



23 septembre 2016

Suivi des métabolites en eaux souterraines et superficielles dans le Rhin Supérieur

LES PREMIÈRES DONNÉES SUR LES « NOUVEAUX »
MÉTABOLITES SUR LE BASSIN RHIN-MEUSE

Les métabolites dans la réglementation

Qu'est-ce qu'un métabolite ?

- Définition générale : sous-produit de l'activité biologique
- Règlement CE 1107/2009 : « tout métabolite ou produit de dégradation [...] formé soit dans un organisme, soit dans l'environnement »
- Notion de pertinence
 - Directive 98/83 CE : introduite sans définition => application à l'interprétation des états membres
 - Règlement CE 1107/2009 : « pertinent s'il y a lieu de présumer qu'il possède des propriétés intrinsèques comparables à celles de la substance mère en ce qui concerne son activité cible biologique, qu'il représente, pour les organismes, un risque plus élevé que la substance mère ou un risque comparable, ou qu'il possède certaines propriétés toxicologiques qui sont considérées comme inacceptables »
 - UE GD 2003 : définit pertinent / non pertinent / sans intérêt (CO₂, composés non toxiques présents naturellement, ...)

Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE

Une approche patrimoniale

- « L'eau n'est pas un bien marchand comme les autres mais un patrimoine qu'il faut protéger, défendre et traiter comme tel »
- Ressource en eau potable (eaux superficielles et souterraines)
 - assurer la protection nécessaire afin de prévenir la détérioration de leur qualité de manière à réduire le degré de traitement de purification nécessaire à la production d'eau potable
- Eaux superficielles :
 - Bon potentiel écologique et bon état chimique => respect des NQE (toxicité) dans l'eau et dans le biote
- Eaux souterraines :
 - prévenir ou limiter l'introduction de polluants
 - inverser toute tendance à la hausse, significative et durable, de la concentration de tout polluant résultant de l'impact de l'activité humaine afin de réduire progressivement la pollution des eaux souterraines

Pesticides les plus souvent quantifiés en 2012-2013 dans les eaux de surface du bassin Rhin-Meuse

- Les pesticides les plus souvent retrouvés sont ceux les plus utilisés actuellement, parmi eux :
 - le glyphosate (au 1^{er} rang des ventes) et l'AMPA son métabolite
 - les chloroacétanilides : métolachlore et métazachlore
 - à noter la persistance de l'atrazine et de la deséthyl atrazine

Paramètre	2012-2013			
	Fréquence de quantification (% du nombre de mesures)		Nombre de dépassement de 2 µg/l	Ventes moyennes (t)
	Bassin Rhin-Meuse	Alsace	Bassin Rhin-Meuse	Bassin Rhin-Meuse
AMPA	75%	69%	25	370
Glyphosate	45%	44%	5	370
Isoproturon	13%	7%	22	89
2,4-MCPA	12,1%	10,8%	5	72
Métolachlore	11,0%	19%	4	95
Chlortoluron	10,5%	2,5%	5	58
2,4-D	8,9%	10,3%	2	26
Mécoprop	8,2%	9,6%	0	10
Atrazine déséthyl (DEA)	7,1%	9,0%	0	0
Diuron	7,0%	4,6%	1	Biocide
Métazachlore	6,6%	0,4%	1	60
Bentazone	6,4%	5,2%	1	6
Nicosulfuron	5,2%	6,7%	0	5
Dichlorprop	4,3%	3,8%	0	14
Quinmerac	4,0%	0,2%	1	12
Triclopyr	3,6%	3,4%	0	1
Tébuconazole	3,5%	4,6%	0	18
Métaldéhyde	3,4%	1,2%	0	47
Napropamide	3,3%	0,7%	4	84
Propyzamide	3,0%	0,6%	9	18
Atrazine	2,9%	4,0%	1	0

