété de rejets de STEP et de leur variabilité éventuelle. Néanmoins, les niveaux de concentrations en bisphénol A relativement élevés observés pour certains autres rejets (voir Section 3.4.2) peuvent laisser penser que ceux-ci peuvent également influencer la qualité des eaux de surface en Wallonie.

3.7.3.2 Le PFOS et les autres composés perfluorés

Les distributions spatiales des concentrations en PFOS dans les eaux de surface et les rejets de STEP publiques ont été présentées en Figure 38 et en Figure 68, respectivement. Les distributions spatiales des concentrations en sommes des perfluorés dans les eaux souterraines, dans les eaux de surface et dans les rejets de STEP publiques ont été présentées en Figure 14, en Figure 39 et en Figure 69, respectivement. Les distributions statistiques des concentrations en PFOS et en PFOA pour différentes matrices sont présentées en Figure 91.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

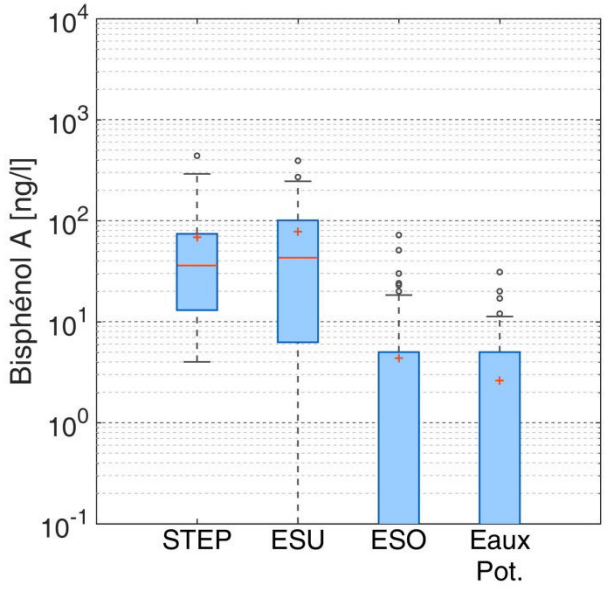


Figure 90. Distribution statistique des concentrations maximales mesurée pour le bisphénol A (LOQ : 10 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement).

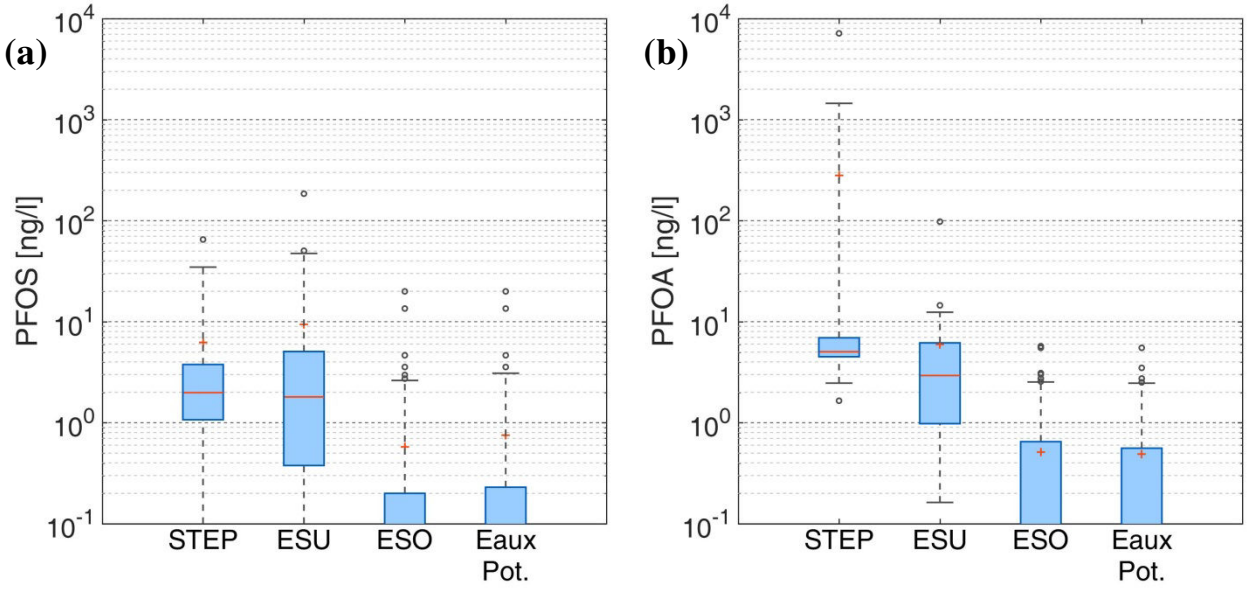


Figure 91. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées. (a) PFOS (LOQ : 0,2 ng/l). (b) PFOA (LOQ : 0,5 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Pour ce qui concerne le PFOS, les tendances sont assez similaires à ce qui est observé pour le bisphénol A : les niveaux de concentrations dans les rejets de STEP analysés sont soit globalement similaires, soit légèrement inférieurs aux niveaux de concentrations mesurés dans les eaux de surface. Les résultats correspondants aux eaux souterraines et aux eaux potabilisables sont inférieurs de plus d'un ordre de grandeur. Ici aussi, sur base des données disponibles, on peut donc supposer que les rejets de STEP publics ne sont pas nécessairement la source principale de PFOS dans l'environnement. Outre une contribution des autres rejets ponctuels, les niveaux de concentration plus faibles que pour le bisphénol A permettent également d'éventuellement envisager une composante atmosphérique à la source de la présence de ces substances dans les milieux aquatiques.

Pour le PFOA, les distributions montrent des tendances plus similaires à ce qui a été observé pour le 1H-benzotriazole : les concentrations dans les rejets de STEP étudiés sont légèrement supérieures aux concentrations dans les eaux de surface. Les concentrations dans les eaux souterraines et les eaux potabilisables sont aussi significativement inférieures.

3.7.3.3 L'atrazine et la déséthylatrazine

Les distributions spatiales des concentrations en atrazine dans les eaux souterraines et les eaux de surface ont été présentées en Figure 16 et en Figure 43, respectivement. Les distributions spatiales des concentrations en déséthylatrazine dans les eaux souterraines et les eaux de surface ont été présentées en Figure 17 et en Figure 44, respectivement. La Figure 92 montre les distributions statistiques des concentrations de ces deux substances dans différentes matrices.

Pour l'atrazine, on constate des niveaux de concentration dans les eaux de surface soit légèrement supérieures, soit globalement similaires à ceux observés pour les eaux souterraines. On constate également que l'atrazine est globalement absente des rejets de STEP analysés. Ce n'est par contre pas le cas de la déséthylatrazine, qui est détectée dans certains rejets de STEP publiques analysés. Les concentrations en atrazine et en déséthylatrazine sont dans un rapport d'environ 1:2 pour les autres matrices.

Si la présence de ces substances dans les eaux souterraines peut être expliquée par l'usage agricole de l'atrazine et leurs niveaux de persistance, leur présence dans les eaux de surface est plus difficile à comprendre. Plusieurs hypothèses peuvent être évoquées, dont

- des résurgences d'eaux souterraines, chargées en atrazine et en déséthylatrazine et dont les flux seraient soit dirigés vers les réseaux unitaires, soit directement dirigés vers les eaux de surface ;
- des usages urbains d'atrazine, les STEP publiques la métabolisant et ne rejetant que de la déséthylatrazine ;
- une désorption lente d'un stock d'atrazine et de déséthylatrazine (dans des sédiments de cours d'eau par exemple).

Les constats posés ici pour l'atrazine peuvent être raisonnablement étendus à la simazine et au diuron, compte tenu des similitudes déjà mises en évidence précédemment pour ces substances.

3.7.3.4 Le glyphosate et l'AMPA

Les distributions spatiales des concentrations en glyphosate dans les eaux de surface et les rejets de STEP publiques ont été présentées en Figure 48 et en Figure 71, respectivement. Les distributions spatiales des concentrations en AMPA dans les eaux de surface et les rejets de STEP publiques ont été présentées en Figure 49 et en Figure 72, respectivement. La Figure 93 montre les distributions statistiques des concentrations de ces deux substances dans différentes matrices.

