

Section interrégionale de
Haute et Basse-Normandie

Journée scientifique et technique

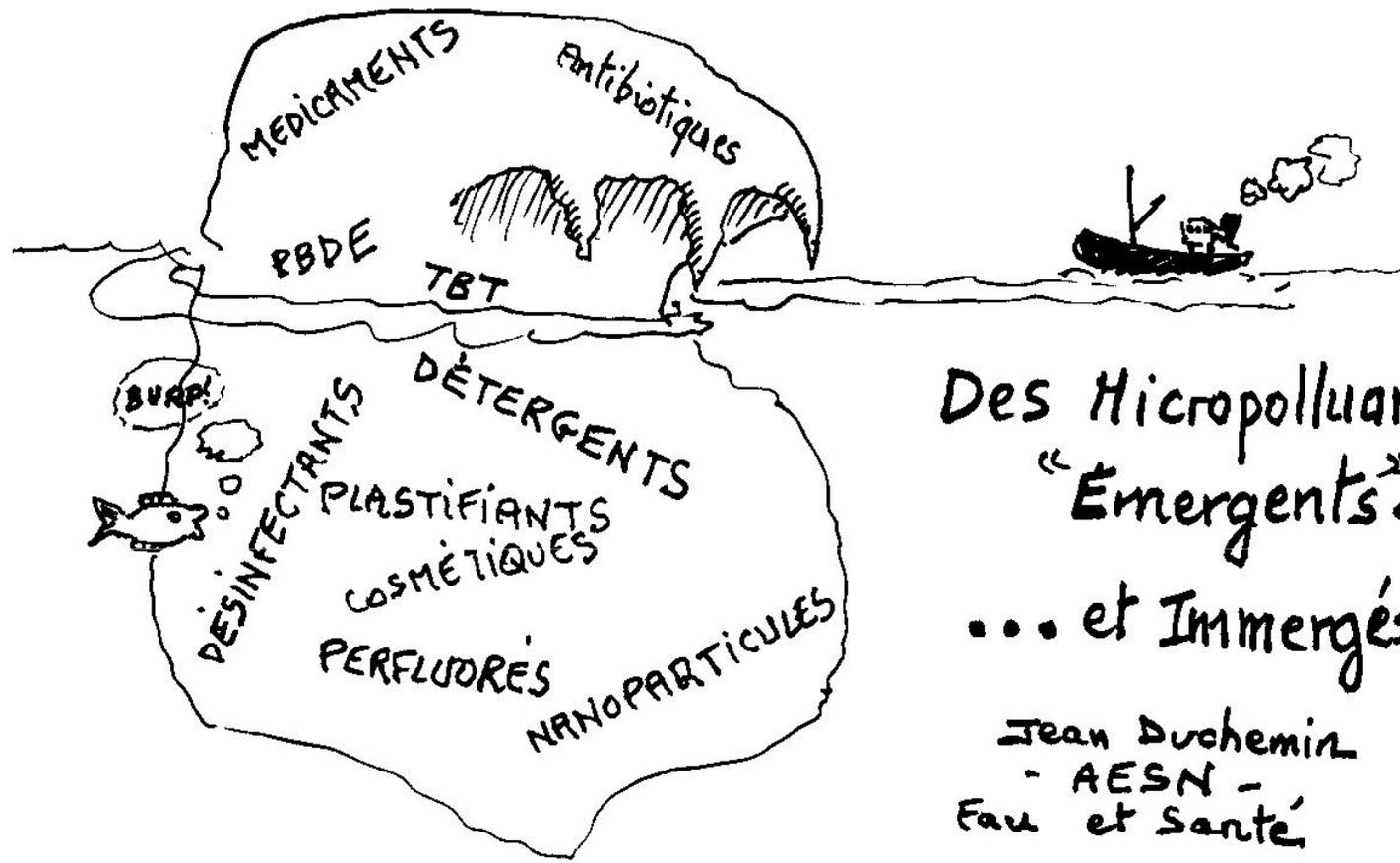
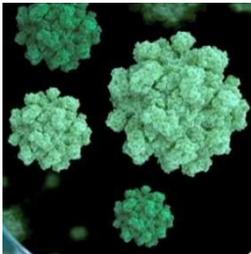
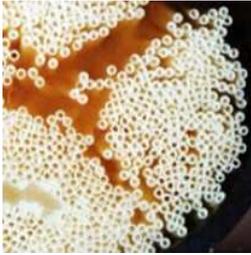
ECHANGE SUR L'ACTUALITE DES MICROPOLLUANTS DANS L'EAU