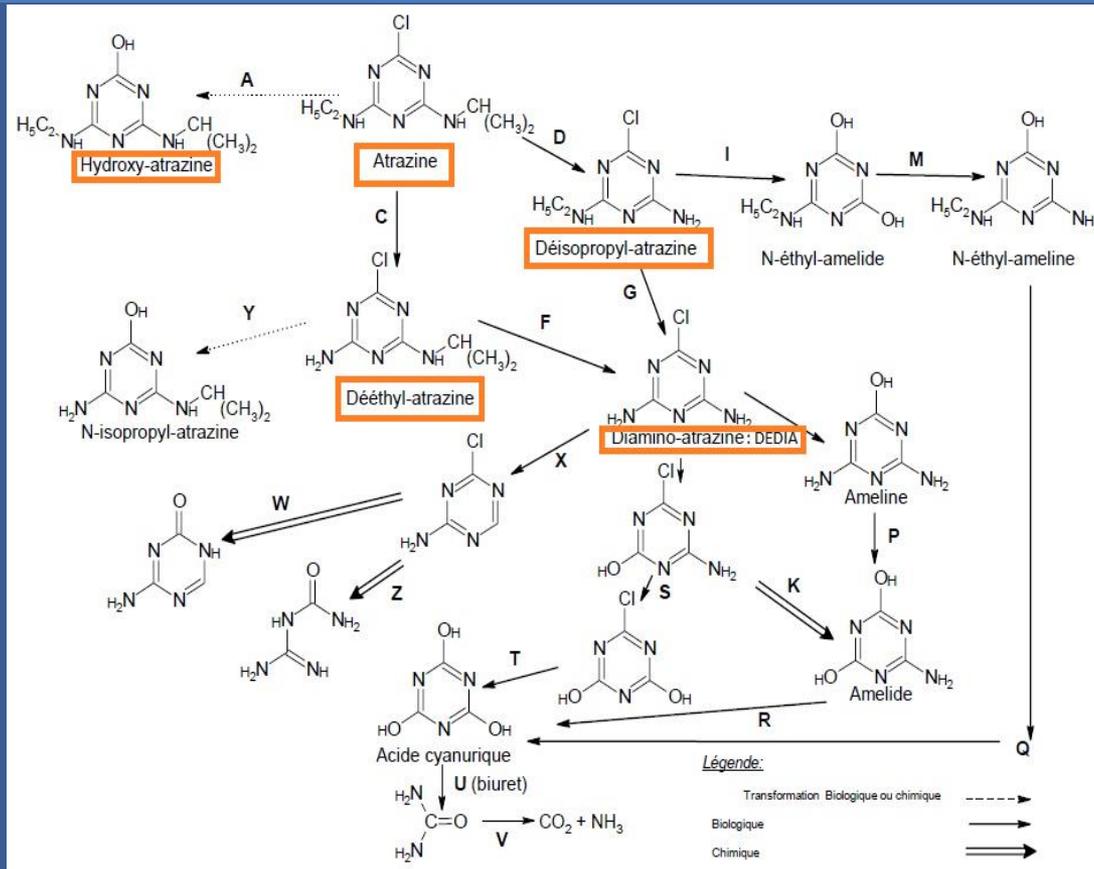
Pesticides les plus souvent quantifiés en 2012-2013 dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse

- Les pesticides les plus souvent retrouvés sont ceux les plus utilisés historiquement auxquels s'ajoutent les actuels :

- les triazines (atrazine, simazine) et leurs métabolites
- l'AMPA
- les chloroacétanilides : dimétachlore, métolachlore et métazachlore

