



3^{ème} rencontre Groupe
distributeurs et producteurs d'eau
potable de la plaine d'Alsace
26 mai 2011 - Strasbourg

**LES COMPOSES
EMERGENTS ET A PREOCCUPATION NOUVELLE,
DE L'OCCURRENCE A L'EVALUATION DES RISQUES**

Jean-françois MUNOZ

Agence Nationale de Sécurité Sanitaire
Laboratoire d'hydrologie de Nancy



Conforter la sécurité sanitaire dans le contrôle de la qualité des eaux

DES MISSIONS DE REFERENCE

- Appui scientifique et technique : levées de doute, confirmation de résultats CS
- Gestion des agréments : aptitude, performances, visites
- Animation de réseaux de laboratoires :
 - Développement méthode, Exercices inter-laboratoires
- Campagnes nationales d'occurrence composés émergents et préoccupants

DES MISSIONS D'ETUDES ET DE RECHERCHES

- Rémanence et transfert de pesticides vers les ressources brutes en EDCH
- Résidus de désinfectant dans les réseaux d'EDCH
- Matériaux de conditionnement des eaux (EMN et ES)
- Détection et le comportement de micro-organismes pathogènes dans les EDCH



Etat des lieux composés réglementés qualitatif : MEEDTL

Etat des lieux composés réglementés quantitatif : MSanté

Définition - Acteurs

Propositions recherche

Perspectives de campagnes nationales exploratoires

Les résidus de médicaments

Les perfluorates

Etat des lieux composés réglementés qualitatif : MEEDTL

Etat des lieux composés réglementés quantitatif : MSanté

Définition - Acteurs

Propositions recherche

Perspectives de campagnes nationales exploratoires

Les résidus de médicaments

Les perfluorates

ETAT DES LIEUX COMPOSÉS RÉGLEMENTÉS QUALITATIF : MEEDTL

Arrêté du 25 janvier 2010 - polluants spécifiques de l'état écologique	10
candidates DCE directive 2008/105/CE - Annexe III : substances candidates annexe X DCE	11
Convention de Stockholm : polluants organiques persistants (POP)	12
PNSE 2 - action 5	17
Directive 2000/60/CE - Annexe X / Directive 2008/105/CE : substances dangereuses prioritaires (SDP)	20
Directive 2000/60/CE - Annexe X / Directive 2008/105/CE : substances prioritaires (SP)	21
Arrêté du 25 janvier 2010 - Annexe 8 : état chimique	56
Arrêté du 31 janvier 2008 - Annexe II : polluants avec seuil de rejet dans l'eau	95
Circulaire DEB du 29 septembre 2010 (RSDE 2ème phase STEU)	109
Circulaire 5 janvier 2009 (RSDE 2ème phase ICPE)	118
Arrêté du 17 juillet 2009 - Annexe I : substances dangereuses	145
Arrêté du 30 juin 2005 (PNAR) - substances pertinentes	148
Directive 76/464/CEE	150
Arrêté du 06 novembre 2008 (substances soumises à redevance pour pollution diffuse)	178
Arrêté du 07 décembre 2007 (substances soumises à redevance pour pollution diffuse)	198
Arrêté du 12 novembre 2009 (substances soumises à redevance pour pollution diffuse)	241
Circulaire du 13 juillet 2006 (surveillance eaux douces de surface)	244
OSPAR (substances potentiellement préoccupantes)	306
Total	823

Source : Ineris

ENVIRONNEMENT : ETAT DES PRODUITS REGLEMENTES DANS LES EAUX

benzo[a]pyrène	12	endosulfan	9	tributylétain cation	7
benzo[k]fluoranthène	12	hexachlorocyclohexane	9	endrine	7
hexachlorobenzène	12	pentachlorobenzène	9	trichlorobenzène	7
trifluraline	12	alcane en C10-13, chloro-	9	chlorfenvinphos	7
benzo(b)fluoranthène	11	tétrachlorure de carbone	9	p-octylphénol	7
mercure	11	simazine	9	zinc	7
anthracène	11	dieldrine	9	chrome	7
hexachlorobuta-1,3-diène	11	benzène	9	toluène	7
benzo[ghi]perylène	11	plomb	9	éthylbenzène	7
naphtalène	11	nickel	9	chloroéthylène	7
pentachlorophénol	11	diuron	9	1,2,4-trichlorobenzène	7
indéno[1,2,3-cd]pyrène	10	arsenic	9	phoxime	7
cadmium	10	cuivre	9	heptachlore	7
nonylphénol	10	tétrachloroéthylène	8	oxyde de diphényle, dérivé pentabromé	6
chloroforme	10	trichloroéthylène	8	TDE	6
1,2-dichloroéthane	10	isodrine	8	DDE 44'	6
aldrine	10	clofenotane	8	2,4-MCPA	6
dichlorométhane	10	4-tert-Octylphenol	8	chlortoluron	6
atrazine	10	alachlore	8	oxadiazon	6
fluoranthène	10	Di(2-ethylhexyl)phthalate	8	bentazone	6
isoproturon	10	2,4-D	8	1,1,1-trichloroéthane	6
chlorpyrifos	10	linuron	8	chlorocresol	6
		hexachlorocyclohexane gamma	8	dichlorvos	6
				malathion	6
				chlordan, pur	6
				Formaldéhyde	6

Source : Ineris

Etat des lieux composés réglementés qualitatif : MEEDTL

Etat des lieux composés réglementés quantitatif : MSanté

Définition - Acteurs

Propositions recherche

Perspectives de campagnes nationales exploratoires

Les résidus de médicaments

Les perfluorates

CODE DE LA SANTE PUBLIQUE :

- Eaux destinées à la consommation humaine
- Eaux de baignades, piscines, autres baignades en bassins
- Thermalisme, eaux minérales et conditionnées

Eaux destinées à la consommation humaine - 2009

Paramètres	n	Prélèvement	n/%
Microbiologiques	1 433 803	Distributions	212 285/70,2%
Pesticides	3 594 623	Productions	64 972/21,5%
Organoleptiques	1 090 552	Captages	25 314/8,4%
Autres familles	3 975 923		
Total	10 094 901		

Source : Ministère chargé de la santé ARS - SISE-Eaux

Etat des lieux composés réglementés qualitatif : MEEDTL

Etat des lieux composés réglementés quantitatif : MSanté

Définition - Acteurs

Propositions recherche

Perspectives de campagnes nationales exploratoires

Les résidus de médicaments

Les perfluorates

DÉFINITION COMPOSES EMERGENTS

- Faible concentration (ng/L ou µg/L)
- Toxicité ou impact sanitaire ou environnementale
- Persistants
- Bioaccumulables
- Peu de données de masse en occurrence
- +/- documentés en recherche
- Non réglementés
- Composés à préoccupation nouvelle

- Equipes de recherche
 - Université, CNRS, INRA,...
- Ecologie (MEEDTL)
 - Qualité écologique des masses aquatiques
 - Contrôle des rejets (industriels, STEP, ...)
 - DREAL, ONEMA, Agences de l'Eau, INERIS, Aquaref ...
 - Un programme de surveillance
- Santé (MTEsanté)
 - Usages de l'eau : alimentation, baignades, ...
 - Contrôle à la distribution
 - ARS, InVS, ANSES, LHN, ...
 - Un programme de contrôle sanitaire

Etat des lieux composés réglementés qualitatif : MEEDTL

Etat des lieux composés réglementés quantitatif : MSanté

Définition - Acteurs

Propositions recherche

Perspectives de campagnes nationales exploratoires

Les résidus de médicaments

Les perfluorates

EPA, review Susan D. Richardson

- Perfluorinated Chemicals (e.g., PFOA and PFOS)
- Pharmaceuticals
- DBPs (including NDMA and nitrosamines)
- Pesticide reaction/degradation products
- Brominated flame retardants (PBDEs)
- Perchlorate
- Nanomaterials
- Sucralose (Splenda !)
- Algal toxins
- Benzotriazoles
- Dioxane
- Sunscreen chemicals (UV filters)
- Gasoline additives
- Naphthenic acids
- Hormones
- Pathogens

Etat des lieux composés réglementés qualitatif : MEEDTL

Etat des lieux composés réglementés quantitatif : MSanté

Définition - Acteurs

Propositions recherche

Perspectives de campagnes nationales exploratoires

Les résidus de médicaments

Les perfluorates

PERSPECTIVES DE CAMPAGNES NATIONALES EXPLORATOIRES

Grenelle de l'environnement

- Engagement 103 : Maîtrise des risques liés aux résidus médicamenteux.
- Engagement 160: observation et veille sanitaires adaptés aux risques émergents.

