

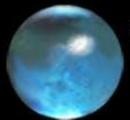
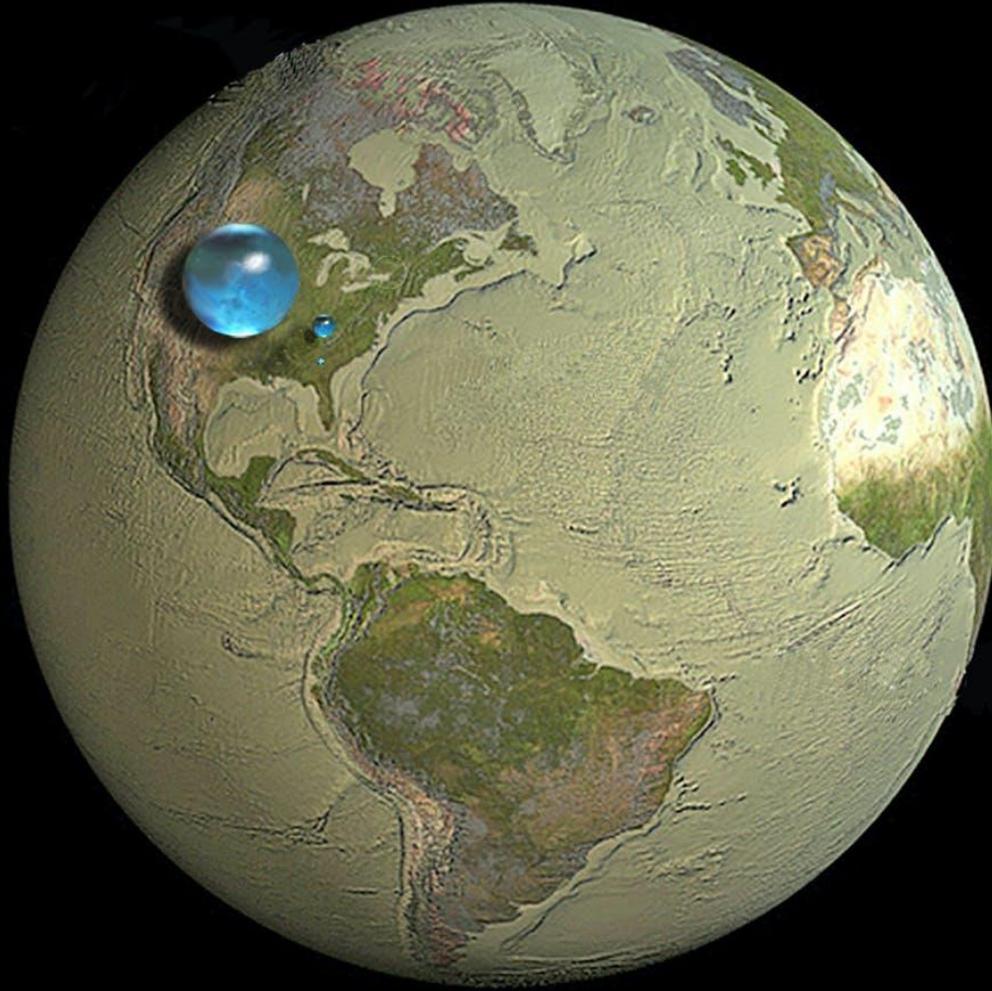
Micropolluants organiques et estuaire de la Gironde: quels enjeux de connaissance

H. Budzinski

Université de Bordeaux - CNRS



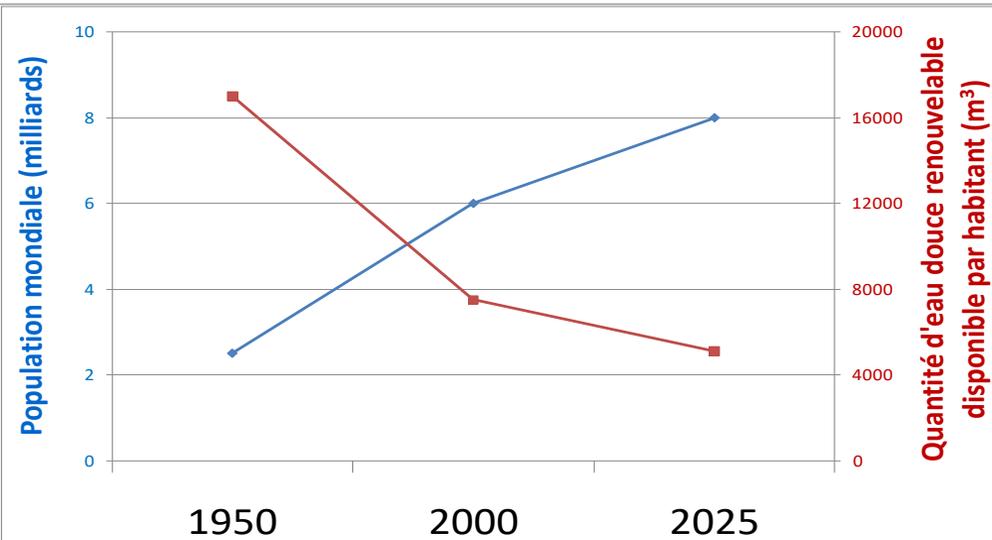
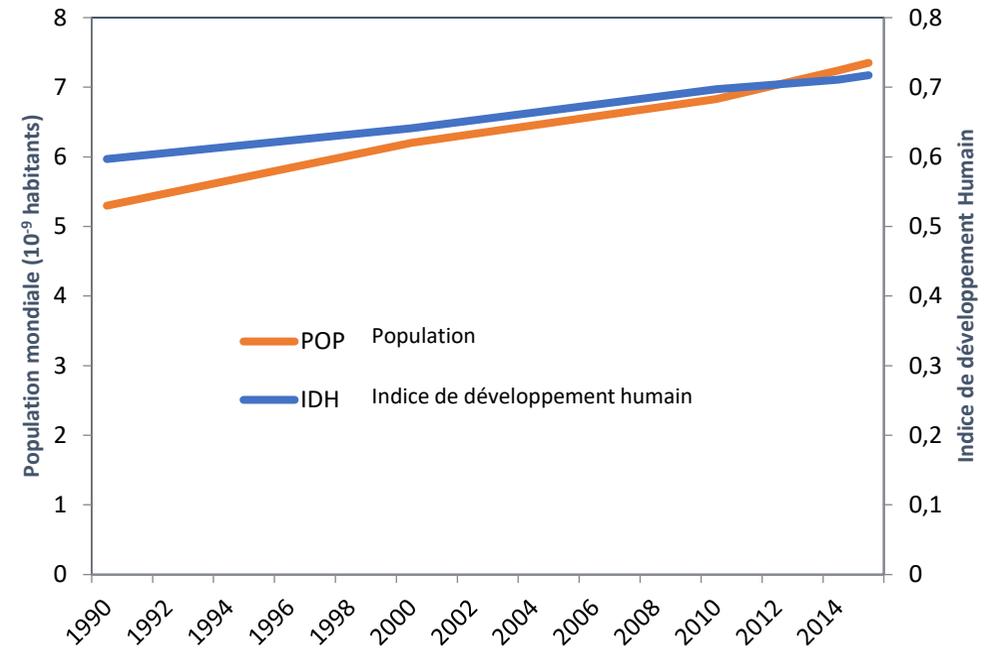
The World's Water



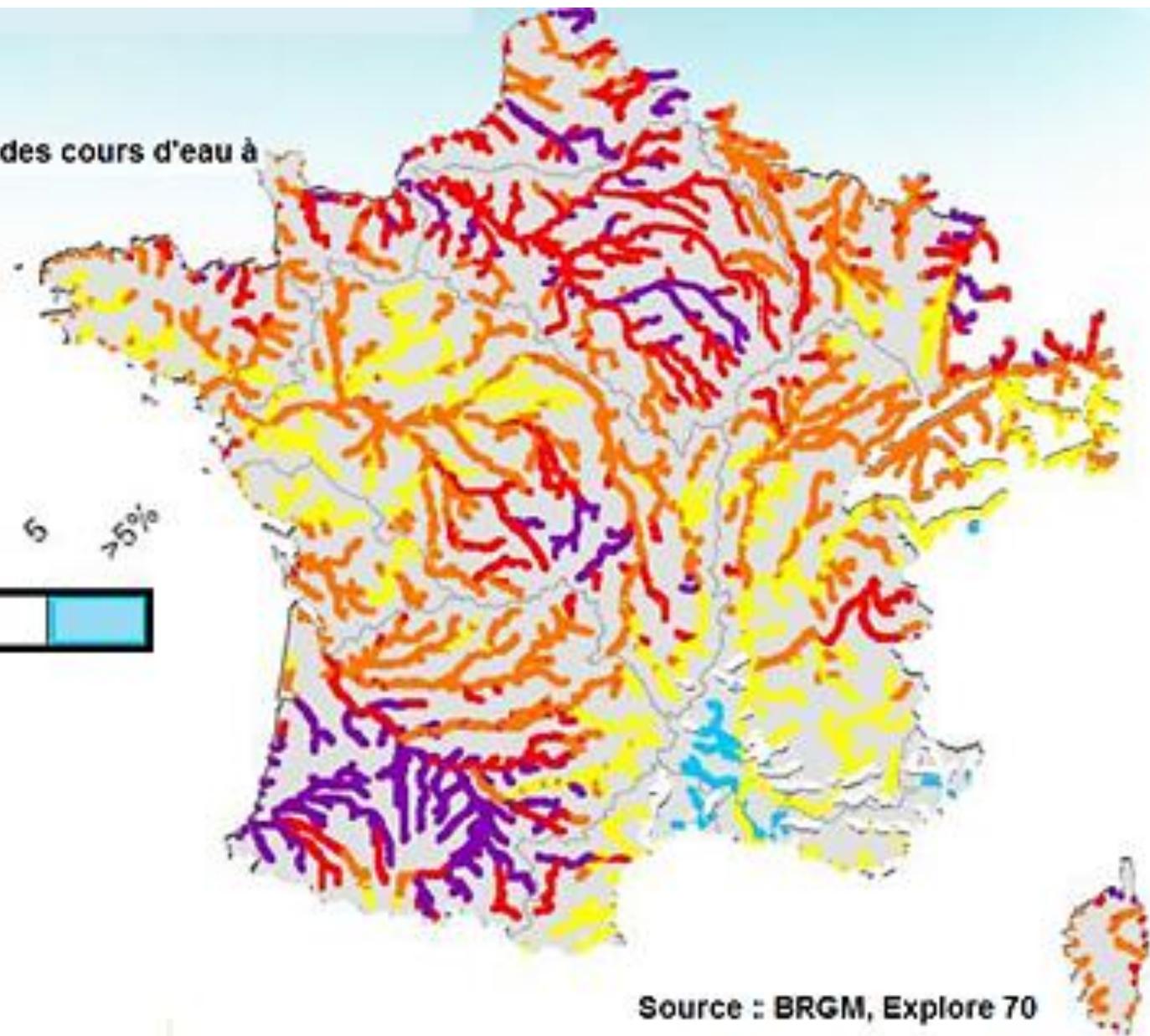
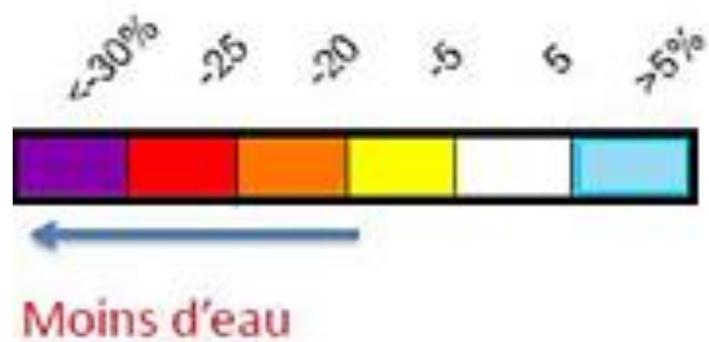
All water on, in, and above the Earth

-  Liquid fresh water
-  Fresh-water lakes and rivers

Howard Perlman, USGS,
 Jack Cook, Woods Hole Oceanographic Institution,
 Adam Nieman
 Data source: Igor Shiklomanov
<http://ga.water.usgs.gov/edu/earthhowmuch.html>