Paramètre	2012-2013			
	Fréquence de quantification (% du nombre de mesures)		% de stations où dépassement de 0,1µg/l	Ventes moyennes (t)
	Bassin Rhin-Meuse	Alsace	Bassin Rhin-Meuse	Bassin Rhin-Meuse
Atrazine désisopropyl déséthyl (DEDIA)	47%	59%	33%	0
Atrazine déséthyl (DEA)	46%	52%	26%	0
Atrazine	28%	40%	11%	0
Difenacoum	8,2%	12,9%	0,0%	0
AMPA	5,0%	6,6%	8,8%	370
Simazine	4,4%	7,4%	0,0%	0
Atrazine désisopropyl (DIA)	4,2%	10,3%	0,0%	0
Imazalil	3,5%	3,5%	0,0%	0
2-hydroxy atrazine	3,2%	2,0%	0,0%	0
Fluquinconazole	2,6%	2,0%	0,0%	0
Dimétachlore	2,4%		2,0%	43
Metsulfuron méthyle	2,3%	0,8%	2,4%	0,4
Métolachlore	2,1%	4,2%	2,0%	95
Bromacil	1,8%	3,3%	1,4%	0
Bentazone	1,7%	1,7%	2,0%	6
Métazachlore	1,7%		0,0%	60

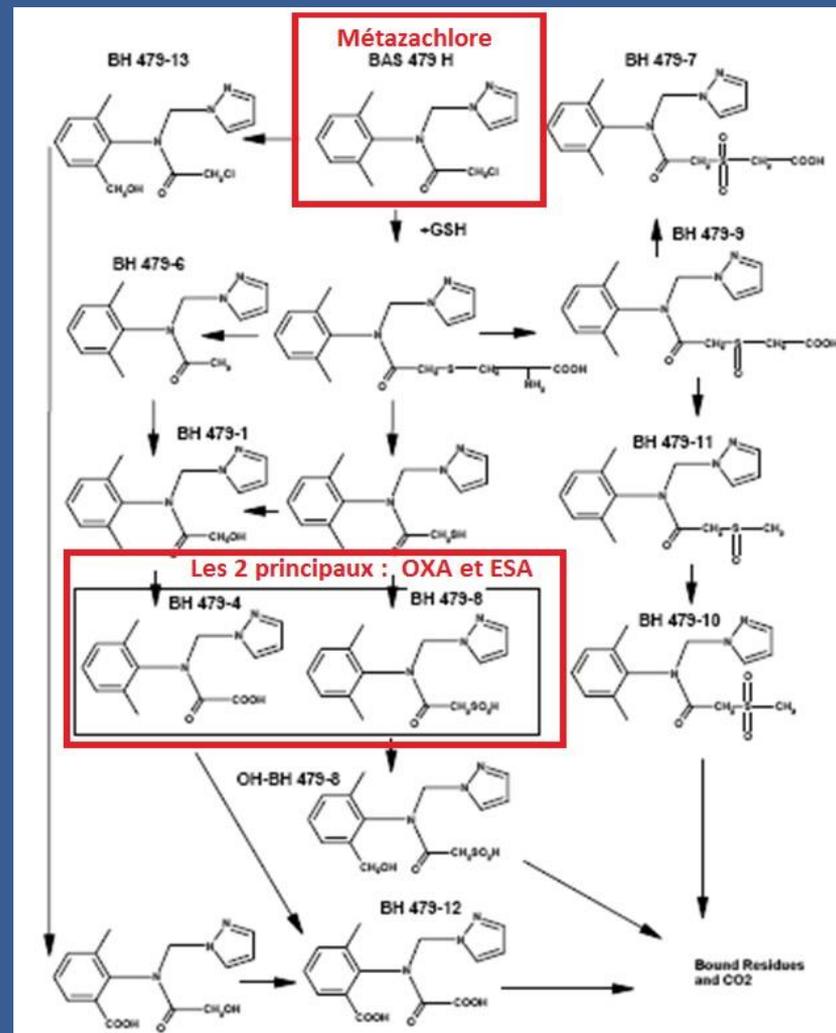
Les métabolites des triazines : une pollution historique durable



- Interdiction atrazine : 2003
- Persistance de la pollution en substance active et en métabolites successifs