PNSE II 2009-2013 :

- 18 mieux gérer les risques liés aux perturbateurs endocriniens
- 29 Réduire les apports de substances dangereuses dans l'eau
- 30 maîtriser la qualité sanitaire de l'eau distribuée
- 44 Mieux organiser et mieux gérer les risques et pathologies émergentes
- 47 Améliorer la connaissance et réduire les risques liés aux rejets de médicaments dans l'environnement

Plan Cancer, plan national résidus médicament, plan micropolluants organiques...

MEEDTL: Plan micropolluants organiques 2010-2013

- MAJ PNA contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses 2005
- Stratégie et plan d'actions du MEEDTL
- DCE, anticipation composés non réglementés
- Eaux de surface : MAJ liste 2013
- Campagne nationale eaux souterraines 2011: état zéro, MAJ liste
 - 411 molécules, classiques plus émergents
 - Médicaments, phtalates, alkylperfluorés, retardateurs de flamme, ...

PERSPECTIVES DE CAMPAGNES NATIONALES EXPLORATOIRES

PROGRAMME MTESanté ANSES EDCH 2008-2012

Perspective nouvelle directive Eaux de boisson, DCE

Présents dans la ressource naturelle

- Médicaments (publié 2011)
- Perfluorates (publié 2011)
- Phtalates – alkylphénols-BPa

Impactés par les filières de traitement

- Nitrosamines
- HAA-HAN

Liés à la distribution de l'eau

- MVC
- BPA

Etat des lieux composés réglementés qualitatif : MEEDTL

Etat des lieux composés réglementés quantitatif : MSanté

Définition - Acteurs

Propositions recherche

Perspectives de campagnes nationales exploratoires

Les résidus de médicaments

Les perfluorates

Campagne nationale d'occurrence des médicaments dans les eaux

<http://www.anses.fr/Documents/LABO-Ra-EtudeMedicamentsEaux.pdf>



LISTE PRIORITAIRE

- 3300 COMPOSES ACTIFS (HUMAINS ET VETERINAIRES)
- GT ANSES - AFSSAPS – ANMV – LEM – SIVM
- OBJECTIFS :
 - EFFETS SANTE
 - PROBABILITE DE PRESENCE
- SCORE DE CRITICITE :

$$\text{Criticité} = \frac{\text{Quantité (kg) x solubilité (mg/mL)}}{\text{Activité (DJA)}}$$

Rapport « Hiérarchisation des r sids de médicaments d'intérêt pour l'analyse des ressources et des eaux traitées » - Novembre 2008 sur www.anses.fr

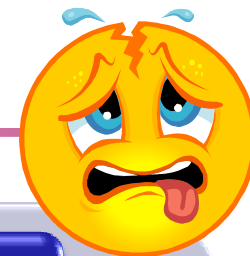
Médicaments...

Humains

	Molécules	Métabolites		Molécules	Métabolites
HORMONES	Lévonorgestrel		NEUROLEPTIQUES	Levodopa	Dopamine
	Estradiol	Estrone		Oxazépan	
	Progesterone			Fluoxamine	
	Ethinylestradiol			Acide Valproïque	
	Gestodène			Carbamazépine	10,11Epoxy-carbamazépine
ANTICANCEREUX	Hydroxycarbamide		CARDIOVASCULAIRE	Naftodrofuryl	
	Cytarabine			Heptaminol	
	Cyclophosphamide	Moutarde Phosphoramide Acroléine		Trimétazidine	
	Bleomycine			Aténolol	
	Fluorouracile			Pravastatine	
	Carboplatine			Ramipril	Ramiprilate
	Ifosfamide	Moutarde Isophosphoramide Acroléine		Losartan	
ANTIBIOTIQUES	Amoxicilline		PC	Amlodipine	
	Fosfomycine			Iobitridol	
	Erythromycine		DIVERS	Gadolinium	
	Ofloxacine			Metformine	
	Doxycycline			Paracétamol	4-Aminophénol
AINS	Acide Acétylsalicylique	Acide Salicylique		Ranitidine	
	Kétoprofène			Furosémide	
	Ibuprofène	Carboxy et Hydroxylbuprofen		Hydrochlorothiazide	
				Oméprazole	
				Caféine	

Vétérinaires

	Molécules	Classes thérapeutiques	Molécules
ANTIBIOTIQUES	Colistine	ANTICOCCIENS	Amprolium
	Dihydrostreptomycine Sulfate		Semduramicine
	Ampicilline		Narasin
	Oxytétracycline		Maduramicine
	Cefquinome Sulfate		Monensin
	Tylosine	ANTIPARASITAIRES	Pipérazine
	Benzylpénicilline procaïne (Pénicilline G)		Lévamisole
	Lincomycine		Dicyclanil
	Danofloxacine		Chlorsulon
	Florfenicol		Parconazole
Sulfadimérazine	Métrifonate		
		AltrénoGEST	



**Grande variété de familles chimiques
=> compromis en méthode multi-résidus**

=> Choix des étalons internes ?