Le glyphosate est présent dans une gamme de valeurs de concentration plutôt élevée dans les rejets de STEP analysés, dans une gamme de valeurs plus faibles dans les eaux de surface analysées, et est quasi-absent des eaux souterraines analysées. Sur base de ces résultats, on pourrait penser que les STEP publiques sont effectivement une source importante de glyphosate dans les eaux de surface.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

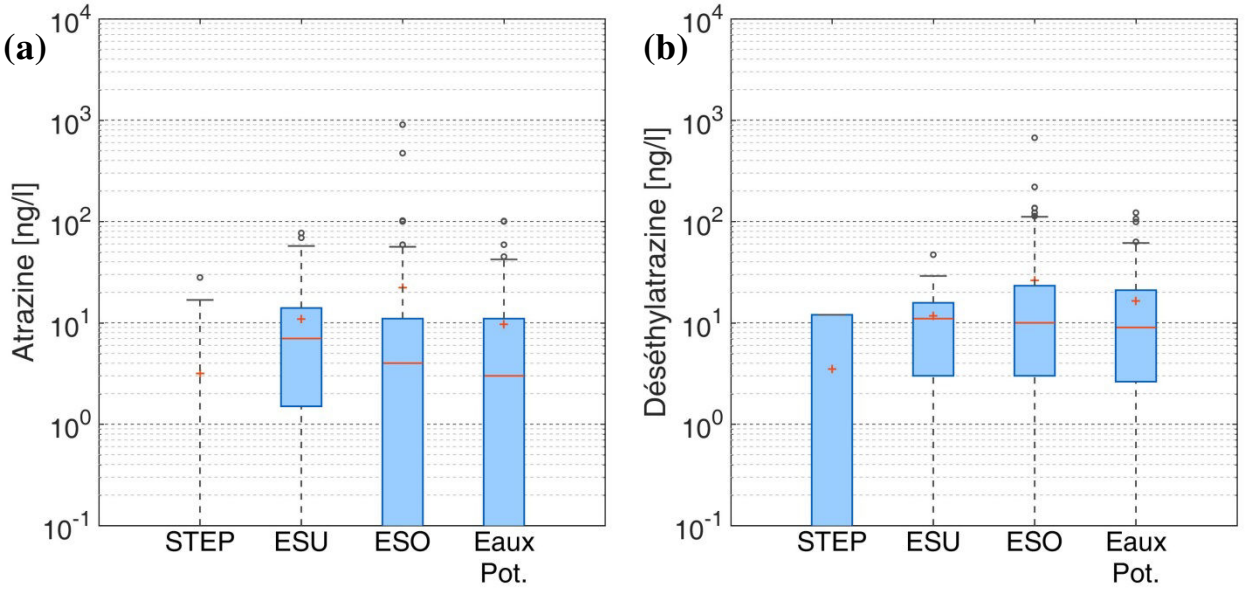


Figure 92. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées. (a) Atrazine (LOQ : 6 ng/l). (b) Déséthylatrazine (LOQ : 6 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement).

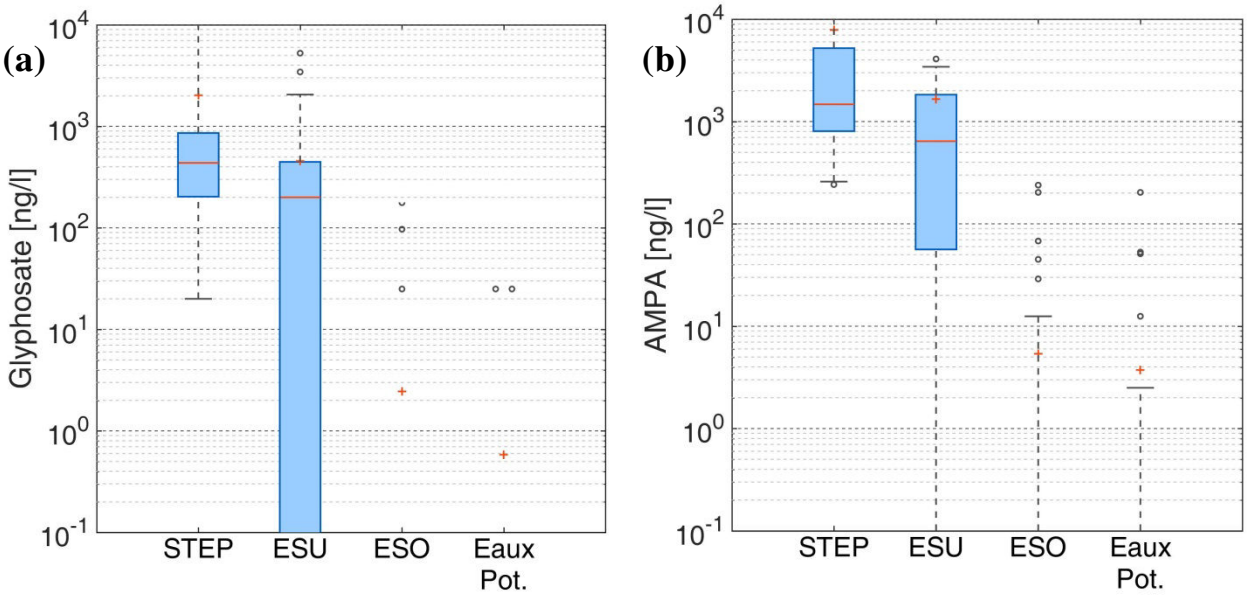


Figure 93. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées. (a) Glyphosate (LOQ : 50 ng/l). (b) AMPA (LOQ : 25 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Ce seraient donc bien plutôt les usages par des particuliers ou par et des utilisateurs non agricoles (communes, entrepreneurs de jardin, gestionnaires de golfs…) qui seraient mal adaptés. Pour ce qui concerne les usages agricoles, on n'a par contre pas d'information généralisable sur la part de glyphosate utilisé en agriculture mais qui est emporté directement vers les eaux de surface par les eaux de ruissellement, comme la terbuthylazine. On a mesuré des concentrations en glyphosate et en AMPA généralement comprises entre 100 ng/l et 600 ng/l dans les 5 échantillons d'eau de ruissellement analysés.

3.7.4 Synthèse pour certaines autres substances d'intérêt

Ici aussi, l'objectif de cette section n'est pas de faire un bilan exhaustif de la situation pour l'ensemble des substances non PE mais d'intérêt. L'accent sera mis sur deux familles de substances pour lesquelles des éléments particuliers peuvent être discutés : les pesticides néonicotinoïdes et les métabolites de pesticides.

3.7.4.1 Pesticides néonicotinoïdes

Les distributions spatiales des concentrations en imidaclopride dans les eaux de surface et en somme des 5 pesticides néonicotinoïdes dans les rejets de STEP publiques ont été présentées en Figure 51 et en Figure 75, respectivement. La Figure 94 montre les distributions statistiques des concentrations en imidaclopride dans différentes matrices. Les tendances sont assez similaires à ce qui a été observé pour le glyphosate : les concentrations observées pour les rejets analysés sont généralement plus élevées que les concentrations mesurées dans les eaux de surface, et on ne constate que très peu de détections dans les eaux souterraines et les eaux potabilisables. Ici aussi, on peut constater que les rejets de STEP publiques constituent probablement une source importante d'imidaclopride dans les eaux de surface. Comme pour le glyphosate, il n'est cependant pas possible d'évaluer de façon générale la contribution en pesticides néonicotinoïdes du ruissellement direct depuis les parcelles agricoles vers les eaux de surface. On a néanmoins détecté de l'imidaclopride et de la clothianidine dans les 5 échantillons d'eau de ruissellement analysés dans le cadre du projet.

On peut aussi remarquer que les fréquences de détection et les concentrations des 4 autres pesticides néonicotinoïdes sont en général beaucoup plus faibles que celles de l'imidaclopride.

3.7.4.2 Métabolites de pesticides non pertinents

Les distributions spatiales des nombres de métabolites de pesticides non pertinents et des concentrations en desphényl-chloridazon dans les eaux souterraines ont été présentées en Figure 21 et en Figure 22, respectivement. A titre d'exemple représentatif, la Figure 95 montre les distributions statistiques des concentrations de ces deux métabolites du chloridazon dans différentes matrices.

Ces substances ont été analysées dans l'ensemble des échantillons d'eaux souterraines. Elles n'ont pas été recherchées dans les rejets et ont uniquement été analysées dans quelques échantillons d'eau de surface potabilisables. Dans ces derniers, les concentrations observées étaient en général plus basses que dans les eaux souterraines. On constate que leur présence est généralisée dans les eaux souterraines, aux eaux patrimoniales comme aux eaux potabilisables.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

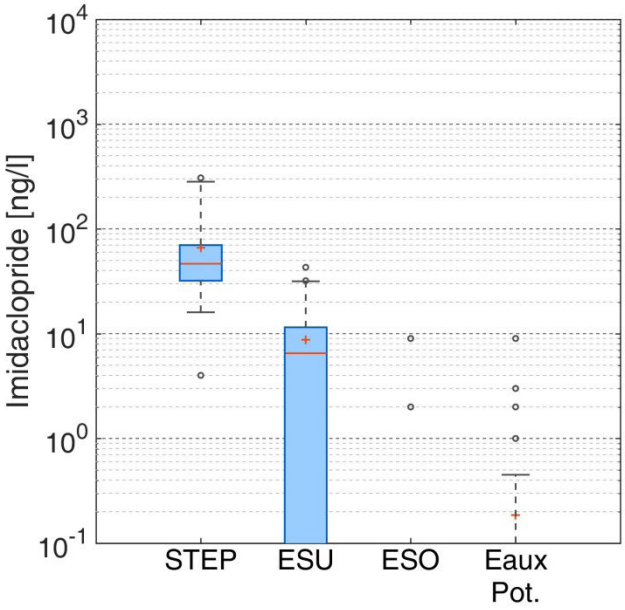


Figure 94. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées en imidaclopride (LOQ : 20 ng/l). Résultats obtenus pour tous les rejets de STEP (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale, toutes tailles de STEP), pour les eaux de surface (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), pour les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et pour les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement).