PETIT DETOUR PAR LES VIRUS DANS LE MILIEU MARIN

**Présentation des familles chimiques
de micropolluants "émergents" et "immergés"**

Jean Duchemin

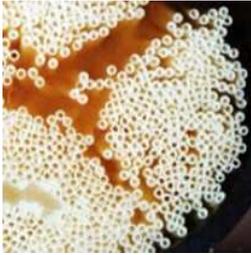




Des Micropolluants
"Emergents" ...
... et Immergés!

Jean Duchemin
- AESN -
Eau et Santé





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



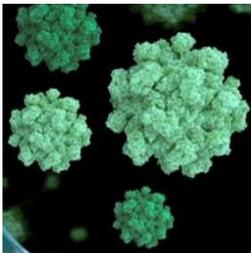
- **Dioxine, médicaments, radioéléments...** Certains micropolluants suspectés dans l'eau provoquent dans le public, des résonances particulières et inquiétudes bien amplifiées par les sunlights des médias, d'où des « mises à l'agenda » brutales et globales pas toujours rationnelles et justifiées .



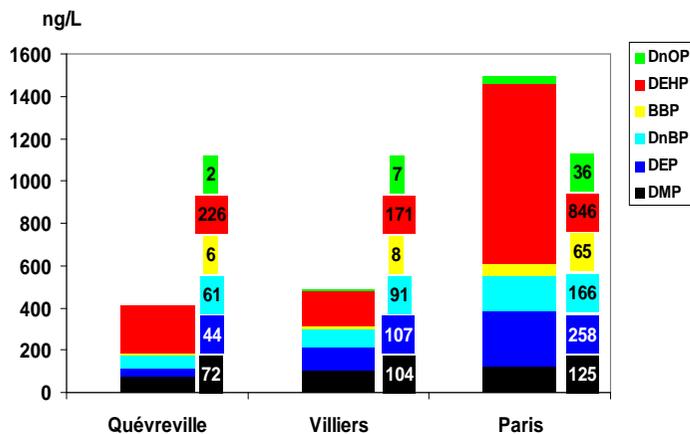
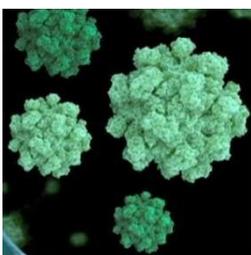
- D'autres, sans doute **trop familiers pour inquiéter**, ne véhiculent pas la même charge affective : bien malin qui intéressera le public à des substances à l'impact toxique pourtant avéré, bien qu'insidieux, comme le **plomb** ou **les détergents...**



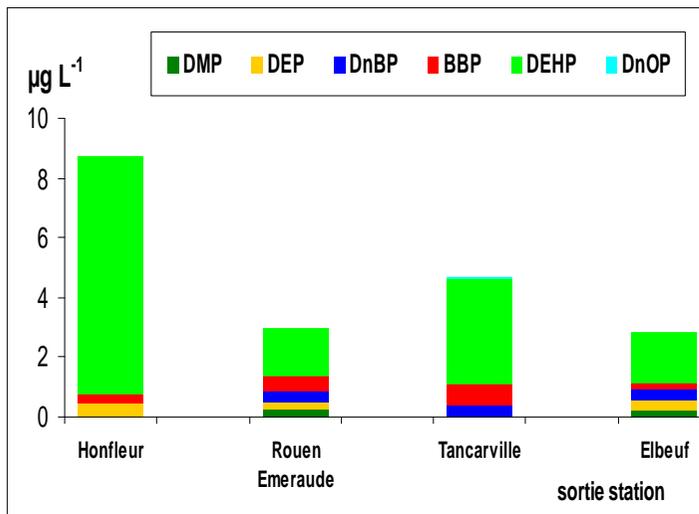
- D'autres enfin sont **trop récents** pour avoir été bien évalués quant à leurs effets sur la santé et l'environnement, ou bien les **outils** standardisés manquent pour bien mesurer certains effets (ex. perturbation endocrinienne/immunité, dosage et effets des nanoparticules...)



