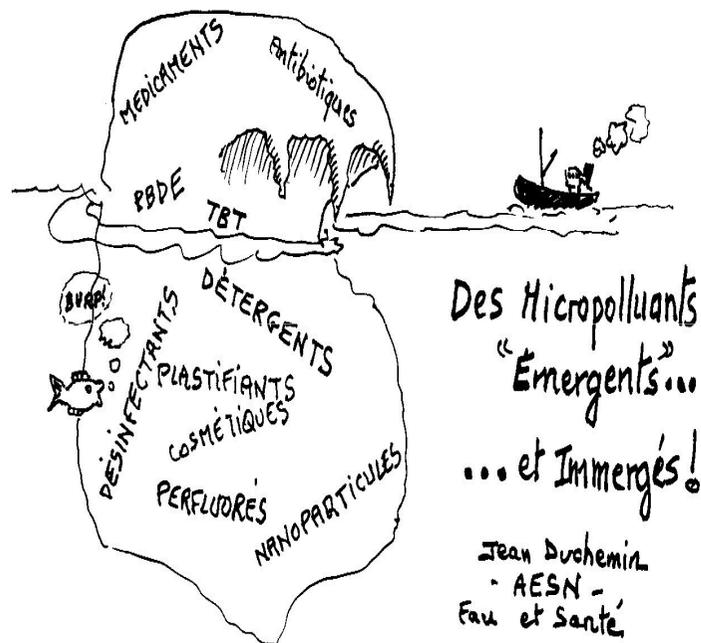


Micropolluants présents dans les milieux aquatiques
et leur impact sur la santé humaine

Exemple de l'agglomération parisienne



Micropolluants « historiques » et « émergents », voire « immergés » en Seine : quels sont les plus préoccupants ?

Principaux risques pour le biote aquatique et les usagers, priorités de surveillance, de connaissance, et réduction des sources

Jean DUCHEMIN

Membre de l'Académie de l'Eau

>100 000 substances synthétiques, et nous et nous et nous...



- **Dioxine, médicaments, radioéléments...** Certains micropolluants suspectés dans l' eau provoquent dans le public, des résonances particulières et inquiétudes bien amplifiées par les sunlights des média, d'où des « mises à l'agenda » brutales et globales pas toujours rationnelles et justifiées .
- D'autres, sans doute **trop familiers pour inquiéter**, ne véhiculent pas la même charge affective : bien malin qui intéressera le public à des substances à l' impact toxique pourtant avéré, bien qu'insidieux, comme le **plomb ou les détergents...**



- D'autres enfin sont **trop récents** pour avoir été bien évalués quant à leurs effets sur la santé et l' environnement, ou bien les **outils** standardisés manquent pour bien mesurer certains effets (ex. perturbation endocrinienne/immunité, dosage et effets des nanoparticules...)

Micropolluants présents dans les milieux aquatiques
et leur impact sur la santé humaine

1-Les « historiques »

(métaux lourds, organochlorés dont DDT et PCB , HAP.....)



23 et 24 novembre 2016 - Cité de l'Eau et de l'Assainissement du SIAAP - Colombes

Quelles espèces « sentinelles » estuariennes ou marines ?

🔹 Poissons: sole, carrelet, rouget, raie, bar, éperlan, maquereau...



🔹 Mollusques: huître, moules, coques, coquilles St Jacques, bulots.



🔹 Crustacés: tourteaux, étrilles, crevettes.



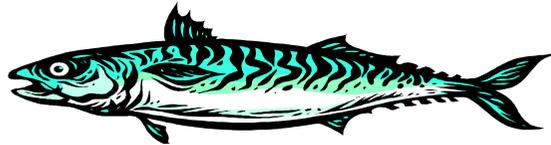
➡ espèces généralement « casanières » et donc susceptibles d'enregistrer le niveau de contamination en micropolluants du milieu qui les entoure et les nourrit. Les espèces devraient être à la fois bien réparties sur nos côtes, ce qui permet des comparaisons géographiques, et largement pêchées et consommées, ce qui autorise un calcul d'exposition des « gros » consommateurs aux micropolluants.

+ suivi contamination grands dauphins Cotentin/Manche ouest avec GECC depuis 2014



Complexation et biodisponibilité métaux toxiques

Arsenic (As) dans organismes marins



Arséno-Bétaïnes

(ex. chair roussette) :

Non assimilé digestion humaine

Mercure (Hg) avec bactéries des sols et sédiments



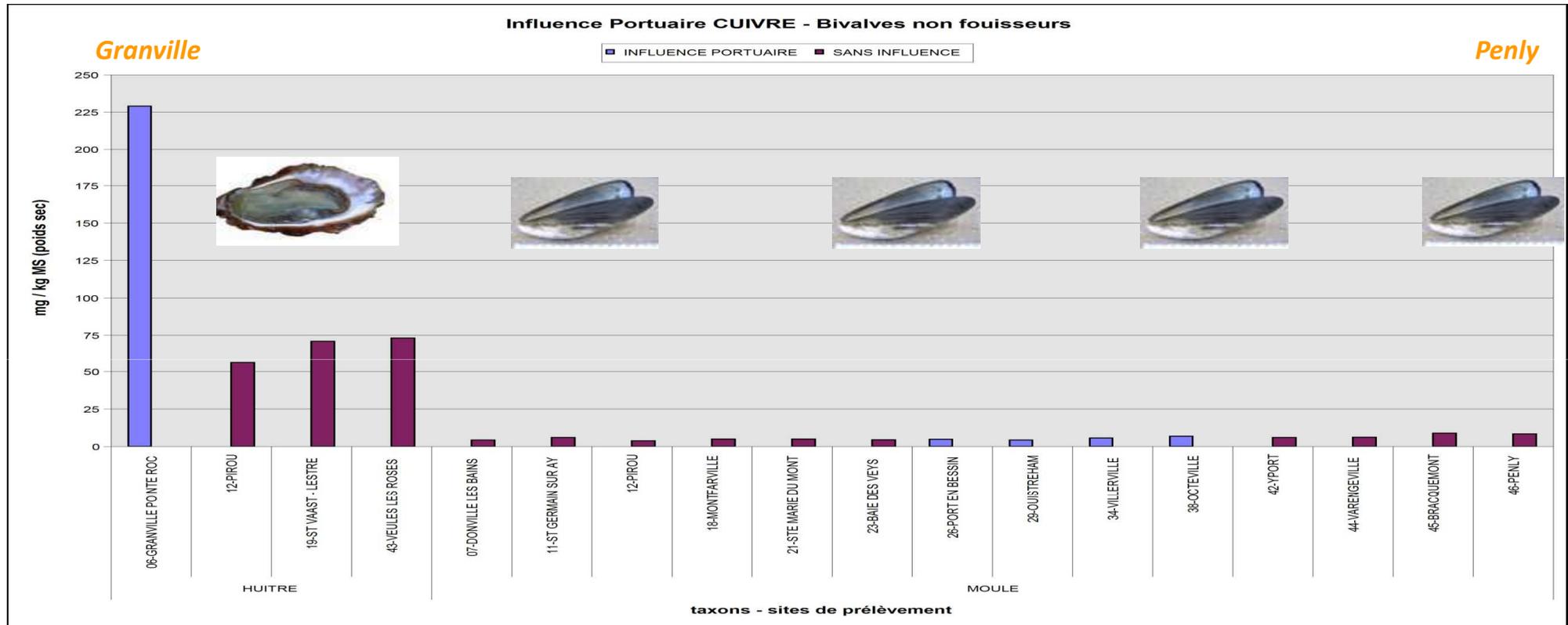
Méthyl-mercure
assimilable, contrairement au métal pur



Importance de la spéciation de certains micropolluants pour connaître leur biodisponibilité et toxicité in situ ou dans un aliment

Faune aquatique « sentinelle » (imprégnation et effets micropolluants)

Bioaccumulation : choisir le bon indicateur : ex. cuivre avec huîtres et moules



Les moules utilisent le cuivre et le régulent très bien dans leur chair -> elles sont un mauvais indicateur de contamination du milieu par Cu (3 à 7 mg Cu /kg de poids sec quel que soit le site).

Les huîtres par contre le bioaccumulent (plusieurs dizaines ou centaines de mg/kg PS), notamment à proximité immédiate de ports (produits anti-salissures coques bateaux ?)

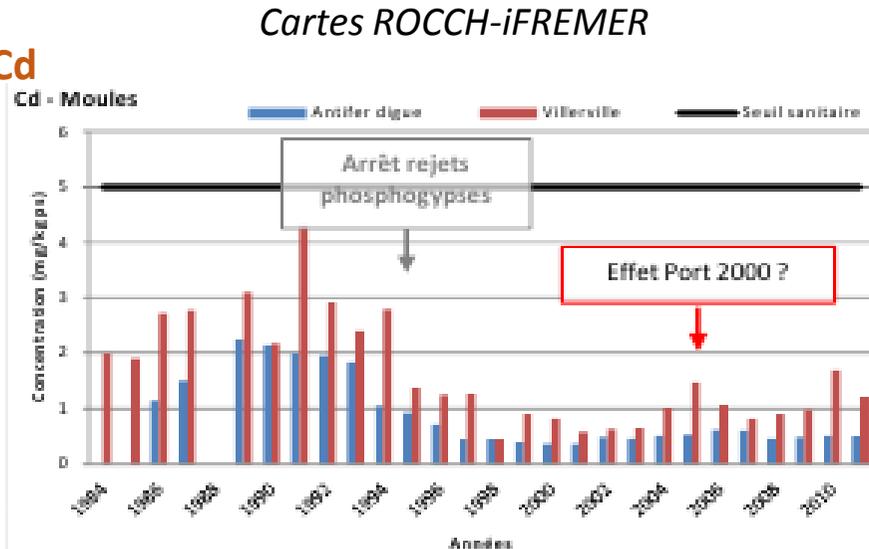
Les micropolluants Seino-marins I- Métaux et organo-métalliques

Substance	Principales origines dans le bassin Seine Normandie	Evolution rejets 1970 ⇨ 1990 ⇨ 2005 ⇨ 2015		
Le cadmium Cd-	Traitement de surface, piles, phosphogypses, encres	↗	↘	↘
Le mercure Hg-	industrie, dentisterie, thermomètres <i>(et bouclage plumes aigrette chapeliers...)</i>	↘	↘	↘
-Le cuivre Cu- -Les organo-étains- (MBT, DBT, TBT, TPhT)	Antifongique élevages (lisiers) Anti-algues (bateaux, bâches...) Traitement de surface, industrie	↗	↗	↗
- L'argent Ag-	Photographie, radiographie, traitement de surface, électronique	↗	→	↘
- Le nickel Ni-	Catalyseurs, acier « inox », Lisiers	↗	↗	→
- Le plomb Pb-	Essence voitures –Industrie - toitures	↗	↘	↘

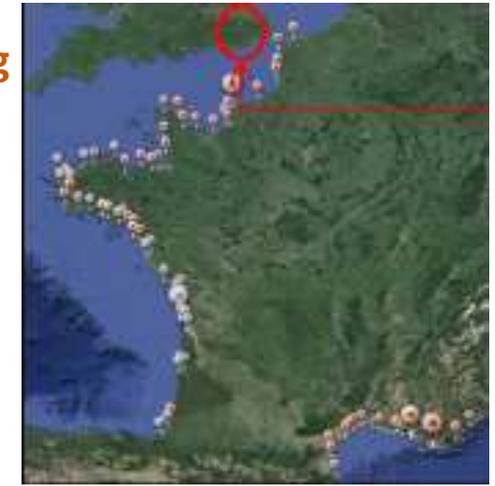
Métaux –évolution et comparaison géographique- Moules et huitres



Cd



Hg



Ag



Pb

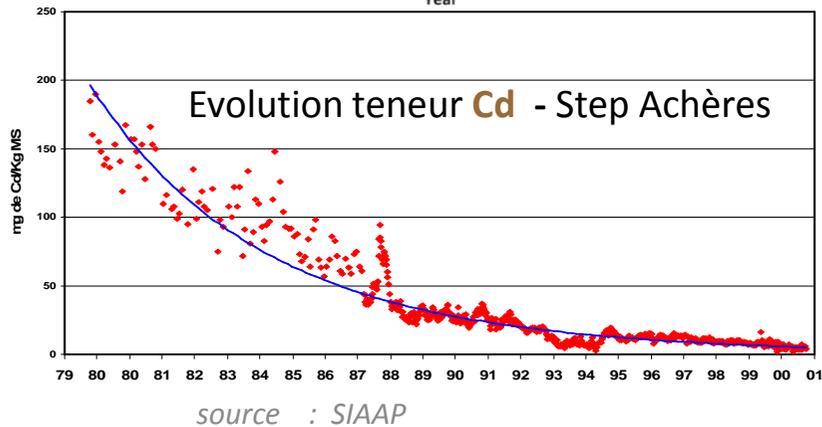
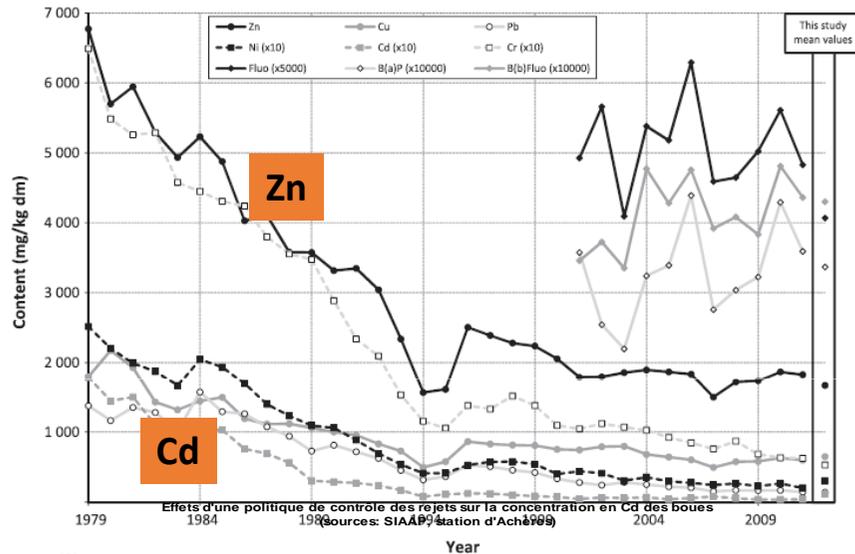


Graph. 14 : Evolution des concentrations en argent dans les moules d'Est Baie de Seine - ADEM/iFremmer ROCCH