Les métabolites des acétamides : exemple du métazachlore

- Au contact de l'environnement (eau, air, sol, UV, bactéries ...) de nombreux sous-produits se forment : ce sont les métabolites
- Les 2 principaux métabolites du métazachlore : métazachlore-OXA et métazachlore-ESA
- Ceux-ci sont moins toxiques mais beaucoup plus hydrophiles => migration vers les eaux superficielles et souterraines

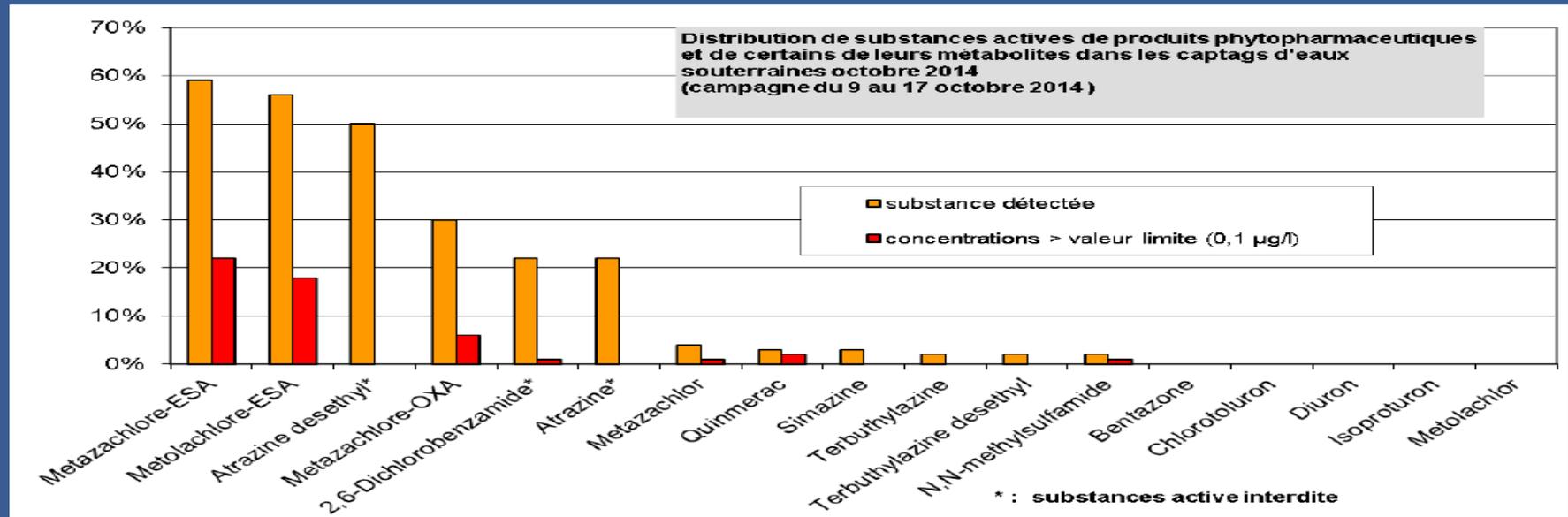


Les métabolites du métazachlore : une rencontre accidentelle

- Le métazachlore est très utilisé sur le bassin de la Moselle (colza)
- 17/09/2014 : un déversement accidentel de métazachlore menace le lac d'Esch sur Sûre, principale ressource en eau potable du Luxembourg (50 %)
- Mise en place d'un suivi préventif renforcé et découverte d'une pollution préexistante du lac par 2 métabolites du métazachlore
- Dès octobre réalisation d'une campagne eau souterraine : 75 % des forages contiennent des métabolites de pesticide

Les métabolites du métazachlore et du métolachlore au Luxembourg

- Métazachlore et métolachlore sont presque absents des eaux souterraines
- Leurs métabolites y sont quasi omniprésents => dérogation temporaire pour l'eau potable (seuil rehaussé à 3 µg/l)
- Février 2015 : interdiction du métolachlore, fortes restrictions de l'usage du métazachlore
- Superposition aux métabolites historiques