Les Phtalates



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

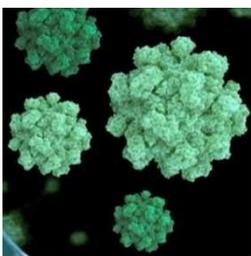
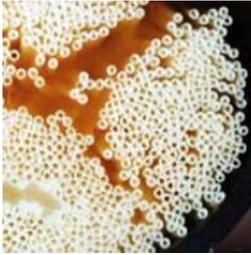


■ Volatilité - cycle air → eau : présence dans eaux de pluie urbaines 1 à 2 µg/l (dont 60 % DEHP), 3 fois plus qu'en milieu semi-rural

■ Présence moyenne de 2 à 10 µg/l dans effluents de STEP (et dizaines de µg/l dans les boues liquides)-

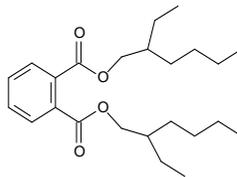
■ (étude en cours EPHE Jussieu-Dargnat/Chevreuil pour AESN/DDD-)

Les Plastifiants



■ Phtalates: Quels effets suspectés ?

- atrophie testiculaire, baisse de la fertilité
 - diminution du poids fœtal
 - activité anti-androgène
- + adénome et de carcinome hépatocellulaire DEHP - DINP (peroxysomes)



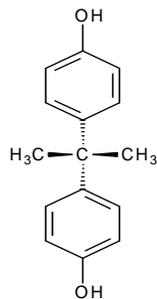
DEHP

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 ?

- 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...
- 1µg/l mesuré dans l'eau du Pô
Qu'en est-il chez nous ?



Bisphénol A



« perturbateurs endocriniens » : effets hormonaux

Ex.: mesures sur culture cellulaire humaine (MELN-Balaguer-INSERM)



■ **17B-Estradiol** : hormone féminine naturelle – œstrogène « étalon ».

■ **Ethinylestradiol** : contraceptif

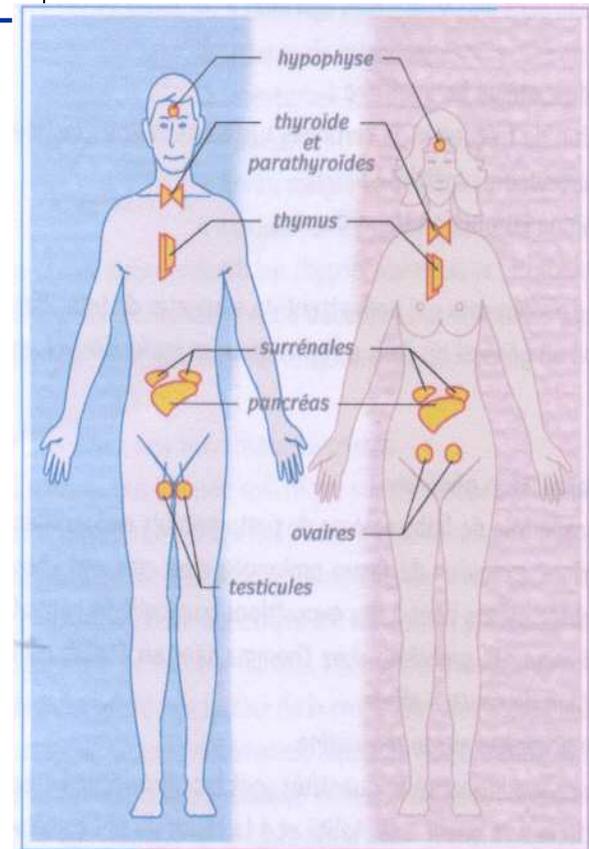
■ **Alkyphénols** (métabolites détergents industriels) :