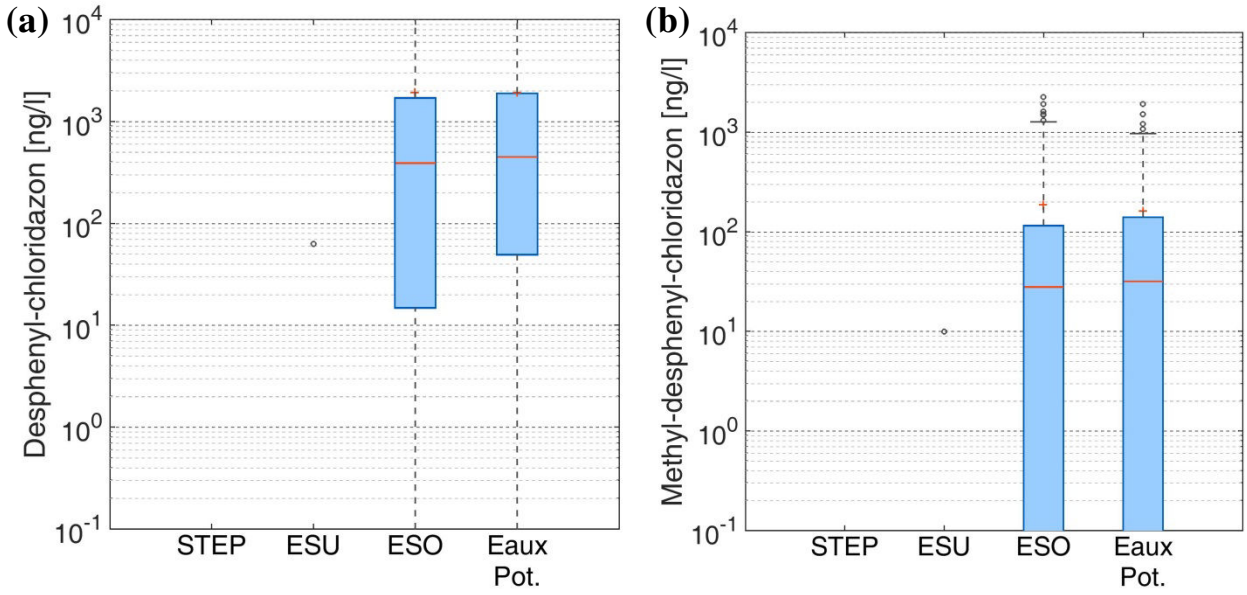


Figure 95. Distribution statistique des concentrations maximales mesurées. (a) Désphényl-chloridazon (LOQ : 25 ng/l). (b) Méthyl-Désphényl-chloridazon (LOQ : 10 ng/l). Ces substances n'ont pas été analysées sur les rejets de STEP. Seuls quelques échantillons d'eaux de surface potablisables ont été analysés en Wallonie. L'essentiel des résultats concerne dont les eaux souterraines (en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale), et les eaux potabilisables (en Wallonie uniquement).

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

4 CONCLUSIONS GENERALES

4.1 Synthèse générale des résultats

Cette section reprend l'essentiel des synthèses déjà présentées en Section 3.2.4 et 3.3.6, ainsi que les éléments relatifs aux rejets de STEP publiques présentés en Section 3.4.6. Il ne semble pas adéquat de tirer de conclusions générales sur les résultats obtenus pour les autres rejets, les eaux de ruissellement, les eaux de distribution et les eaux en bouteilles, compte tenu du faible nombre d'échantillons analysés pour chacune de ces matrices. Néanmoins, certaines observations importantes sont également reprises ci-dessous.

Les parties de texte ci-dessous sont également reprises dans le résumé exécutif en début de rapport.

4.1.1 Qualité des eaux souterraines

Les eaux souterraines wallonnes et bruxelloises sont de façon générale de très bonne qualité. Plus de la moitié des substances recherchées dans les eaux souterraines n'ont jamais été détectées. Environ 10% des substances recherchées sont au mieux détectées à une concentration inférieure à leur limite de quantification, parmi lesquelles moins d'une dizaine de PE. Un peu moins d'un tiers des substances recherchées ont été mesurées à des concentrations supérieures à leur limite de quantification, dont 10 à 20 PE. Sur 122 points échantillonnés, on ne détecte aucun PE dans 7 d'entre eux (environ 6% des sites). Pour 10 points échantillonnés (12% des sites), on détecte au maximum 1 PE. Pour 30 sites (soit environ 25% des sites), on détecte 2 ou 3 PE. Pour les points échantillonnés les plus impactés, on détecte au maximum 14 PE en même temps, sur un total de 106 PE recherchés. La somme des concentrations en PE est généralement inférieure à 100 ng/l.

Pour ce qui concerne les substances à usage domestique et/ou industriel, certains points peuvent être très localement impactés en bisphénol A, en certains alkylphénols, en certains phtalates ou en HAP, mais généralement à des concentrations très basses. En région de Bruxelles-Capitale, dans les Sables du Bruxellien/Yprésien, c'est la présence – non continue dans le temps – de certains phtalates à plus forte concentration (> 1 µg/l) qui tend à dégrader la qualité de l'eau en certains points. Les composés perfluorés sont relativement ubiquistes, mais à des niveaux de concentration inférieurs à 10 ng/l. Localement, les concentrations en perfluorés peuvent être plus importantes, mais n'excèdent jamais 100 ng/l.

Pour ce qui concerne les pesticides et métabolites de pesticides, la Wallonie est plus impactée que la région de Bruxelles-Capitale. On observe partout des concentrations faibles en pesticides, dont certains sont pourtant interdits depuis plus de 10 ans. Certaines familles de pesticides ne sont au mieux détectées qu'à des concentrations inférieures aux limites de quantification des méthodes, dont en particulier les pesticides organochlorés, les insecticides (pyréthrinoïdes, organophosphorés et carbamates), et les fongicides azolés. En Wallonie, ce sont principalement les métabolites de pesticides non pertinents qui sont détectés très souvent et dans certains cas à des concentrations très importantes (>10 µg/l). Ces métabolites de pesticides non pertinents ne sont pas des perturbateurs endocriniens reconnus.

4.1.2 Qualité des eaux de surface

Un peu plus d'un tiers des substances recherchées dans les eaux de surface n'ont jamais été détectées. Environ 10% des substances recherchées sont au mieux détectées à une concentration inférieure à leur limite de quantification, parmi lesquelles une dizaine de PE. Un peu plus de la moitié des substances recherchées ont été quantifiées dans les eaux de surface de Wallonie et de la région de Bruxelles-Capitale, dont 30 à 40 PE.

Parmi les substances à usage domestique et/ou industriel, le bisphénol A est présent de façon quasi ubiquiste dans les eaux de surface wallonnes et de la région de Bruxelles-Capitale. Cette fréquence de détection est plus élevée que les résultats rapportés dans la littérature pour cette substance, ailleurs en Europe. Les niveaux de concentration mesurés en bisphénol A sont également légèrement plus élevés

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

que ce qui est observé ailleurs en Europe. Dans les alkykpénols et éthoxylates d'alkylphénols, c'est le NP1EC (PE de Cat. 2) qui est le plus souvent détecté. Parmi les phtalates, c'est le DEP qui est le plus souvent détecté. Le DEHP n'est détecté que dans un nombre plus limité d'échantillons. Les HAP sont ubiquistes : en particulier, le benzo(a)pyrène (PE de Cat. 1) est la seconde substance la plus souvent détectée en Wallonie et la 3e en région de Bruxelles-Capitale. Il s'agit d'une substance déjà suivie dans le cadre des réseaux de surveillance de la qualité des eaux de surface et la situation présentée ici est déjà connue. Comme dans les eaux souterraines, les perfluorés sont ubiquistes à très faible concentration. Finalement, on retrouve de façon générale peu ou très peu de PCB, de PBDE et de chlorophénols dans les eaux de surface. Pour ces familles de substances, on remarque en général que les cours d'eau situés à l'ouest de la Wallonie sont particulièrement impactés. Pour la plupart des substances, les cours d'eau situés à l'est et au sud du territoire ne sont pas ou peu impactés. En région de Bruxelles-Capitale, la charge en amont de la ville est généralement beaucoup plus faible qu'à l'aval. On constate en général aussi que la Senne est plus impactée que le canal.

Parmi les 120 pesticides et métabolites de pesticides, on retrouve logiquement une variété plus importante de ces substances dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines. On retrouve également très peu de métabolites non pertinents dans les eaux de surface. Certaines tendances sont cependant plutôt similaires à ce qui a été observé pour les eaux souterraines : la Wallonie est logiquement plus impactée que la région de Bruxelles-Capitale et on observe partout des concentrations faibles en pesticides pourtant interdits depuis plus de 10 ans. Ce constat est cependant plus difficile à expliquer pour les eaux de surface que pour les eaux souterraines.

Sur les 4 activités de perturbation endocrinienne déterminées à l'aide des tests YES-YAS, l'activité œstrogénique est l'activité la plus fréquente en eaux de surface. Si les résultats obtenus sont comparés à la NQE proposée pour l'E2, 61 % des échantillons présentent un dépassement. Cela concerne 15 des 24 stations étudiées. L'activité androgénique est anecdotique. Les activités antagonistes concernent quant à elles environ la moitié des échantillons.

4.1.3 Rejets de STEP publiques

Un peu plus d'un tiers des substances recherchées dans les échantillons de rejets de STEP n'ont jamais été détectées. Environ 10% des substances recherchées sont au mieux détectées à une concentration inférieure à leur limite de quantification, parmi lesquelles une demi-dizaine de PE. Un peu plus de la moitié des substances recherchées ont été quantifiées dans les rejets de STEP analysés, dont 28 à 47 PE. Les statistiques de détection de substances sont globalement similaires à celles observées pour les eaux de surface et les nombres de PE détectés et quantifiés sont équivalents.