Mercure, Cadmium, Plomb... : de gros progrès depuis 30 ans

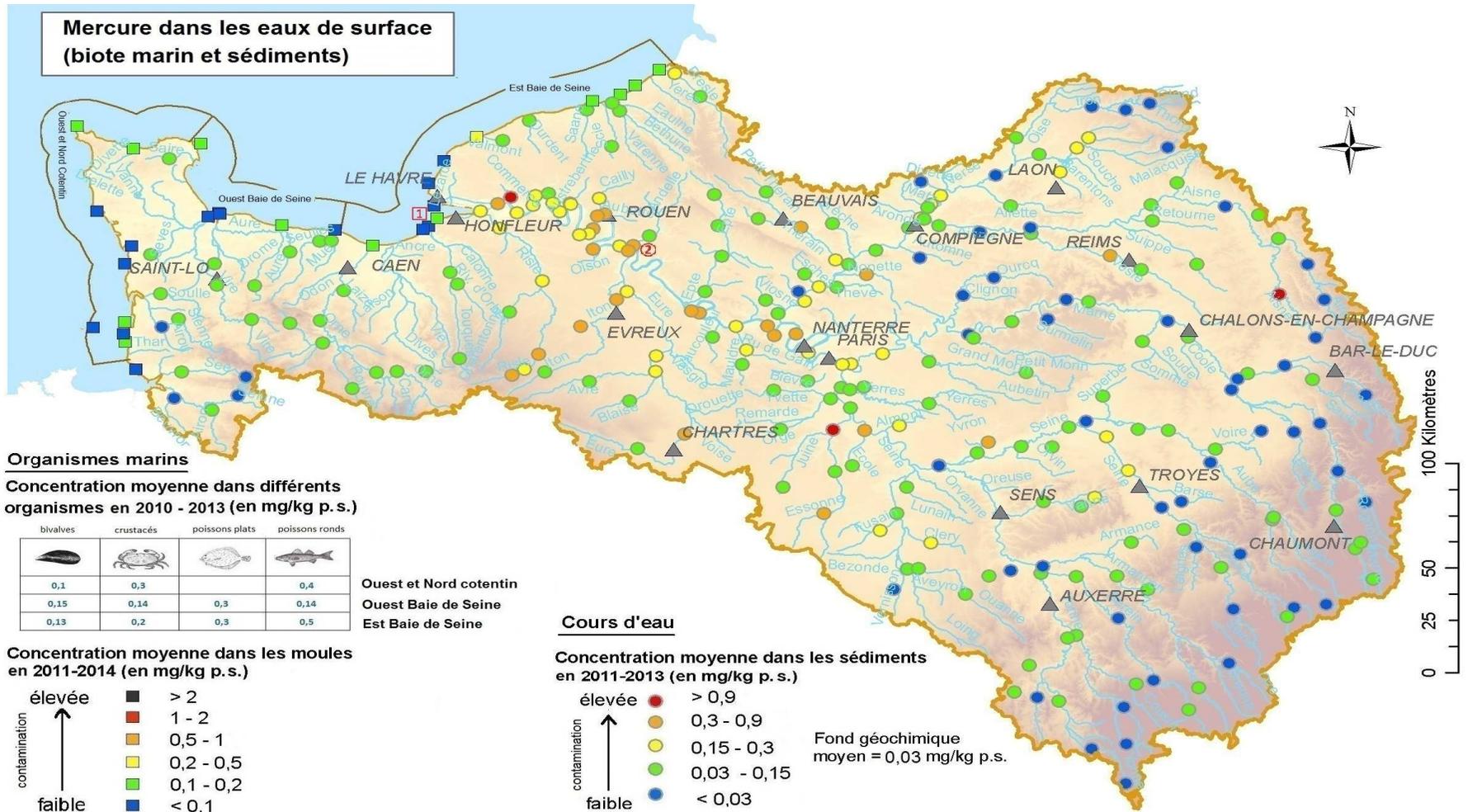
Les boues de STEP : de bons enregistreurs d'évolution

Boues d' Achères- teneur **métaux** 1979-2010

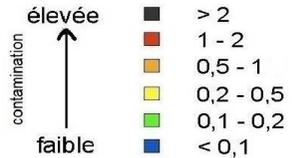


- Les teneurs en métaux lourds toxiques, notamment Hg, Cd et Pb, ne cessent de décroître dans les boues urbaines, grâce à une **prévention efficace à la source**
- -**mercure** des amalgames dentaires (*recupérateurs chez dentistes*) et thermomètres (*interdiction*), piles (*recupération*)
- -**cadmium** des industries raccordées –traitement de surface (*prétraitement rejets, substitués*), métallurgie, encres (*substitués*)-, toits de zinc, tuyaux PVC...,
- - **plomb** des poussières d'essence ÷3 en 20 ans, (*essence sans plomb*)
- - **argent** des industries - traitement de surface, photographie – (*traitement rejets, changement procédés*)

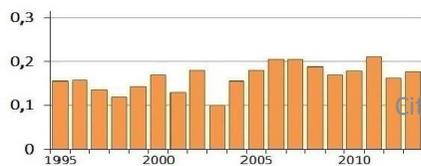
Mercure Hg



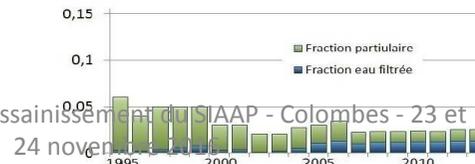
Concentration moyenne dans les moules en 2011-2014 (en mg/kg p. s.)



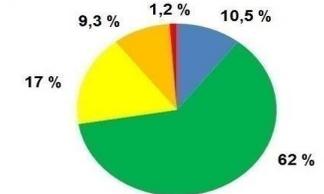
Evolution de la concentration moyenne annuelle dans les moules à Villerville (en mg/kg p. s.) ①



Evolution de la concentration moyenne annuelle dans l'eau de la Seine à Poses (en µg/l) ②



Répartition des stations par classe de contamination - cours d'eau -

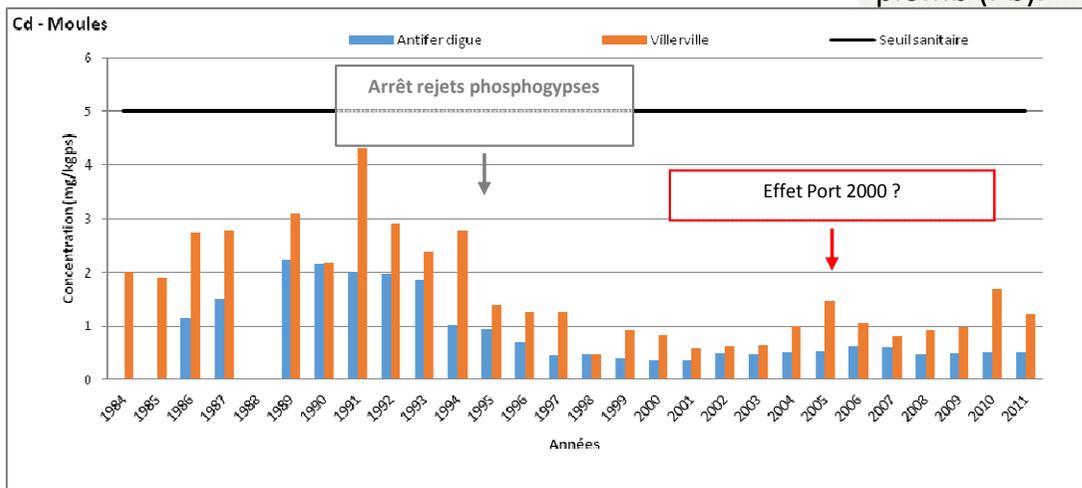


Le Cadmium

Ca va beaucoup mieux !!!!

Cd

Certains métaux sont des oligo-éléments nécessaires au bon fonctionnement des organismes mais néanmoins toxiques à forte dose (Ni, Fe, Cu, Zn, ...), d'autres sont inutiles à la vie et toxiques même à très faible dose (Hg, Pb, Cd).
Le cadmium (Cd) et le mercure (Hg) sont nettement plus bioconcentrables que le plomb (Pb).

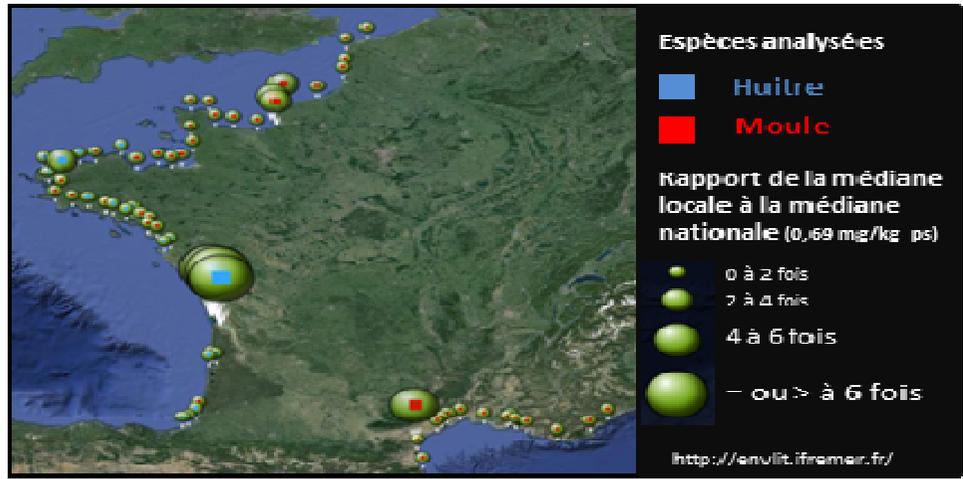


Graph. 1 : Evolution des concentrations en Cadmium dans les moules à Antifer et Villerville - Ifremer/ROCCH

-Réductions d'usage du Cd en **encres et peintures**, prétraitement rejets ou substitution en **traitement de surface des métaux**,
--**Arrêt des rejets de phosphogypses** par les industries fabriquant des engrais phosphatés en aval de la Seine dans les années 1990
→ **diminution des concentrations dans le biote** de l'est Baie de Seine, qui se poursuit puisque les concentrations dans les **moules** sont aujourd'hui **<10% du seuil sanitaire** (1mg/kg poids frais soit 5mg/kg poids sec) (Graph. 1).

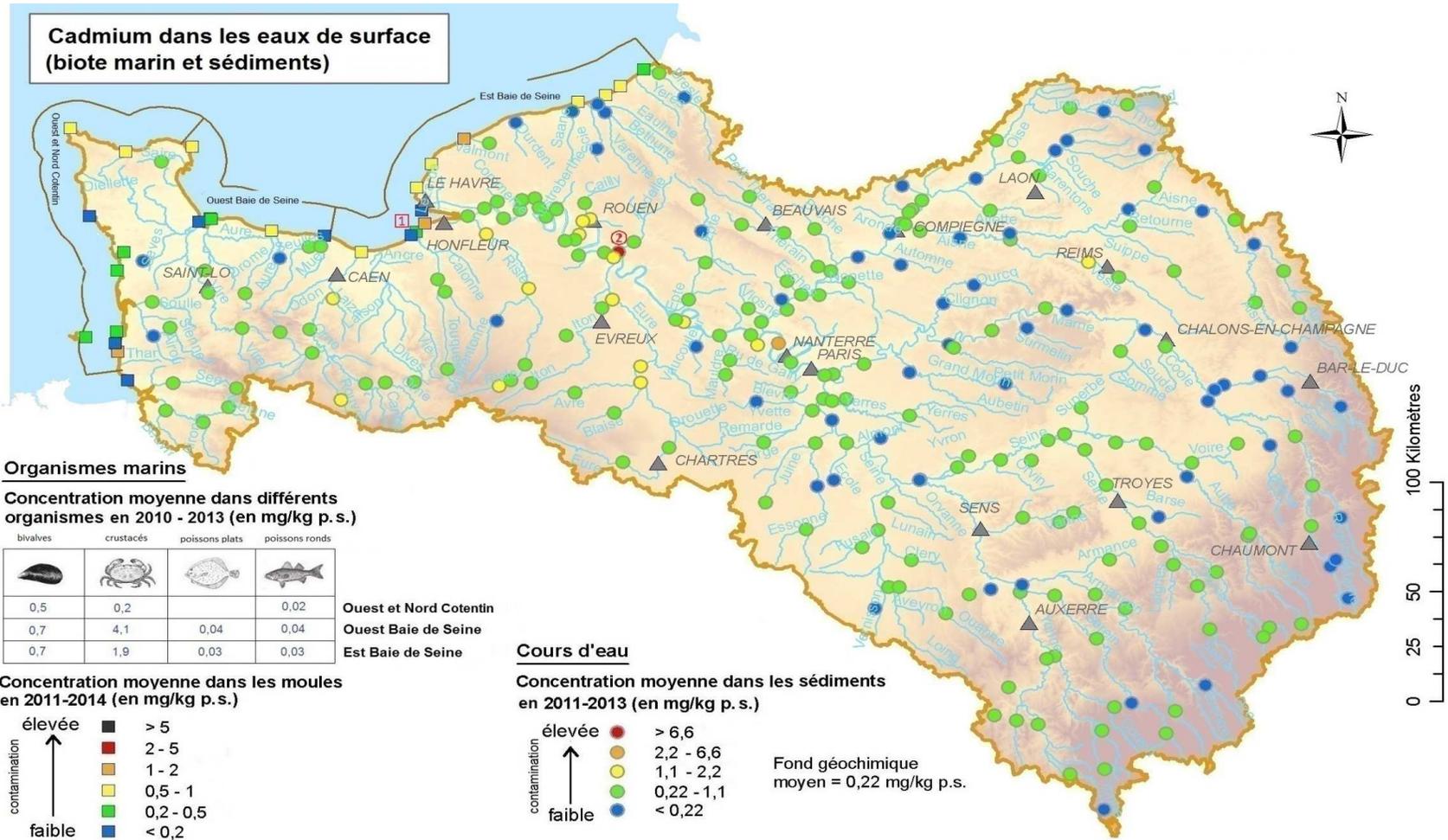
- Industrie chimique et électrique, traitement de surface**
- Engrais phosphatés (impureté)**
- Incinération des ordures**
- Combustion du charbon et des produits pétroliers**

La contamination des huîtres et moules par Cd est plus forte à l'embouchure de la Gironde que de la Seine. La Basse-Normandie quant à elle présente des niveaux très bas.



Carte 2 : Répartition du Cd - Ifremer - Réseau ROCCH

Cadmium Cd



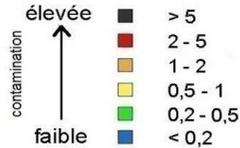
Organismes marins

Concentration moyenne dans différents organismes en 2010 - 2013 (en mg/kg p.s.)

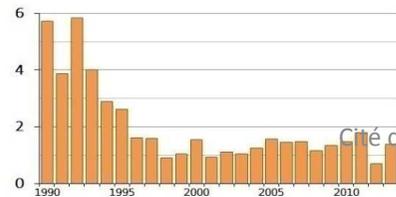
bivalves	crustacés	poissons plats	poissons ronds
0,5	0,2	0,04	0,02
0,7	4,1	0,04	0,04
0,7	1,9	0,03	0,03

Ouest et Nord Cotentin
Ouest Baie de Seine
Est Baie de Seine

Concentration moyenne dans les moules en 2011-2014 (en mg/kg p.s.)

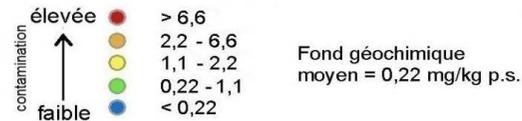


Evolution de la concentration moyenne annuelle dans les moules à Villerville (en mg/kg p.s.) ①

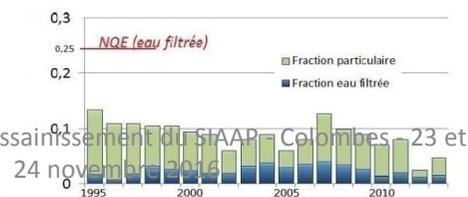


Cours d'eau

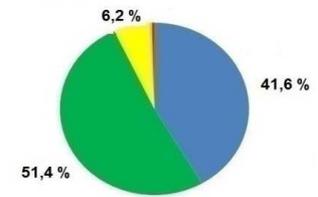
Concentration moyenne dans les sédiments en 2011-2013 (en mg/kg p.s.)