10 000 fois moins oestrogéniques que le 17B-E

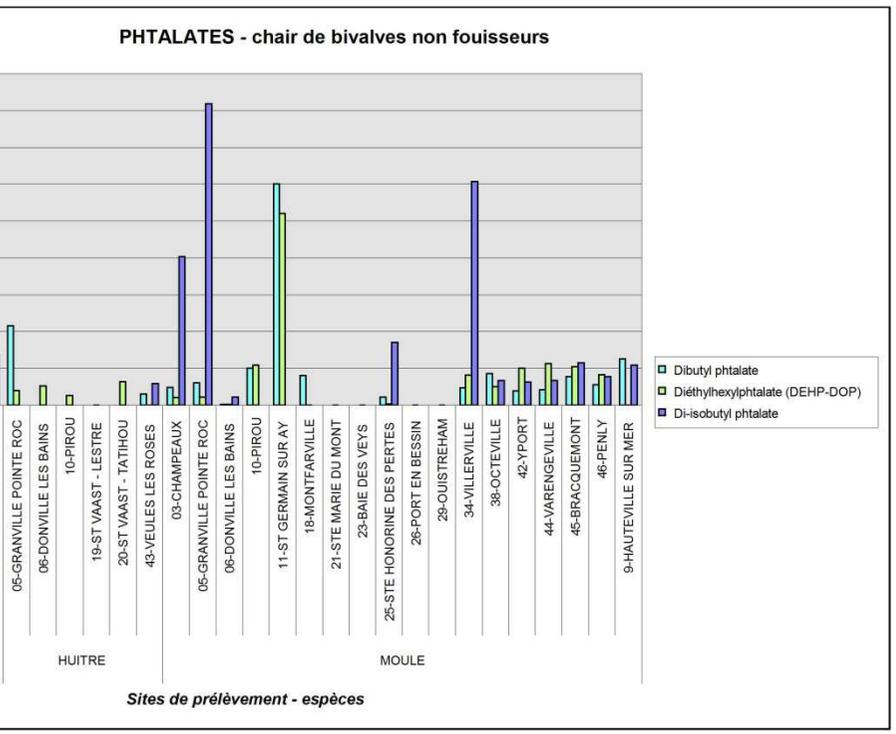
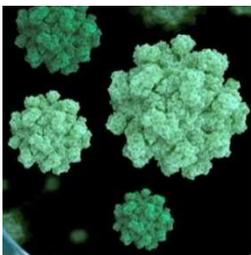
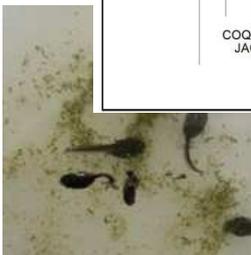
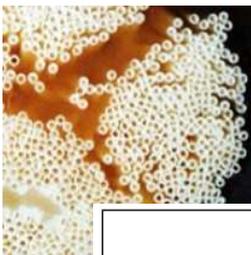
■ **Phtalates** (plastifiants) : 100 000 fois moins oestrogéniques que le 17B-E

1ng/l 17B-E ⇔ 10µg/l A.Phénols
⇔ 100 µg/l Phtalates.

N.B. effets excès phytoœstrogènes naturels (ex. soja) sur jeunes garçons (féminisation)-Cf avis AFSSA -