Parmi les substances à usage domestique et/ou industriel, le bisphénol A est présent dans une majorité des échantillons analysés, à des concentrations en général inférieures à 100 ng/l. Parmi les alkyphénols, les deux substances les plus souvent détectées sont le 4-nonylphénols et le NP1EC. Les phtalates sont plutôt peu détectés dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude. Parmi ceux-ci, la substance la plus souvent détectée est le DEHP. Les HAP sont détectés dans certains rejets de STEP, à des concentrations relativement proches des limites de quantification des méthodes. Certains chlorophénols ressortent également de façon singulière parmi l'ensemble des substances de cette famille. Comme pour les autres matrices analysées, les limites de quantification très basses permises par la méthode développée résultent en des fréquences de détection très élevées pour les perfluorés. Finalement, on retrouve de façon générale peu ou très peu de PCB et de PBDE dans les rejets analysés. Le 1H-benzotriazole, utilisé comme traveur d'activités urbaines et/ou industrielles, est présent dans l'ensemble des échantillons analysés à des concentrations souvent supérieures à 1 µg/l.

Les 10 pesticides PE les plus souvent détectés dans les rejets de STEP analysés sont, par ordre décroissant : le glyphosate, le fipronil, la propiconazole, le diuron, le 2,4D, le terbutryn, la tebuconazole, le pyrimethanil, le métribuzin et la cyproconazole. On peut logiquement noter que la plupart de ces pesticides PE figurent également parmi ceux qui sont le plus souvent retrouvés dans les eaux de surface. Le glyphosate et son principal métabolite, l'AMPA, sont détectés dans l'ensemble des échantillons de rejets de STEP analysés. Dans 5 échantillons, le glyphosate atteint une concentration supérieure à 1 µg/l

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

(la valeur la plus élevée observée s'établissant à près de 35 µg/l). Dans 22 échantillons (sur 31 analysés), les concentrations en AMPA dépassent 1 µg/l. La concentration maximale mesurée en AMPA dépasse 100 µg/l. La présence de fipronil dans les rejets de STEP analysés est probablement liée à son usage comme antiparasitaire pour animaux domestiques. L'atrazine (et la déséthylatrazine) et la simazine sont beaucoup moins présentes que dans les eaux souterraines ou les eaux de surface. Le diuron est encore présent de façon relativement constante dans les rejets de STEP analysés dans le cadre de cette étude : il est souvent détecté à des concentrations basses (< 50 ng/l), mais parfois à des concentrations supérieures à 1 µg/l. Finalement, parmi les 5 pesticides néonicotinoïdes suivis dans le cadre du projet, l'imidaclopride est détecté dans l'ensemble des échantillons analysés.

Les tests YES-YAS ont permis de mettre en évidence des profils de contamination différents pour les rejets de STEP comparés à ceux en eaux de surface. Contrairement aux eaux de surface, l'activité la plus fréquente est l'activité anti-œstrogénique. L'activité œstrogénique reste cependant très fréquente, tout comme l'activité anti-androgénique. L'activité androgénique est quant à elle inexistante dans les rejets de STEP étudiés. Tous les échantillons sont concernés par au moins un type d'activité. La majorité des échantillons sont concernés par deux activités et aucun échantillon n'est concerné par l'ensemble des 4 activités.

4.1.4 Résultats d'analyses d'autres types d'eaux

Plusieurs autres types d'eaux ont été analysés de façon ponctuelle en Wallonie dans le cadre du projet : des rejets d'hôpitaux (4 échantillons), des rejets d'industries pharmaceutiques (5 échantillons) et des eaux de ruissellement (6 échantillons). Les 4 échantillons de rejets d'hôpitaux présentent des concentrations importantes en bisphénol A et en, certains phtalates. On y retrouve également certains pesticides à usage médicamenteux (itraconazole et permethrin). Les eaux de rejets d'industries pharmaceutiques sont généralement moins chargées, et leur composition dépend des processus industriels mis en œuvre. Pour les eaux de ruissellement, les pesticides détectés dépendent des épandages réalisés dans le bassin versant. De façon parfois surprenante, on identifie également certaines substances ou familles de substances à usage domestiques et/ou industriel pour ces échantillons pourtant collectés dans un bassin versant essentiellement agricole. Des tests YES-YAS ont réalisés sur les rejets d'hôpitaux et sur les rejets d'industries pharmaceutiques. Les activités androgénique et anti-androgénique y sont très fréquentes, contrairement aux rejets de STEP publiques.

Finalement, 9 échantillons d'eau de distribution prélevés en région de Bruxelles-Capitale et 15 échantillons d'eaux en bouteille ont été analysés. La qualité des eaux de distribution est conforme à celle des eaux brutes auxquelles elles correspondent. La qualité des eaux en bouteille analysées est généralement excellente, dans l'absolu et par comparaison à d'autres résultats disponibles dans la littérature. Les fréquences de détection des substances sont extrêmement basses et, quand ils peuvent être quantifiés, les niveaux de concentrations sont extrêmement bas.

4.2 Perspectives et recommandations

Certaines perspectives et recommandations sont proposées ci-dessous. Pour simplifier la lecture du texte, les éléments importants seront encadrés et numérotés « P » et « R », pour les perspectives et les recommandations, respectivement.

4.2.1 Perspectives

Même si certaines réponses ont pu être apportées aux questions relatives à la présence de perturbateurs endocriniens dans les eaux souterraines et les eaux de surface, l'étude génère encore une série de questions, en raison du caractère exploratoire de l'exercice qui a été réalisé. On peut classer ces questions en 3 volets principaux :

- les constats de données incomplètes, qui ne permettent pas d'établir d'état des lieux fiable ;
- les questions auxquelles il pourrait être possible de répondre moyennant une analyse détaillée des données obtenues, éventuellement croisées avec d'autres données disponibles ;

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

- les questions relatives à l'interprétation des données obtenues ;

Ces trois volets sont discutés ci-dessous.

4.2.1.1 Poursuite de la caractérisation de certaines matrices/compartiments

Les matrices les moins caractérisées dans le cadre de cette étude sont :

- les rejets d'eaux usées, dont ceux de STEP publiques, d'hôpitaux ou d'industries. Certains types de rejets n'ont pas du tout été étudiés dans le cadre de cette étude (déversoirs d'orage, rejets issus de systèmes d'épuration individuels (SEI) ou de fosses septiques)- ;
- les eaux de ruissellement ;
- les eaux de distribution ;
- les eaux en bouteille.

Les données relatives aux rejets de STEP publiques analysés dans le cadre du projet, si elles couvrent déjà 26 STEP de grande capacité épuratoire, ne sont pas suffisantes pour permettre un diagnostic complet de l'impact des STEP publiques sur les eaux de surface. Les données sont collectées de façon ponctuelle, sur une période de 24 heures. Elles ne permettent pas de caractériser la dynamique de la qualité des rejets, ni sur base hebdomadaire, ni sur base saisonnière. Les données collectées ne permettent pas non plus d'évaluer les taux d'abattement des concentrations de certains PE grâce aux traitements épuratoires mis en place dans les STEP, puisque seules des données relatives aux effluents ont été produites. Les rejets des déversoirs d'orage n'ont pas été caractérisés, ainsi que d'autres types de rejets d'eaux usées. D'autres études en cours ou à venir s'intéressent déjà à ces questions.

Les rejets d'hôpitaux et les rejets industriels font déjà l'objet d'un suivi au cas par cas, en fonction des permis auxquels ils sont associés et des paramètres qui y sont repris.

Les données relatives aux eaux de ruissellement sont plutôt étonnantes. Des pesticides et des métabolites de pesticides ont bien été détectés dans les échantillons analysés. On a également identifié certaines substances à usage domestique et/ou industriel, alors que le bassin versant concerné était essentiellement agricole. Une étude complémentaire plus systématique devrait permettre d'améliorer la compréhension de l'origine et du devenir des substances analysées dans les eaux de ruissellement, notamment en :

- confirmant que les systèmes de prélèvement ne contaminent pas les échantillons ;
- associant une mesure de débit précise aux échantillons collectés ;
- couplant l'analyse des concentrations observées aux programmes d'épandage appliqués dans le bassin versant ;
- tenant compte des conditions météorologiques.

Afin d'intégrer tous les mécanismes de transport et de dégradation de ces substances dans l'environnement (y compris recharge vers les nappes aquifères, …), le suivi de la qualité des eaux de ruissellement devrait pouvoir être couplé à un suivi de la qualité de la solution du sol.

Finalement, compte tenu des données rassurantes obtenues ici pour les eaux brutes, il ne semble pas nécessairement pertinent de poursuivre la caractérisation des eaux de distribution (hormis pour ce qui concerne les composés perfluorés – voir ci-dessous). Pour les eaux en bouteille, le constat est identique.

En résumé, les éléments suivants sont proposés :

P1. Mieux caractériser les rejets d'eaux usées (STEP publiques, déversoirs, systèmes d'épuration individuels, fosses septiques, …) pour mieux évaluer leurs impacts sur les milieux aquatiques.

P2. Mesurer la présence de pesticides ou d'autres substances dans la solution du sol en vue de mieux caractériser leur transport par lessivage vers les nappes ou dans les eaux de ruissellement.