Evolution de la concentration moyenne annuelle dans l'eau de la Seine à Poses (en $\mu\text{g/l}$) ②

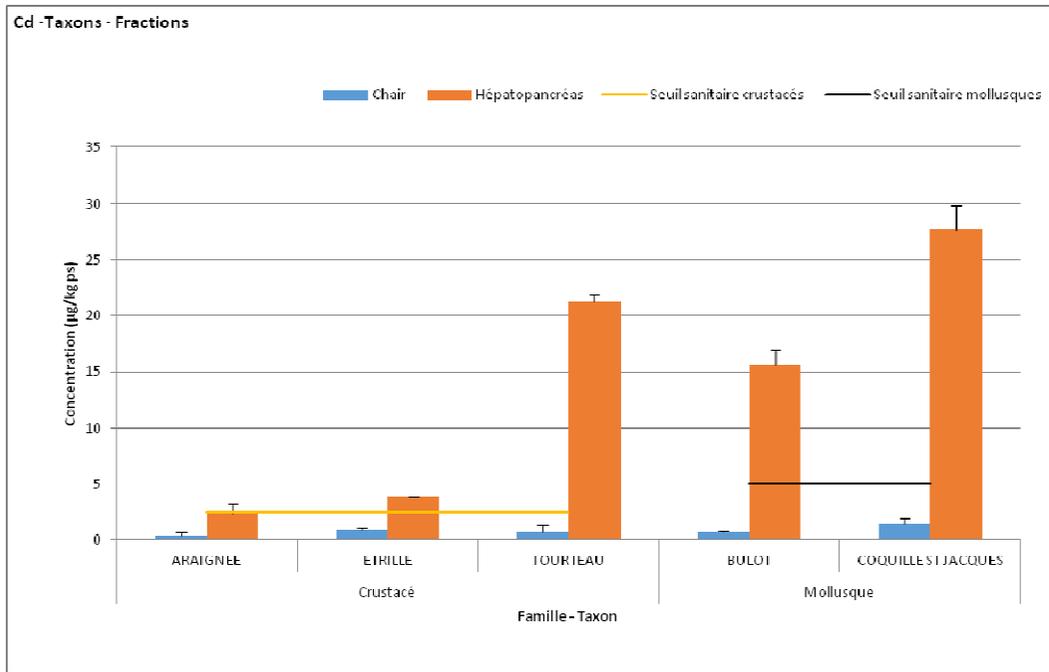


Répartition des stations par classe de contamination - cours d'eau -



Cité de l'Eau et de l'Assainissement du STAAP - Colombes - 23 et 24 novembre 2016

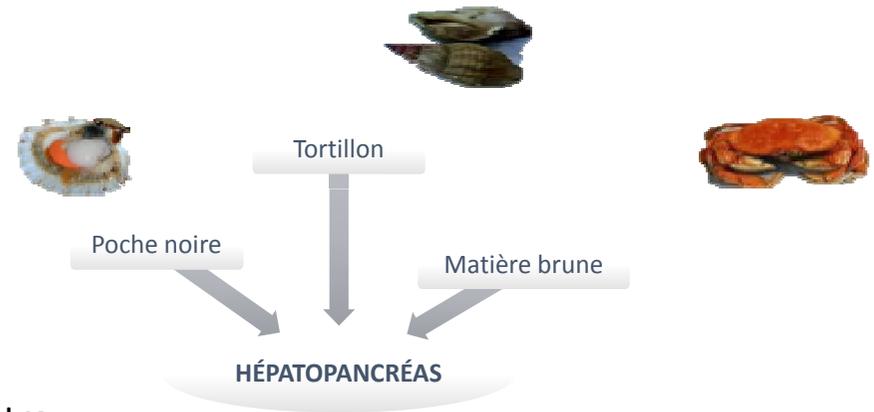
Cadmium (suite)



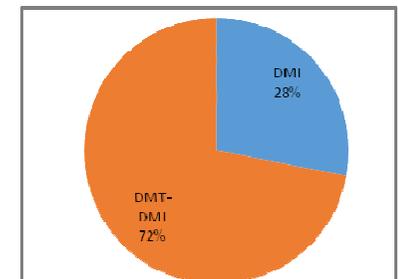
L'exposition au Cd par l'alimentation a augmenté d'un facteur 4 entre 2005 et 2010 selon l'étude *EAT2*¹. Les teneurs en **Cd des mollusques et des crustacés diminuent** progressivement, en revanche, elles auraient **augmenté dans les biscuits, le pain et le chocolat**. Ainsi, la part d'exposition au Cd par les **produits de la mer** chez les gros consommateurs havrais serait **passée d'environ 65 % en 2005 à 30 % de la Dose Mensuelle Ingérée (DMI) tous aliments confondus en 2010** .

Le cadmium, comme de nombreux micropolluants, se concentre plus dans les organes digestifs (**hépatopancréas**) que dans la chair des organismes.

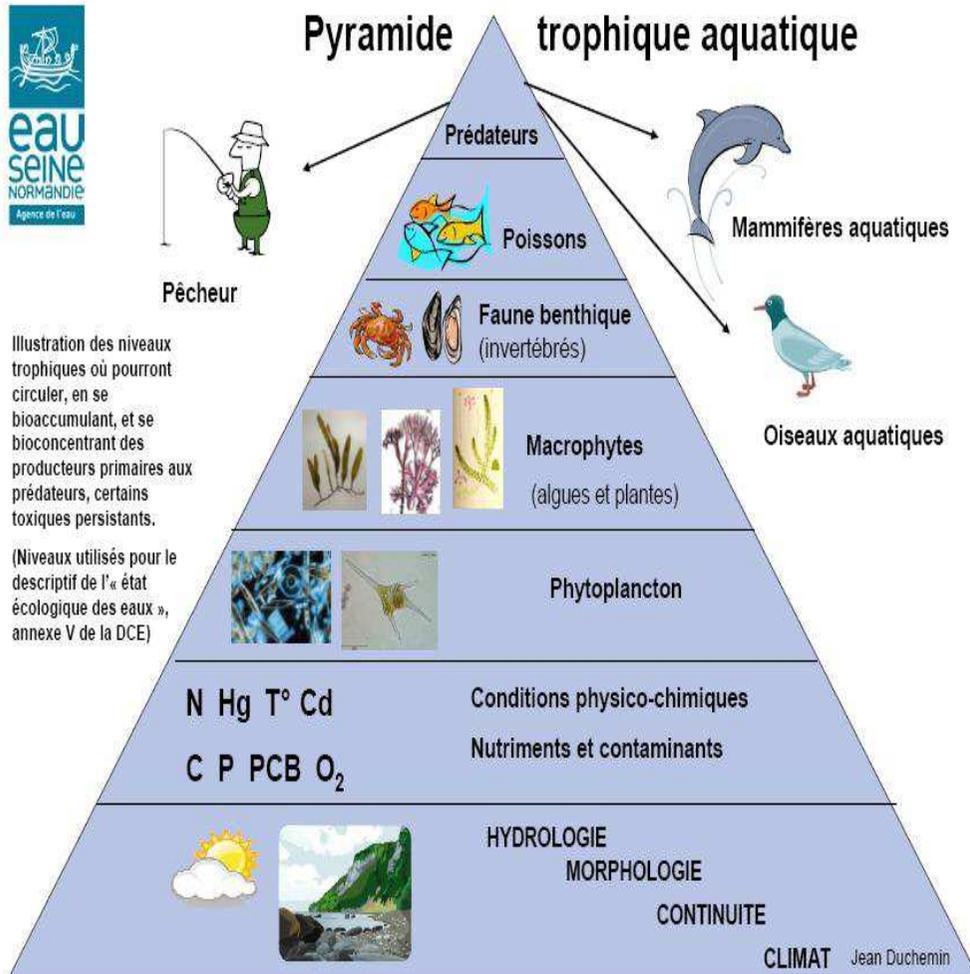
Sa concentration est 5 à 20 fois plus forte dans l'hépatopancréas des coquilles Saint-Jacques et des tourteaux que dans leur chair



Graph. 3 : Contribution des produits de la mer locaux à l'exposition totale au cadmium des gros consommateurs de poissons, mollusques et crustacés (région havraise)



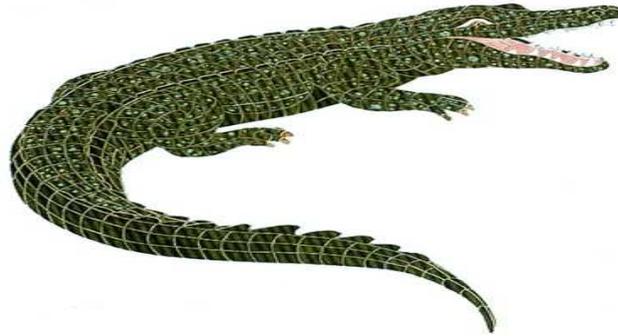
Anciens et nouveaux « POPS »



- Souvent reprotoxiques (cf **DDT**), immunodépresseurs (**PCBs**), voire cancérigènes (dioxines/furanes, HAP), ces anciens « durs à cuire » lipophiles et fortement bioamplifiables étaient un peu passés de mode dans les préoccupations.
- Les PCB sont récemment revenus sur le devant de la scène, avec la pêche aux anguilles...
- 1 Million de tonnes de PCB utilisées en ½ siècle dans le monde, ça ne s'évapore pas si facilement..
- (*cormorans Seine: 40 mg PCB/kg ps, mais -50 % en 15 ans dans moules Baie de Seine*)
- Les **PBDE** (retardateurs de flamme bromés) classés « substances dangereuses » de la DCE, 20 000T en 1985, 70 000 T en l' an 2000, usage plus prudent en Europe continentale qu'en Amérique du Nord : on en trouve 100 fois moins que des PCB dans nos écosystèmes aquatiques, et 20 fois moins dans le lait maternel qu'aux USA

Perturbations endocriniennes : des constats qui ne datent pas d'hier

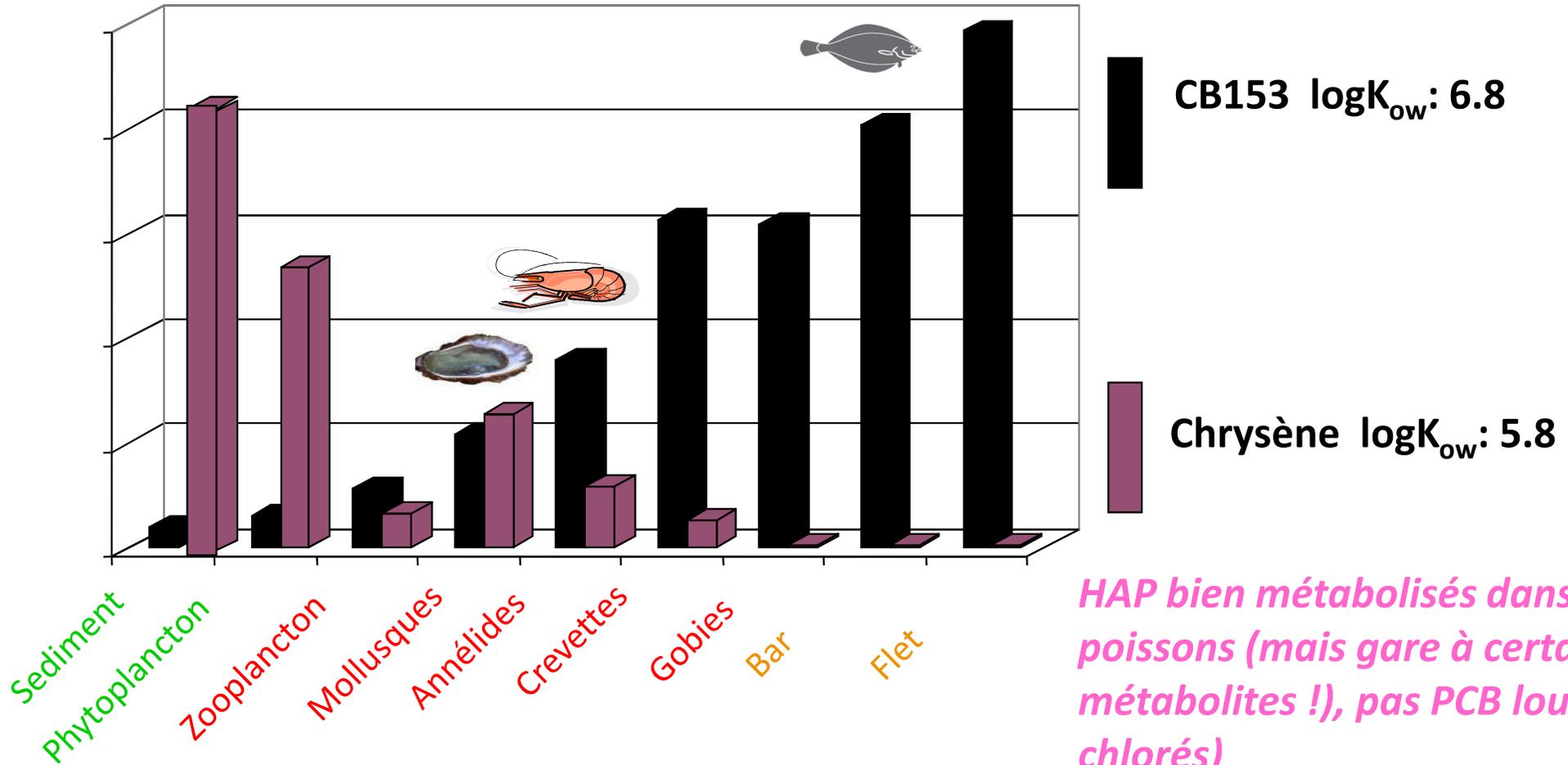
-La perturbation la plus étudiée est celle touchant les fonctions de reproduction au niveau des hormones stéroïdiennes c'est à dire les **oestrogènes, androgènes et progestérones** (cf organes sexuels anormaux alligators lac Apoka en Floride en 1950 avec **pesticides organochlorés**)



-Sur fonctions **thyroïdiennes** : développement système nerveux, croissance , système **immunitaire**...(cf enfants de pêcheurs Baltique, enfants Inuits, avec **PCB et autres organochlorés** poissons gras et phoques: retards développement physique et mental, vaccins inefficaces...)

-Cancers hormono-dépendants.

Bioaccumulation ou biotransformation



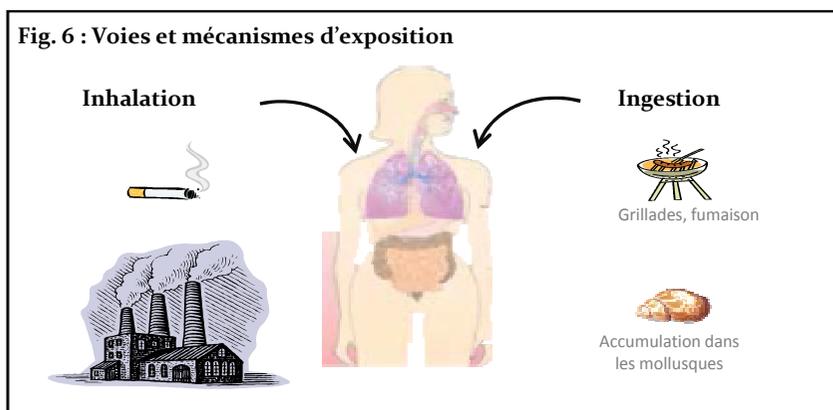
HAP bien métabolisés dans chair poissons (mais gare à certains métabolites !), pas PCB lourds (très chlorés)

Source A. Abarnou, IFREMER-

LES HAP

Peu solubles dans l'eau, s'adsorbent sur les sédiments et MES et s'y concentrent.