**Molécules généralement très polaires
=> faibles rendements d'extraction**

**Effet matrice sévère et comportement
différent selon molécule et matrice**

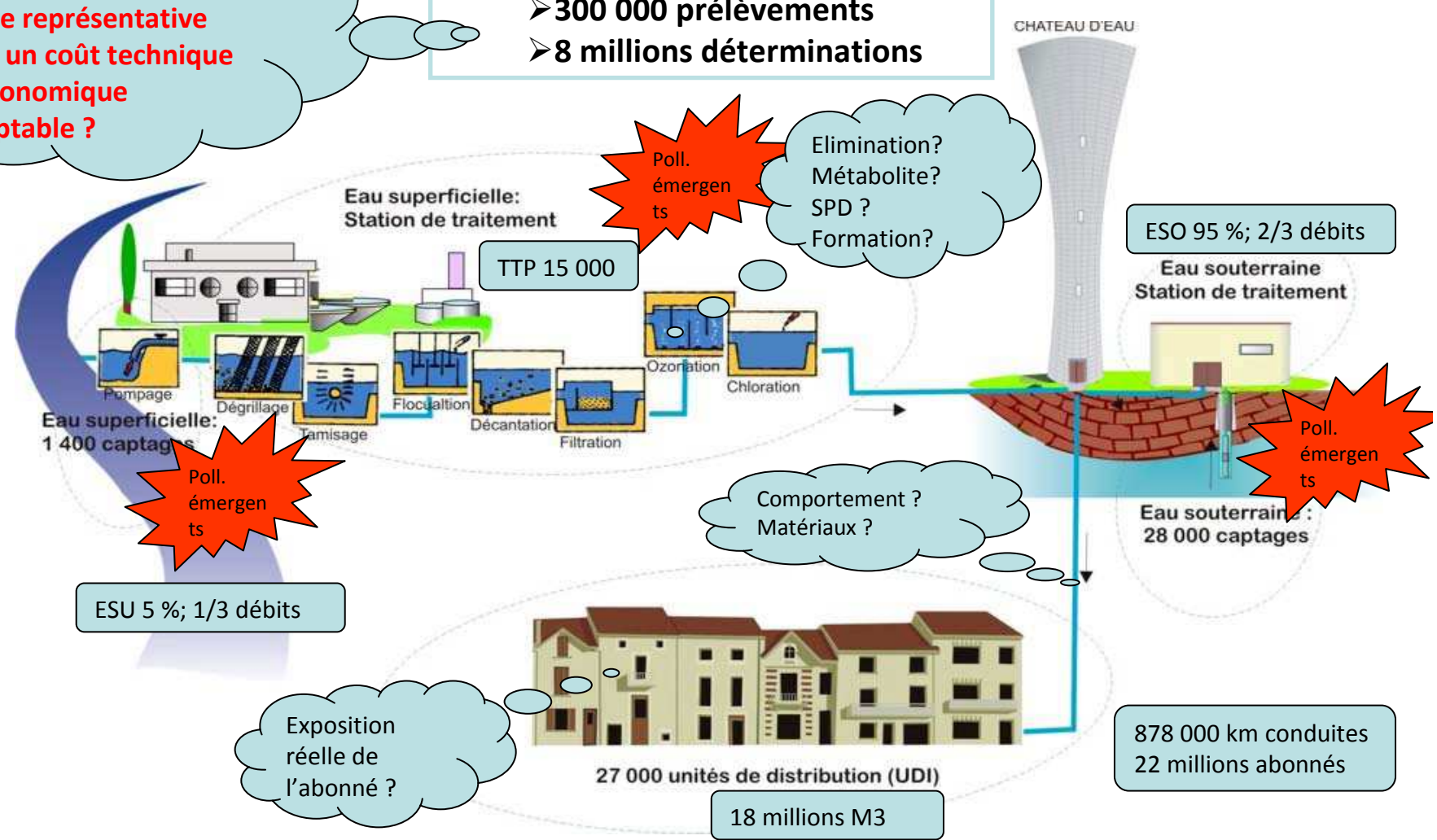
=> dopages

**Faible niveau de concentration
=> maîtrise des contaminations**

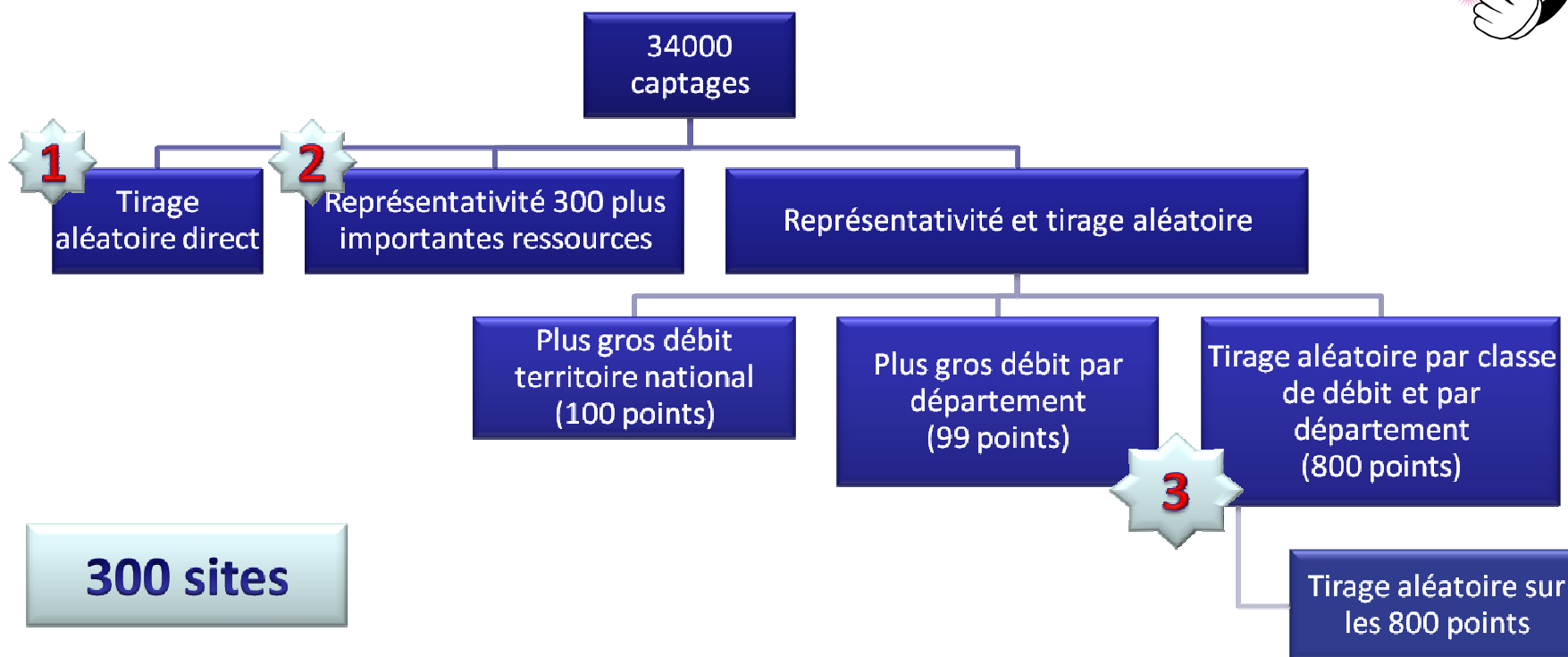
SPÉCIFICITÉS DES EAUX DE CONSOMMATION

Comment obtenir une image représentative pour un coût technique et économique acceptable ?