4.2.1.2 Poursuite de l'analyse des données collectées dans le cadre du projet

Ce rapport a pour objectif principal de présenter et de synthétiser les données collectées dans le cadre du projet. Les commentaires fournis sont généralement à caractère descriptif, et les éléments d'interprétation sont soit limités à la comparaison des données à des normes existantes, soit à caractère très général.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Les données collectées dans le cadre du projet pourraient être mieux valorisées, afin de répondre notamment aux deux questions suivantes :

- Quelle est la dynamique saisonnière associée aux pesticides et métabolites de pesticides dans les eaux de surface ?
- Quels sont les flux de substances transportés par les eaux de surface, afin de pouvoir établir un bilan massique de la situation ?

Certains sites de suivi de la qualité des eaux de surface ont été échantillonnés jusqu'à 6 fois sur une période d'un an, dont certains pendant 4 périodes consécutives entre juin et septembre 2015. L'objectif premier était de pouvoir caractériser le(s) pic(s) de concentration attendu(s) en pesticides dans les eaux de surface, suite aux pulvérisations effectuées au printemps. Un examen rapide des données a permis de constater que seule la phase de décroissance de ce pic a pu être mesurée. Une analyse détaillée de ces données pourrait néanmoins être réalisée en vue de déterminer la plage de variation des concentrations de certaines de ces substances dans les eaux de surface. Ceci pourrait par exemple permettre d'identifier certains sites plus sensibles.

Ensuite, les données de concentration seules ne permettent pas de caractériser les apports, les pertes et les dégradations des substances dans l'environnement. La détermination des flux pourrait y contribuer. Pour les eaux de surface, des informations précises sur les débits horaires des cours d'eau sont disponibles par ailleurs ; elles permettraient d'établir une première approximation des flux massiques de PE et d'autres substances, et ainsi mieux orienter la recherche des sources et du devenir de ces substances dans les milieux aquatiques.

En résumé, les éléments suivants sont proposés :

P3. Etablir les tendances saisonnières en pesticides dans les eaux de surface.

P4. Déterminer les flux massiques des substances transportés par les eaux de surface.

4.2.1.3 Interprétation des données en termes d'origine des substances et d'impact sur l'environnement et la santé humaine

L'origine de certaines substances détectées dans certaines matrices ou compartiments du cycle anthropique de l'eau n'est pas facile à déterminer. C'est par exemple le cas pour les composés perfluorés, pour lesquels on peut supposer qu'il existe des sources multiples dans l'environnement (origine atmosphérique, rejets ponctuels, …). Pour ces substances en particulier, une meilleure compréhension de leur répartition dans les différents compartiments environnementaux (air, eau, sols et déchets) est nécessaire en vue de pouvoir orienter les éventuelles mesures à prendre en vue de limiter leur présence et/ou leur émission dans l'environnement. Les réseaux de distribution pourraient également être une source de ces composés dans les eaux de distribution.

Pour d'autres substances, et en particulier certains pesticides dont l'utilisation est interdite en Wallonie et en région de Bruxelles-Capitale depuis de nombreuses années (atrazine, simazine, diuron, …), il est nécessaire de s'assurer que leur présence est liée à leur persistance dans l'environnement, et non à des apports récents. Il a été constaté que leurs concentrations peuvent être plus élevées en Wallonie qu'ailleurs en Europe. Il a aussi été constaté qu'ils étaient présents dans les effluents des stations d'épuration, et que leurs concentrations dans les eaux de surface sont particulièrement élevées.

Ensuite, et de façon plus fondamentale, les données de concentration recueillies dans le cadre du projet BIODIEN ne peuvent pas être utilisées seules pour évaluer l'impact que leur présence et leur niveau de concentration peuvent avoir sur l'environnement et/ou sur la santé humaine. Faute de normes établies par les directives européennes (ou en discussion à ce niveau, comme c'est le cas pour les composés perfluorés dans les eaux souterraines et les eaux destinées à la consommation humaine), des analyses toxicologiques et écotoxicologiques sont nécessaires pour évaluer ces impacts, notamment sur base de scénarios d'exposition et par comparaison aux données collectées dans le cadre du projet, avec des valeurs toxicologiques et écotoxicologiques de référence, quand elles sont disponibles.

En résumé, les éléments suivants sont proposés :

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

P5. Identifier les origines des composés perfluorés dans les milieux aquatiques ou dans certaines eaux (eaux de distribution par exemple).

P6. Vérifier que la présence dans les milieux aquatiques de pesticides dont l'utilisation est interdite est plutôt liée à leur persistance ou à des relargages depuis des sources secondaires qu'à des utilisations récentes.

P7. Déterminer les impacts pour la santé humaine et l'environnement des substances détectées dans les milieux aquatiques.

4.2.2 Recommandations

Les résultats obtenus démontrent également que certaines des politiques publiques wallonnes actuelles ciblent correctement les sources de certaines substances dans l'environnement :

- Les concentrations en glyphosate et en AMPA dans les rejets de STEP publiques montrent que leurs usages par des particuliers (y compris en zone urbaine) et des utilisateurs non agricoles (communes, entrepreneurs de jardin, gestionnaires de golfs…) sont probablement mal maîtrisés. La récente interdiction d'utilisation de ce produit par les particuliers (AGW du 30/03/2017) semble donc bien cibler une source importante de glyphosate dans les eaux de surface wallonnes. Le suivi des concentrations en glyphosate dans les rejets de certaines STEP pourrait permettre de vérifier la bonne la mise en application et les effets de cette interdiction.
- La situation est relativement similaire pour l'imidaclopride, un des cinq pesticides néonicotinoïdes interdit depuis début juin 2018 en Wallonie. On constate également des concentrations importantes en imidaclopride dans les rejets de STEP publiques, et ceux-ci pourraient également faire l'objet d'un suivi spécifique en vue de déterminer l'efficacité de la mesure prise.

Par ailleurs, certaines autres substances « ressortent » de façon relativement importante dans les résultats obtenus. Certaines d'entre elles font déjà l'objet d'une obligation de suivi dans certaines matrices environnementales. Parmi les substances qui ne font pas déjà l'objet d'un tel suivi mais qui sont présentes de façon quasi ubiquistes dans les milieux aquatiques, on peut relever les composés perfluorés et certains phtalates. En Wallonie, seul le PFOS dans les biotes est suivi parmi les composés perfluorés. Parmi les phtalates, seul le DEHP est suivi. Dans ces familles de substances, ce ne sont pourtant pas les seuls qui participent à altérer l'état de l'environnement et son évolution. D'autres composés perfluorés et d'autres phtalates pourraient être suivis de façon périodique dans les eaux de surface. On peut aussi recommander l'utilisation d'échantillonneurs passifs, qui permettent la caractérisation des eaux de façon intégrée (et non sur base d'échantillons ponctuels) et peuvent permettre ainsi la détection de substances présentes soit temporairement, soit à très basse concentration.

Finalement, les tests YES-YAS et le test YES en particulier, pourraient constituer une alternative appropriée aux analyses chimiques (très coûteuses, LOQ souvent trop élevée) dans les cadres suivants :

- Les bioessais pourraient être utilisés pour le suivi de la conformité aux NQE des hormones E2 et EE2 récemment introduites dans la liste de vigilance imposée par la Directive 2013/39/UE. Un groupe de travail européen se penche actuellement sur la question et a pour objectif d'aboutir à la rédaction de recommandations en vue d'harmoniser l'approche du suivi des hormones au sein de l'union européenne (Kase et al., 2018 ; Könemann et al., 2018). Le projet BIODIEN constitue une première tentative de suivre ces recommandations en Wallonie, et pourrait donc être poursuivie dans le futur.
- Dans certains cas, ils peuvent être utilisés comme outils de screening avant de déployer des analyses chimiques parfois plus coûteuses ou qui ne permettent pas d'atteindre des limites de détection ou de quantification satisfaisantes. En effet, ces bioessais sont faciles à manipuler et économiquement rentables. Les bioessais sont indéniablement des outils complémentaires aux analyses chimiques et devraient être plus systématiquement mis en œuvre en parallèle à celles -ci dans le cadre d'études environnementales. Les bioessais sont également des outils tout à fait

adaptés à l'étude de l'efficacité des traitements des STEP et, à ce titre, peuvent apporter une plus-value aux analyses chimiques.

En résumé, les éléments suivants sont proposés :

R1. Vérifier la mise en application et l'effet de l'interdiction d'utilisation du glyphosate par des particuliers ou des utilisateurs non agricoles par un suivi dans certains rejets de STEP publiques.

R2. Vérifier la mise en application et l'effet de l'interdiction d'utilisation des pesticides néonicotinoïdes par un suivi dans certains rejets de STEP publiques.

R3. Mesurer les concentrations en composés perfluorés dans les eaux de surface pour caractériser leur influence sur la qualité de l'environnement.

R4. Mesurer les concentrations en phtalates dans les eaux de surface pour caractériser leur influence sur la qualité de l'environnement.

R5. Utiliser des échantillonneurs passifs pour identifier la présence de substances non détectables par une analyse directe des eaux.

R6. Utiliser les bioessais dans le cadre du suivi des hormones reprises sur la liste européenne de vigilance pour les eaux de surface, et dans le cadre du monitoring des PE en général.

R7. Utiliser les bioessais pour établir les impacts environnementaux de différentes matrices (déversoirs d'orage, eaux de ruissellement, rejets de STEP, rejets industriels, …).