Avec une demi vie de quelques mois à plusieurs années, ces POPs s'accumulent aussi dans les graisses mais sont mieux métabolisés par les poissons et crustacés que les composés chlorés. Certains **métabolites** sont également génotoxiques.



Il suffit de consommer **3Kg/mois de moules de Villerville** pour dépasser la DMT du BaP (9µg/mois pour un individu de 60Kg)

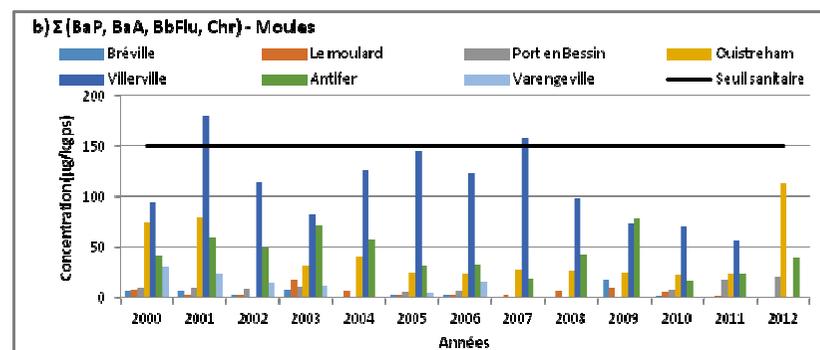
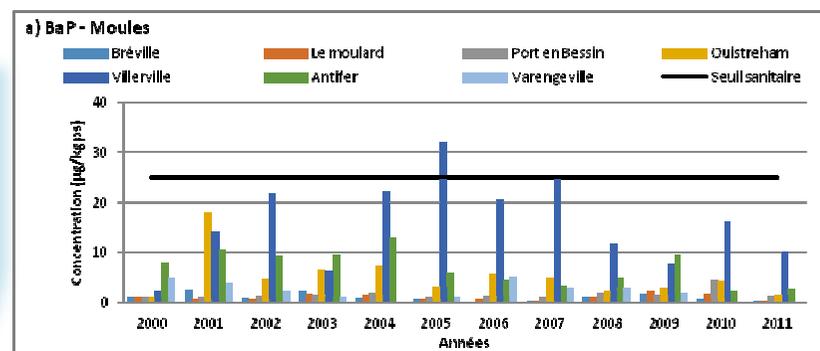
La préoccupation actuelle vis-à-vis des HAP est liée à leur potentiel **cancérigène**, notamment pour les **pyrolytiques** et plus particulièrement le benzo(a)pyrène. On leur suspecte également des effets perturbateurs endocriniens.

La part des poissons, mollusques et crustacés dans l'exposition aux HAP reste minoritaire vu l'importance des **apports liés à la préparation des viandes (graisses animales grillées, ...)**

*POPs = Polluants Organiques Persistants

** BaP = Benzo-(a)-Pyrène ; BaA = Benzo-(a)-Anthracène ; BbFlu = Benzo-(b)-Fluoranthène ; Chr = Chrysène

On distingue deux familles d'**Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)** : Les « **pyrolytiques** », -combustion incomplète de matières organiques d'origine anthropique (activité domestique ou industrielle) ou naturelle (incendies de forêts, volcanisme). Et les « **pétrogéniques** », issus de produits pétroliers ou de dérivés de produits pétroliers (Ex. bitumes routiers).



Graph. 29 : Evolution des concentrations dans les moules a) en Benzo-(a)-pyrène et b) en 4 HAP pyrolytiques (Σ BaP, BaA, BbFlu, Chr**) - Données ROCCH-Ifremer sur mat. sèches-Sur mat. fraîche des moules, concentration environ 5 fois plus faible-

Organochlorés : Dr Jekyll and Mr Hyde

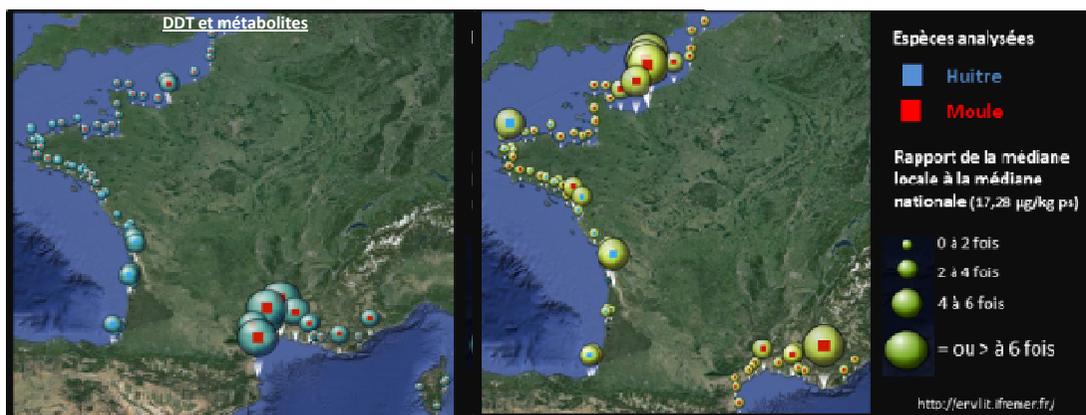
- Quel est le plus grand bienfaiteur de l'humanité ?
 - **Le DDT**, qui a évité dans les années 50-60 la mort par paludisme de centaines de millions d'habitants de zones tropicales...(mais résistance progressive des moustiques)
- Et quel est le plus grand empoisonneur chronique de mammifères et d'oiseaux prédateurs (rapaces, oiseaux de mer) ?
 - **Le DDT**, avec une persistance > 20 ans et un facteur de bioconcentration de 1000 entre le plancton et l'oiseau piscivore, et de 4 millions entre l'eau et le poisson prédateur en bout de chaîne...

*Le DDT a des effets perturbateurs sur la reproduction des oiseaux ; il fragilise notamment la coquille de leurs œufs, qui cassent facilement au nid .
Des populations entières de rapaces (faucons, aigles, balbuzards ...) ont failli disparaître en Europe et aux USA dans les années 60. Leurs œufs avaient perdu 1/4 de leur poids et la coquille 1/3 de son épaisseur*



DDT dans huitres et moules

*Insecticide
(1940-1987)*

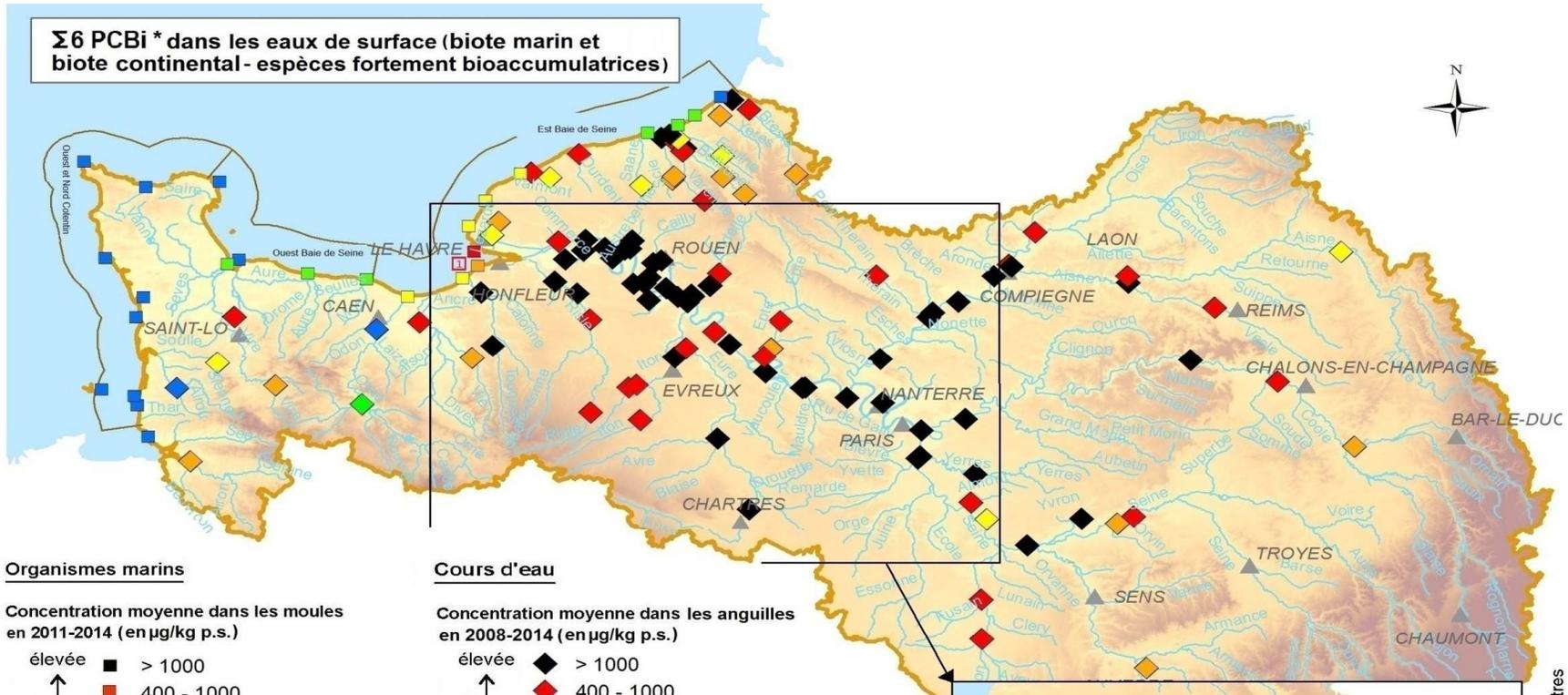


PCB dans huitres et moules

(ROCCH-Ifremer)

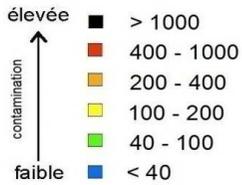
*Usage fermé : Equipements électriques (transformateurs)
Usage ouvert : vernis, peintures, solvants de pesticides ...(1930- 1975)*

Σ 6 PCBi * dans les eaux de surface (biote marin et biote continental - espèces fortement bioaccumultrices)

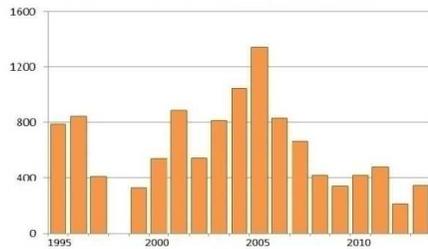


Organismes marins

Concentration moyenne dans les moules en 2011-2014 (en µg/kg p.s.)

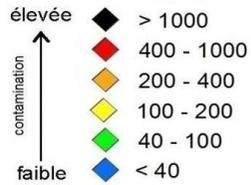


Evolution de la concentration moyenne annuelle dans les moules à Villerville (en µg/kg p.s.)

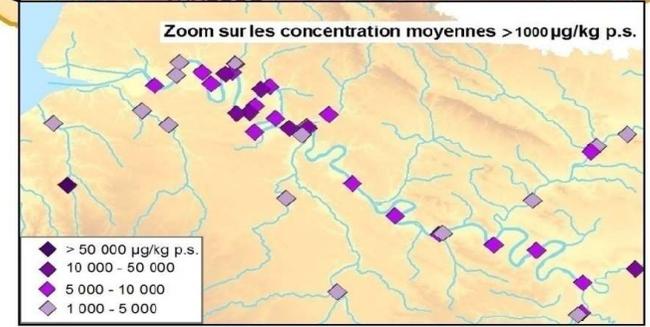
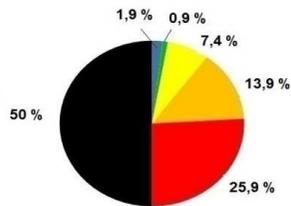


Cours d'eau

Concentration moyenne dans les anguilles en 2008-2014 (en µg/kg p.s.)



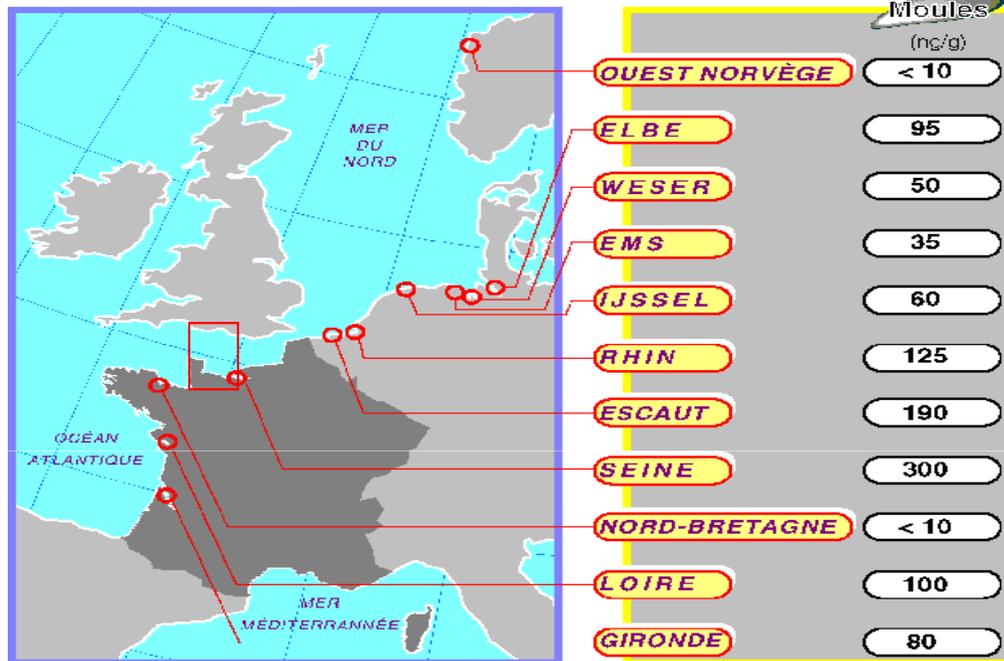
Répartition des stations par classe de contamination - cours d'eau -



Teneur maximale dans la chair musculaire des anguilles (pour l'alimentation) = 300 µg/kg p.f. (~ 600 µg/kg p.s. pour 50 % de M.S.)