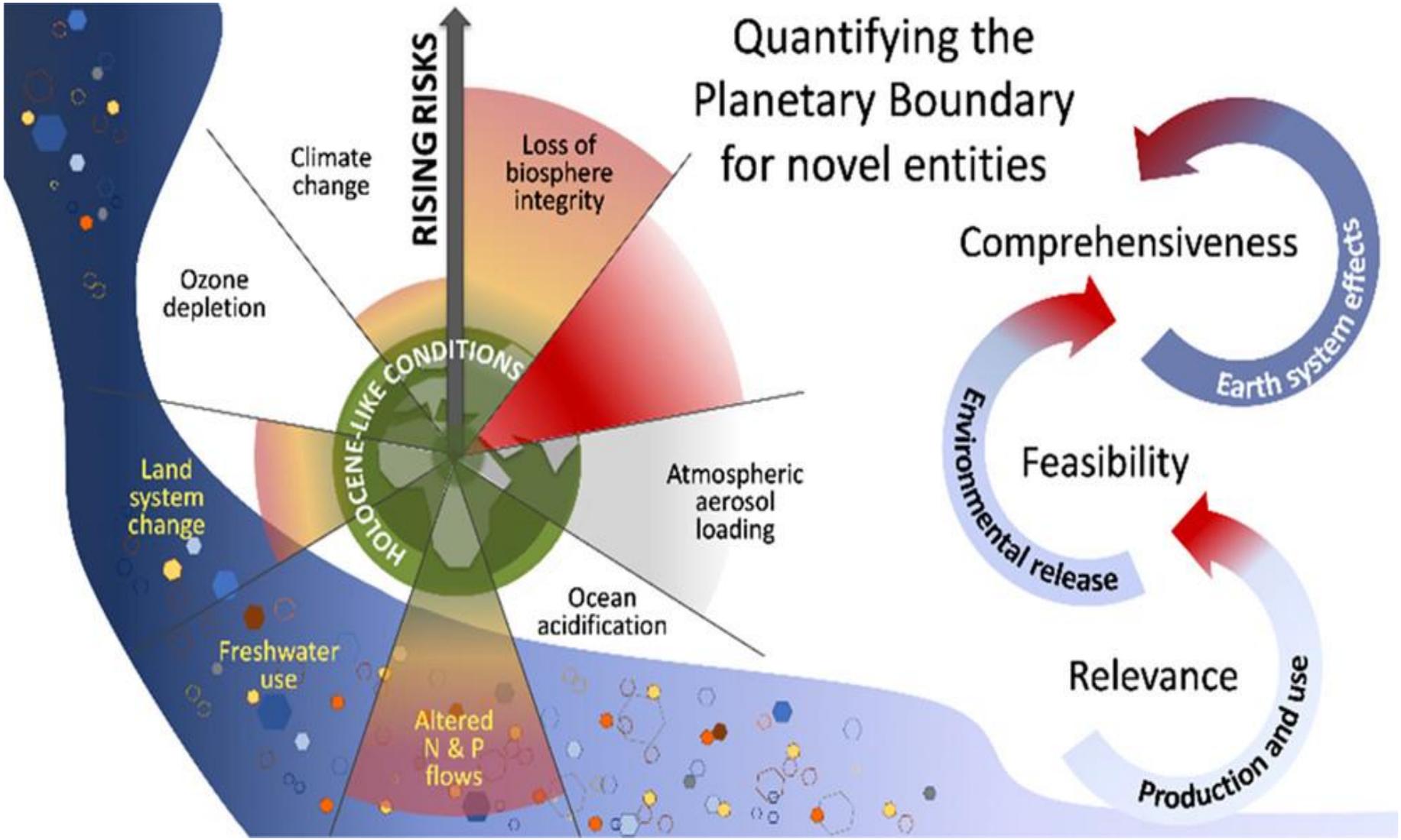


Evolution du débit moyen des cours d'eau à horizon 2050/2070

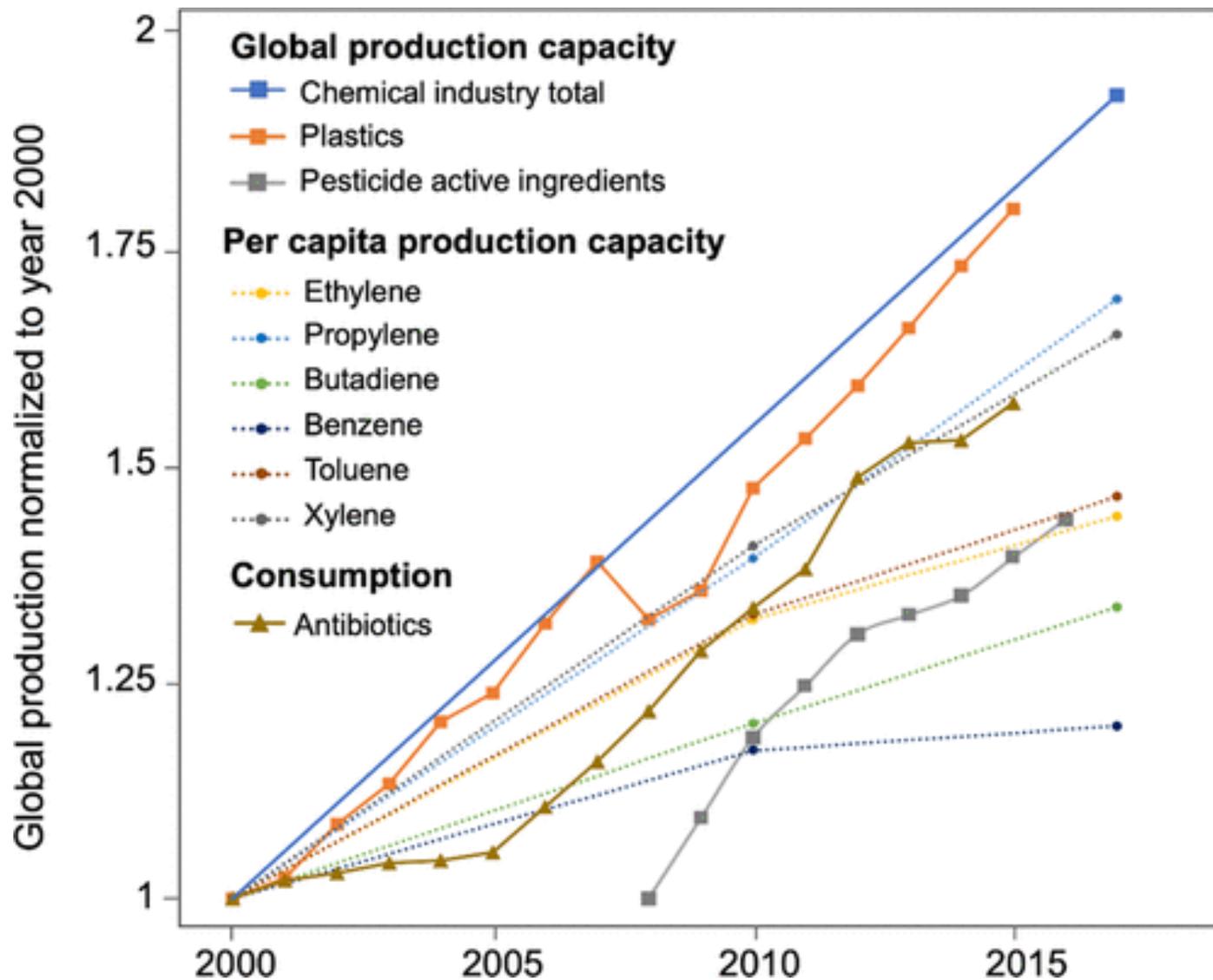


Source : BRGM, Explore 70

Pollution chimique : sur neuf limites planétaires, cinquième a été dépassée en 2022

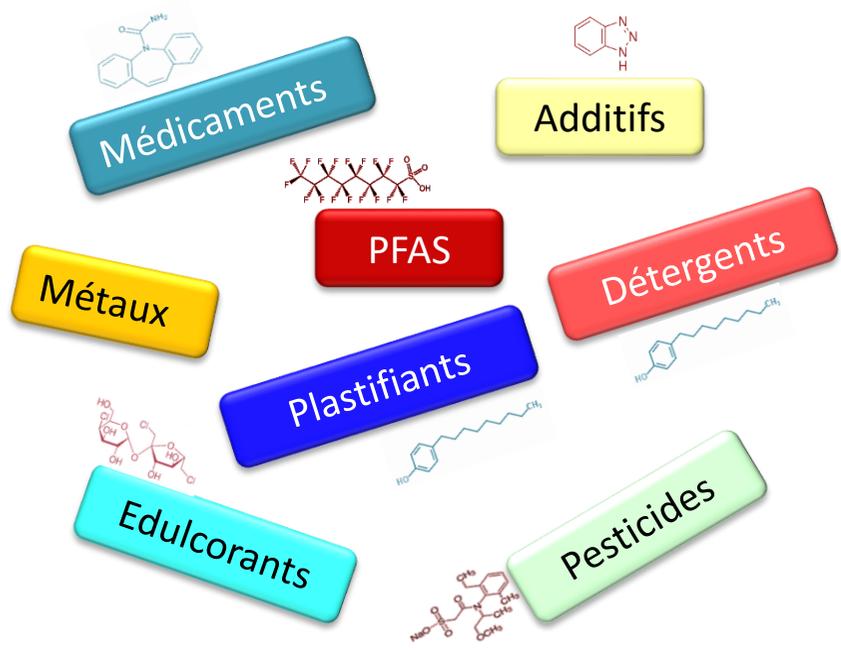
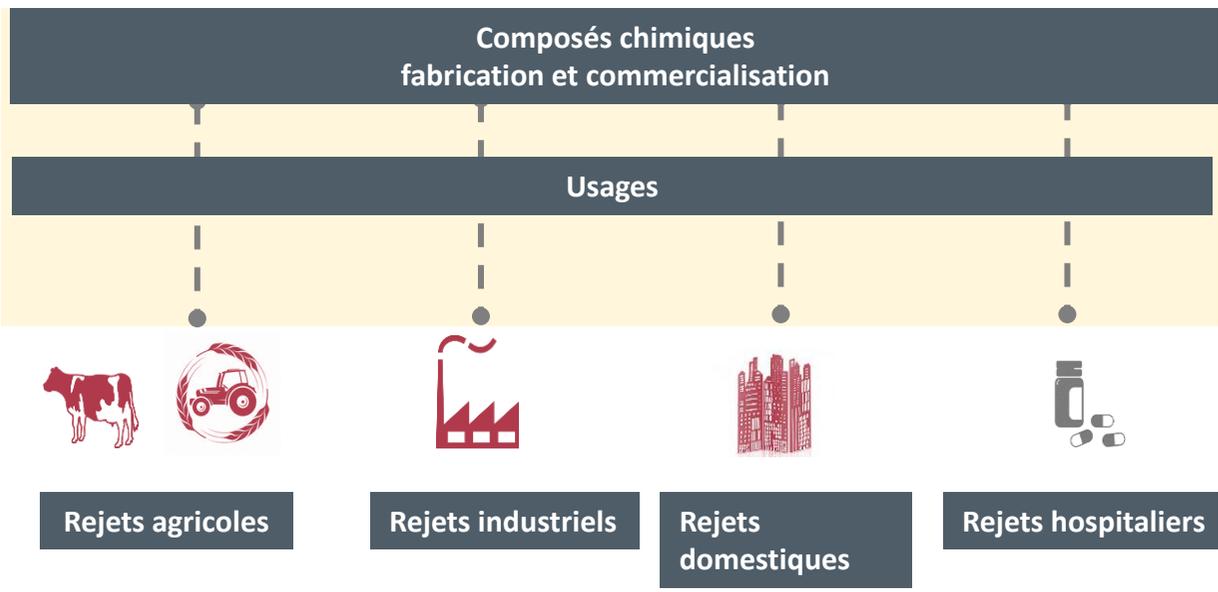


Persson et al., Environ. Sci. Technol. 2022
<https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04158>



La production de produits chimiques a été multipliée par 50 depuis 1950. Et elle devrait encore tripler d'ici 2050. La production de plastique à elle seule a augmenté de 79 % entre 2000 et 2015

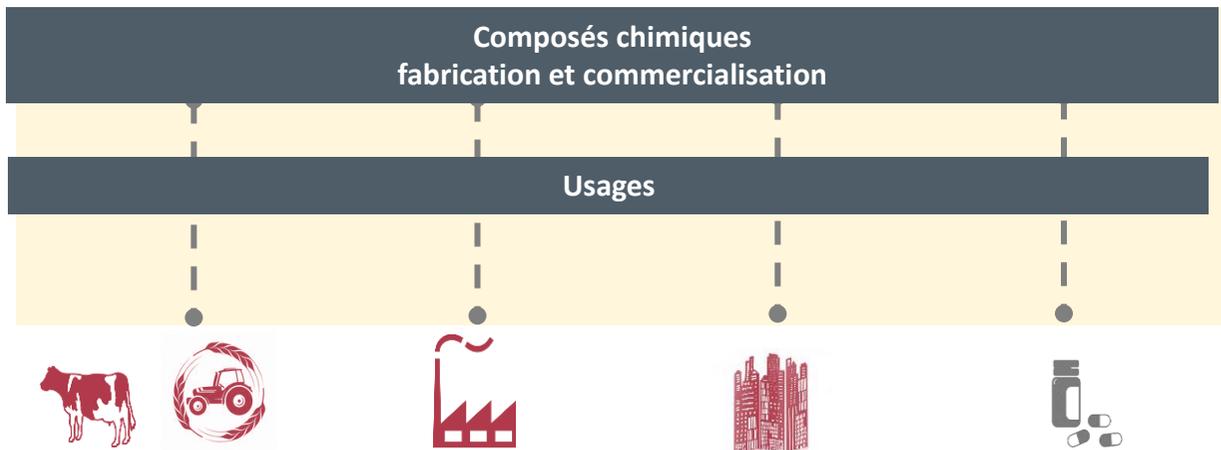
sources



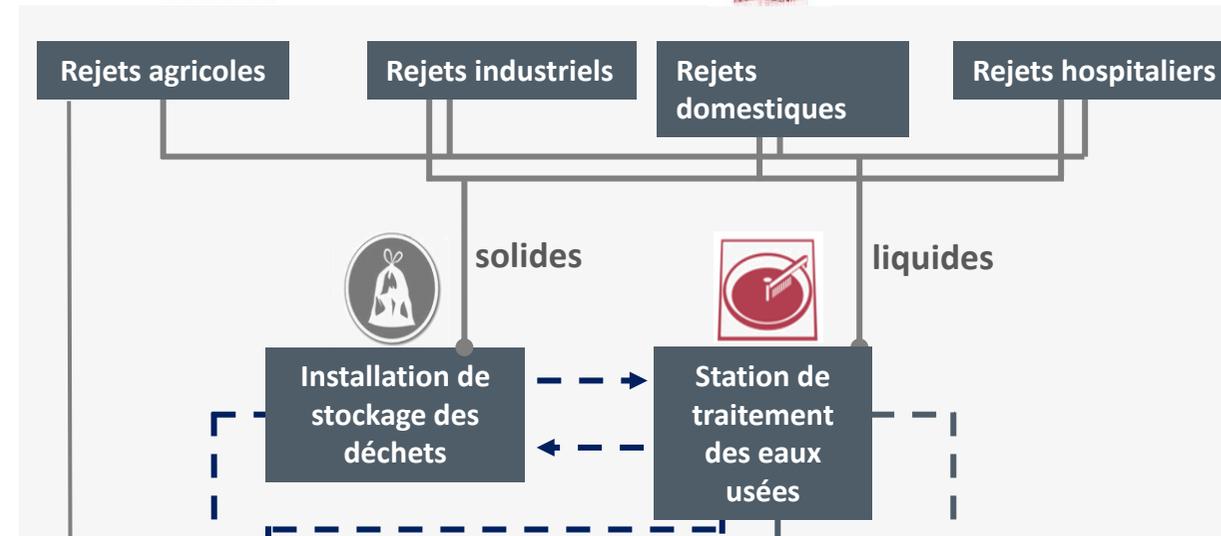
Fuster (2017)

Multi-usages – Multi-sources – Multi-classes – Multi-composés

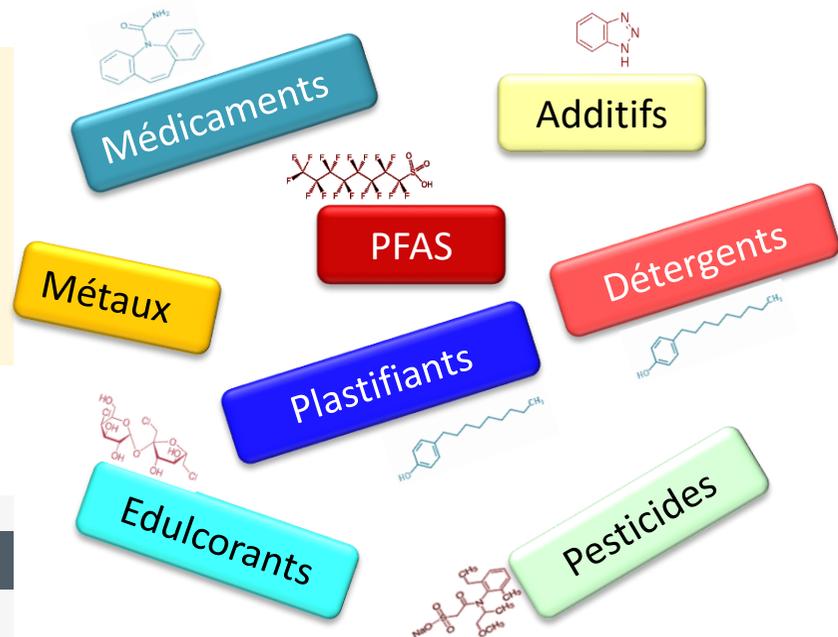
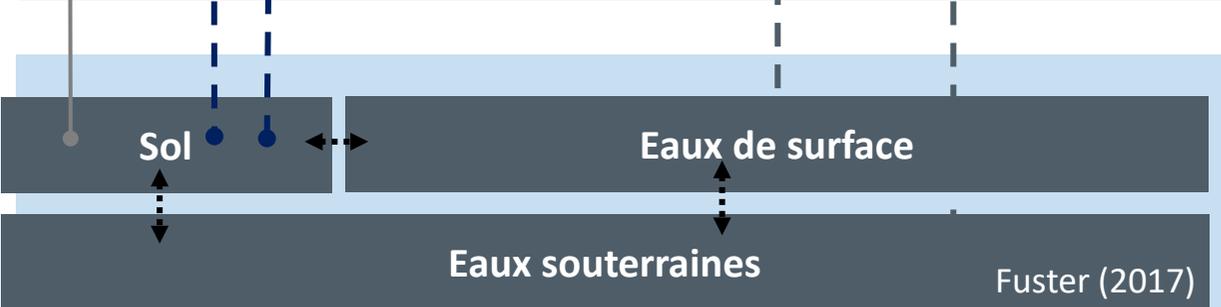
sources



vecteurs



Récepteurs



Composés chimiques

- Reg. 1907/2006/CE : REACH
- Reg. 1107/2009/UE : produits phytosanitaires
- Reg. 528/2012/UE : biocides
- Dir. 2001/82-89/CE : médicaments à usages vétérinaires/humains

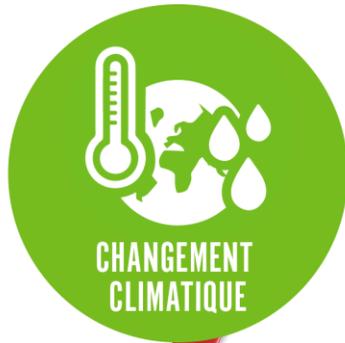
Emissions et Rejets

- Dir. 2010/75/UE « IED » ; émissions industrielles
- Reg. 166/2006 « E-PRTR » : déclaration des rejets : 91 molécules
- Dir. 91/271/CEE « ERU » collecte, transport et traitement des eaux urbaines