R8. Utiliser les bioessais pour vérifier l'efficacité de traitement des STEP publiques.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

5 REFERENCES ET SITES CONSULTES

5.1 Références législatives

Décision d'exécution (UE) 2015/495 de la Commission du 20 mars 2015 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil

Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

Directive 2006/122/CE du Parlement Européen et du Conseil du 12 décembre 2006 portant trentième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (sulfonates de perfluorooctane)

Directive 2013/39/UE du Parlement Européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

US Environmental Protection Agency (2005). Notice OPPT-2004-0109-0001: Endocrine disruptor screening program. Chemical selection approach for initial round of screening. Federal Register 70 (186)

US Environmental Protection Agency (2009). Notice OPPT-2004-0109-0080: Final list of initial pesticide active ingredients and pesticide inert ingredients to be screened under the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. Federal Register 74 (71)

US Environmental Protection Agency (2010). Notice OPPT-2009-0477-0001: Endocrine disruptor screening program. Second list of chemicals for tier 1 screening. Federal Register 75 (221)

US Environmental Protection Agency (2013). Notice OPPT-2009-0477-0074: Endocrine disruptor screening program. Final second list of chemicals and substances for tier 1 screening. Federal Register 78 (115)

AGW du 30/03/2017 interdisant l'utilisation de produits phytopharmaceutiques contenant du glyphosate

AGW du 28/06/2012 allouant une subvention à la Société wallonne des Eaux pour la recherche des substances émergentes dans les eaux et intéressant la santé publique et l'environnement (programme de recherche dénommé « IMHOTEP »)

AM du 02/03/2016 allouant une subvention au Groupement d'Intérêt Scientifique wallon de Référence pour la Qualité des Eaux (GISREAUX) en vue de l'évaluation des risques posés pour l'eau distribuée par certaines substances émergentes (programme « SEMTEP »).

5.2 Références normatives

AFNOR XP T90-223 : 2013. Qualité de l'eau - Dosage de certains résidus médicamenteux dans la fraction dissoute des eaux - Méthode par extraction en phase solide et analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS).

CWEA P-1V3 : 2014. Méthode concernant le flaconnage, le transport et la conservation des échantillons.

CWEA P-2V2 : 2014. Méthode de prélèvement des eaux de surface.

CWEA P-4V3 : 2014. Méthode de prélèvement des eaux souterraines dans les aquifères non superficiels.

CWEA P-13V1 : 2014. Méthode de prélèvement des effluents industriels au moyen d'un échantillonneur automatique.

CWEA E-III-7V1 : 2018. Dosage du chlorothalonil SA, du métolachlore, métazachlore et de leur métabolite par ULC/MS/MS.

CWEA E-III-8V1 : 2018. Détermination du chloridazon et de ses métabolites.

EPA 8081B : 2007. Organochlorine pesticides by gas chromatography.

ISO 25101 : 2009. Water quality -- Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) -- Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry

ISO 18856 : 2004. Qualité de l'eau - Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse.

ISO 22032 : 2006. Qualité de l'eau - Dosage d'une sélection d'éthers diphényliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration - Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse

ISO 21458 : 2008. Qualité de l'eau - Dosage du glyphosate et de l'AMPA - Méthode par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et détection fluorimétrique.

ISO 17993 : 2002. Qualité de l'eau - Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide.

NF EN 12673 : 1999. Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse de certains chlorophénols dans les eaux.

NF EN ISO 6468 : 1997. Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide

SANCO/221/2000 rev. 10 : 2003. European Commission - Directorate General Health and Consumer Protection. Guidance document on the assessment of the relevance of metabolites in groundwater of substances regulated under council directive 91/414/EEC

SANCO/825/00 rev. 8.1 : 2010. European Commission - Directorate General Health and Consumer Protection. Guidance document on pesticide residue analytical methods

SANCO/12571/2013 rev. 0 : 2013. European Commission - Directorate General Health and Consumer Protection. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.

5.3 Références scientifiques

Andersen, H. R., Andersson, A.-M., Arnold, S. F., Autrup, H., Barfoed, M., Beresford, N. A., Bjerregaard, P., Christiansen, L. B., Gissel, B., Hummel, R., Bonefeld Jørgensen, E., Korsgaard, B., Le Guevel, R., Leffers, H., McLachlan, J., Møller, A., Nielsen, J. B., Oles, N., Oles-Karasko, A., Pakdel, F., Pedersen, K. L., Perez, P., Skakkebæk, N. E., Sonnenschein, C., Soto, A. M., Sumpter, J. P., Thorpe, S. M. & Grandjean, P. (1999). Comparison of short-term estrogenicity tests for identification of hormone-disrupting chemicals. Environmental Health Perspectives 107: 89-108.

Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M.-C. & Etienne S. (2012). Chemical migration in drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy. Water Research 46: 571-583.

Berger A. (2012). Identification des sources d'alkylphénols et de phthalates en milieu urbain. Comparaison de rejets à dominante urbaine (domestique) par rapport à des rejets purement industriels. Thèse de doctorat, Université Paris-Est. 295 p.

Bertoldi, D., Bontempo, L., Larcher, R., Nicolini, G., Voerkelius, S., Lorenz, G. D., Ueckermann, H., Froeschl, H., Baxter, M. J., Hoogewerff, J. & Brereton, P. (2011) Survey of the chemical composition of 571 European bottled mineral waters. Journal of Food Composition and Analysis 24: 376–385.

Boiteux, V., Dauchy, X., Rosin, C & Munoz, J.-F. (2012). National screening study on 10 perfluorinated compounds in raw and treated tap water in France. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 63: 1-12.

Breithofer, A., Graumann, K., Scicchitano, M. S., Karathanasis, S. K., Butt, T. R. & Jungbauer, A. (1998). Regulation of human estrogen receptor by phytœstrogens in yeast and human cells. Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology 67: 421-429.

Brüschweiler, B. & Kunz, P. (2011). Des perturbateurs endocriniens dans les eaux minérales en bouteille? Bulletin de l'Office fédéral de la santé publique 14/11: 311-317.

Buckley, J. A. (2010). Quantifying the antiestrogen activity of wastewater treatment plant effluent using the yeast estrogen screen. Environ Toxicol Chem 29: 73-78.

Burkhardt-Holm, P. (2010). Endocrine disruptors and water quality: A state-of-the-art review. International Journal of Water Resources Development 26(3): 477-493.

Cao, X.-L. (2008). Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1178: 231–238

Chevolleau, S., Debrauwer, L., Stroheker, T., Viglino, L., Mourahib, I., Meireles, M.-H., Grimaldi, M., Balaguer, P. & di Gioia, L. (2016). A consolidated method for screening the endocrine activity of drinking water. Food Chemistry 213: 274–283.

Conroy, O., Saez, A. E., Quanrud, D., Ela, W. & Arnold, R. G. (2007). Changes in estrogen/anti-estrogen activities in ponded secondary effluent. Science of the Total Environment 382: 311-323.

Fang, Y. X., Ying, G. G., Zhao, J. L., Chen, F., Liu, S., Zhang, L. J. & Yang, B. (2012). Assessment of hormonal activities and genotoxicity of industrial effluents using in vitro bioassays combined with chemical analysis. *Environ Toxicol Chem. 31*(6): 1273-82.

Grandcoin, A., Piel, S. & Baurès, E. (2017). AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. *Water Research 117*: 187-197.

Graumann, K., Breithofer, A. & Jungbauer, A. (1999). Monitoring of estrogen mimics by a recombinant yeast assay: synergy between natural and synthetic compounds? *Science of the Total Environment 225*: 69-79.

Huggett, D. B., Foran, C. M., Brooks, B. W., Weston, J., Peterson, B., Marsh, K. E. , La Point, T. W. & Schlenk, D. (2003). Comparison of in vitro and in vivo bioassays for estrogenicity in effluent from North American municipal wastewater facilities. *Toxicological Sciences 72*: 77-83.

Ihara, M., Ihara, M. O., Kumar, V., Narumiya, M., Hanamoto, S., Nakada, N., Yamashita, N., Miyagawa, S., Iguchi, T. & Tanaka, H. (2014). Co-occurrence of estrogenic and antiestrogenic activities in wastewater: quantitative evaluation of balance by in vitro ERalpha reporter gene assay and chemical analysis. *Environ Sci Technol 48*: 6366-6373.

Jarošová, B., Erseková, A., Hilscherová, K., Loos, R., Gawlik, B. M., Giesy, J. P. & Bláha, L. (2014). Europe-wide survey of estrogenicity in wastewater treatment plant effluents: the need for the effect-based monitoring. *Environ Sci Pollut Res Int. 21*(18): 10970-82.

Jeddi, M. Z., Rastkari, N., Ahmadkhaniha, R. & Yunesian, M. (2015). Concentrations of phthalates in bottled water under common storage conditions: Do they pose a health risk to children? *Food Research International 69*: 256–265.

Kase, R., Javurkova, B., Simon, E., Swart, K., Buchinger, S., Konemann, S., Escher, B. I., Carere, M., Dulio, V., Ait-Aissa, S., Hollert, H., Valsecchi, S., Polesello, S., Behnisch, P., di Paolo, C., Olbrich, D., Sychrova, E., Gundlach, M., Schlichting, R., Leborgne, L., Clara, M., Scheffknecht, C., Marneffe, Y., Chalon, C., Tusil, P., Soldan, P., von Danwitz, B., Schwaiger, J., Palao, A. M., Bersani, F., Perceval, O., Kienle, C., Vermeirssen, E., Hilscherova, K., Reifferscheid, G., & Werner, I. (2018). Screening and risk management solutions for steroidal estrogens in surface and wastewater. *Trends in Analytical Chemistry 102*: 343-358.