Les métabolites des acétamides dans les eaux souterraines d'outre-Rhin

- Réalisation de campagnes au Bade-Wurtemberg depuis 2006
- Exemple 2009 (LUBW) : 11 métabolites de pesticides de la famille du métazachlore retrouvés (> 0,1 µg/l sur certains points), ESA-, OXA- et autres



Le suivis des métabolites des herbicides de la famille des acétamides en France

- Suivi réglementaire national à partir de 2016 de 6 métabolites de 3 herbicides chloroacétanilides (alachlore, acétochlore et métolachlore)
- Rhin-Meuse : dès 2015 anticipation du suivi national avec extension aux métabolites du métazachlore pour ESU/ESO + 3 autres acétamides pour les plans d'eau

	Rang de vente 2011-2014 RM	Usage principal	Métabolites réglementaires nationaux	Métabolites complémentaires RM 2015 ESU/ESO	Métabolites complémentaires RM 2015 Plan d'eau
Acétochlore	Interdit en 2013 (ex-7)	Maïs	2 (ESA, OXA)	-	
Alachlore	Interdit en 2006	Maïs	2 (ESA, OXA)	-	
Métolachlore	3	Maïs	2 (ESA, OXA)	-	1 (NOA)
Métazachlore	8	Colza, choux	0	2 (ESA, OXA)	2 (ESA, OXA)
Dimétachlore	13	Colza	0	-	3 (ESA, OXA, CGA 369873)
Diméthénamide	7	Maïs, colza	0	-	2 (ESA, OXA)
Flufénacet (Thiafluamide)	24	Maïs, blé, orge	0	-	2 (ESA, OXA)

Métabolites des acétamides : premiers résultats bassin Rhin Meuse 2015 Plan d'eau

- 14 métabolites / 16 retrouvés (tous saufalachlore)
- 7 plans d'eau / 8 contiennent des métabolites (4 à 12 par plan d'eau)
- Outre ESA- et OXA-, métolachlore NOA, dimétachlore CGA 369873
- Valeurs maxi de 1,2 µg/l pour métazachlore-ESA

Paramètre	Moyenne (µg/l)	Maxi (µg/l)	Fréquence de quantification (%)
Acetochlor ESA	0,002	0,030	7%
Acetochlor OXA	0,001	0,030	3%
Acétochlore	0	0	0%
Alachlor ESA	0	0	0%
Alachlor OXA	0	0	0%
Alachlore	0	0	0%
Dimétachlore	0,0002	0,015	1%
Dimethachlor ESA	0,046	0,481	52%
Dimethachlor OXA	0,029	0,325	51%
Diméthachlore CGA 369873	0,042	0,338	49%
Diméthénamide	0,000	0,015	1%
Diméthénamide ESA	0,016	0,104	51%
Diméthénamide OXA	0,006	0,030	41%
Flufénacet (Thiafluamide)	0,0003	0,014	3%
Flufenacet oxalate	0,010	0,101	30%
Flufenacet sulfonic acid	0,028	0,210	38%
Métazachlore	0,000	0,011	1%
Métazachlore ESA	0,146	1,200	51%
Métazachlore OXA	0,074	0,450	51%
Métolachlore	0,001	0,063	7%
Métolachlore ESA	0,016	0,080	51%
Métolachlore NOA 413173	0,004	0,043	11%
Métolachlore OXA	0,010	0,037	53%

Métabolites des acétamides : premiers résultats bassin Rhin Meuse 2015 Rivières

- 362 stations, plus de 3000 mesures, 12 campagnes
- 7-8 métabolites d'acétamides / 8 retrouvés (tous dont 1 coélution)
- Dans environ 60 % des échantillons (84 % des stations) présence de métazachlore-ESA et/ou métolachlore-ESA, qui sont avec le métazachlore-OXA les 3 plus abondants (maxi 2 à 4 µg/l)
- Pollution historique en alachlore et acétochlore et métabolites (interdictions 2008 et 2013)