Contrôle sanitaire :
 ➤ 300 000 prélèvements
 ➤ 8 millions déterminations

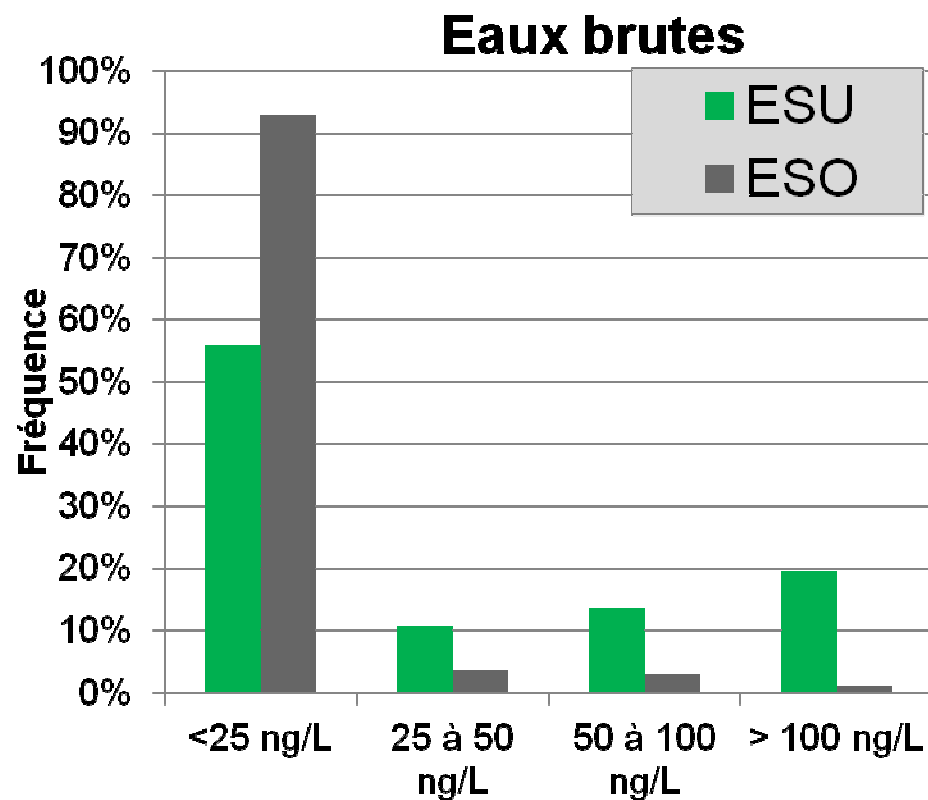


EXEMPLE STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE : MÉDICAMENTS

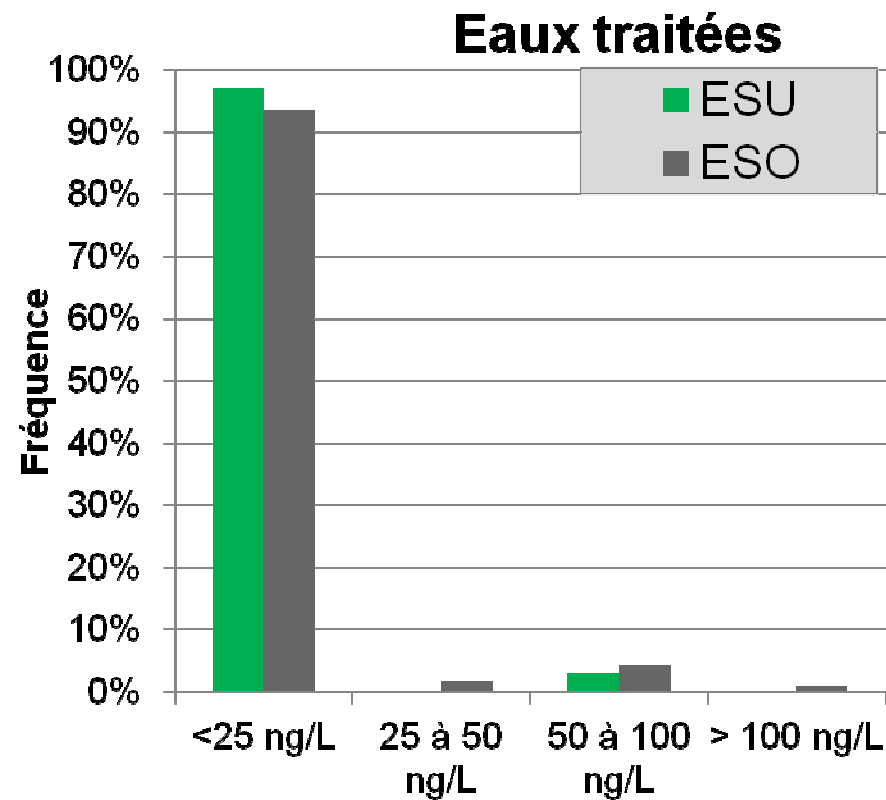


Stratégies	1	2	3
Débit utilisé par la population (en %)	0,75	40	24
Département couvert (en %)	80	75	100

CONCENTRATIONS CUMULÉES (HORS CAFÉINE)