* Σ 6 PCBi : PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180

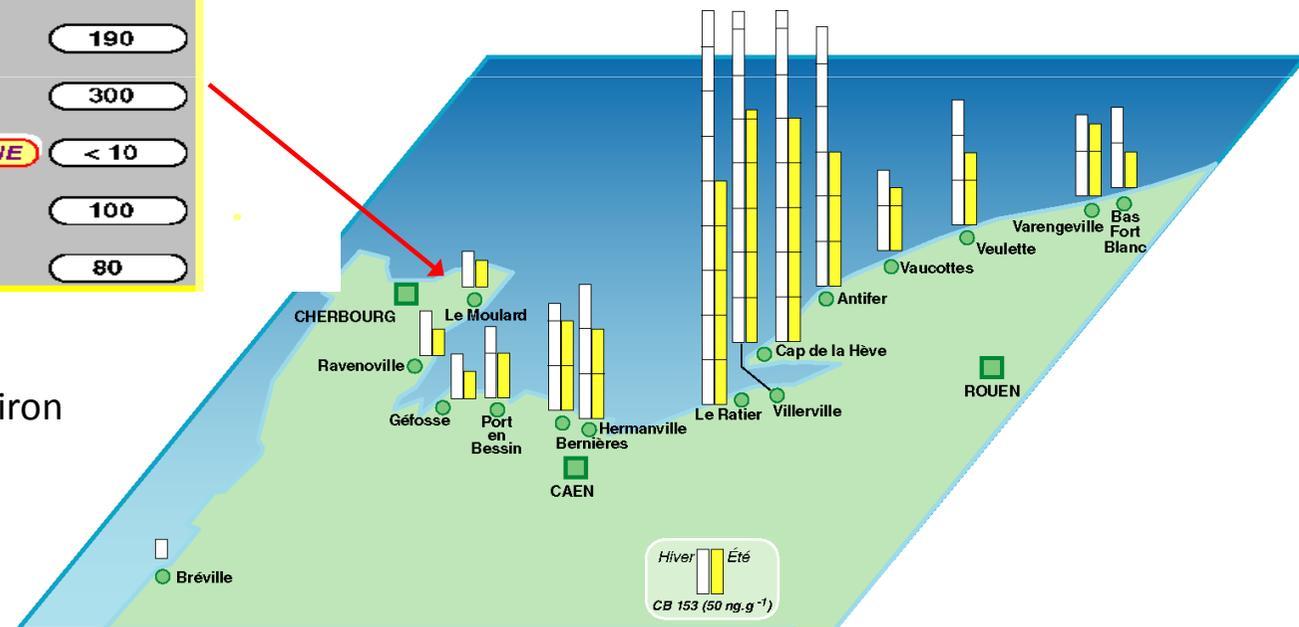
Contamination des estuaires européens par les PCB



...vue par les moules

Estuaire/Baie de Seine = champion d'Europe...

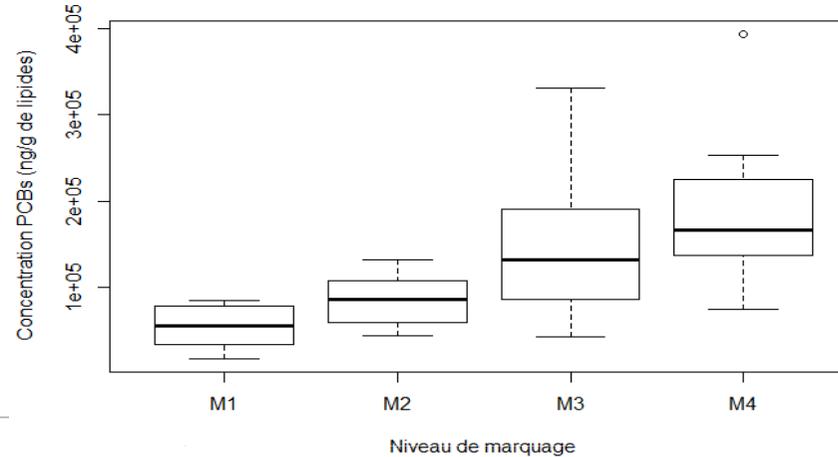
Demie-vie dans le milieu marin : 15 ans environ





Grands dauphins du Cotentin et PCB

Une contamination du lard par les PCB indicateurs qui triple entre jeunes et vieux adultes (âge estimé par 4 niveaux marquage aileron)



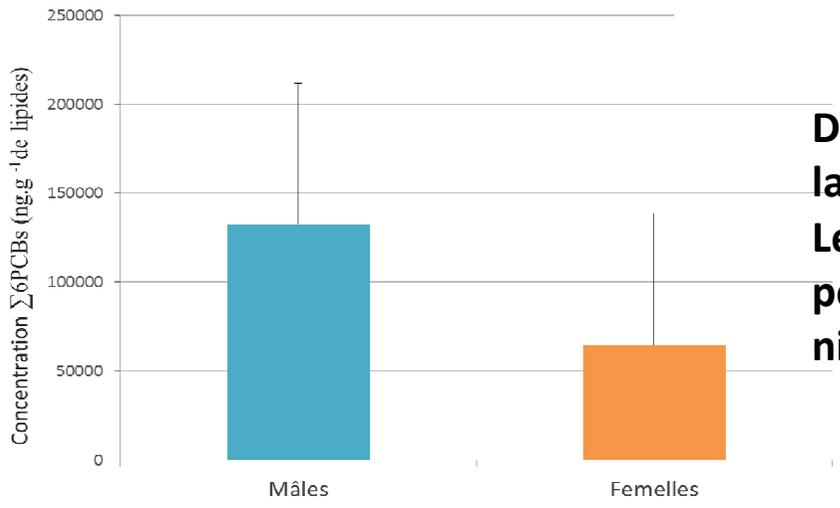
Ailerons mâles



M2



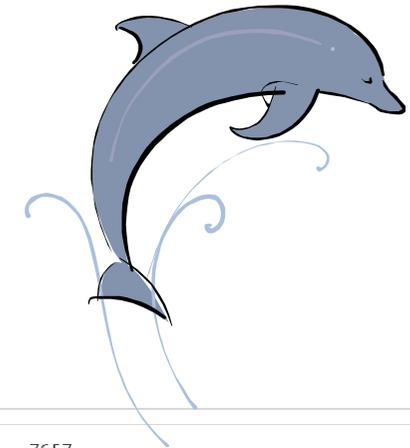
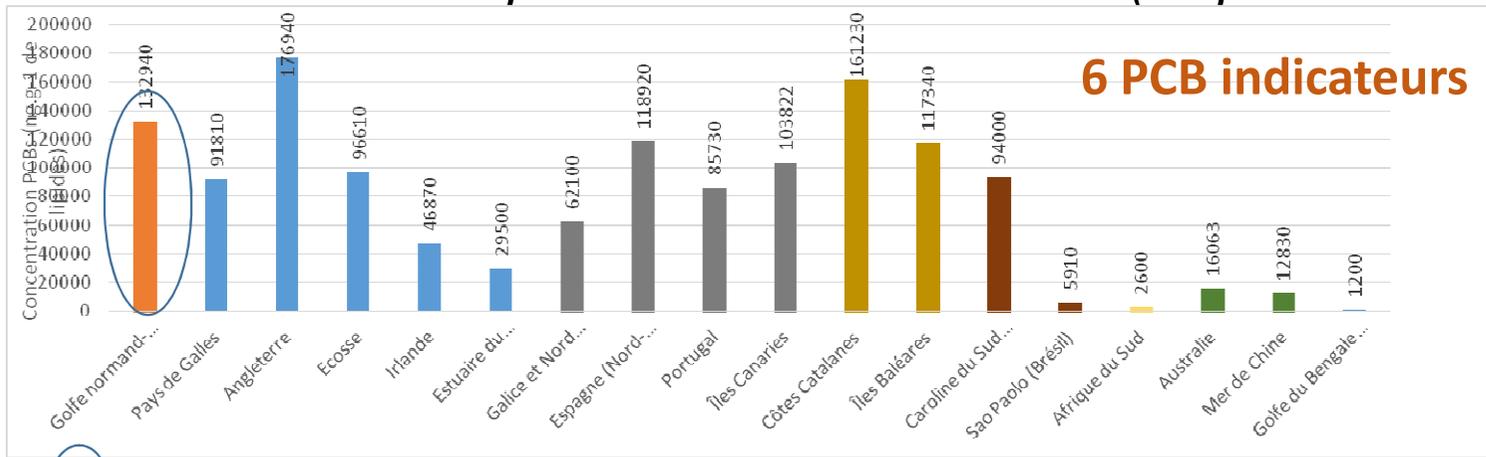
M4



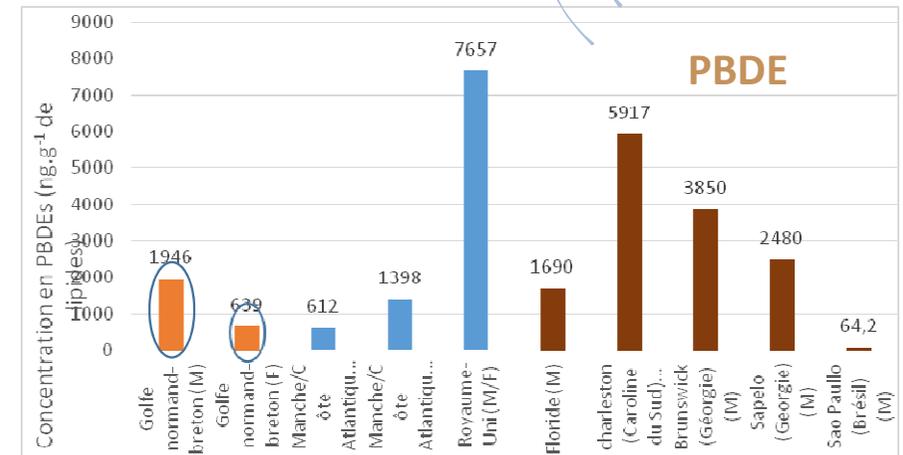
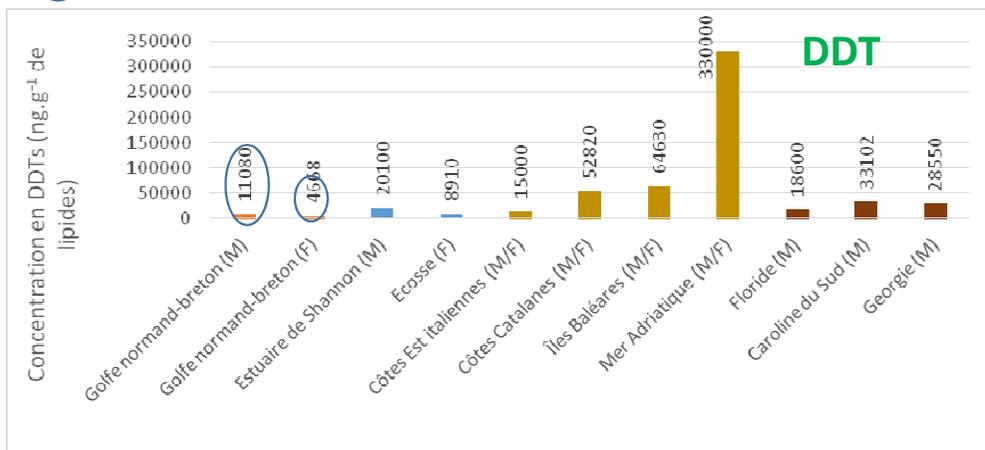
Des femelles 2 fois moins contaminées que les mâles, les PCB du lard passant dans le fœtus et le lait à chaque nouvelle gestation- Le nouveau-né est fragilisé (immunité), avec une mortalité > 50 % pour le 1^{er}, 30 % pour les suivants, selon études sur populations à niveau de contamination équivalent



Grands dauphins-contamination par PCB, DDT et PBDE- Comparaisons internationales (biopsies lard adultes)



 = golfe normando-breton (ouest Cotentin)



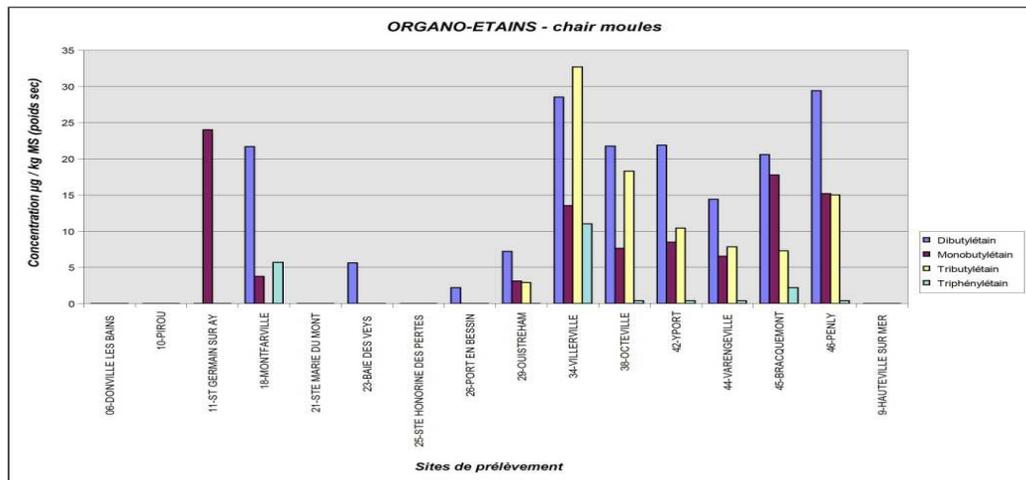
Micropolluants présents dans les milieux aquatiques
et leur impact sur la santé humaine

2 - Les « émergents »

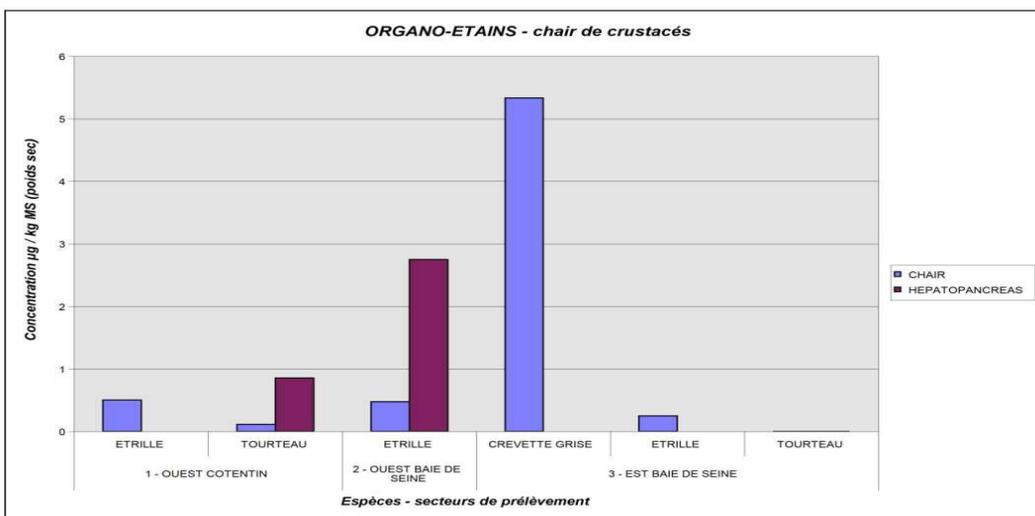
(TBT, PBDE, Perfluorés, alkylphénols, phtalates, médicaments
et « historiques émergents » comme perchlorates et nitrosamines)



Organo-étains : TBT, TPhT : des émergents bientôt historiques



Si on trouve dans les moules le tri-butyl-étain (TBT-anti-salissures pour coques bateaux- en **jaune** sur graphe) surtout dans le panache de la Seine, ses produits de dégradation (DBT, en **bleu**, MBT en **rouge**) imprègnent le biote de l'ensemble de la baie

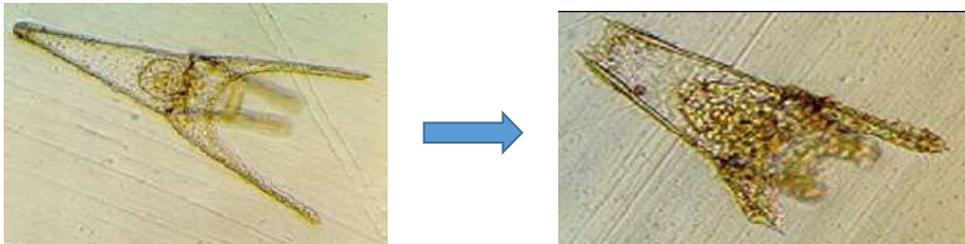


L' **hépatopancréas** des tourteaux et étrilles (« matière brune ») les reconcentre 5 fois plus que la **chair**...
C'est le meilleur du crabe, mais ne pas en abuser... !