Milieux

- Dir. 2000/60/CE : DCE
- Dir. 2006/118/CE : eaux souterraines
- Dir. 2008/56/EC « DCSMM » : milieu marin
-

Enjeux globaux



Changement climatique



Changement global

Eau

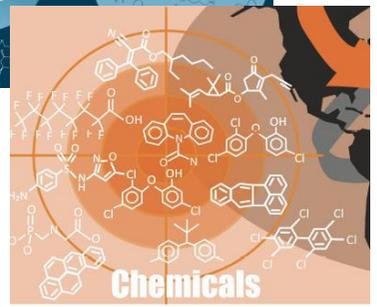
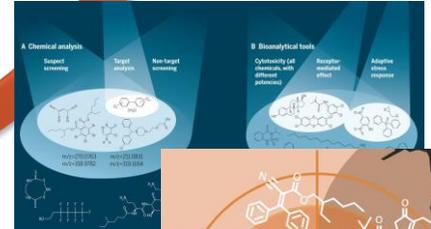
Usages/
Production

Changements globaux
Démographie croissante, Diffusion culturelle
Changements sociopolitiques, Activités économiques, Urbanisation

Changements climatiques et environnementaux
Dégradation des terres et du milieu aquatique
Dégradation de la biodiversité, Modification des écosystèmes
Eclatement des systèmes biogéophysiques

Réchauffement climatique

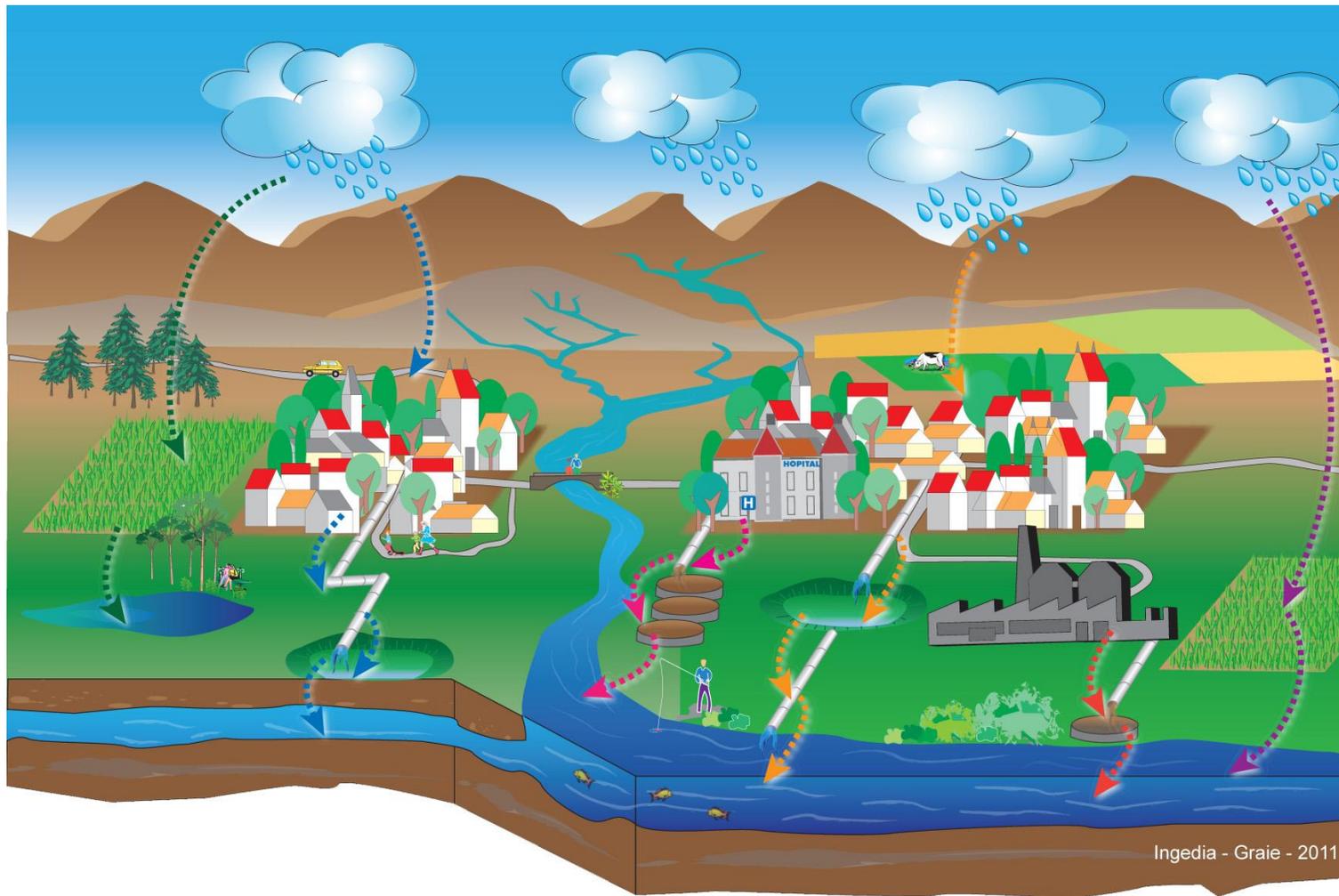
Pollution chimique



<https://www.rsc.org/events/detail/73023/the-burlington-consensus-science-and-policy-call-for-a-global-panel-on-chemicals-waste-and-pollution>

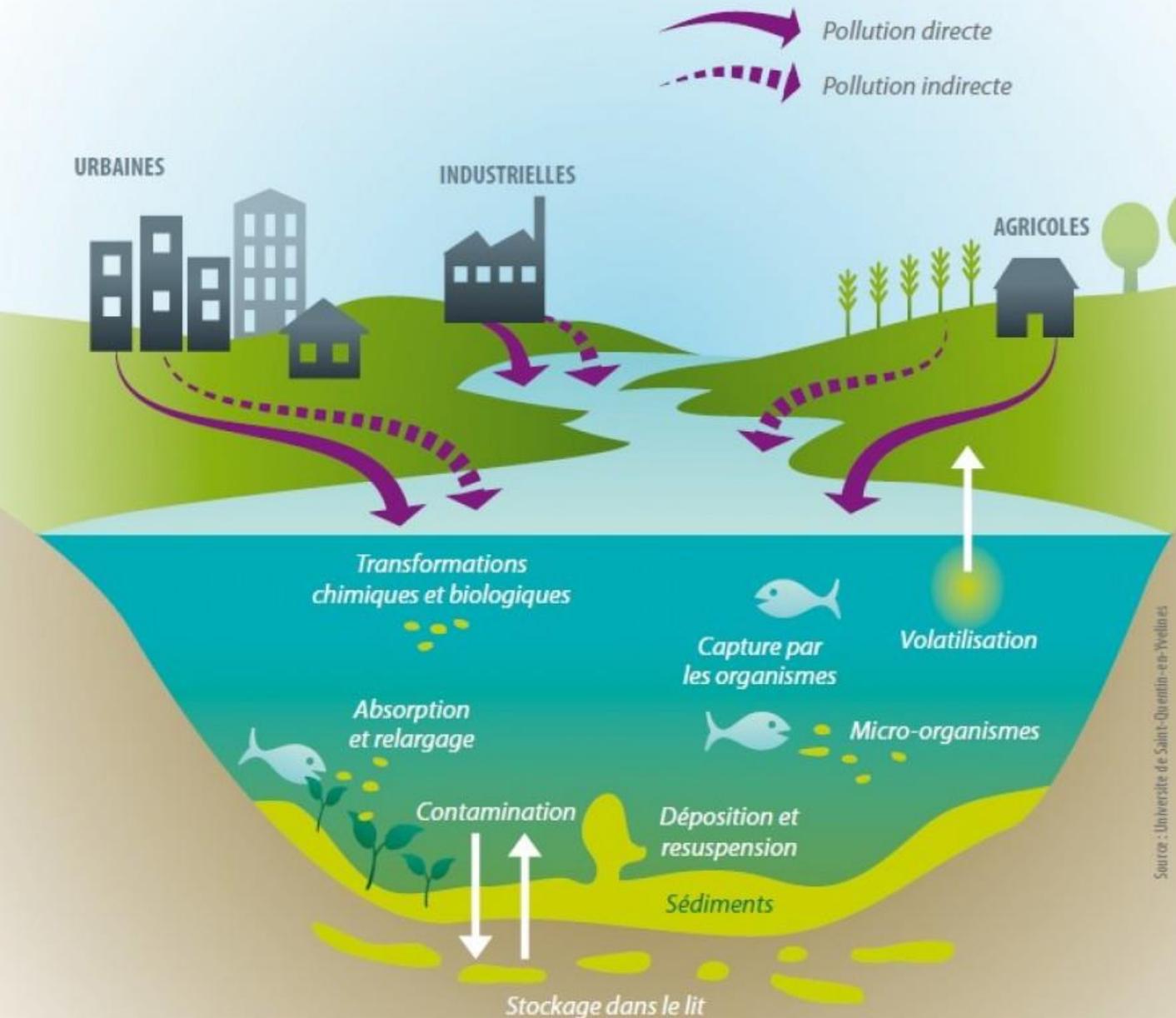
Sources et origines des contaminants chimiques





- Sources directes et indirectes
- Sources locales/diffuses
- Interdépendances entre les compartiments environnementaux
- Transport/Transformations

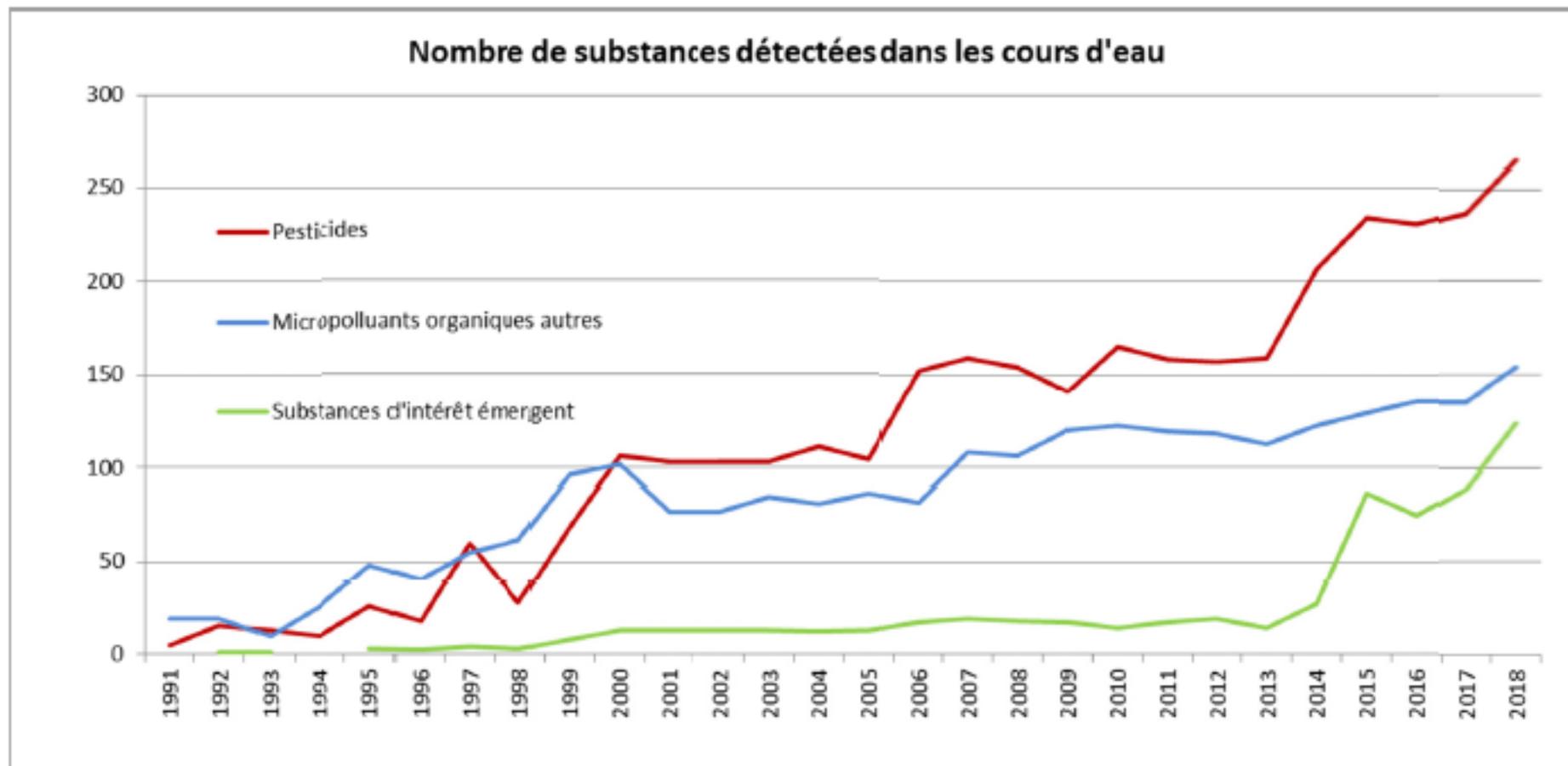
Réactions d'un écosystème aquatique aux pollutions dans un bassin versant



- Sources directes et indirectes
- Sources locales/diffuses
- Interdépendances entre les compartiments environnementaux
- Transport/Transformations

Interactions Environnement / Micropolluants

- Stockage
- Transport
- Transformation
- Biodisponibilité
- Toxicité



- De plus en plus de composés détectés mais sur la base de listes différentes (de plus en plus de composés) et également associées à des performances (LQ) qui s'améliorent

Principales classes de substances recherchées dans les eaux de surface (Gaillard, 2022) : les suivis sont conditionnés aux listes prioritaires

pesticides

- phytosanitaires
- biocides (ex : lutte contre les nuisibles, protection des matériaux, antifouling)
- antiparasitaires externes (santé animale ou humaine)

métaux

origine variable
ex : trafic automobile, toitures, métallurgie, biocides, phytosanitaires

pharmaceutiques hormones

- santé humaine : analgésiques, antibiotiques, antiépileptiques, psychotropes, bêta-bloquants anticancéreux, ...
- santé animale

hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

- dérivés de la combustion de matière organique (ex : chauffage au bois, trafic automobile, feux de forêts)
- produits de raffinage du pétrole (ex : bitume, huile de dilution des pneumatiques)

polluants organiques persistants (POP)