Nom paramètre	LQ (µg/l)	Max (µg/l)	Bilan nbre de mesure		Bilan nombre de stations	
			Fréquence de quantification	Fréquence de >= 0,1	Au moins 1 positif	Au moins 1 résultat >= 0,1 µg/l
AMPA	0,03	164	79%	53%	91%	83%
Glyphosate	0,03	52	45%	17%	84%	51%
Acétochlore	0,005	0,28	1%	0%	5%	0,3%
Acetochlor OXA	0,05	0,25	0,2%	0,04%	1%	0,3%
AcétochlorESA + AlachlorESA	0,1	0,98	2%	2%	4%	4%
Alachlor OXA	0,05	0,33	0,3%	0,2%	1%	0,3%
Alachlore	0,005	0,32	0,4%	0,03%	2%	0,3%
Atrazine	0,02	0,47	3%	0%	12%	1%
Atrazine déisopropyl (DIA)	0,02	0,1	0,03%	0%	0,3%	0%
Atrazine déisopropyl déséthyl (DEDIA)	0,1	0,5	2%	2%	4%	4%
Atrazine déséthyl (DEA)	0,02	0,24	10%	1%	19%	1%
Diflufenicanil	0,005	0,82	43%	0,5%	79%	3%
Dimétachlore	0,005	5,2	10%	1%	46%	6%
Diméthénamide	0,005	4,8	23%	4%	70%	27%
Métazachlore	0,005	5,1	24%	3%	62%	20%
Métazachlore ESA	0,03	4,0	43%	26%	61%	48%
Métazachlore OXA	0,03	2,8	26%	11%	53%	35%
Metolachlor ESA	0,05	2,0	29%	19%	61%	45%
Metolachlor OXA	0,05	0,84	9%	4%	32%	17%
Métolachlore	0,005	28	30%	4%	68%	26%

Métabolites des acétamides : premiers résultats eau souterraine bassin 2015

- 332 stations, plus de 1200 mesures, 4 campagnes
- 5 métabolites d'acétamides / 8 retrouvés (malgré des LQ élevées)
- Valeurs maxi de 1 µg/l pour métazachlore-ESA et métolachlore-ESA, présents respectivement dans 7 et 42 % des prélèvements
- Présence d'un métabolite d'acétamide dans 33 % des captages. ≥0,1 µg/l dans 23 % des captages AEP suivis (46/197)

Nom paramètre	LQ (µg/l)	Max (µg/l)	Fréquence de quantification	Fréquence de ≥ 0,1 (%)	Fréquence de ≥ 0,1 AEP (%AEP)
Acetochlor ESA	0,03	0,33	2%	1%	0%
Acetochlor OXA	0,03	< 0,03	0%	0%	0%
Acétochlore	0,01	< 0,006	0%	0%	0%
Alachlor ESA	0,03	0,40	8%	3%	1%
Alachlor OXA	0,03	< 0,03	0%	0%	0%
Alachlore	0,02	< 0,02	0%	0%	0%
Atrazine	0,01	0,32	41%	3%	3%
Atrazine 2-hydroxy-deseth	0,03	0,13	2%	0%	0%
Atrazine déisopropyl	0,01	0,06	13%	0%	0%
Atrazine déisopropyl désé	0,03	0,77	34%	17%	17%
Atrazine déséthyl	0,01	0,42	62%	17%	16%
Métazachlore	0,01	0,08	4%	0%	0%
Métazachlore ESA	0,10	1,05	7%	7%	7%
Métazachlore OXA	0,10	< 0,1	0%	0%	0%
Metolachlor ESA	0,03	1	18%	8%	6%
Metolachlor OXA	0,03	0,04	0,2%	0%	0%
Métolachlore	0,01	0,29	7%	1%	1%

Métabolites des acétamides : premiers résultats eau souterraine Alsace 2015

- Seuls départements du bassin avecalachlore-ESA au-delà de 0,1 µg/l
- Valeurs maxi de 1 µg/l pour métolachlore ESA, présent dans 42 % des prélèvements (Bas-Rhin : 33% ; Haut-Rhin : 50%)
- Présence de métolachlore-ESA oualachlore ESA dans 57 % des captages. ≥0,1 µg/l dans 27 % des captages AEP suivis (17/64)