Khim, J. S., Lee, K. T., Villeneuve, D. L., Kannan, K., Giesy, J. P. & Koh, C. H. (2001). In vitro bioassay determination of dioxin-like and estrogenic activity in sediment and water from Ulsan Bay and its vicinity, Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology 40*: 151-160.

Khim, J. S., Villeneuve, D. L., Kannan, K., Koh, C. H. & Giesy, J. P. (1999). Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan Bay, Korea. 2. In vitro gene expression assays. *Environmental Science and Technology 33*: 4206-4211.

Konemann, S., Kase, R., Simon, E., Swart, K., Buchinger, S., Schlüsener, M., Hollert, H., Escher, B. I., Werner, I., Aït-Aïssa, S., Vermeirssen, E., Dulio, V., Valsecchi, S., Polesello, S., Behnisch, P., Javurkova, B., Perceval, O., Di Paolo, C., Olbrich, D., Sychrova, E., Schlichting, R., Leborgne, L., Clara, M., Scheffknecht, C., Marneffe, Y., Chalon, C., Tusil, P., Soldan, P., von Danwitz, B., Schwaiger, J., San Martín Becares, M. I., Bersani, F., Hilscherova, K., Reifferscheid, G., Ternes & T., Carere, M. (2018). Effect-based and chemical analytical methods to monitor estrogens under the European Water Framework Directive. *Trends in Analytical Chemistry 102*: 225-235.

Körner, W., Bolz, U., Süßmuth, W., Hiller, G., Schuller, W., Hanf, V. & Hagenmaier, H. (2000). Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere 40*: 1131-1142.

Körner, W., Hanf, V., Schuller, W., Bartsch, H., Zwirner, M. & Hagenmaier, H. (1998). Validation and application of a rapid in vitro assay for assessing the estrogenic potency of halogenated phenolic chemicals. *Chemosphere 37*: 2395-2407.

Körner, W., Hanf, V., Schuller, W., Kempter, C., Metzger, J. & Hagenmaier, H. (1999). Development of a sensitive E-screen assay for quantitative analysis of estrogenic activity in municipal sewage plant effluents. *Science of the Total Environment 225*: 33-48.

Körner, W., Spengler, P., Boltz, U., Schuller, W., Hanf, V. & Metzger, J. W. (2001). Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in Southwestern Germany. 2. Biological analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry 20*: 2142-2151.

Krein, A., Pailler, J.-Y., Guignard, C., Gutleb, A. C., Hoffmann, L., Meyer, B., Keßler, S., Berckmans, P. & Witters, H. E. (2012). Determination of estrogen activity in river waters and wastewater in Luxembourg by chemical analysis and the yeast estrogen screen assay. *Environment and pollution. 1*(2): 86-96.

Kunacheva, C., Fujii, S., Tanaka, S., Boontanon, S. K., Poothong,S., Wongwatthana, T., & Shivakoti, B. R. (2010). Perfluorinated compounds contamination in tap water and bottled water in Bangkok, Thailand. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA 59*: 345-354.

Legler, J., Dennekamp, M., Vethaak, A. D., Brouwer, A., Koemann, J. H., van der Burg, B. & Murk, A. J. (2002). Detection of estrogenic activity in sediment associated compounds using in vitro reporter gene assays. *Science of the Total Environment 293*: 69-83.

Leuch, F. L., De Jager, C., Levi, Y., Lim, R., Puijer, L., Sacher, F., Tremblay, L. A., Wilson, V.S. & Chapman, H. F. (2010). Comparison of five in vitro bioassays to measure estrogenic activity in environmental waters. *Environmental Sciences and Technology 44*: 3853–3860.

Li, X., Ying, G.-G., Su, H.-C., Yang, X.-B. & Wang, L. (2010). Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environment International 36*: 557–562.

Loos, R., Gawlik, B. M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S. & Bidoglio G. (2009). EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Environmental Pollution 157*: 561-568, 2009.

Loos, R., Locoro, G., Comera, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M. & Gawlik, B. M. (2010a). Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water, *Water Research 44*: 4115-4126.

Loos, R., Locoro G. & Contini, S. (2010b). Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS² analysis. *Water Research 44*: 2325-2335.

Loos, R., Carvalho, R., Antonio, D. C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R. H., Schwesig D. & Gawlik, B. M. (2013). EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research 47*: 6475-6487.

Maggioni, S., Balaguer, P., Chiozzotto, C. & Benfenati, E. (2013). Screening of endocrine-disrupting phenols, herbicides, steroid estrogens, and estrogenicity in drinking water from the waterworks of 35 Italian cities and from PET-bottled mineral water. *Environ Sci Pollut Res 20*: 1649–1660

Möller, A., Ahrens, L., Surm, R., Westervled, J., van der Wielen, F., Ebinghaus, R. & P. de Voogt, P. (2010). Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. *Environmental Pollution 158*: 3243-3250.

Murk, A. J., Legler, J., van Lipzig, M. M. H., Meerman, J. H. N., Belfroid, A. C., Spenkelink, A., van der Burg, B., Rijs, G. B. J. & Vethaak, D. (2002). Detection of estrogenic potency in wastewater and surface water with three in vitro bioassays. *Environmental Toxicology and Chemistry 21*: 16-23.

Pawlowski, S., Ternes, T., Bonerz, M., Kluczka, T., van der Burg, B., Nau, H., Erdinger, L. & Braunbeck, T. (2003). Combined in situ and in vitro assessment of the estrogenic activity of sewage and surface water samples. *Toxicol Sci 75*: 57-65.

Pineux, N., Michel, B., Legrain, X., Bielders, C. L., Degré, A. & Colinet, G. (2017) Diachronic soil surveys : A method for quantifying long-term diffusive erosive. *Geoderma Regional 10*: 102-114.

Pinto, B., & Reali, D. (2009). Screening of estrogen-like activity of mineral water stored in PET bottles. *Int J Hyg Environ Health. 212*(2): 228-232.

Plotan, M., Frizzell, C., Robinson, V., Elliott, C. T. & Connolly, L. (2013). Endocrine disruptor activity in bottled mineral and flavoured water. *Food Chemistry 136*: 1590–1596

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Prevedouros, K., Cousins , I. T., Bucks, R. C. & Korzeniowski, S. H.(2006), Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environmental Science and Technology 40*(1): 32-44.

Quiros, L., Cespedes, R., Lacorte, S., Viana, P., Raldua, D., Barcelo, D. & Pina, B. (2005). Detection and evaluation of endocrine-disruption activity in water samples from Portuguese rivers. *Environ Toxicol Chem 24*: 389-395.

Routledge, E.J. & Sumpter J.P. (1996). Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environmental toxicology and chemistry 15*: 241-248.

Snyder, S. A., Villeneuve, D. L., Snyder, E. M. & Giesy, J. P. (2001). Identification and quantification of estrogen receptor agonists in wastewater effluents. *Environmental Science & Technology 35*: 3620-3625.

Sohoni, P. & Sumpter, J.P. (1998). Several environmental estrogens are also anti-androgens. *Journal of Endocrinology 158*:327-339.

Vermeirssen, E. L., Burki, R., Joris, C., Peter, A., Segner, H., Suter, M. J. & Burkhardt-Holm, P. (2005). Characterization of the estrogenicity of Swiss midland rivers using a recombinant yeast bioassay and plasma vitellogenin concentrations in feral male brown trout. *Environ Toxicol Chem 24*: 2226-2233.

Vermeirssen, E. L., Suter, M. J. & Burkhardt-Holm, P. (2006). Estrogenicity patterns in the Swiss midland river Lutzelmurg in relation to treated domestic sewage effluent discharges and hydrology. *Environ Toxicol Chem 25*: 2413-2422.

Wagner, M. & Oehlmann, J. (2009) Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles. *Environ. Sci. Pollut. Res. 16*: 278-286.

Wagner, M. & Oehlmann, J. (2011) Endocrine disruptors in bottled mineral water: Estrogenic activity in the E-Screen. *Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology 127*: 128– 135.

Wagner, M., Schlüsener, M. P., Ternes, T. A., & Oehlmann, J. (2013). Identification of putative steroid receptor antagonists in bottled water: Combining bioassays and high-resolution mass spectrometry. *PLoS One 8*(8): 8 p.

Wernersson, A. S., Carere, M. Maggi, C., Tusil, P., Soldan, P., James, A., Sanchez, W., Dulio, V., Broeg, K., Reifferscheid, G., Buchinger, S., Maas, H., Van Der Grinten, E., O'Toole, S., Ausili, A., Manfra, L., Marziali, L., Polesello, S., Lacchetti, I., Mancini, L., Lilja1, K., Linderoth, M., Lundeberg, T., Fjällborg, B., Porsbring, T., Larsson, J., Bengtsson-Palme, J., Förlin, L., Kienle, C., Kunz, P., Vermeirssen, E., Werner, I., Robinson, C. D., Lyons, B., Katsiadaki, I., Whalley, C., den Haan, K., Messiaen, M., Clayton, H., Lettieri, T., Negrão Carvalho, R., Gawlik, B. M., Hollert, H., Di Paolo, C., Brack, W., Kammann, U. & Kase R. (2015) The European technical report on aquatic effect-based monitoring tools under the water framework directive. *Environmental Sciences Europe 27*:7, doi 10,1186/s12302-015-0039-4

Witters, H. E., Vangenechten, C., Berckmans, P. (2001). Detection of estrogenic activity in Flemish surface waters using an in vitro recombinant assay with yeast cells. *Water Science and Technology 43*:117-123.