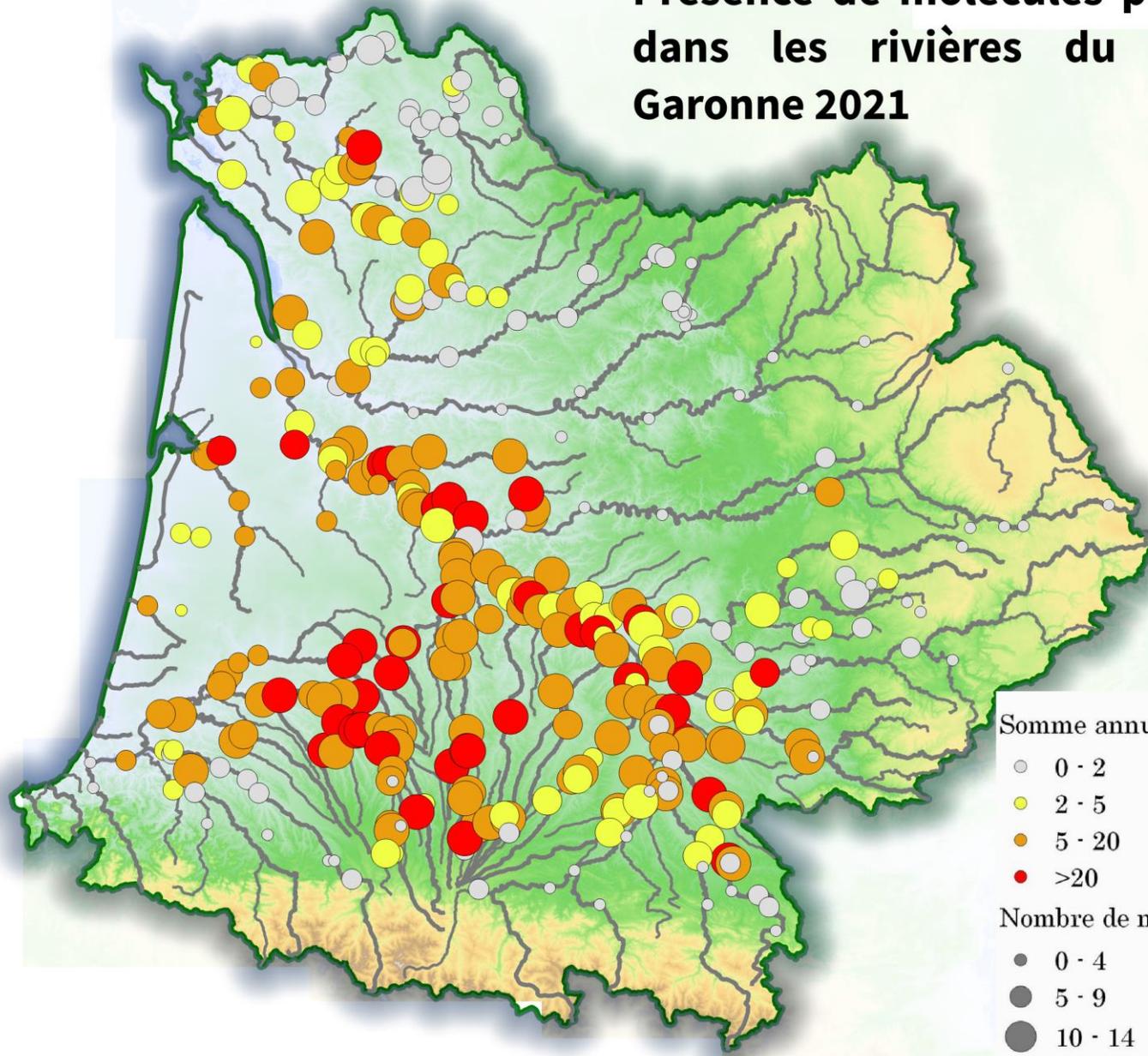
ex : dioxines
polychlorobiphényles (PCB)
pesticides organochlorés

autres polluants

phtalates, bisphénols, alkylphénols, perfluorés, parabènes, ...

présents dans de nombreux produits de large consommation (ex : plastifiants, détergents, conservateurs)

Présence de molécules phytonsaintaires dans les rivières du bassin Adour-Garonne 2021



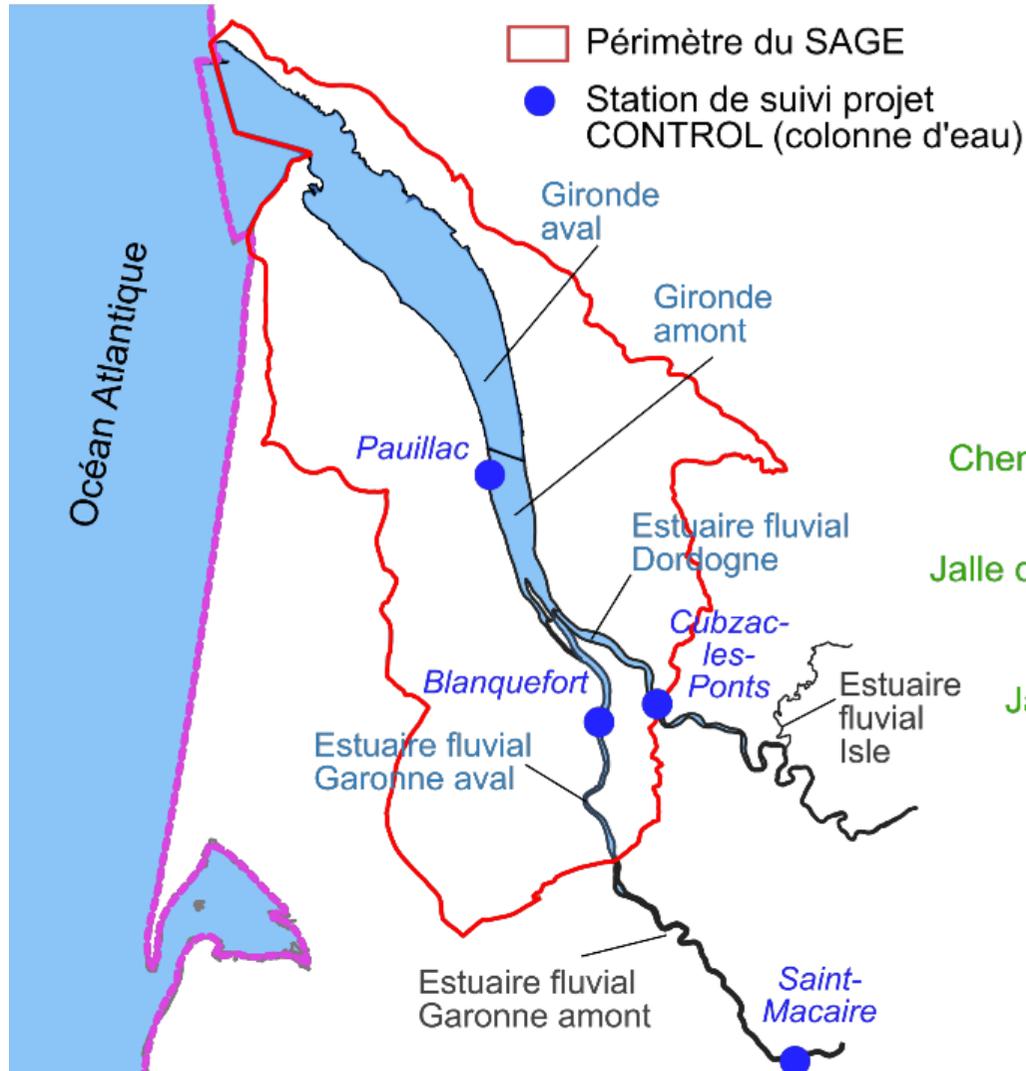
Somme annuelle des concentrations (µg/l)

- 0 - 2
- 2 - 5
- 5 - 20
- >20

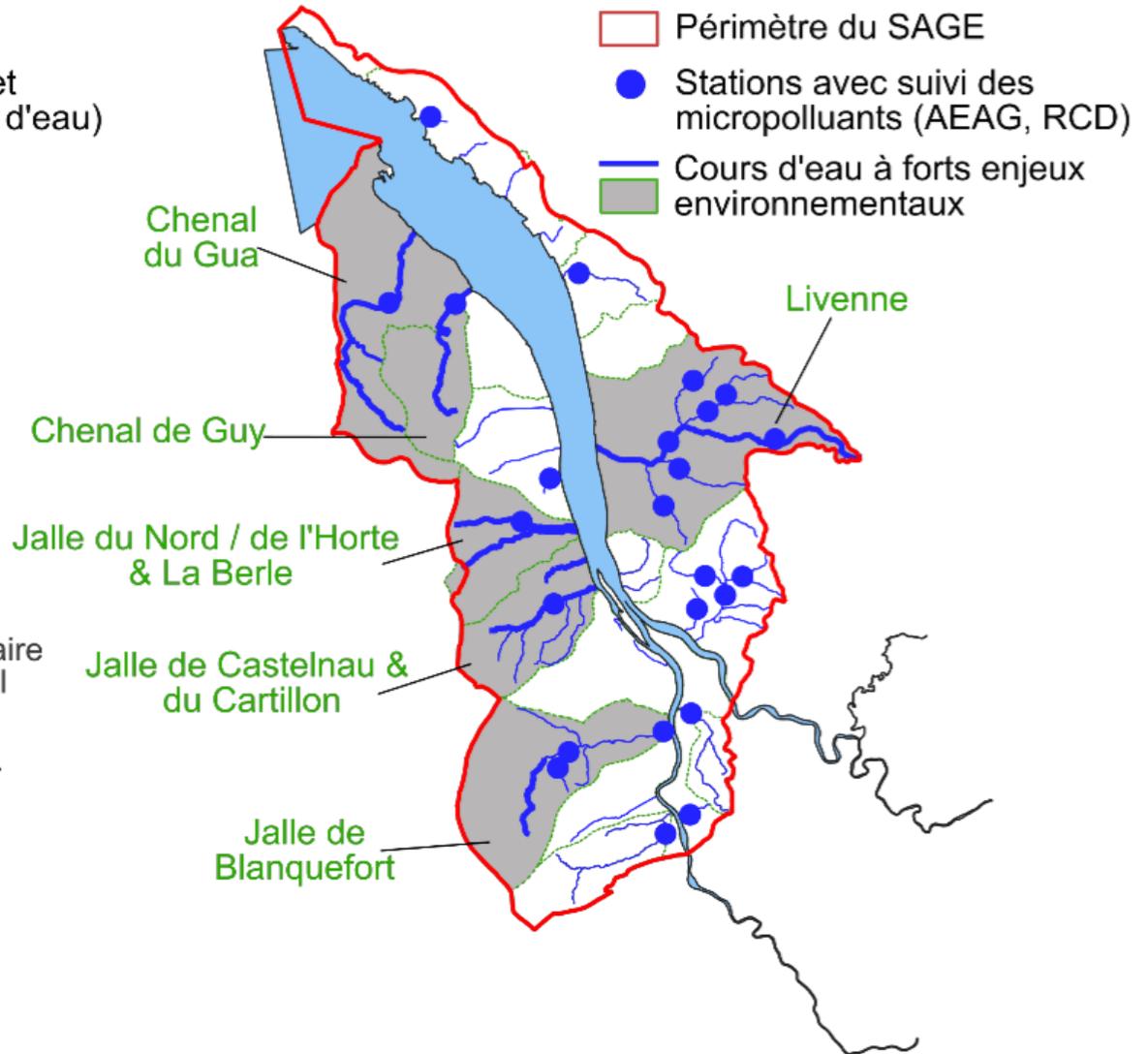
Nombre de molécules détectées

- 0 - 4
- 5 - 9
- 10 - 14
- >15

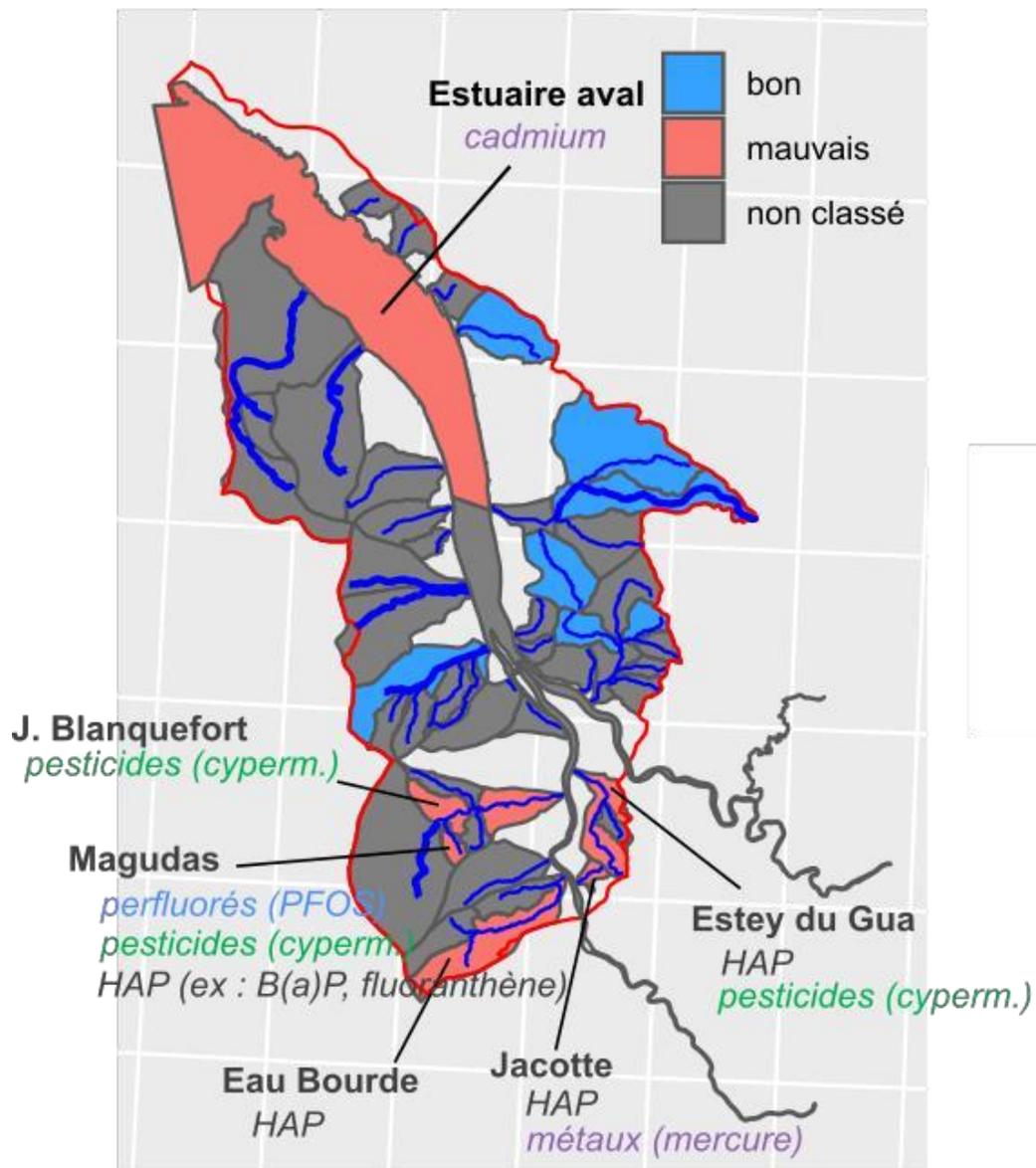
ESTUAIRE DE LA GIRONDE ET FLEUVES



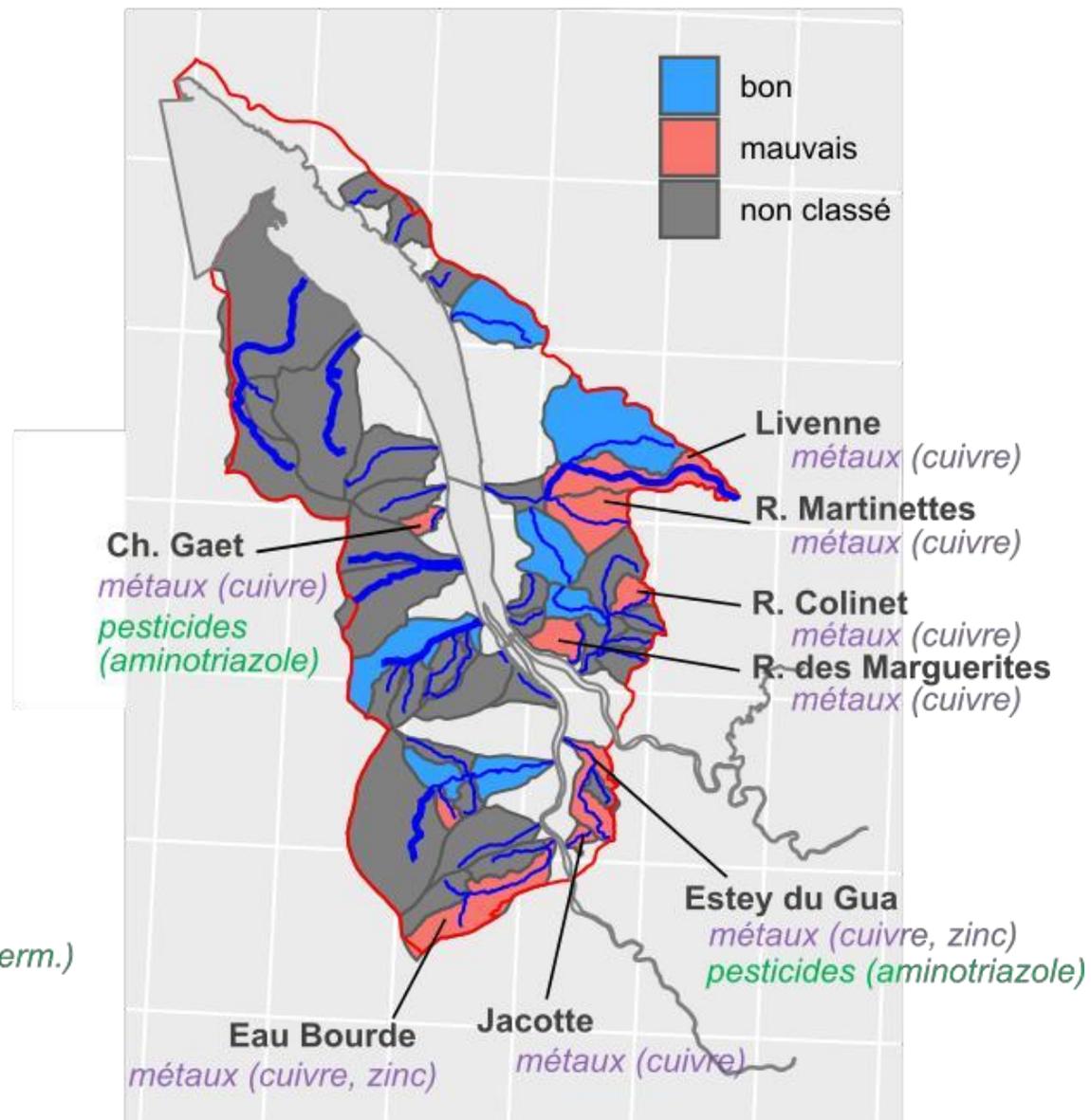
COURS D'EAU LATÉRAUX À FORTS ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX



Etat chimique



Polluants spécifiques de l'état écologique

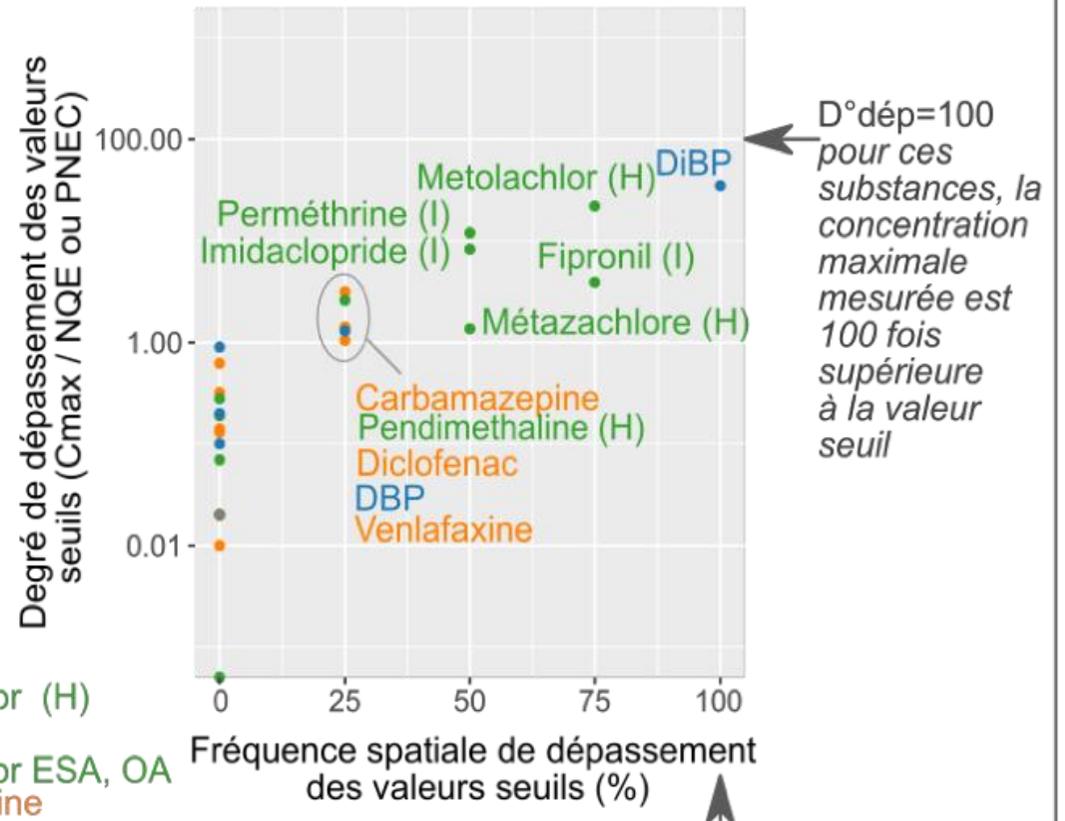
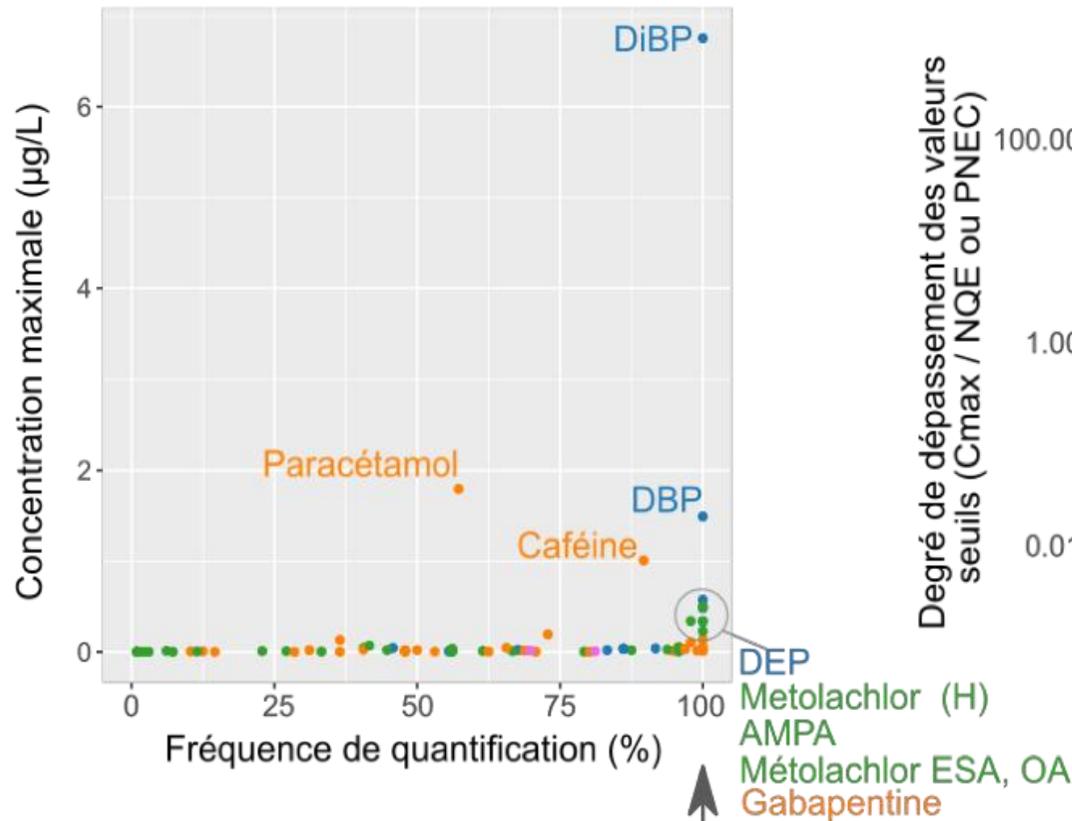


ESTUAIRE DE LA GIRONDE ET FLEUVES

Métaux, HAP non suivis dans le cadre du projet CONTROL

Occurrence dans les milieux aquatiques

Risque de dépassement des valeurs seuils (NQE/PNEC)

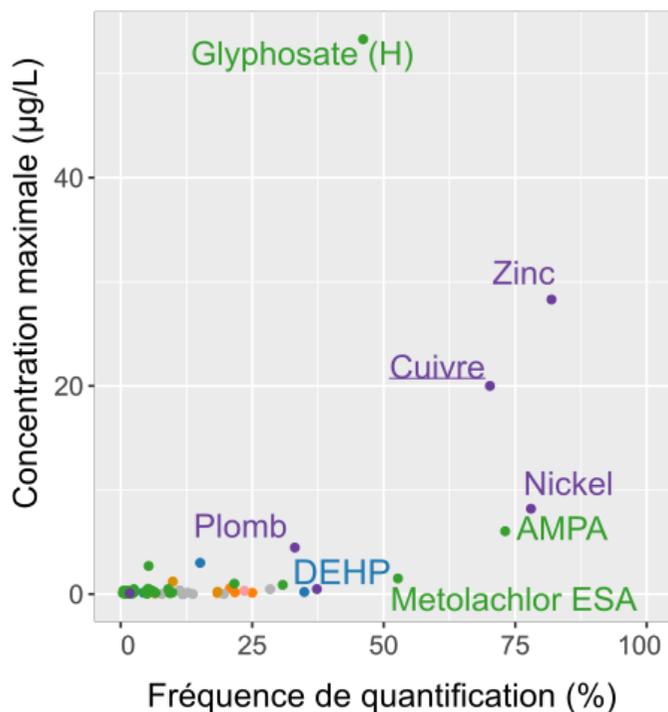


FQ=100%
ces substances sont
présentes sur tous les
points et à toutes les dates

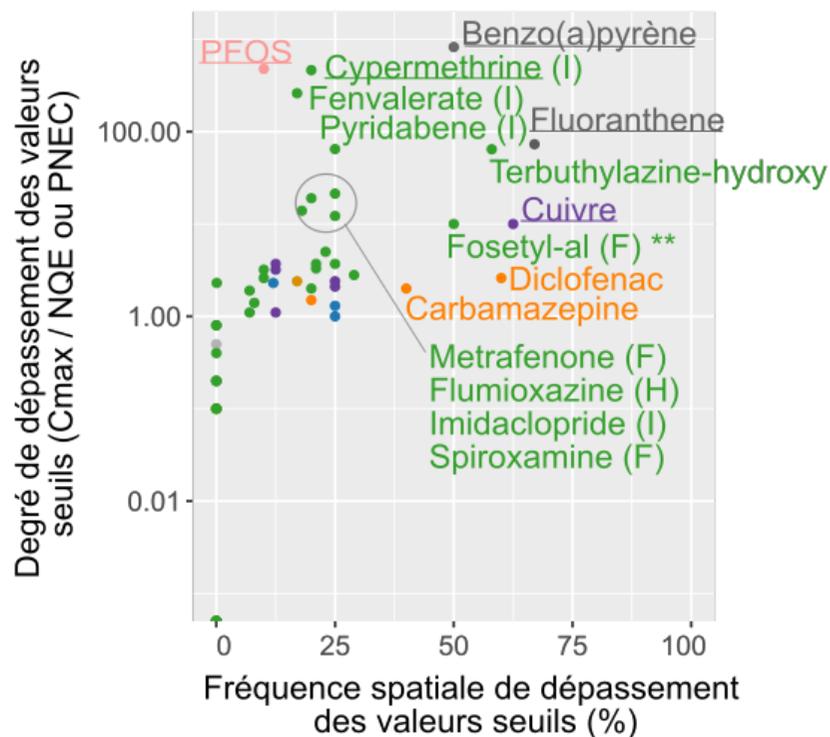
Fdép=100%
ces substances
dépassent les valeurs
seuils sur tous les points

COURS D'EAU LATERAUX A FORTS ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX

Occurrence dans les milieux aquatiques



Risque de dépassement des valeurs seuils (NQE/PNEC)



- Pharmaceutiques
- Pesticides
- Phthalates/bisphénols
- Métaux
- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Substances critiques

- **Pharmaceutiques (9 subst.)**
 - Fréquemment quantifiés, Degrés de dépassement faibles
 - Manque de données sur affluents latéraux avec pressions STEU élevées
- **Herbicides (14 subst. + 3 subst.)**
 - Degrés de dépassement variables
 - **S-Métolachlore** prioritaire (estuaire) ; Vigilance sur la flumioxazine (PNEC faible)
- **Fongicides (10 subst.)**
 - Degrés de dépassement forts
 - **Cuivre** prioritaire (BV latéraux) mais multisources ; Vigilance sur cyprodinil, métrafénone, spiroxamine
 - Diagnostic sources de cuivre à consolider
- **Insecticides (4 subst.)**
 - Degrés de dépassement forts
 - **Fipronil, Imidacloprid** prioritaire (BV latéraux, estuaire) ; Cyperméthrine – sources ?
- **Perturbateurs endocriniens (non fixé)**
 - Omniprésents
 - **DiBP** : spécificité estuaire de la Gironde ?

Σ PFASs in sediments

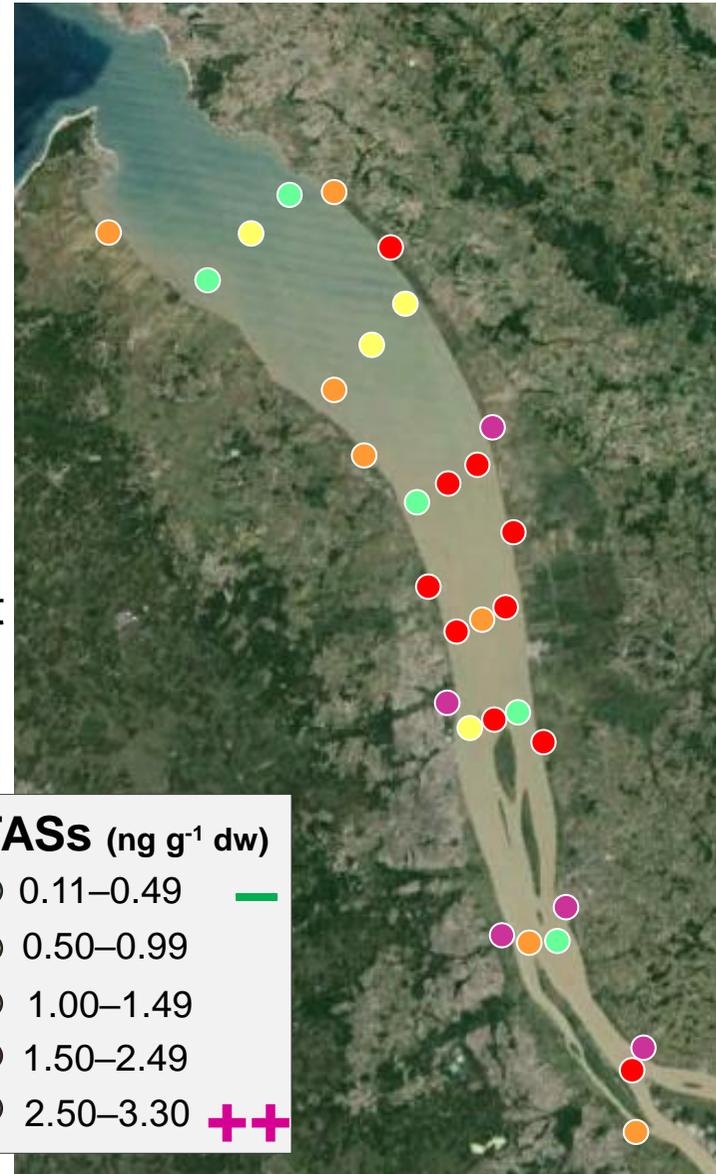


Offshore

(West-Gironde mudpatches)