Nom paramètre	LQ (µg/l)	Max (µg/l)	Fréquence de quantification	Fréquence de ≥ 0,1 (%)	Fréquence de ≥ 0,1 AEP (%AEP)
Acetochlor ESA	0,03	0,33	4%	2%	0%
Acetochlor OXA	0,03	< 0,03	0%	0%	0%
Acétochlore	0,01	< 0,006	0%	0%	0%
Alachlor ESA	0,03	0,40	22%	7%	3%
Alachlor OXA	0,03	< 0,03	0%	0%	0%
Alachlore	0,02	< 0,02	0%	0%	0%
Atrazine	0,01	0,32	57%	7%	6%
Atrazine 2-hydroxydeseth	0,03	< 0,03	0%	0%	0%
Atrazine déisopropyl	0,01	0,048	23%	0%	0%
Atrazine déisopropyl désé	0,03	0,64	42%	18%	15%
Atrazine déséthyl	0,01	0,31	73%	23%	18%
Métazachlore	0,01	< 0,006	0%	0%	0%
Métazachlore ESA	0,10	0,14	0%	0%	0%
Métazachlore OXA	0,10	< 0,1	0%	0%	0%
Metolachlor ESA	0,03	1	42%	19%	15%
Metolachlor OXA	0,03	0,04	0,2%	0%	0%
Métolachlore	0,01	0,12	11%	0%	0%

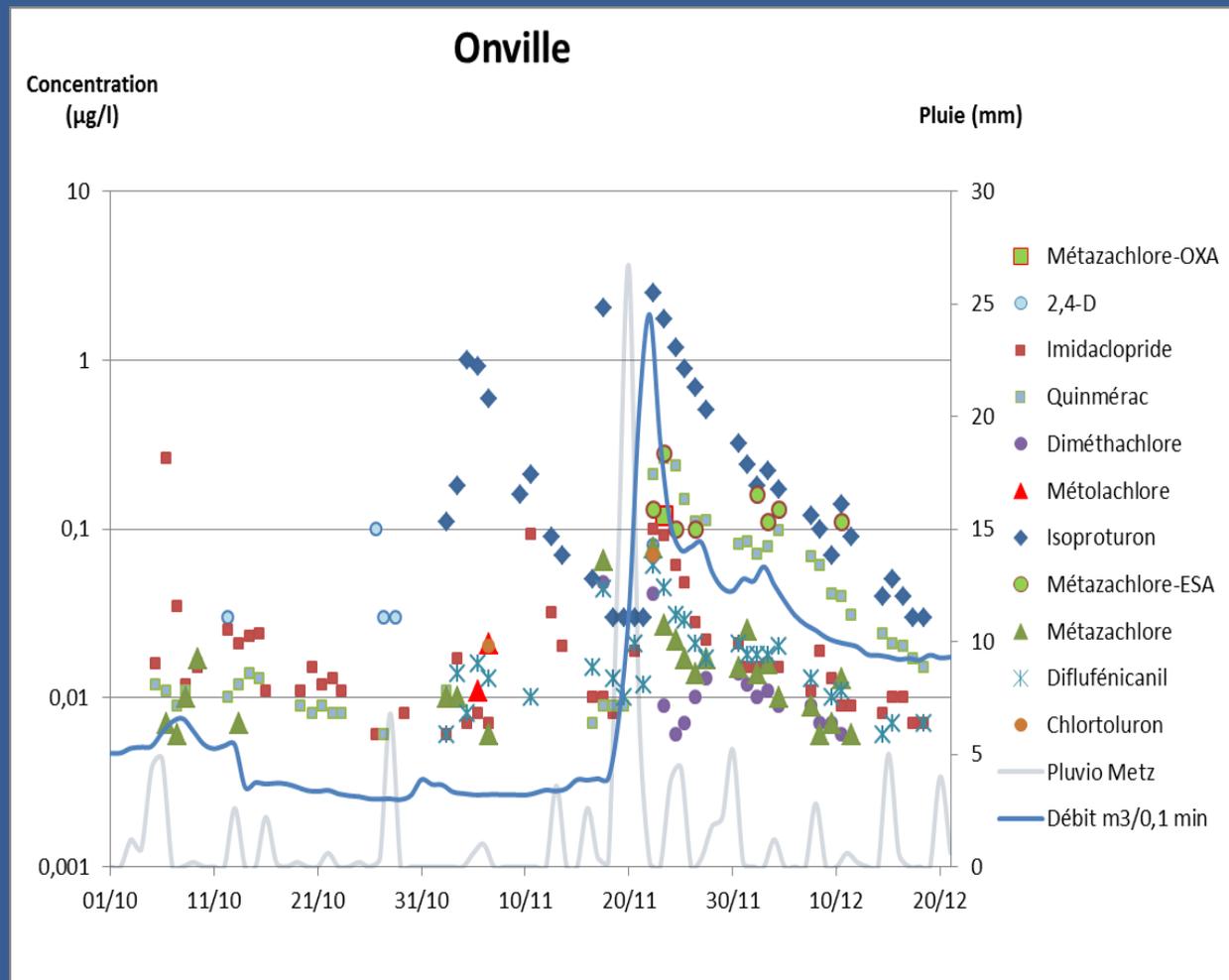
Suivi automnal renforcé à enjeu AEP en 2015