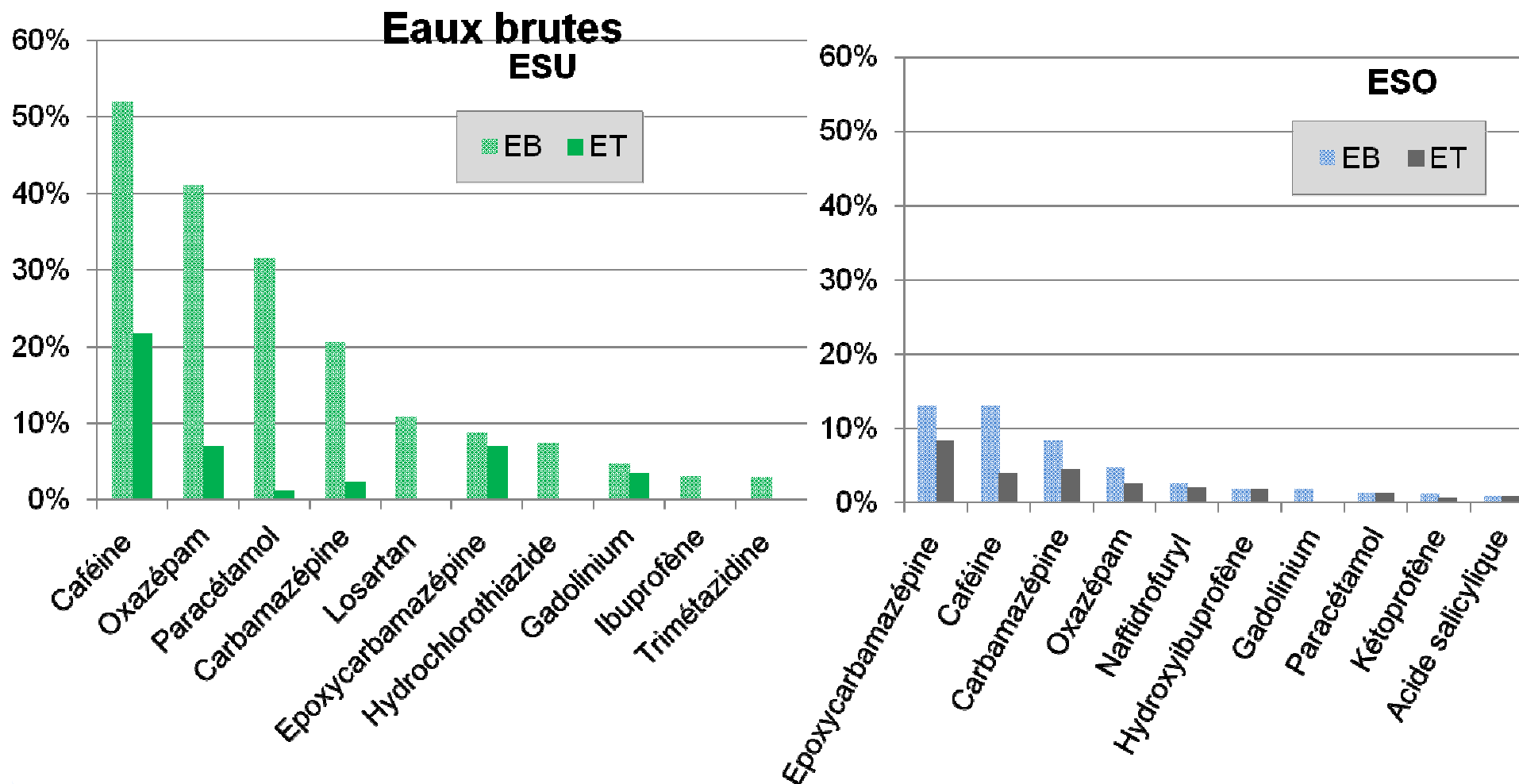


Concentration cumulée pour les
eaux brutes en ng/L



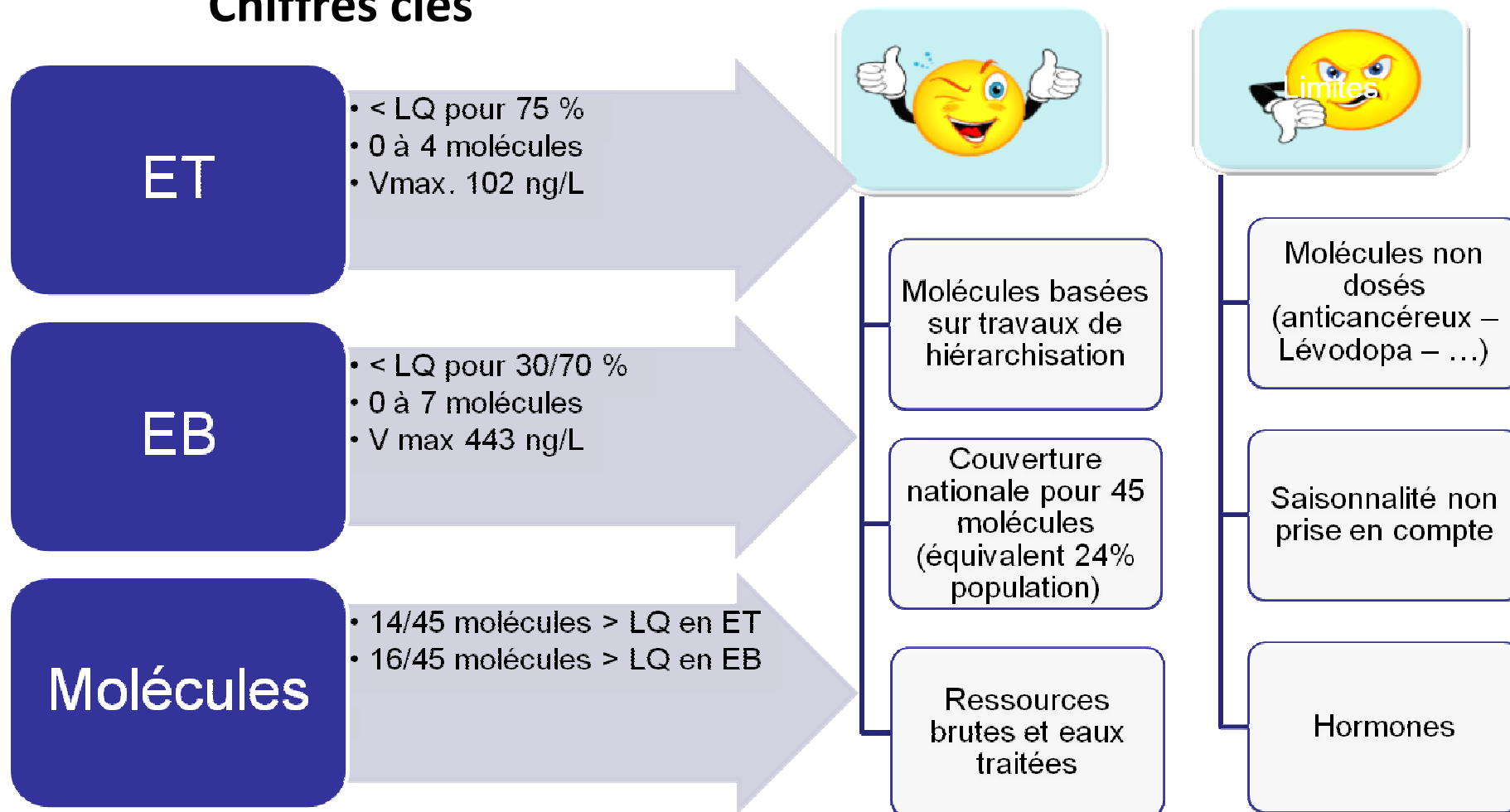
Concentration cumulée pour
les eaux traitées en ng/L

OCCURRENCE DES MOLÉCULES EN FONCTION DE LA NATURE DE L'EAU



CONCLUSIONS SUR LES RÉSULTATS

Chiffres clés



- Validation - adaptation de l'approche de l'indice de criticité pour établir une liste prioritaire
- Exposition :
 - Guide de l'agence européenne du médicament adaptée à l'eau destinée à la consommation humaine
- Etablissement d'une limite de qualité dans l'EDCH
 - AFSSAPS et ANMV
 - Données toxicologiques et pharmacologiques
 - Modèle d'élaboration (DJA, VTR)

Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet
Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'Homme aux résidus de médicaments
via l'eau destinée à la consommation humaine – Juin 2010 sur www.anses.fr

- Saisine Carbamazépine

Etat des lieux composés réglementés qualitatif : MEEDTL

Etat des lieux composés réglementés quantitatif : MSanté

Définition - Acteurs

Propositions recherche

Perspectives de campagnes nationales exploratoires

Les résidus de médicaments

Les perfluorates

Campagne nationale d'occurrence des alkyl-perfluorés dans les eaux

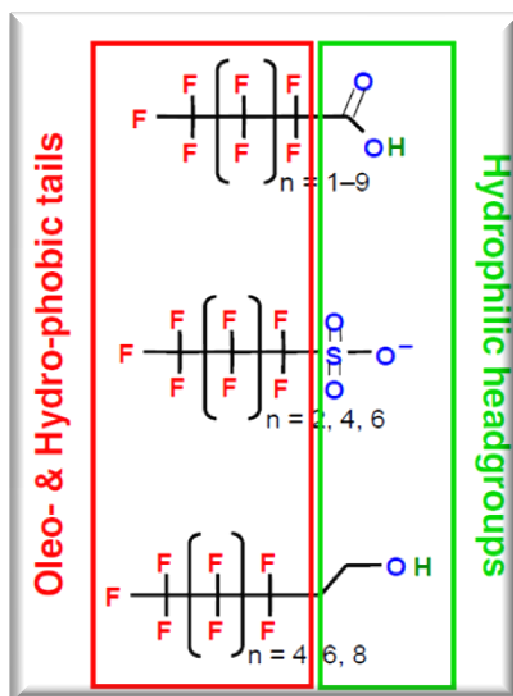
<http://www.sante.gouv.fr/les-composes-perfluores.html>



Qu'est-ce qu'un alkyl perfluoré (PFC)

Chaînes carbonées de longueurs variables, où la **majorité** des atomes d'Hydrogène ont été remplacés par des **atomes de Fluor**,

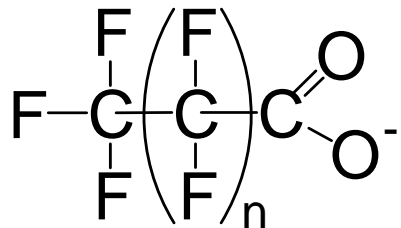
Des composés **hydrophobes et lipophobes**, utilisés dans plus de 200 applications industrielles et domestiques,



Des composés produits depuis la fin des années 40

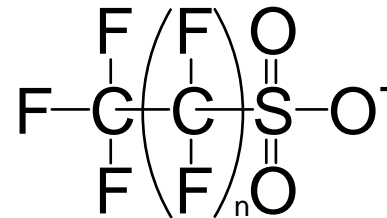
Qu'est-ce qu'un alkyl perfluoré (PFC)

➤ Une famille très nombreuse : **les plus connus :**



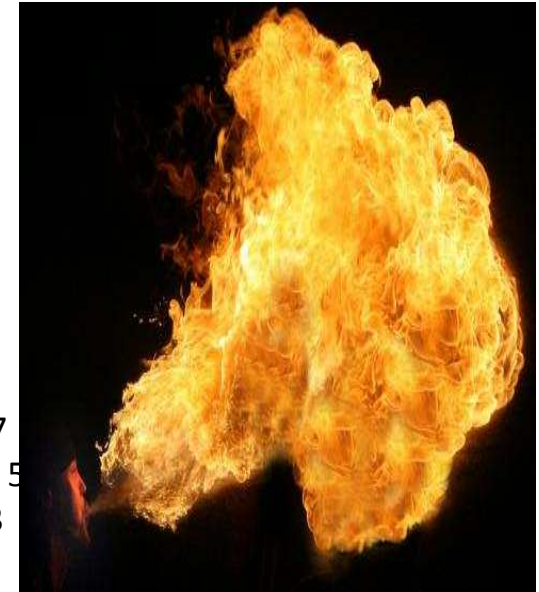
carboxylates (PFCA)