➡ Σ PFASs follow the dilution gradient

➡ Variations along transects

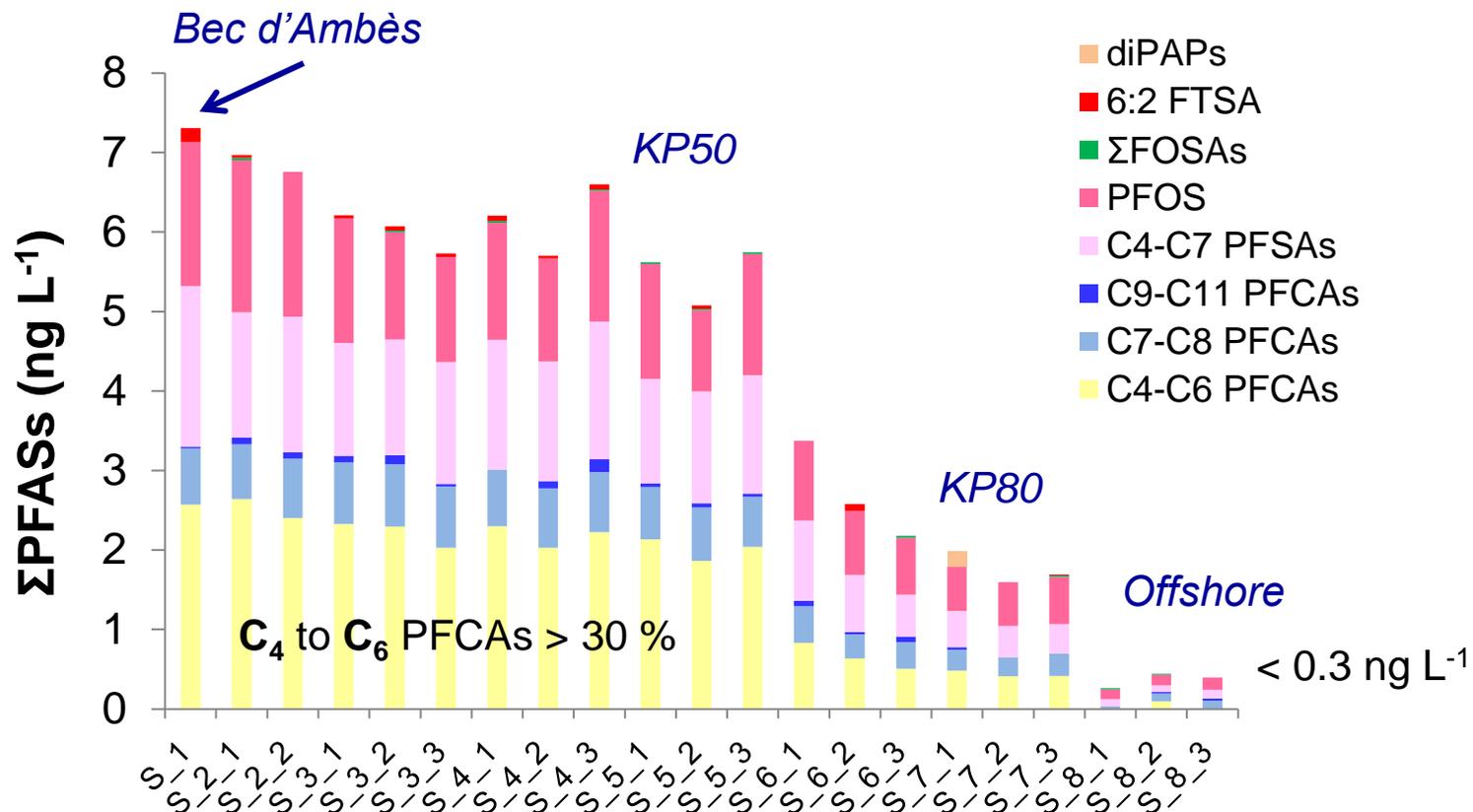


ΣPFASs in subsurface water (dissolved phase)

PFOS

NQE eau douce : 0,65 ng/L

NQE eau marine : 0,13 ng/l

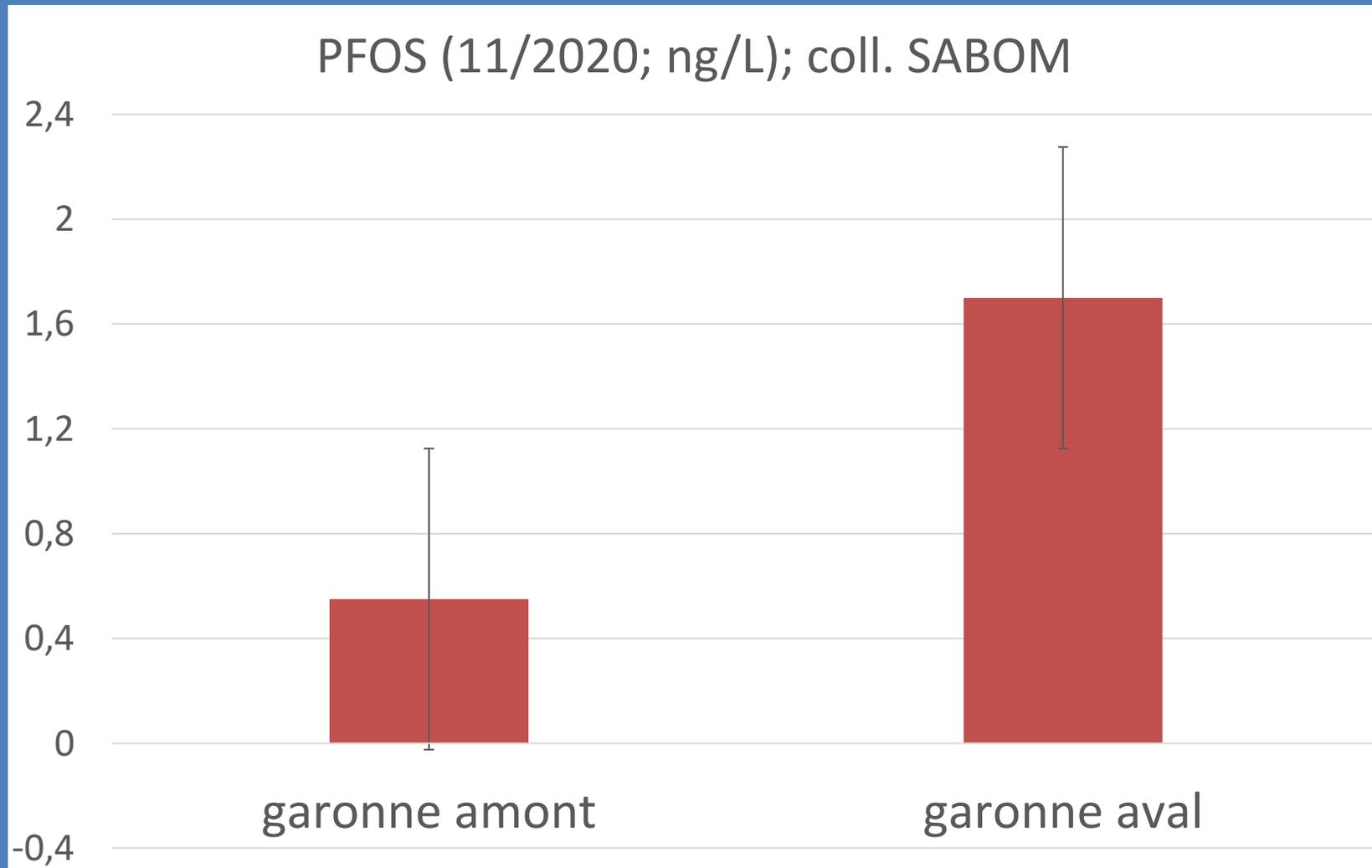


➡ ΣPFASs follow the salinity gradient

➡ Profile dominated by short-chain (C_4 – C_6) carboxylates

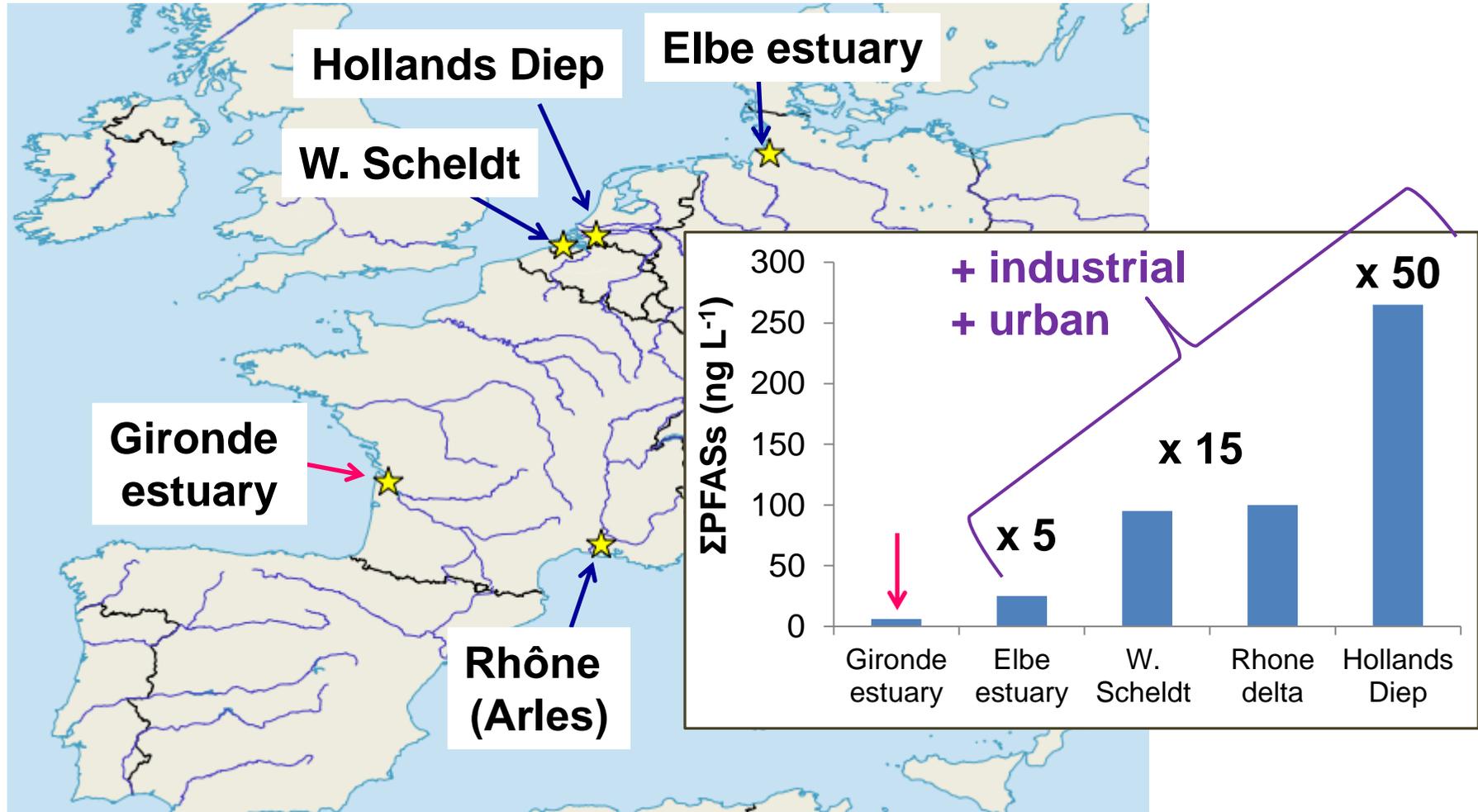
➡ Short-chain sulfonates, especially PFBS (C_4) and PFHxS (C_6)

PFAS PARTITIONING IN A MACROTIDAL ESTUARY

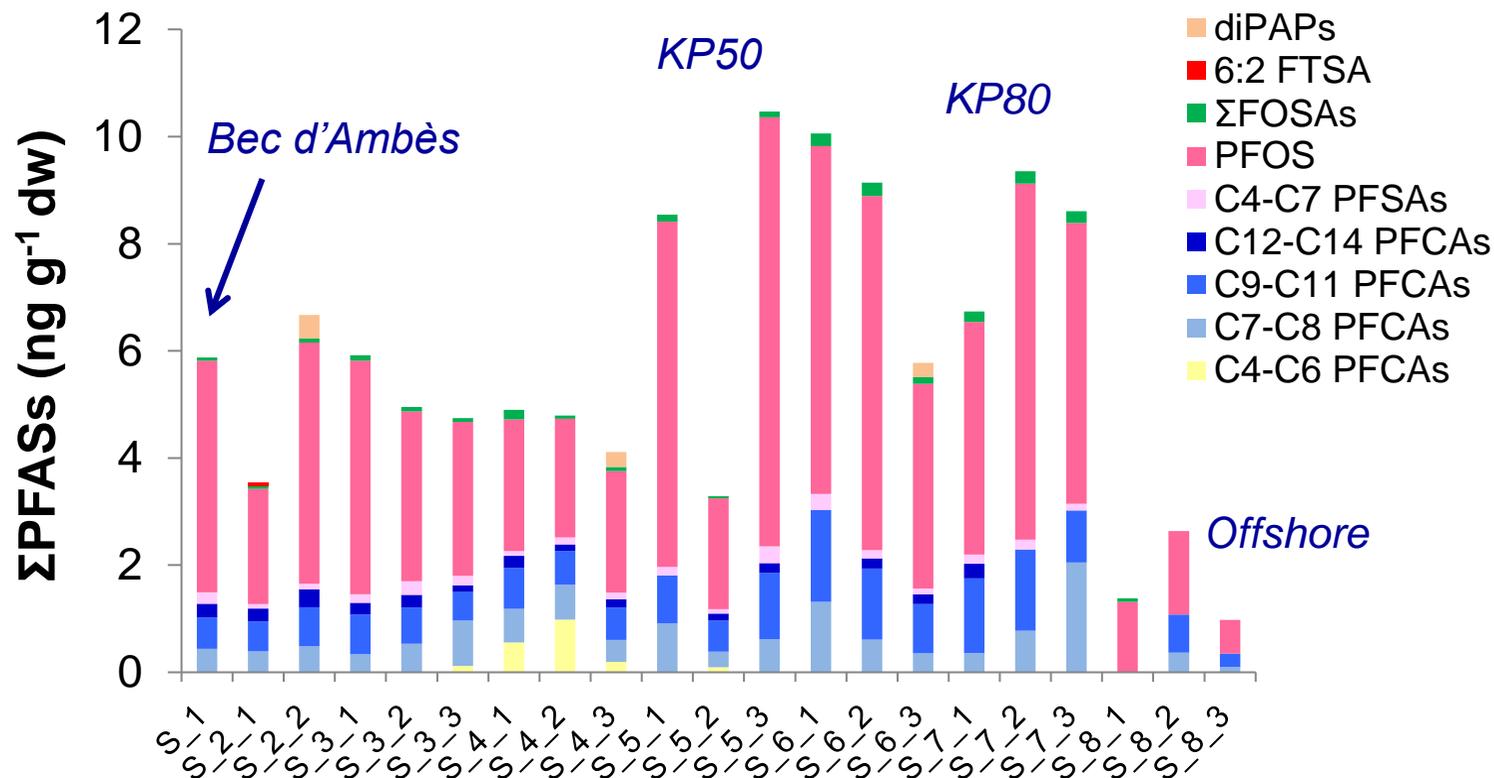


Short-chain sulfonates, especially PFBS (C₄) and PFHxS (C₆)

ΣPFASs in W. Europe estuaries (dissolved phase)