La fin des organo-étains...

Produits « anti-salissures » pour les coques de navire et certains textiles, avec des effets perturbateurs endocriniens insidieux (cf *spicule de larve d'oursin* ci-dessous- photos A.S. Allonier-AESN).

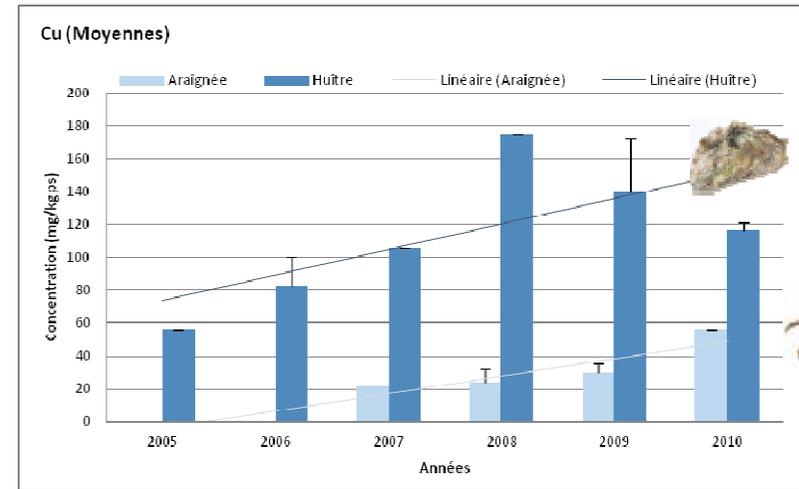


Un effet « imposex » chez la nucelle femelle sert également d'indicateur de contamination du littoral

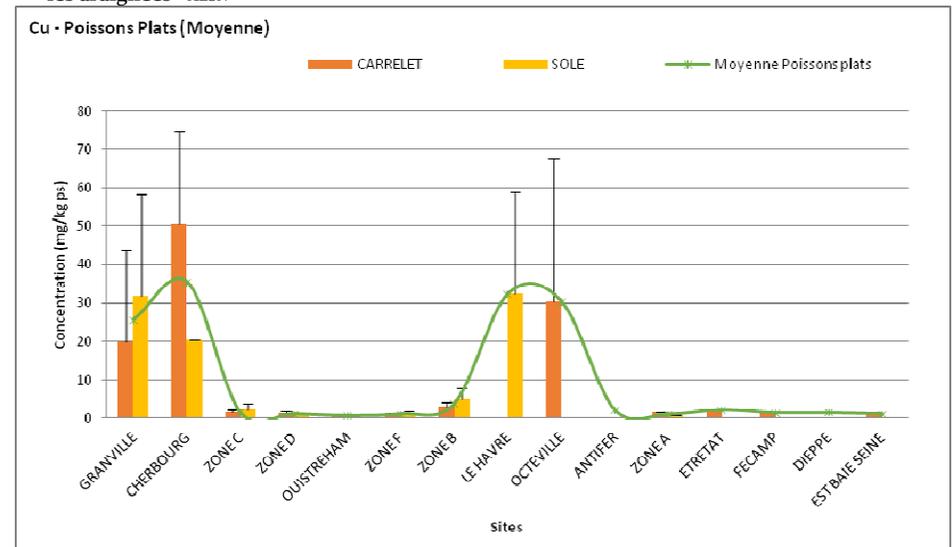


Le **TBT** est interdit d'usage depuis 2006, les autres organoétains (dont **TPhT**) depuis 2008. Le **cuivre** qui l'a remplacé crée une contamination croissante du biote littoral à proximité des ports (cf araignées et huitres, et poissons près de Granville, de Cherbourg et du Havre)

et le réveil du cuivre.



Graph. 7 : Evolution des concentrations moyennes de cuivre dans les huitres et les araignées - AESN



Nouveaux « POPs » (Polluants Organiques Persistants)

- **Concentrations PBDE (polybromés retardateurs de flammes)** dépassant 100 µg/kg PS dans la chair des cormorans, pour 10-40 µg/kg dans chair anguilles, et quelques µg/kg autres poissons mer et eau douce (Seine et littoral Normand), **sans dépassement des normes alimentaires (contrairement aux pays anglo-saxons 10 fois plus exposés)**

- **Nouveaux POPs justifiant une attention particulière: les perfluorés**

utilisés pour fabriquer des **revêtements anti-adhérents (boîtes à pizzas, casseroles...)**, ou des **imperméabilisants de tissus, des mousses anti-incendie**, ou issues de leur dégradation :

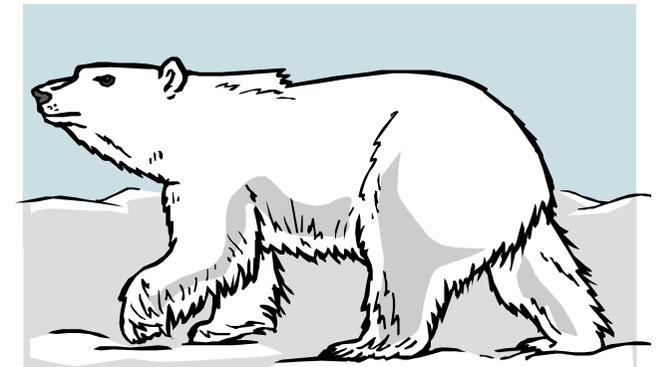
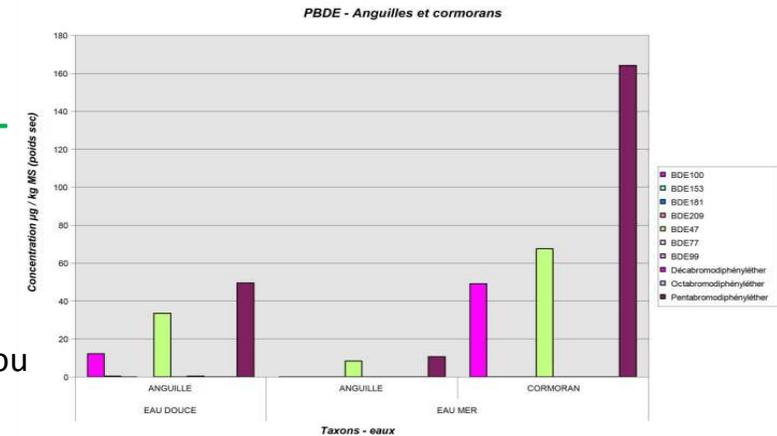
- **Acides perfluorocarboxyliques (APFC)**: doublement en 5 ans de leur teneur dans le foie des ours blancs de l'Arctique (*Santé Canada*)

- **Acide perfluorooctanoïque (PFOA)**: 2,6 T/an drainés par Bassin du Pô vers Adriatique; quelques dizaines de ng/l (PFOA et **PFOS**) retrouvés dans certaines nappes-tests du bassin Seine Normandie (*étude DRASS/DDASS/AESN*)

En eau de surface du Bassin SN, la contamination semble limitée à quelques points noirs en Seine aval et sur un affluent, plutôt PFOS, PFHxA- PFHxS, 6:2 FTSA et métabolites que PFOA... -Plutôt rassurant, mais surveillance à maintenir-

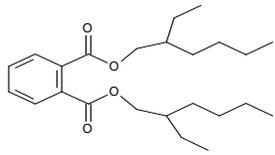
Durée de vie PFOA-PFOS : quelques dizaines d'années (dégradation accélérée par UV + Fe III)-Difficiles à éliminer en traitement d'eau potable, ainsi que leurs métabolites.

- **Effets reprotox., immunotox. et cancerogènes avérés sur rongeurs**



Les Plastifiants – usages et risques santé humaine –

• Phtalates : Quels effets confirmés ou suspectés ?

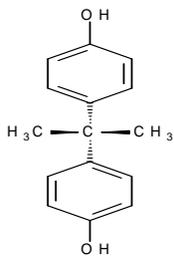


DEHP

- atrophie testiculaire, baisse de la fertilité
 - diminution du poids fœtal
 - activité anti-androgène
- + adénome et de carcinome hépatocellulaire DEHP - DINP (peroxysomes)
 Principales préoccupations chez l'homme :
 Effets sur la fertilité et le développement des nouveau-nés (DEHP, DINP > DBP)

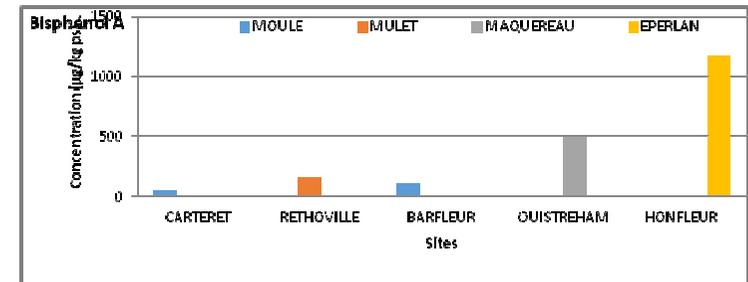


• Et qu'en est-il du Bisphénol A ?

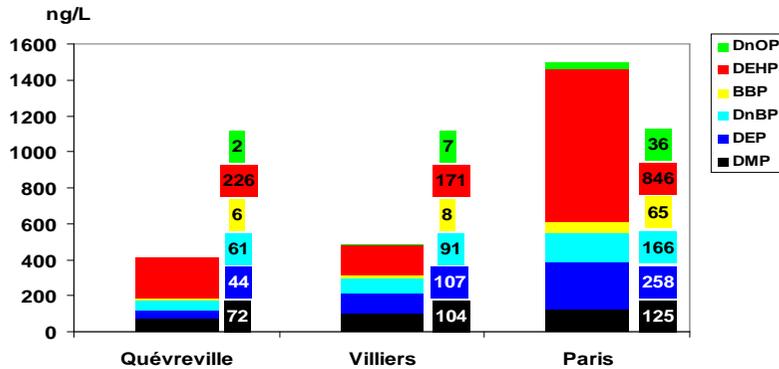


Bisphénol A

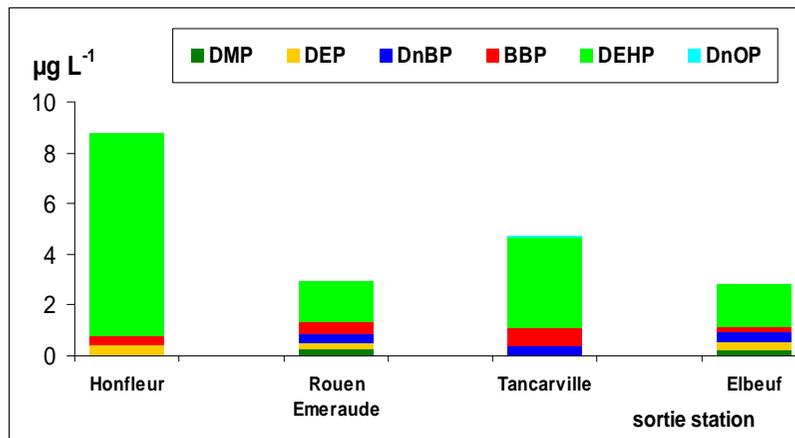
- Plastifiant des polycarbonates des bonbonnes d'eau de source (où on en trouve parfois 100 µg/l d'eau) ou des biberons- + fabrication de CD, résines époxy, pièces plastique automobiles, emballages alimentaires...700 000T/an utilisées dans l' UE
- Effets P.E., reprotoxiques (gonades), intestin irritable et réactions immunitaires, favorise cellules cancer du sein et prostate,
- 1µg/l mesuré dans l'eau du Pô
 et 1mg/kg ps dans un éperlan devant Honfleur...



Les Phtalates



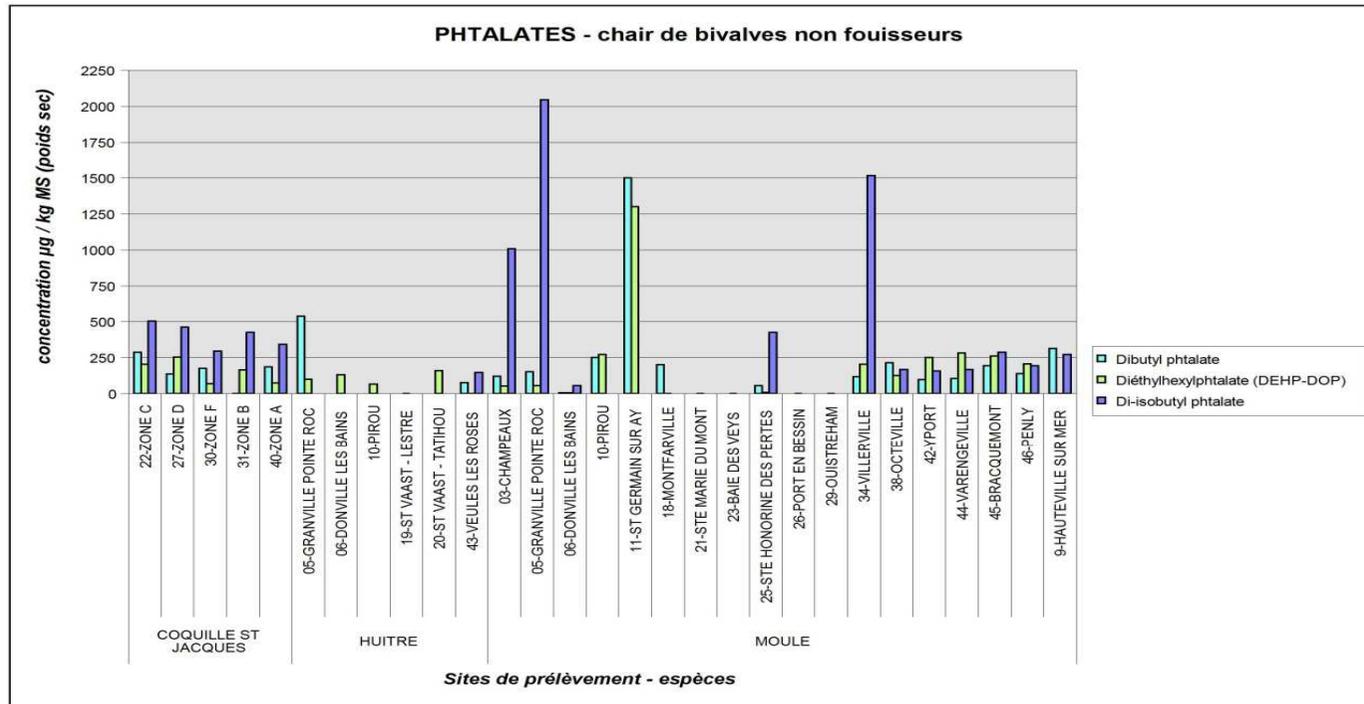
- Plus de 600 000 t de DEHP produits au niveau européen, pour < 50 000t chacun des autres phtalates, mais le rapport évolue