- Perfluorononyl carboxylate (PFNA) : n = 7
- Perfluorooctyl carboxylate (PFOA) : n = 6
- Perfluorohexyl carboxylate (PFHxA) : n = 4
- Perfluorobutyl carboxylate (PFBA) : n = 2

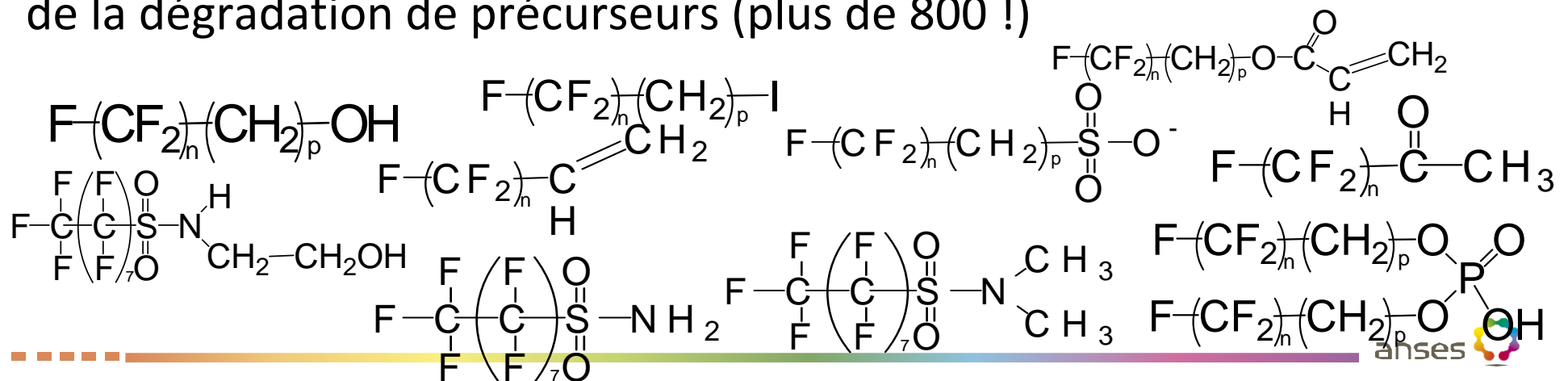


sulfonates (PFAS)

- Perfluorooctyl sulfonate (PFOS) : n = 7
- Perfluorohexyl sulfonate (PFHxS) : n = 5
- Perfluorobutyl sulfonate (PFBS) : n = 3



➤ Leur présence dans l'environnement résulte de leur usage direct ou de la dégradation de précurseurs (plus de 800 !)

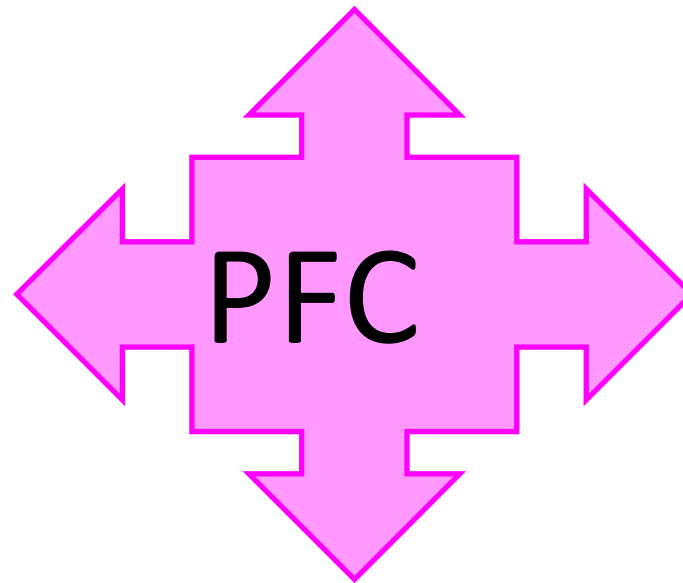


Les modes d'exposition pour l'homme



Exposition professionnelle

Exposition domestique



Exposition environnementale

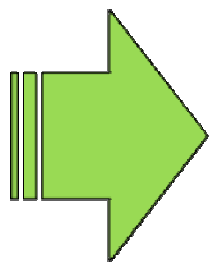
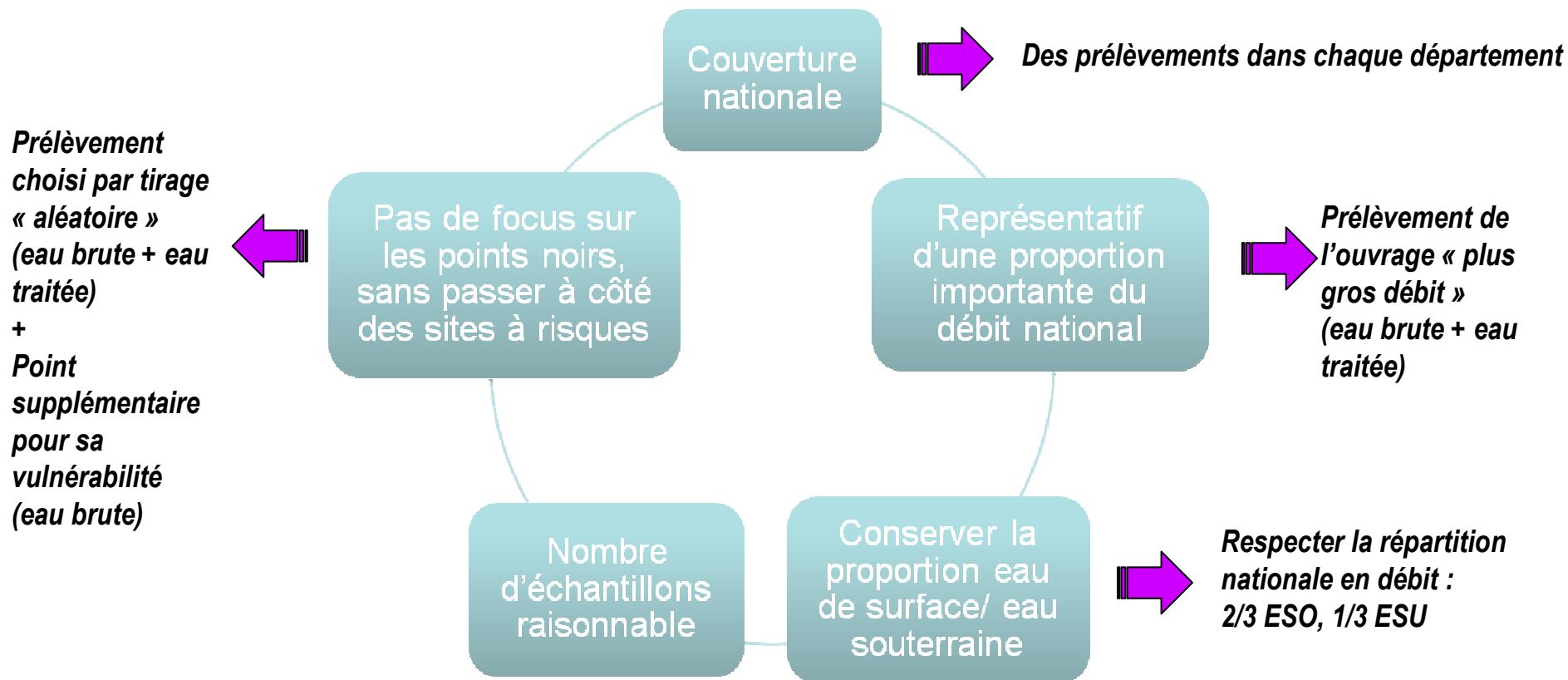