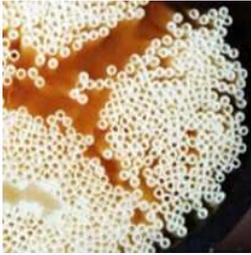


Phtalates dans les écosystèmes aquatiques et produits de la mer



- 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

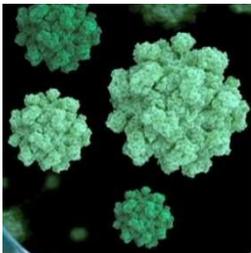




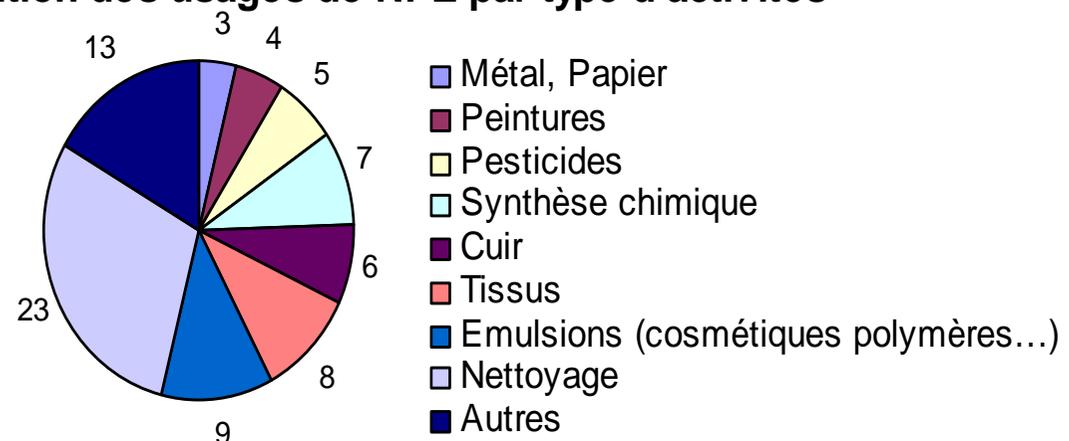
Détergents : Les alkylphénols (éthoxylates)



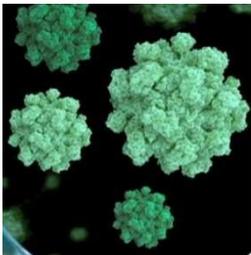
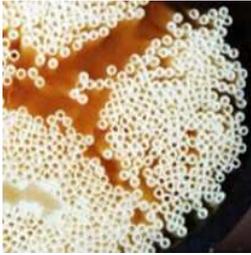
- Agents de nettoyage (détergents non ioniques), ou dispersants ou émulsifiants, très utilisés depuis les années 80 :
- 700 000 t/an dans le monde, dont pour l'Europe 80 000 t/an de nonylphénoléthoxylates et autant d'octylphénoléthoxylates (NPE). Les nonylphénols et octylphénols sont leurs produits de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

■ 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.

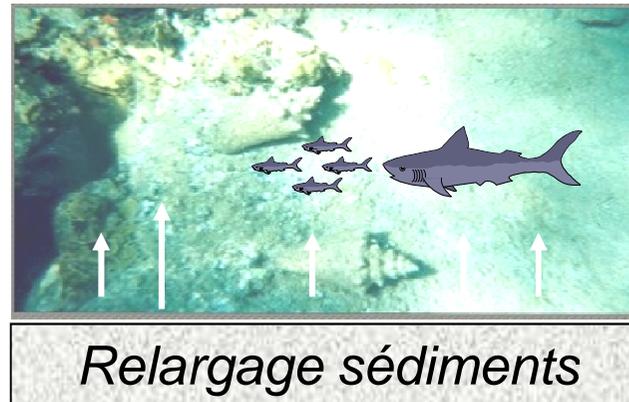
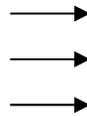
■ Ils ont des propriétés oestrogéniques (perturbateurs endocriniens), prouvées chez le rat, la truite, et sur cultures cellulaires humaines

(10 000 fois plus faibles, à concentration égale, que l'estradiol, hormone stéroïde naturelle).