- Des pics de pollutions en isoproturon et chlortoluron ont été observés régulièrement sur le bassin international du Rhin (notamment en 2001, 2002, 2013, 2014)
- Ces pics de toxicité sont observés sur quelques jours en période automnale (faible couvert végétal, sols souvent saturés d'eau => fort risque de fuites)
- Campagne exploratoire 2015 (isoproturon, chlortoluron et métabolites des acétamides) : suivi renforcé en amont de stations AEP françaises

Résultats du suivi automnal 2015

Amont AEP Metz

- Pic de temps sec :
 - Isoproturon en période d'application
 - Dérive directe ?
 - Mauvaises pratiques ?
- Pic de temps de pluie :
 - Isoproturon et de nombreux pesticides
 - Métazachlore et ses métabolites ESA et OXA
 - Diméthachlore (métabolites non recherchés)



Perspectives bassin 2016-2017

- Surveillance Patrimoniale AERM
 - 2016 : extension de la liste des métabolites de pesticides plan d'eau (+ 6)
 - 2017 : extension de la liste de surveillance potentielle dont des métabolites de pesticides et de médicaments ESU/ESO/Plan d'eau (+ 200 paramètres dont plus de 20 nouveaux métabolites)
- Contrôle eau potable (ARS) : projets de nouvelles listes pesticides régionales 2017 (au global plus de 300 composés incluant 40 métabolites dont les 16 des acétamides)
- Surveillance prospective : projet ERMES sur la nappe d'Alsace
- CIPR : campagne spéciale 2017 (projet de liste de 90 émergents dont 12 métabolites + des analyses non ciblées)

Perspectives nationales 2016-2017

- Prospective nationale : un 1^{er} exercice de sélection des composés émergents centralisé, efficace mais trop long (pré-liste en 2010 => campagnes 2011-2012 => surveillance réglementaire 2016 ou 2019). Difficulté à trouver des prestataires privés qualifiés.
- Nécessité d'une dynamisation en lien avec l'actualité internationale pour une adaptation de la surveillance en temps réel => Nouvelle stratégie nationale à cycle plus court en cours de mise en place, s'appuyant sur les laboratoires experts AQUAREF
- Travaux sur les métabolites à étendre à l'ensemble des composés utilisés => action du Plan Micropolluant sur la création d'une base de données métabolites (incluant toxicité humaine et environnementale)