- Volatilité - cycle air \longrightarrow eau :
présence dans eaux de pluie urbaines
1 à 2 µg/l (dont 60 % DEHP), 3 fois plus qu'en milieu semi-rural

- Présence moyenne de 2 à 10 µg/l dans effluents de STEP (et dizaines de µg/l dans les boues liquides)-
(étude EPHE Jussieu- Dargnat/Chevreuil pour AESN)

Phtalates dans les écosystèmes aquatiques et produits de la mer



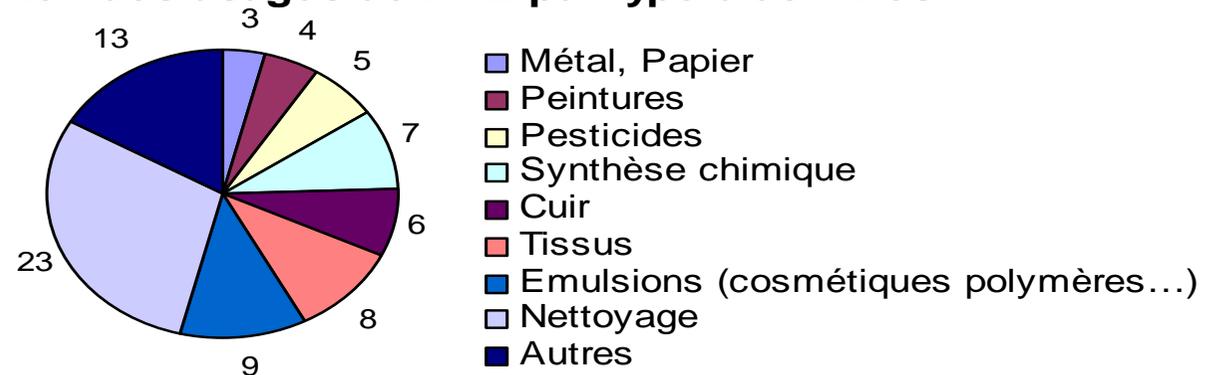
- Présence de « points chauds » en phtalates dans les moules de l'Ouest Cotentin (rejet ponctuel industriels)
- La consommation de 250 g par mois de moules de ce site suffit pour atteindre la DMT du diéthylhexylphtalate (DEHP), fixée à 900 µg.
- On trouve souvent dans les moules plus de di-isobutyl-phtalate que de DEHP, seul sur la liste des substances dangereuses de la DCE



Détergents : Les alkylphénols (éthoxylates)

- Agents de nettoyage (détergents non ioniques), ou dispersants ou émulsifiants, très utilisés depuis les années 80 :
- 700 000 t/an dans le monde, dont pour l'Europe 80 000 t/an de nonylphénoléthoxylates et autant d'octylphénoléthoxylates (NPE). Les nonylphénols et octylphénols sont leurs produits de dégradation.

Répartition des usages de NPE par type d'activités



Les alkylphénols dans l'environnement

- Ils persistent :
 - 1 jour ou 2 dans l'atmosphère,
 - quelques semaines dans l'eau d'un estuaire,
 - 30 à 60 ans dans les sédiments marins.

Eau de rivière : de quelques $\mu\text{g/l}$ à plusieurs mg/l .

Sédiments : de 0.02 à 50 mg/kg .

Dans le bassin Seine Normandie :

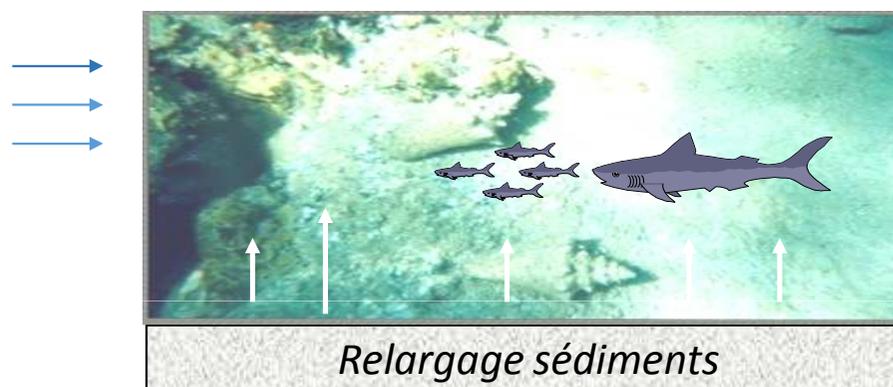
3 mg/kg en site urbain,

0,5 mg/kg en site industriel,

0,2 mg/kg en zone agricole

En comparaison : Grands lacs USA : 40 mg/kg

Diffusion par l'eau



- Leur limite de non toxicité chronique est de quelques $\mu\text{g/l}$ pour les poissons et les invertébrés aquatiques. Ils s'accumulent dans les graisses de la faune et la flore aquatique, mais peuvent y être métabolisés.
- Ils ont des propriétés oestrogéniques (**perturbateurs endocriniens**), prouvées chez le rat, la truite, et sur cultures cellulaires humaines
(10 000 fois plus faibles, à concentration égale, que l'estradiol, hormone stéroïde naturelle).



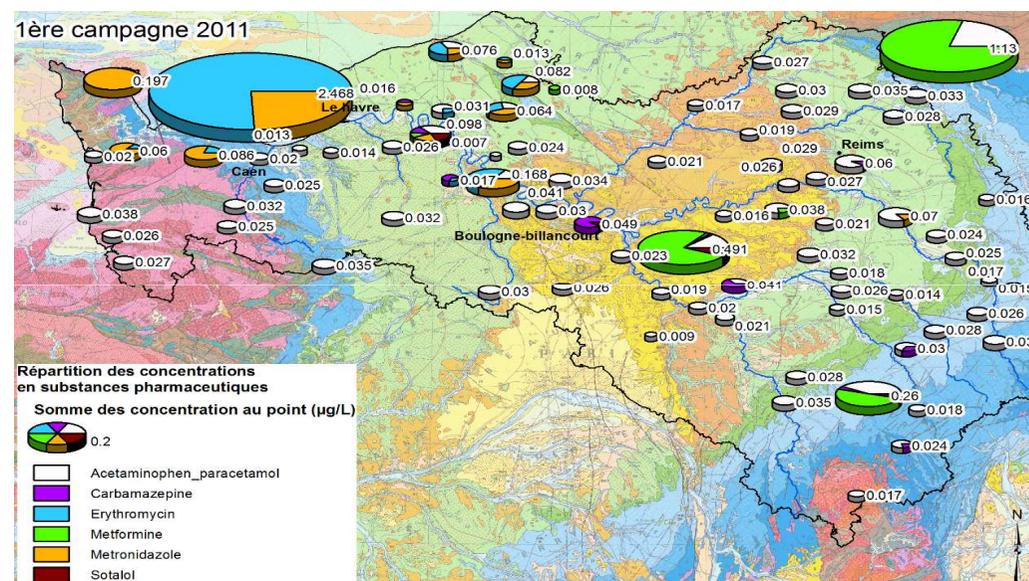
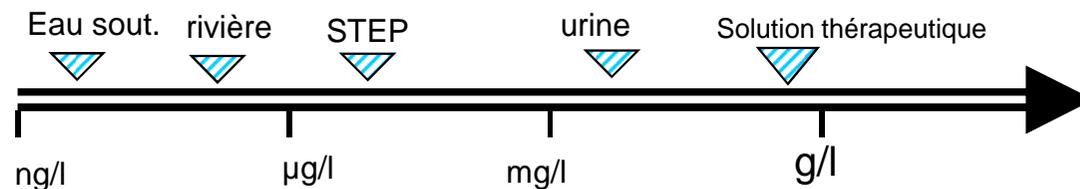
Médicaments humains et vétérinaires dans l'eau : *un constat plutôt rassurant, mais quelques « durs à cuire » écotoxiques à surveiller*

Bilan surveillance depuis 10 ans: que retrouve-t-on dans les eaux du Bassin SN ?

-Paracétamol largement répandu mais guère écotoxique, de rares antibiotiques comme fluoroquinolones (les pénicillines sont bien éliminées en STEP, de même que les hormones contraceptives...), antiparasitaires humains et vétérinaires, antidiabétiques plus localisés.

- Teneurs < 1µg/l, soit ~ 1M de fois < la dose thérapeutique, si ingérés en buvant 2l/j d'eau...

-Dans les ressources en eau potable on est toujours < 100 fois les teneurs provoquant les effets adverses, d'où la décision (OMS, UE) de ne pas proposer de normes sanitaires en AEP



Surveillance et prévention rejets (dont neutralisation à la source, sensibilisation hôpitaux et usagers) à maintenir notamment pour les plus persistants (ex. fluoroquinolones ou carbamazépine) et toxiques (anticancéreux, hormones...) +substitutions avec vignette verte (ex. suédois), et connaissance ventes et évaluation écotox. comme pour pesticides ? (cf actions 7-9-30-31 du Plan Micropolluants 2016-2021)

Micropolluants présents dans les milieux aquatiques
et leur impact sur la santé humaine

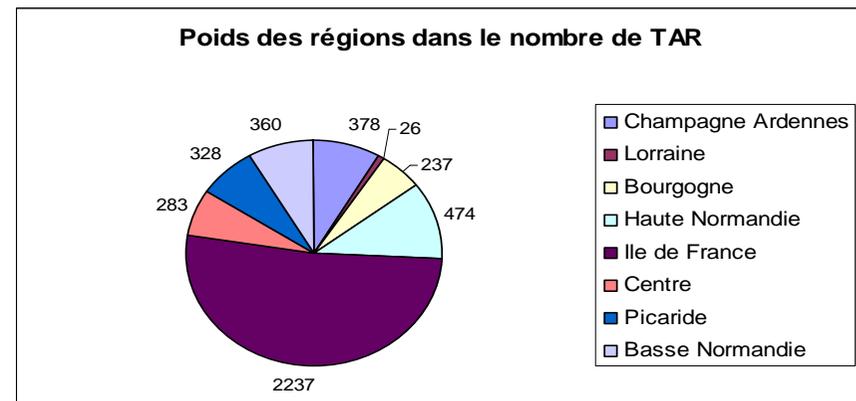
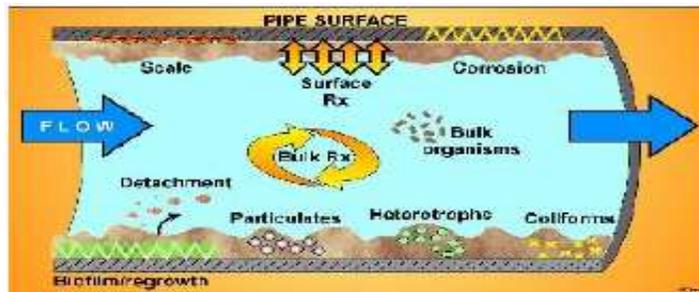
3 - Les «immergés»

(Biocides-désinfectants, plastifiants dont BPA, détergents dont L.A.S, additifs des cosmétiques et lessives, nouveaux pesticides et co-formulants, nanoparticules, micro-déchets...)



Désinfectants, conservateurs et autres biocides

- **Biocides, antiseptiques et désinfectants**: faits pour tuer la vie ou empêcher sa multiplication, par définition :
- **Chlore et autres oxydants**-> Sous-produits avec mat. org. (ex. trihalométhanes), réactions avec anti-microbiens non oxydants (triclosan des savons...)
- **Aldéhydes** : formol (piscicultures !) et glutaraldéhyde (hôpitaux : ex. désinfection endoscopes), cancérogènes : combien d'hôpitaux neutralisent leurs solutions désinfectantes à l' ammoniac avant rejet au réseau collectif ?
- Lutte contre les légionelles dans circuits de refroidissement : devenir et effet des sous-produits de purge ?



Tours Aéro-Réfrigérantes (T.A.R.) industrielles Bassin Seine-Normandie

Tonnages biocides utilisés annuellement

Extrapolation au niveau des TAR du bassin
Seine Normandie:

Pour les oxydants:

Chlore 17 000 t

Pour les non-oxydants:

Isothiazolone 485 t

DBNPA 109 t

Ammonium quaternaire 193 t

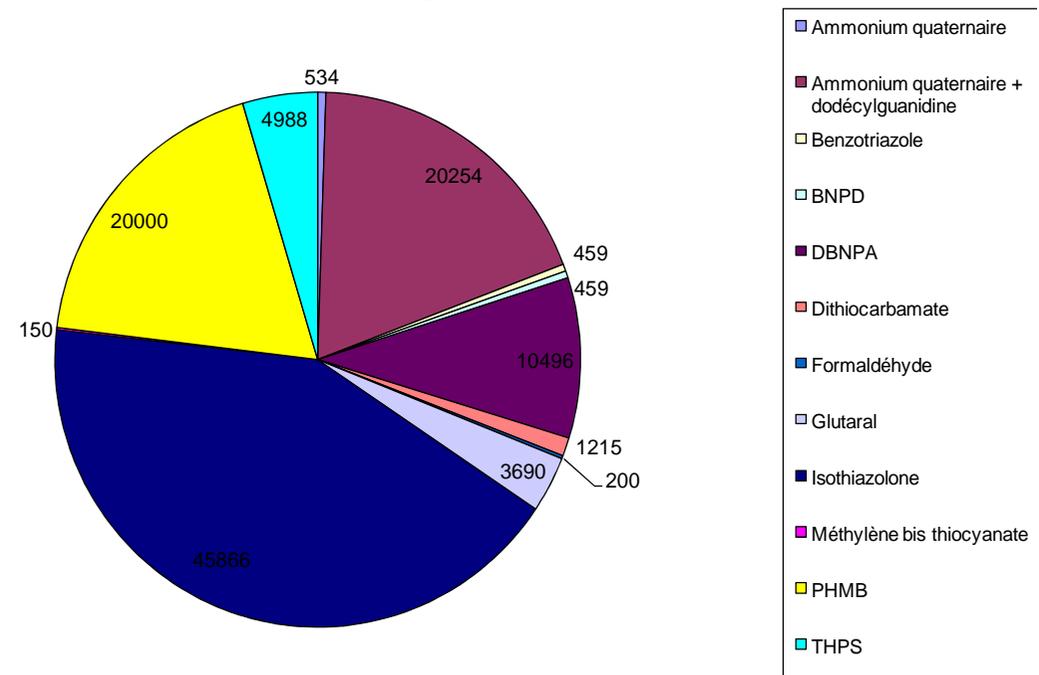
Glutaral 109 t

Enjeux pour le bassin:

DBNPA → augmente [C] en AOX et THM

**NB: Eaux rarement traitées avant rejet
(purges)**

Répartition des biocides non-oxydants en poids (kg) parmi les
entreprises interrogées