Zhao, J. L., Ying, G. G., Yang, B., Liu, S., Zhou, L. J., Chen, Z. F. & Lai, H. J. (2011). Screening of multiple hormonal activities in surface water and sediment from the Pearl River system, South China, using effect-directed in vitro bioassays. *Environ Toxicol Chem 30*: 2208-2215.

5.4 Autres références

ANSES (2015). Caractérisation des dangers et des expositions du 4-chloro-3-méthylphénol ou p-chlorocrésol. Rapports d'expertise collective. Avis de l'Anses. Saisine n° «2009-SA-0331». 26 p. + annexes.

BfR (2009) BfR evaluates study results for mineral water samples with hormone-like activity - BfR Opinion No. 008/2009, 25 March 2009

BKH Consulting Engineers (2000). Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of the role in endocrine disruption – preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting. Final report, 29 p. + annexes.

Buehler, S., Dindal, A, Kleiner, E. & McKernan, J. (2010). Environmental Technology Verification Report : Abraxis Ecologenia® Alkylphenol (AP) microplate enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) test kits. Battelle, ETV Advanced Monitoring Systems Center. 26 p.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

Chatellier, C. & Lestremau, F. (2013). Analyse de composés perfluorés dans l'eau naturelle par extraction en phase solide en ligne couplée à de la chromatographie liquide /spectrométrie de masse en tandem. Aquaref, Rapport DRC-13-126811-01269A, 55 p.

DHI Water & Environment (2007). Study on enhancing the Endocrine Disrupter priority list with a focus on low production volume chemicals. Final report, 161 p. + annexes.

Environment Canada-Health Canada (2015). Screening Assessment- Ethanamine, 2-[4-[(1Z)-1,2-diphenyl-1-butenyl]phenoxy]-N,N-dimethyl - (Tamoxifen). Chemical Abstracts Service Registry Number 10540-29-1.

European Commission (2016). Impact assessment defining criteria for identifying endocrine disruptors in the context of the implementation of the plant protection products regulation and biocidal products regulation. Main report accompanying the document "Communication from the commission to the European Parliament and the Council on endocrine disruptors and the draft commission acts setting out scientific criteria for their determination in the context of the EU legislation on plant protection products and biocidal products. Commission staff working document SWD(2016) 212 final, 404 p. incl. annexes.

HEAL (2014). Health costs in the European Union: how much is related to EDCs ? Health and Environment Alliance. 46 p.

IBF & Benaki Phytopathological Institute (2016). Screening of available evidence on chemical substances for the identification of endocrine disruptors according to different options in the context of an impact assessment. Final report. doi: 10,2875/328498. 503 p.

INERIS (2005a). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : 2,4-Dichlorophénol. Rapport DRC-01-25590-00DF297, 35 p.

INERIS (2005b). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : 2,4,5-Trichlorophénol. Rapport DRC-01-25590-01DF010, 30 p.

INERIS (2005c). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : 2,4,6-Trichlorophénol. Rapport DRC-01-25590 01DR034, 34 p.

INERIS (2005d). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Pentachlorophénol. Rapport, 14 p.

INERIS (2005e) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP). Rapport, 32 p.

INERIS (2005f) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Acénaphtène. Rapport DRC-02-25590-02DR49 version 2, 39 p.

INERIS (2005g) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Fluorène. Rapport DRC-02-25590-02DF50 version 2, 38 p.

INERIS (2005h) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Anthracène. Rapport DRC-01-25590-01DR035 version 2, 41 p.

INERIS (2005i) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Fluoranthène. Rapport DRC-01-25590-01DR123 version 1, 39 p.

INERIS (2005j) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Pyrène. Rapport DRC-02-25590-02DF51 version 1, 36 p.

INERIS (2005k) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Benzo(b)fluoranthène. Rapport DRC-02-25590-02DF47 version 1, 36 p.

INERIS (2005l) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Benzo(k)fluoranthène. Rapport DRC-02-25590-02DF48 version 1, 40 p.

INERIS (2005m) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Trichlorobenzènes. Rapport DRC-01-25590-00DF296, 41 p.

INERIS (2005n) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Chloroalcanes C10-C13. Rapport, 12 p.

INERIS (2005o) Fiche de données écotoxicologiques et environnementales des substances chimiques : Dioxines. Rapport DRC-02-25590-02DF46 version n°2, 82 p.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690

INERIS (2006a) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Benzo(a)pyrène. Rapport DRC-01-25590-00DF252 version 2, 44 p.

INERIS (2006b) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Dibenzo(a,h)anthracène. Rapport DRC-01-25590-01DR125 version 2, 37 p.

INERIS (2010a). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Bisphénol A. Rapport DRC-10-102861-01251B, 77 p.

INERIS (2010b) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Phénanthrène. Rapport DRC-10-109974-07011A version 4, 48 p.

INERIS (2011a) Normes de qualité environnementale : 3-Chlorophenol. Rapport DRC-11-112070-04150A, 17 p.

INERIS (2011b) Normes de qualité environnementale : 4-Chlorophenol. Rapport DRC-11-112070-04189A, 18 p.

INERIS (2011c) Normes de qualité environnementale : 4-Chloro-3-methylphenol. Rapport DRC-11-112070-03633A, 18 p.

INERIS (2011d). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Nonylphénols. Rapport DRC-11-118962-11079A, 74 p.

INERIS (2011e). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : les PolyChloroBiphenyles (PCB). Rapport DRC-11-118962-11081A, 89 p.

INERIS (2011f) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Chrysène. Rapport DRC-11-117259-10328A version 2, 46 p.

INERIS (2011g) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Benzo(g,h,i)pérylène. Rapport DRC-11-117259-10334A version 2, 46 p.

INERIS (2011h). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Styrène. Rapport DRC-11-117259-01616A, 91 p.

INERIS (2012a). Normes de qualité environnementale : 2-Chlorophenol. Rapport DRC-11-112070-03837B, 18 p.

INERIS (2012b). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Pentabromodiphényléthers. Rapport DRC-12-126866-13678A, 43 p.

INERIS (2014a). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Triclosan. Rapport DRC-14-136881-07001A, 42 p.

INERIS (2014b). Valeur guide environnementale – Glyphosate - n° CAS 1071-83-6. Rapport DRC-11-112070-03978B, 22 p.

INERIS (2014c). Valeur guide environnementale – AMPA - n° CAS 1066-51-9. Rapport DRC-13-126836-03818A, 19 p.

INERIS (2016a). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Octylphénols et éthoxylates. Rapport DRC-16-158744-11472A, 35 p.

INERIS (2016b) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Naphtalène. Rapport DRC-10-109974-00932B version 4, 93 p.

IVL Swedish Environmental Research Institute (2006) Results from the Swedish National Screening Program 2005. Subreport 1: Antibiotics, anti-inflammatory substances and hormones. Report B1689, 100 p.

Kinnberg, K. (2003). Evaluation of in vitro assays for determination of estrogenic activity in the environment – Danish EPA, Working Report No. 43, 57 p.

Lenoble, C., Denize, C., Lestremau, F. & Beaumont, J. (2015). Identification des sources résiduelles d'alkylphénols. Thème 12 Action F. Rapport DRC-15-144773-10461A, 57p.

Manier, N., Pandard, P., Brion, F. & Aït Aïssa S. (2017). Inventaire des méthodes basées sur les effets ou les réponses biologiques pour l'évaluation de la contamination chimique des milieux aquatiques et rejets industriels. Rapport AQUAREF 2017, 21 p.

Nott, K., Gillet, M., Carbonnelle, P., Frippiat, C., Moutier, M., Ronkart, S., Delloye F. & Brahy V. (2018). Recherche des substances émergentes dans les eaux et intéressant la santé publique et l'environnement.

Programme de Recherche « IMHOTEP » (Inventaire des Matières Hormonales et Organiques en Traces dans les Eaux Patrimoniales et Potabilisables) - Rapport final.

RPS BKH Consulting Engineers (2002). Endocrine disrupters: study on gathering information on 435 substances with insufficient data. Final report, 52 p. + annexes.

Strub, M.-P. (2010). N° CAS du nonylphénol et de l'octylphénol. Aquaref, Rapport DRC-09-102844-15164C, 15 p.

UK-EPA (2002). Assessment of (anti-) œstrogenic and (anti-) androgenic activities of final effluents from sewage treatment works. 61 p.

Vethaak, A. D., Rijs, G. B. J., Schrap, S. M., Ruiter, H., Gerritsen, A., Lahr, G. J., Belfroid, A. C. , de Boer, J., Bulder, A. S., Kuiper, R. V., Legler, J., Murk, A. J., de Voogt, P., van der Velde, E. G. & Verhaar, H. J. M. (2002). Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands. RIZA/RIKS-report no. 2002.001, Lelystad/Den Haag, 293 p.

WHO (2013) State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012. An assessment of the state of the science of endocrine disruptors prepared by a group of experts for the United Nations Environment Programme and World Health Organization. Ed. by Bergman et al., 289 p. incl. annexes.

WRc-NSF (2002). Study on the scientific evaluation of 12 substances in the context of endocrine disrupter priority list of actions. Final report.

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX
Rapport 2018-01690