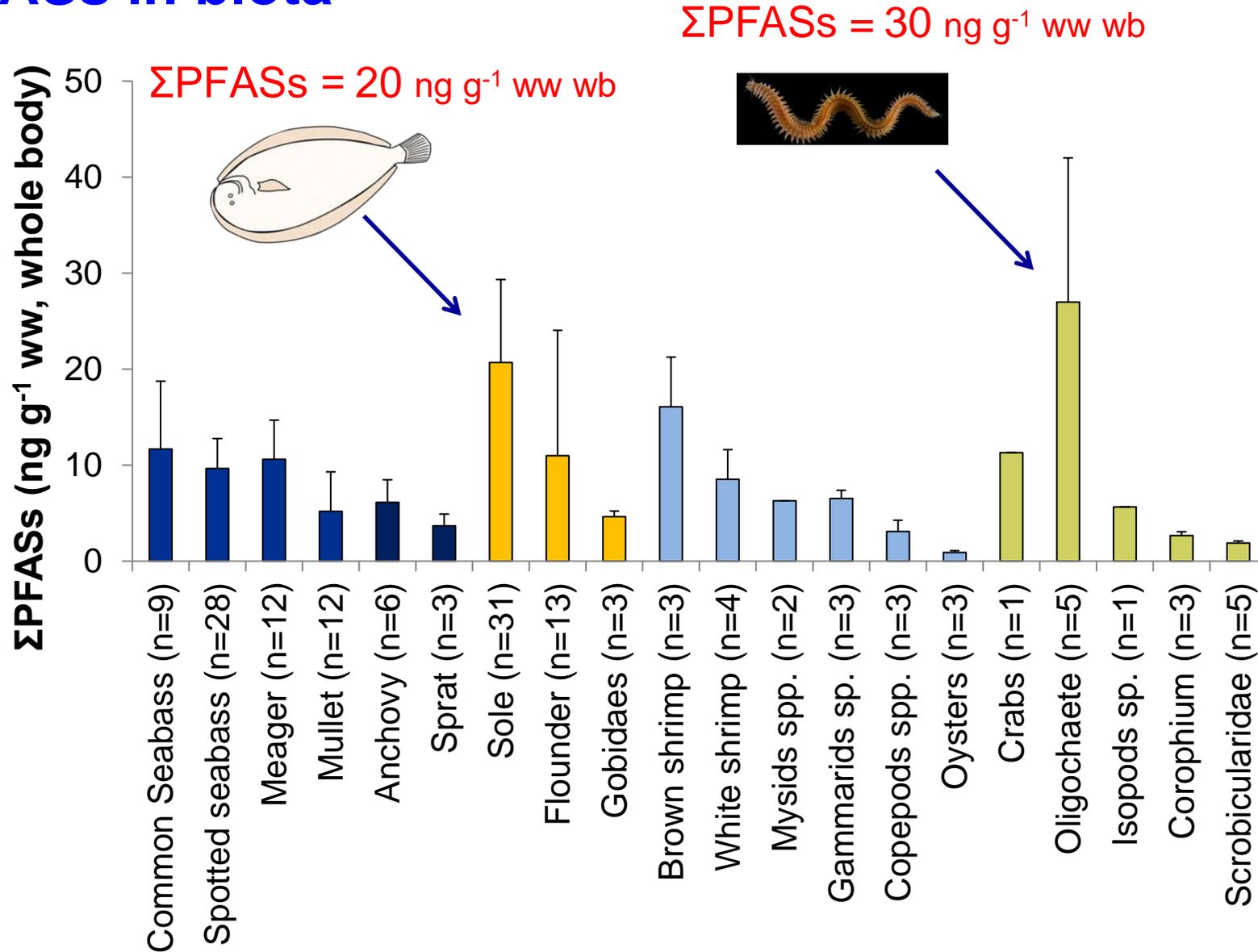
ΣPFASs in subsurface water (SPM)



➡ Predominance of **PFOS** (C₈), > 60 % of ΣPFASs

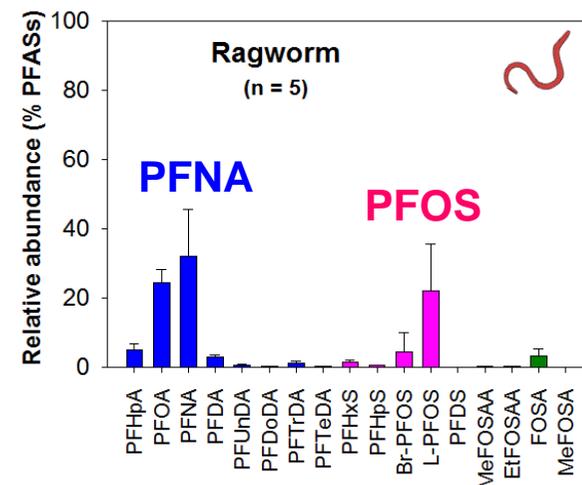
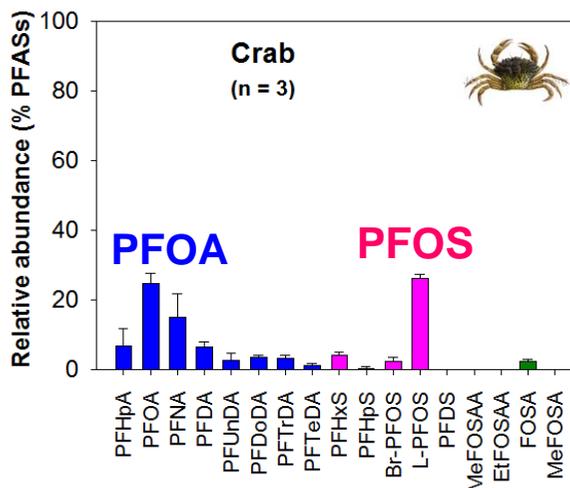
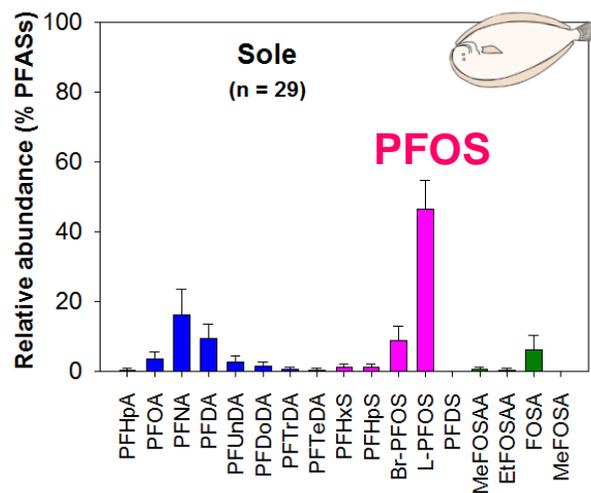
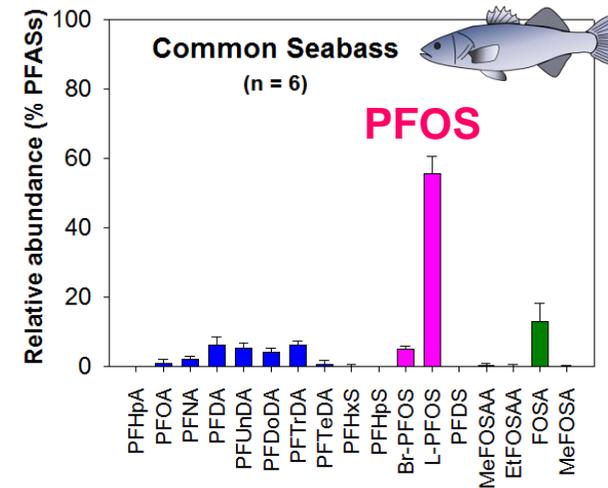
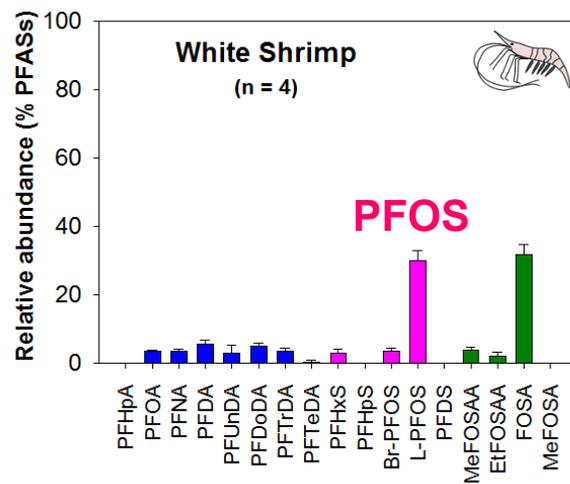
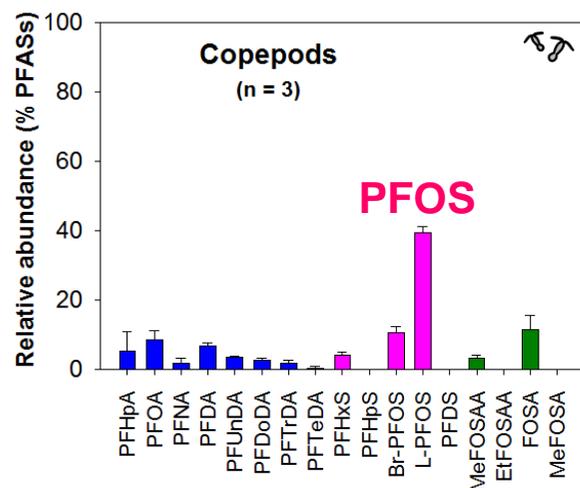
➡ Long-chain **PFCAs** (C₁₂-C₁₄) detected in the SPM

ΣPFASs in biota



TROPHIC TRANSFER IN AN ESTUARINE FOOD WEB

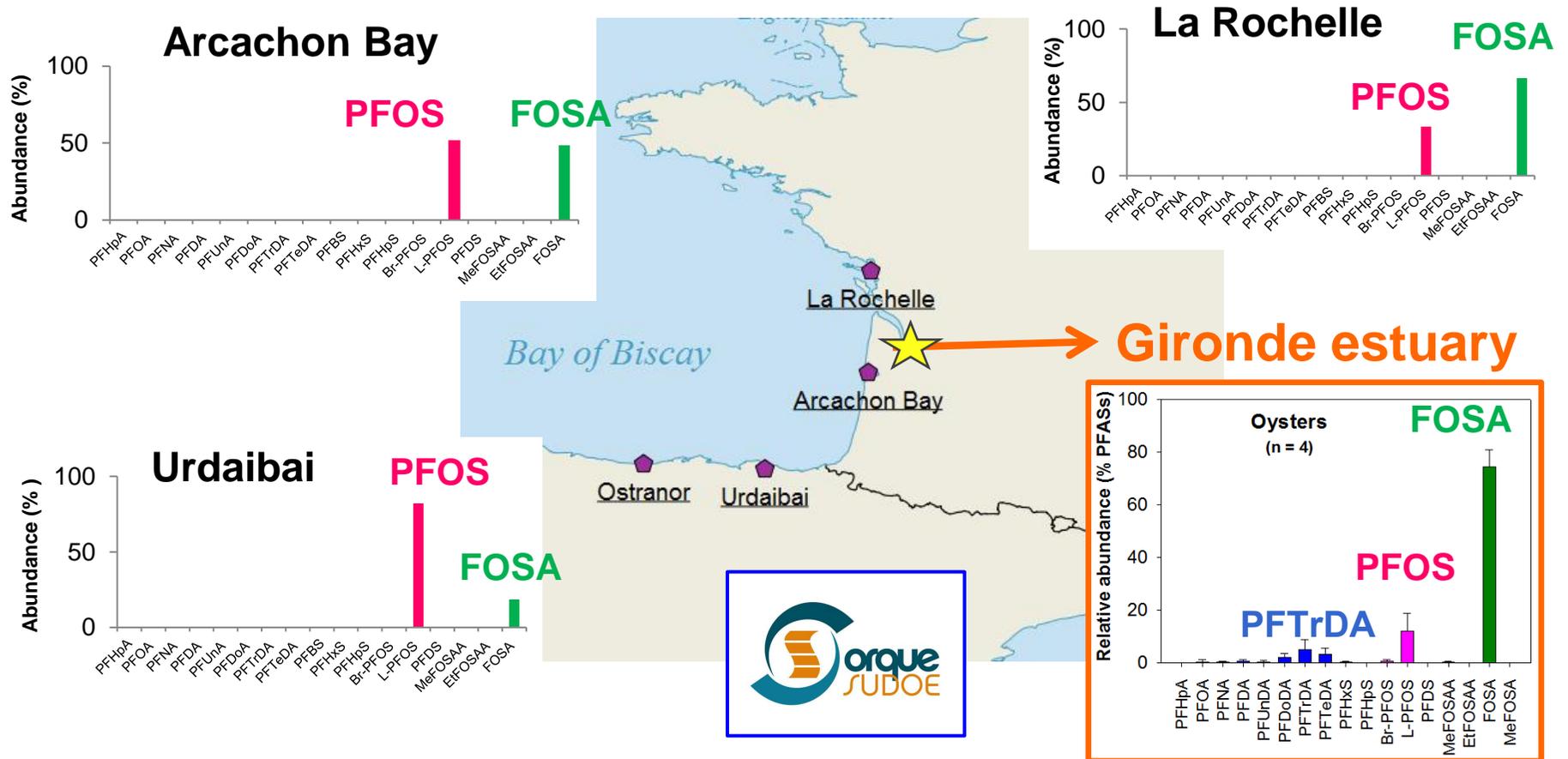
PFAS profiles in biota



Overall predominance of **PFOS** (NQE Biote 9 ng/g)

Oysters: predominance of **FOSA**

- Similar profiles along the Bay of Biscay



- Also in excellent agreement with **Munschy et al. (2013)**

Impacts du changement climatique sur la qualité de l'eau

DIMINUTION DES IMPACTS/EFFETS

Augmentation de la volatilisation des polluants depuis les eaux et le sol
=> Diminution de la concentration des polluants dans les eaux et le sol
mais transport et déplacement des polluants

Augmentation de la dégradation des polluants par les micro-organismes et la photodégradation **mais apparition de produits de transformation**

AUGMENTATIONS DES IMPACTS/EFFETS

Certains polluants voient leur concentration augmenter dans la phase dissoute de l'eau (T et MO) – spéciation et changement de phase
=> Ces **polluants seront davantage « biodisponibles »**

La fonte des glaciers entraine une **remobilisation de polluants anciens**

Les crues plus fréquentes et les ruissellements entraînent une remobilisation des polluants anciens piégés dans les sols et dans les sédiments

Baisse des débits et étiages plus fréquents
=> **Augmentation de la concentration des polluants**

L'augmentation de la température induirait une augmentation de la toxicité des micropolluants (métabolisme)

Les organismes vivants doivent s'adapter à des changements de leur milieu : température, humidité, nourriture disponible, etc. -> Stress supplémentaire (**multi-stress**)

Exploitation des eaux souterraines : Libération du stock des molécules mères et des métabolites

Transfert accéléré des micropolluants et métabolites vers les eaux souterraines

Perturbations du fonctionnement des Stations d'épuration

Impacts du changement climatique sur la qualité de l'eau

DIMINUTION DES IMPACTS/EFFETS

Augmentation de la volatilisation des polluants depuis les eaux et le sol
=> Diminution de la concentration des polluants dans les eaux et le sol
mais transport et déplacement des polluants

Augmentation de la dégradation des polluants par les micro-organismes et la photodégradation **mais apparition de produits de transformation**

AUGMENTATIONS DES IMPACTS/EFFETS

Certains polluants voient leur concentration augmenter dans la phase dissoute de l'eau (T et MO) – spéciation et changement de phase
=> Ces **polluants seront davantage « biodisponibles »**

La fonte des glaciers entraîne une **remobilisation de polluants anciens**

Les crues plus fréquentes et les ruissellements entraînent une remobilisation des polluants anciens piégés dans les sols et dans les sédiments

Baisse des débits et étiages plus fréquents
=> **Augmentation de la concentration des polluants**

L'augmentation de la température induirait une augmentation de la toxicité des micropolluants (métabolisme)

Les organismes vivants doivent s'adapter à des changements de leur milieu : température, humidité, nourriture disponible, etc. -> Stress supplémentaire (**multi-stress**)

Exploitation des eaux souterraines : Libération du stock des molécules mères et des métabolites

Transfert accéléré des micropolluants et métabolites vers les eaux souterraines

Perturbations du fonctionnement des Stations d'épuration

Impacts du changement climatique sur la qualité de l'eau

DIMINUTION DES IMPACTS/EFFETS

Augmentation de la volatilisation des polluants depuis les eaux et le sol
=> Diminution de la concentration des polluants dans les eaux et le sol
mais...