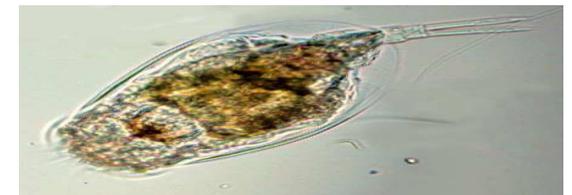
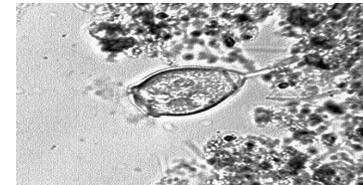
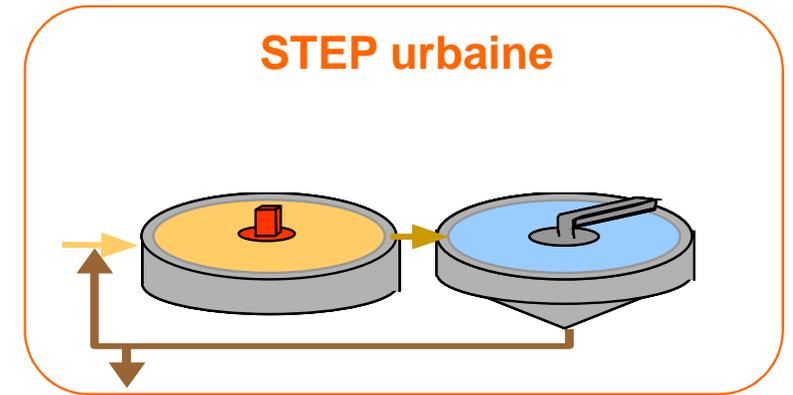
D'après P.C. Caldera -Ecole des Mines Albi- stage AESN-2005
Enquête sur 89 entreprises/500 tours aéro-réfrigérantes

Stations d'épuration à boues activées : un **écosystème** à préserver pour la qualité du traitement

Un « **floc** » en bonne santé (bactéries épuratrices, protozoaires ciliés (aspidisca...) et rotifères «brouteurs», + vorticelles aspirant les bactéries libres, dans le **bassin d'aération**

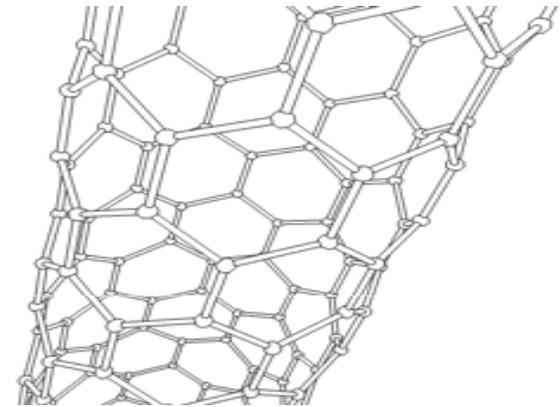
➔ eau limpide et qualité rejet en sortie du **décanteur**

=> **limitons en entrée de station les apports agressifs et toxiques urbains ! (dont **eau de javel et autres biocides**, métaux lourds, cosmétiques & détergents solvants, antibiotiques...)**



Nanoparticules-Des dangers et transferts à évaluer

- Taille < 100 nm. Utilisées dans l'industrie du médicament ou en cosmétologie mais aussi applications militaires, énergétiques, électroniques, en alimentation animale, désinfection air, eau...ou chaussettes
... 50 produits en 2005, 1000 en 2009 !
- Liposomes, micelles, fullerènes...
NTC , Fe⁰, TiO₂, SiO₂, ZnO, Al, Sb, Mn,
CeO₂ (pots catalytiques), Ag ...
- Meilleure solubilisation, passage facilité au travers des membranes
-> Effets pulmonaires? Sanguins ? (oui sur souris pour NTC)
Oxydants ? (catalyseurs radicaux libres)
Possible accumulation dans tissus du cerveau ?



NB. ZnO et CeO₂ se bioaccumulent dans vers de terre, daphnies, poissons, soja (graines, + inhibition croissance plante avec CeO₂)

*Quels outils pour mesurer les **surfaces actives** ? (à cette échelle la concentration en masse n'a plus de sens, la réactivité change complètement, la toxicité aussi) ou l'efficacité des systèmes de filtration d'eau potable ? la **persistance, les relargages et le maintien de réactivité** de ces particules dans le milieu ou les aliments ?*

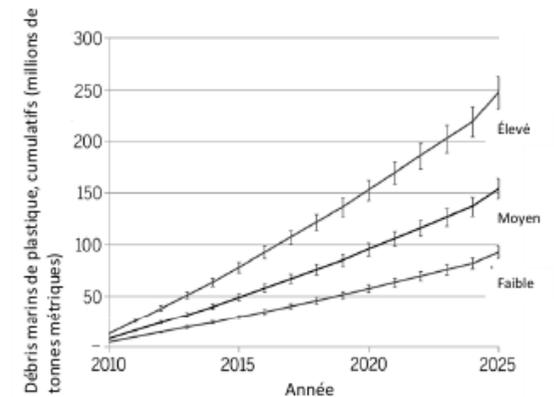
> 300 M€/an consacrés à la R & D publique sur le sujet en France, 50 fois moins à l'évaluation des risques associés (Idem dans le privé et dans le monde) ↪ Un rééquilibrage à imaginer ?

Microbilles, micro-déchets, fûts toxiques.... & C°

Les microbilles (du μm au mm) en plastique des exfoliants de cosmétiques comme des peintures et encres
- ne décantent pas dans les STEP, envahissent durablement eaux et sédiments
--perturbent la vie du biote des eaux douces et marines.

- évaluer les dégâts !
- Revenir à des matériaux plus biodégradables (origine végétale) ?

-**Les micro-déchets** (< 5mm) dus à la **fragmentation des plastiques** causent la même inquiétude, avec imprégnation de la chaîne trophique en mer (5 grandes zones de convergence courantologique) comme en eau douce, des vers aux poissons et mammifères et oiseaux aquatiques (effet physique + tox. micropoll. adsorbés) - Cf étude GIPSA.



-des **milliers de fûts de déchets toxiques** (voire radioactifs) déversés dans les fosses marines à 20 miles au large du Cotentin jusqu'en 1993 : ne faudrait-il pas faire un état des lieux, évaluer les risques et envisager une remédiation si besoin ? Idem pour certains « **sites et sols pollués** » en bordure et fond de rivières !

Pesticides : un plan « écophyto » qui patine, et des nouveaux venus, adjuvants et métabolites à mieux évaluer

- Les ventes de pesticides sont restées stables sur le bassin entre 2008 et 2013) autour de 15 000 tonnes/an. **Le plan « Ecophyto » visait une réduction de 50 %**, reportée à 2025 avec 3000 fermes « DEPHY ».
- Les herbicides représentent plus de la moitié des tonnages de vente.
- 9 % des ventes environ pourraient concerner des usages non agricoles.
- Parmi les 5 substances les plus vendues on retrouve notamment le chlortoluron et l'isoproturon.

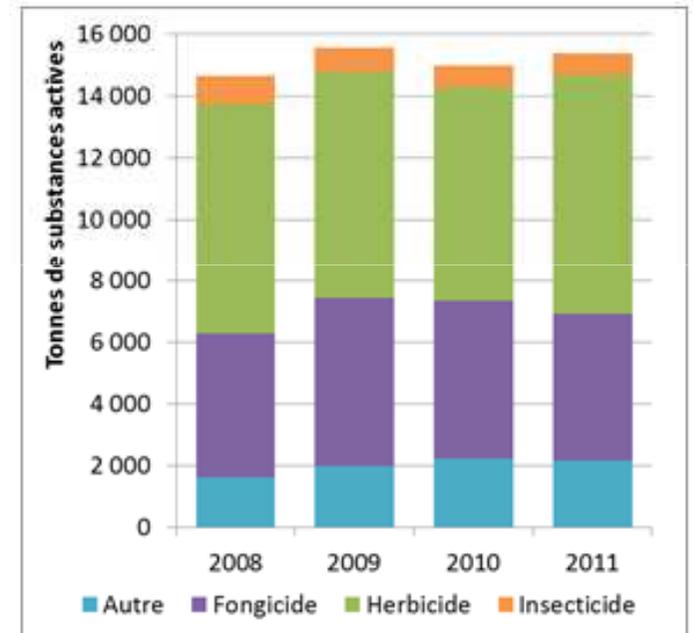
- *Quel impact aquatique et sanitaire des nouveaux pesticides (dont systémiques en enrobage des semences)*

et des métabolites persistants de pyrêthriinoïdes, insecticides très utilisés, ou ceux de pesticides récemment interdits, comme DEA et DIA avec l'atrazine, assez présents en traces dans eaux de nappe et surface du bassin SN?

Et l'écotoxicité des co-formulants, synergistes et autres adjuvants des produits commerciaux

n'est pas encore bien évaluée (ex. round-up/mouillant du glyphosate)-

*Cf règle UE de 2009 et action 36 du **Plan Micropolluants 2016-2021***



Ventes phytosanitaires Bassin SN

➤ 100 000 substances synthétiques : lesquelles suivre ?



- **Mise à l'agenda** : Rapprocher Paracelse "Tout est poison, rien n'est sans poison. Seule la dose fait qu'une chose n'est pas un poison. » et Lavoisier (« rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »..) :
- - mieux connaître **métabolisation/sous-produits pertinents/biodisponibilité** par familles chimiques de substances (plus que par usages), et **évaluer écotoxicité de tous les co-formulants** de produits comme pesticides, biocides ou cosmétiques.
- **Rééquilibrer la surveillance des résidus selon la part de chaque voie d'exposition humaine: eau/aliments/emballages/inhalation/contact (ex. pesticides ou plastifiants)**
Promouvoir le « biomonitoring » humain et animal



Connaître pour choisir : Permettra une **priorisation /prévention ciblée**
(cf plan micropolluants 2016-2021-actions 37 à 39)

Approche graduée « **in silico** » → « **in vitro** » → « **in vivo** » :

- **Méthode informatique QSAR** – Relations Quantitatives Structure-Activité : *similitude de structure chimique => similitude d'effets ?*
- **Bioessais** sur cultures cellulaires de tissus ou organes-cibles
- **Toxicogénomique** (puces à ADN)
cf REACH et Création de l' ECVAM (validation méthodes alternatives)



- **Approche EDA** « Effect directed analysis » : isolement des composants les plus actifs par fractionnements successifs d' un mélange et mesure d'effet par bioessais sur chaque fraction

Pour une « émergence » raisonnée... et non subie : des pistes

- Désinfectants, biocides: aussi importants à surveiller que les pesticides
 - Détergents: il n' y a pas que les alkylphénols !
 - Obtenir des fabricants listes précises de matières actives et métabolites pertinents
- + méthodes dosage traces en routine

Anticipation : choix, études, suivis-actions

et communication organisée auprès du public

dont hiérarchisation/relativisation risques),

voire **taxation empreinte chimique/écotox. substances ?**

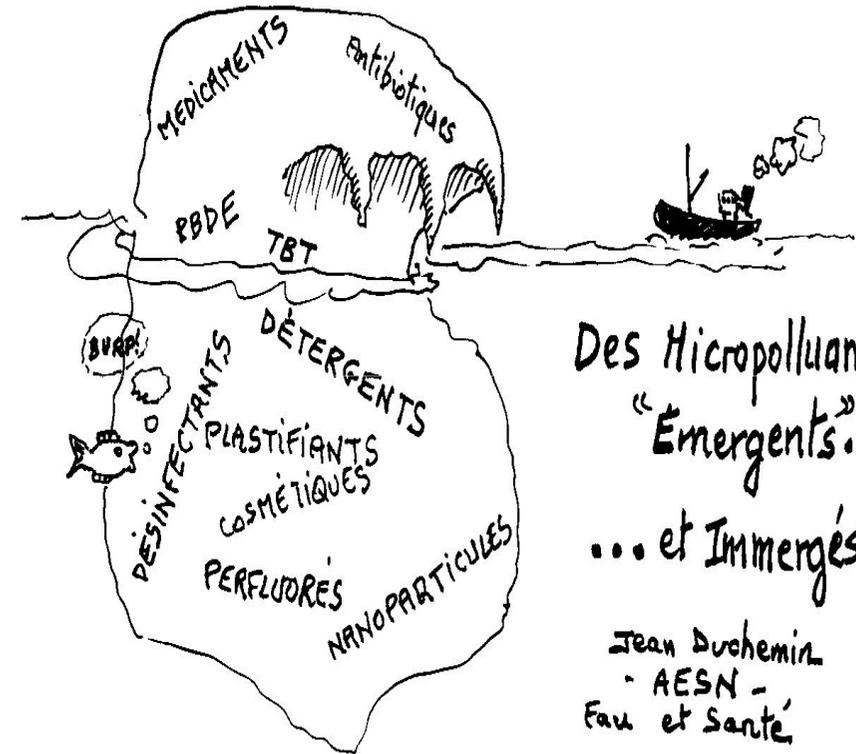
(**extension**

Fiscalité écologique

Redevances Agence de l'eau :
Redevance pour pollution diffuse (pesticides)
Redevance pollution d'origine non domestique

existante)

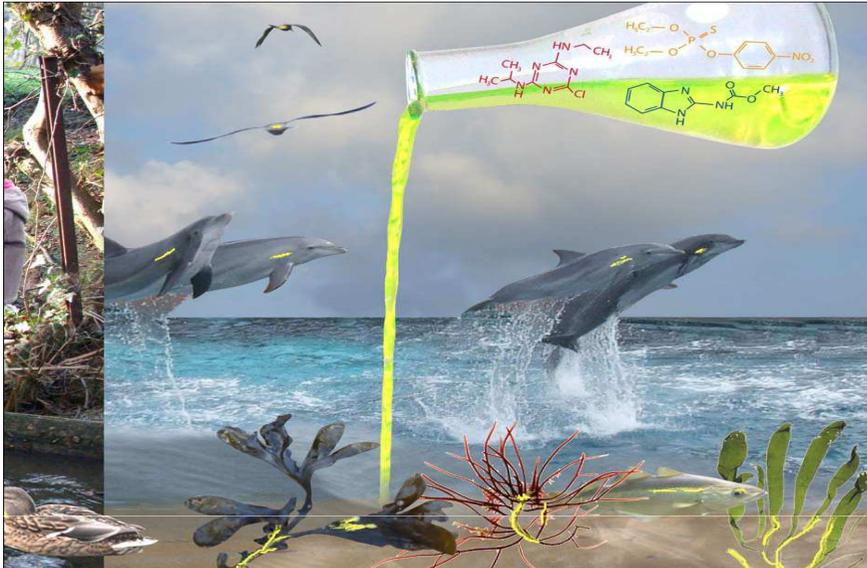
- Et pour revenir à notre iceberg de micropolluants,
- selon le bon vieux principe d' Archimède,
- Ceux qui émergent le plus, sous les sunlights des média ,
- ne seraient-ils pas souvent les plus légers ?



Des Micropolluants
"Émergents" ...
... et Immergés!

Jean Duchemin
- AESN -
Eau et Santé

Colorants, azurants, muscs... Tous indispensables ?



Couverture guide des substances toxiques-Bassin S. Normandie- 2008
Téléchargeable sur site [eau-seine-normandie](http://eau-seine-normandie.fr) - Rubrique « expert » -

- Et si l'homme réduisait un peu son « **empreinte chimique** » sur les écosystèmes terrestres et marins de notre petite et fragile **planète bleue**?

Merci pour les dauphins....,
et pour nos enfants !

Pour une vraie **prise en compte par les milieux économiques et fabricants** du danger des micropolluants ➡ imaginer, à l'instar d'une « empreinte carbone » associée aux produits face au péril climatique, et taxée en conséquence, une « **empreinte chimique** » avec **taxation** des substances modulée selon leur **niveau de persistance et d'écotoxicité**, stimulant les **réductions d'usages non indispensables** dans les produits, pour les plus préoccupantes, et la recherche de **substituts** plus écologiques... ? (cf redevance pesticides)

Micropolluants présents dans les milieux aquatiques
et leur impact sur la santé humaine

Merci de votre attention !

E-mail: j.duchemin349@laposte.net