Exposition alimentaire



- Difficulté d'extrapoler les résultats obtenus sur des animaux à l'homme (excrétion),
- **Substances bio-accumulables ($C \geq 8$) ; l'organe cible est principalement le foie,**
- **Le PFOA n'est pas métabolisé,**
- Pas de génotoxicité mise en évidence pour PFOA,
- L'élimination du PFOA est très lente (demi-vie estimée à 4,4 ans),
- Augmentation de l'incidence des cancers du foie, du pancréas et des testicules chez le rat (exposition orale),
- **A ce jour, aucune étude menée sur des travailleurs exposés ou une communauté utilisant de l'eau contaminée n'a montré d'effet néfaste pour l'homme** (Costa M *et al.*, JOEM, 2009, 51, 1-9, Emmett *et al.* JOEM, 2006, 48, 759-770),

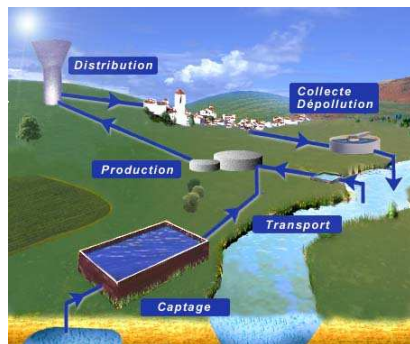
L'échantillonnage : contraintes et stratégie



- 1^{ère} campagne : entre juillet et septembre 2009
- 2^{de} campagne de confirmation échantillons (couple) positifs: Juin 2010

(prélèvements réalisés par les DT-ARS)

Bilan en terme d'échantillons



Eau brute

262 + 69 = 331 échantillons



Eau de surface



Eau souterraine

99 + 36 ESU

163 + 33 ESO

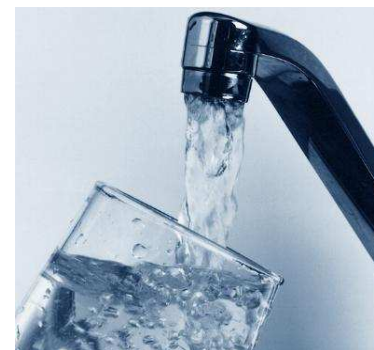
10 PFC

(3 PFAS et 7 PFCA)

SPE-LC/MSMS

Limite de quantification

4 ng/L



Eau traitée

41 + 69 = 110 échantillons



Eau de surface



Eau souterraine

26 + 38 ESU

15 + 31 ESO

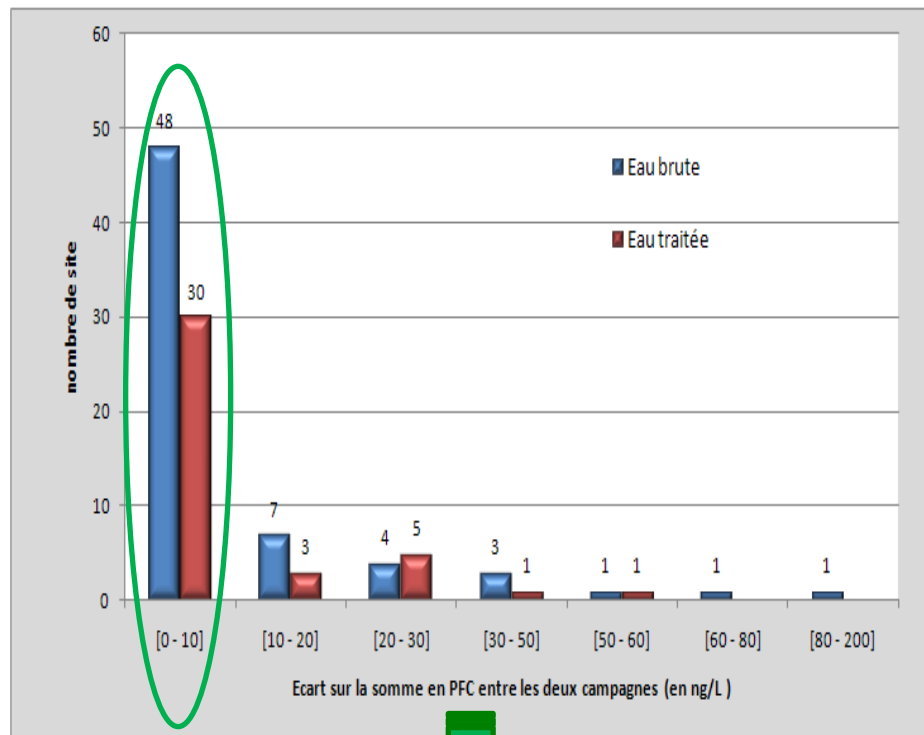
Résultats des deux campagnes

	[PFC]	LD 1.3 ng/L	LQ 4 ng/L	
Première campagne (été 2009)				
Eaux brutes : 262	132		64	66 ← PFOS(52) PFHxS(23) PFOA (20)
Eaux traitées : 41	2		16	32 ← PFOS(19) PFHxA(11) PFOA (7)
Seconde campagne (Juin 2010)				
Eaux brutes : 262	3		21	45 ← PFOS(32) PFHxS(23) PFOA (16)P
Eaux traitées : 41	7		27	35 ← PFOS(19) PFHxA(19) PFHxS (14)