Augmentation de la dégradation des polluants par les organismes et la photodégradation

AUGMENTATIONS DES IMPACTS/EFFETS

Certains polluants voient leur concentration augmenter dans la phase dissoute de l'eau (T et MO) – spéciation et changement de phase
-> Ces polluants seront davantage « biodisponibles »

une remobilisation de

les ruissellements entraînent les polluants anciens piégés dans les sols

des événements fréquents entraînent une augmentation de la concentration des polluants

une augmentation de la température induirait une augmentation des micropolluants

les organismes doivent s'adapter à des changements de température, d'humidité, de nourriture (stress environnemental multi-stress)

des événements extrêmes : Libération du stock des polluants des sédiments

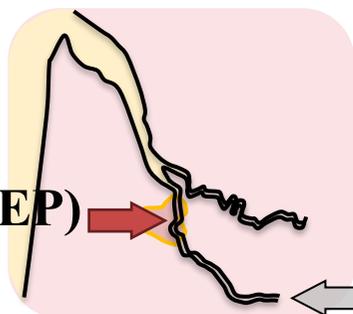
Transfert accéléré des micropolluants et métabolites vers les eaux souterraines

Perturbations du fonctionnement des Stations d'épuration

Augmentation des concentrations

Et Modifications :

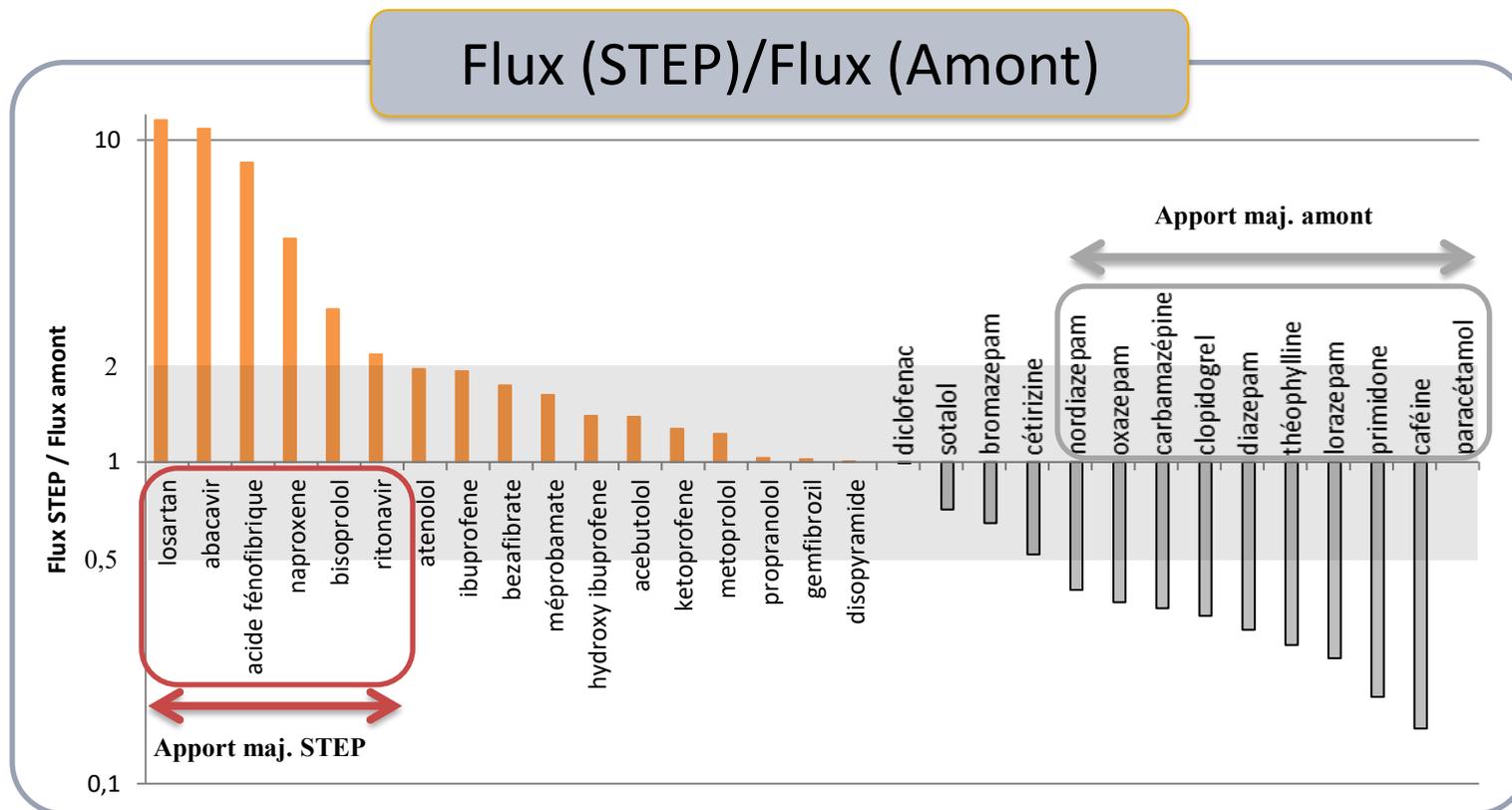
- du transport
- des transferts
- de la réactivité



- Flux (STEP) : apport annuel moyen des deux STEP étudiées
- Flux (Amont) : apport de la Garonne à l'amont de la marée dynamique

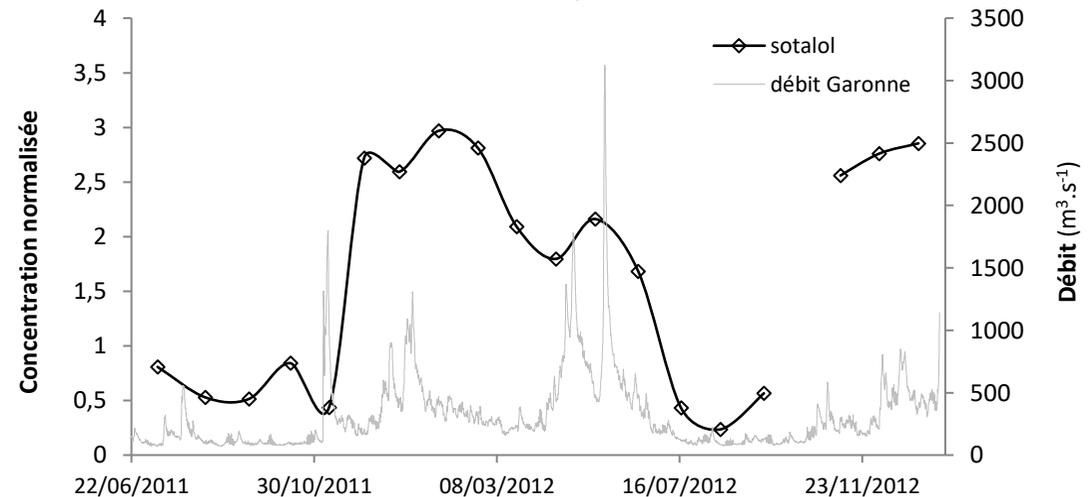
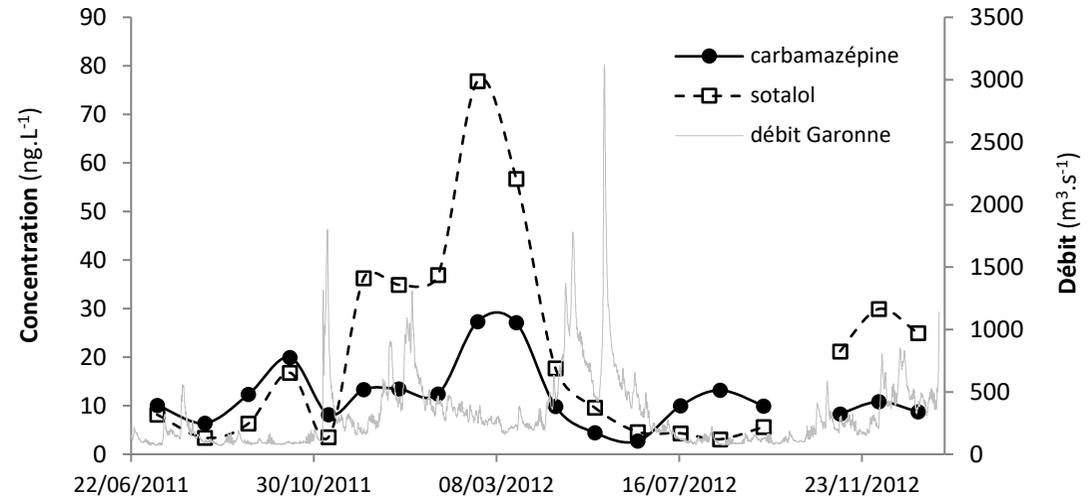
Flux (STEP)

Flux (Amont)



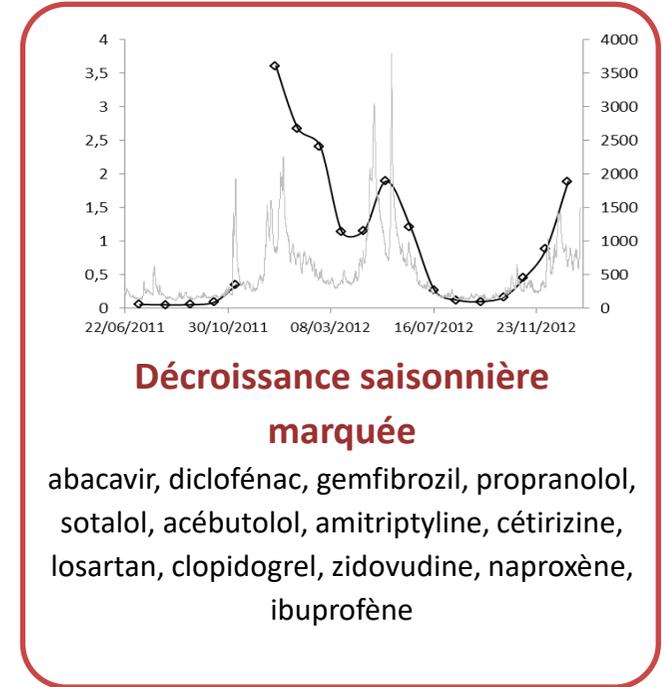
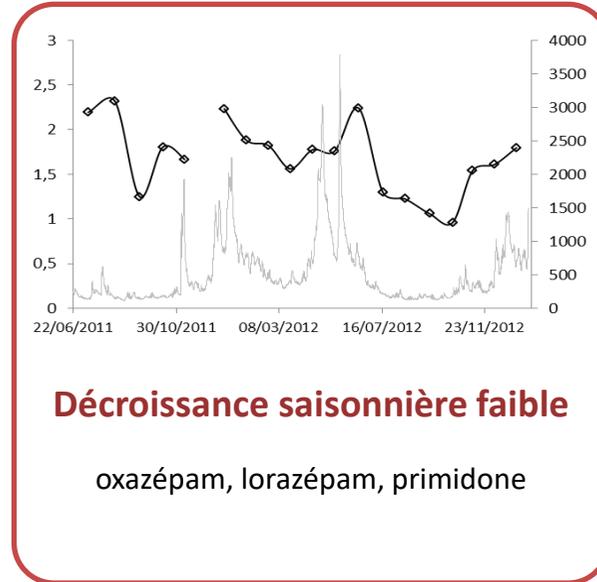
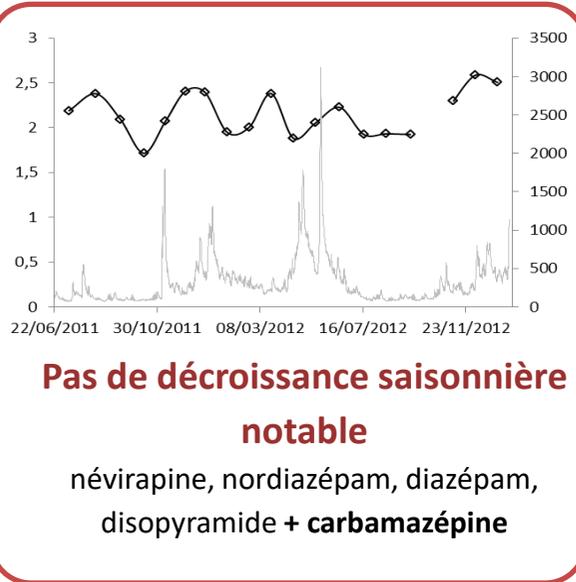
MISE EN ÉVIDENCE D'UNE DISPARITION SAISONNIÈRE

- Les variations saisonnières des débits fluviaux ne permettent pas d'observer directement une différence de comportement entre molécules
- Normalisation des concentrations mesurées par celles de la carbamazépine, considéré comme un traceur persistant



MISE EN ÉVIDENCE D'UNE DISPARITION SAISONNIÈRE

Sur les 21 composés significativement détectés :

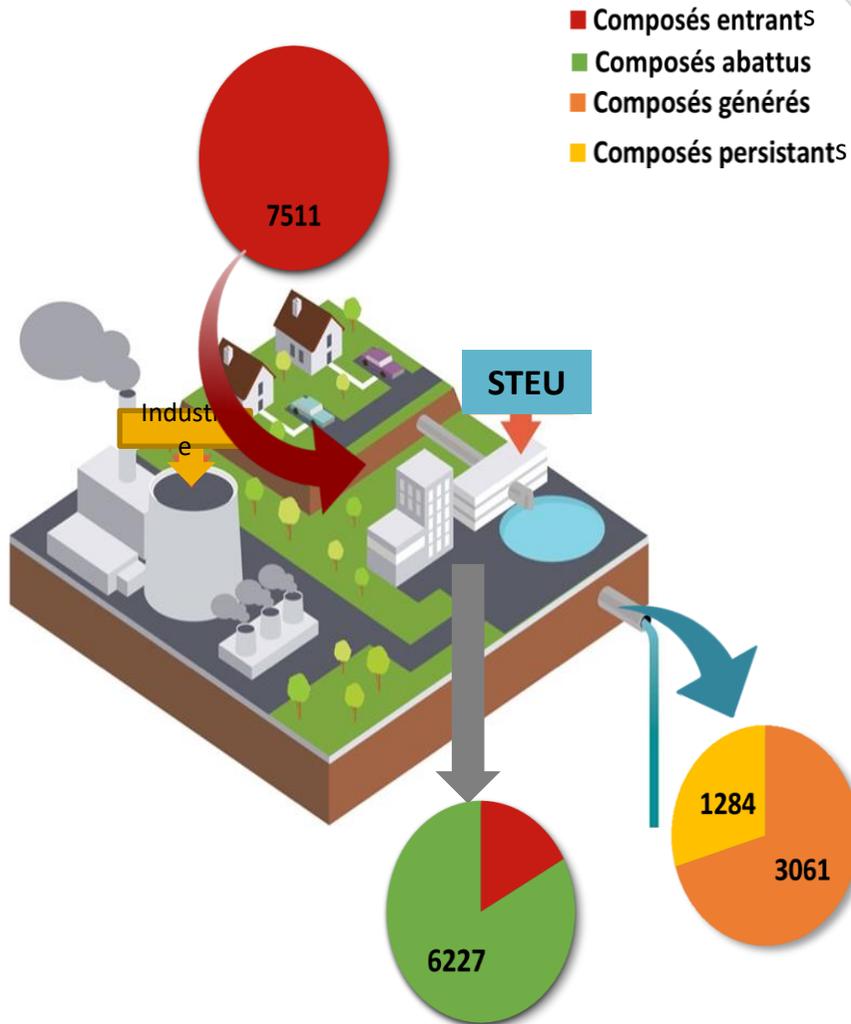


Une majorité d'analytes est affectée



Quels processus sont responsables de cette disparition des analytes dans l'estuaire ?

L'analyse globale - station de traitement des eaux usées



- Empreinte chimique de chaque échantillon
- Plusieurs milliers de composés
 - ✓ Impossible de tous les identifier (à l'heure actuelle)
 - ✓ Possibilité d'analyser dans sa globalité l'information

Efficacité des STEU:

Composés persistants	17%
----------------------	-----

Composés abattus	83%
------------------	-----

Composés générés	70% des composés sortants
------------------	---------------------------

Produits de transformation ?

CONCLUSION

- Mise en évidence d'un grand nombre de composés (de + en +) en fonction des listes
- Capacité d'adresser les faibles concentrations mais limites LQ (cyperméthrine ou hormones)
- Population/usages en augmentation : Apports en augmentation
- Changement climatique : Augmentation des apports et reconcentration (débits plus faibles)
- Usages de l'eau en augmentation : Reconcentration – Question du « Reuse »
- Dégradation plus importante mais apparition de produits de transformation

Besoins et enjeux

- Impossible de tout caractériser – Effet mélange : stratégies?
- Améliorer les LQ
- Priorisation des listes de composés pertinents à suivre
- Objectiver les tendances à long terme
- Suivre les évènements extrêmes
- Caractériser les produits de transformation et les inconnus

- Diminuer les apports (quantité et nombre) (350 000 substances chimiques recensées Wang et al., EST, 2020 !)



Merci de votre attention 😊