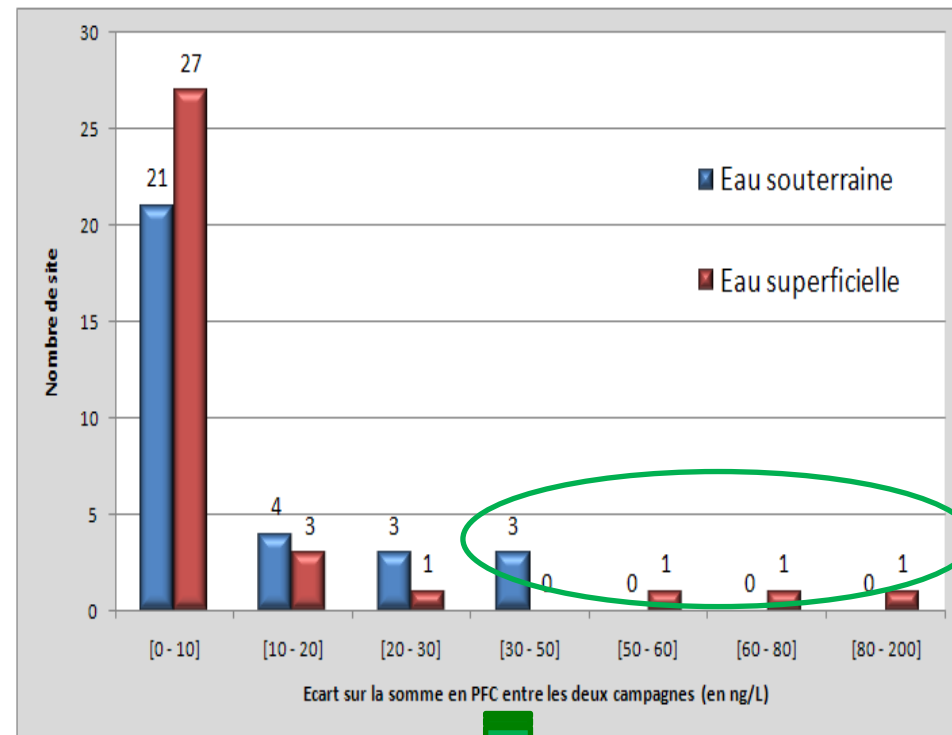


Les enseignements des deux campagnes

➤ Comparaison temporelle

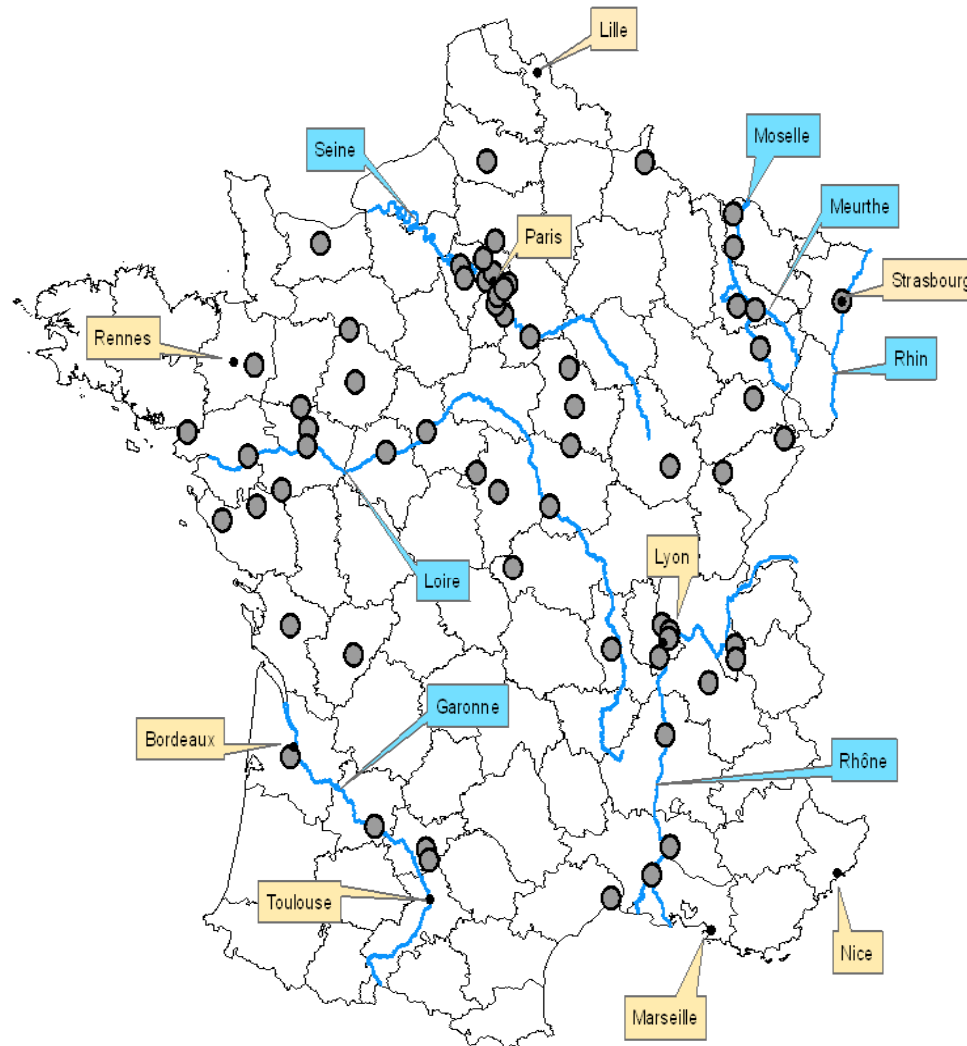


Les concentrations en somme de PFC
varient peu
⇒ Contamination en PFC relativement
stable sur 2 points espacés d'un an



Variations importantes du niveau de
contamination pour les **ressources**
superficielles

Cartographie des sites positifs



Synthèse des campagnes sur les alkyls perfluorés

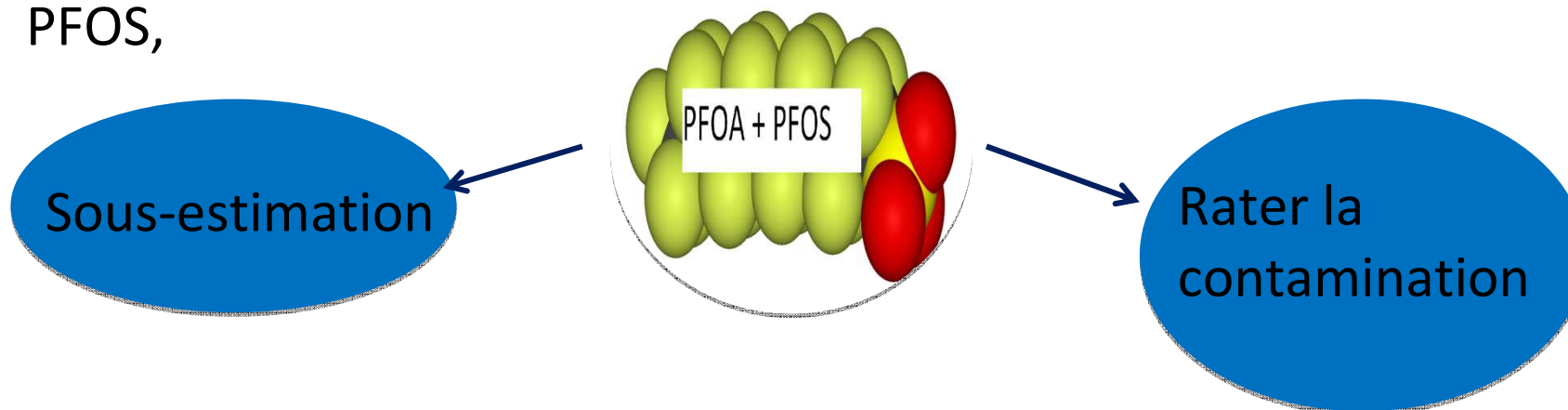
- Aucun site fortement contaminé mis en évidence au cours de cette étude,
- La valeur cumulée en PFC a été au maximum de 180 ng/L pour une eau traitée,
- Toujours en eau traitée, le PFC retrouvé en plus forte concentration est le PFHxA (125 ng/L),
- Résultats par rapport aux valeurs réglementaires proposées dans d'autres pays pour l'eau potable :

	PFOA	PFOS
EPA (Provisional health advisory value)	400 ng/L	200 ng/L
Minnesota (Chronic non-cancer health risk limit value)	300 ng/L	300 ng/L
Allemagne (Health-based guidance value for safe lifelong exposure for all population groups)	300 ng/L	
New Jersey (Health-based drinking water concentration protective for lifetime exposure)	40 ng/L	
Valeurs maximales retrouvées en eau traitée au cours de cette étude	19 ng/L	22 ng/L



Recommandations

- Ne pas limiter la recherche de ces substances aux seuls PFOA et PFOS,



Somme PFOA+PFOS < à 50% somme des 10 PFC

Eau Brute	Eau traitée
11/45 (24%)	12/35 (34%)

Eau Brute	Eau traitée
9/45 (20%)	12/35 (34%)
78 ng/L dans un cas	83 ng/L dans un cas
< 25ng/L pour les autres cas	< 25ng/L pour les autres cas

- Plus grande mobilité des alkyls perfluorés à chaîne courte ($CF \leq 7$)
- Besoin d'estimer l'efficacité des filières de potabilisation



3^{ème} rencontre Groupe
distributeurs et producteurs d'eau
potable de la plaine d'Alsace
26 mai 2011 - Strasbourg

MERCI DE VOTRE ATTENTION