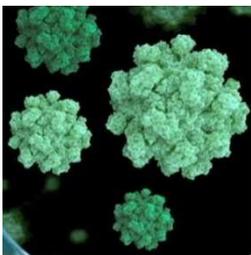
Alkylphénols

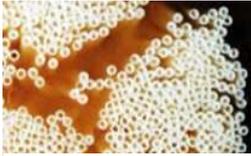
■ Concentrations dans l'environnement :

Diffusion par l'eau



- 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





Anciens et nouveaux « POPS »

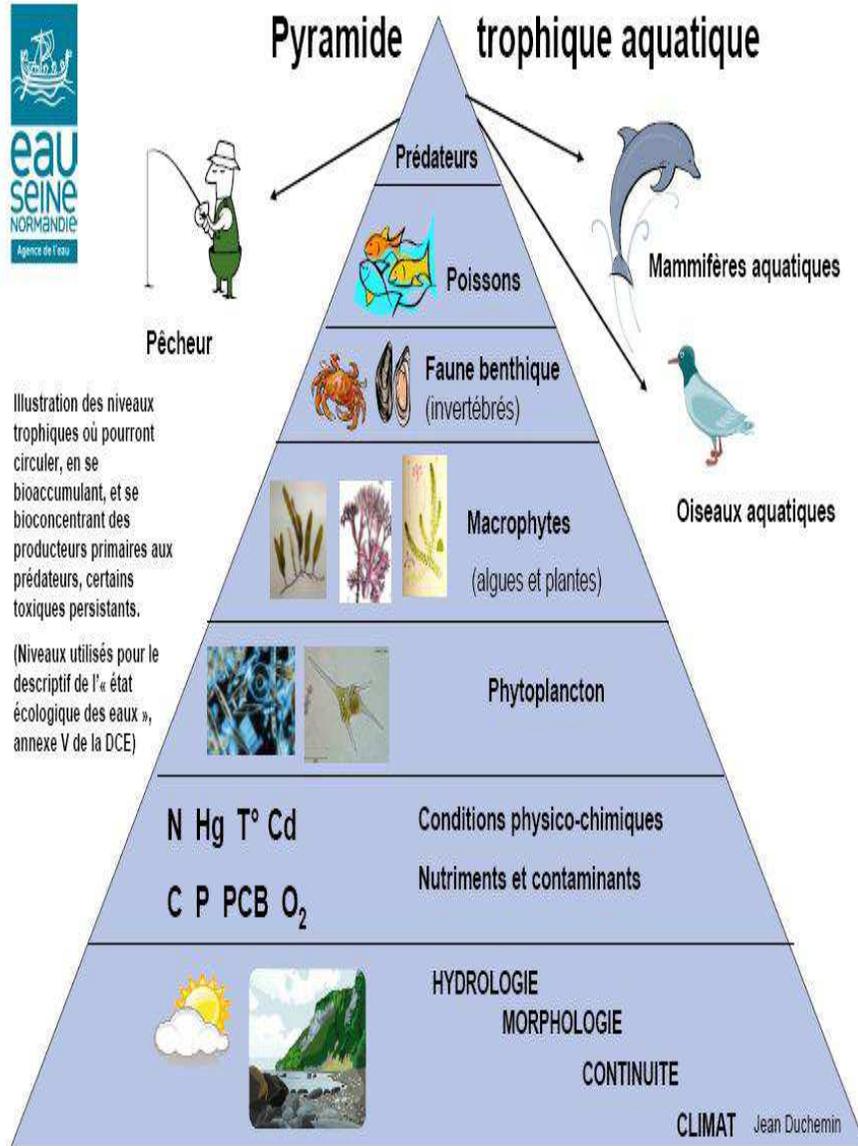
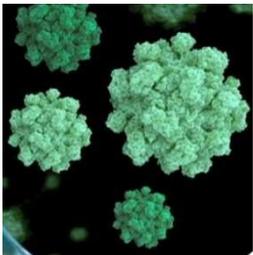


Illustration des niveaux trophiques où pourront circuler, en se bioaccumulant, et se bioconcentrant des producteurs primaires aux prédateurs, certains toxiques persistants.

(Niveaux utilisés pour le descriptif de l'état écologique des eaux, annexe V de la DCE)

- Souvent reprotoxiques (cf DDT), immunodépresseurs (PCBs), voire cancérigènes (dioxines/furanes), 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 utilisées en ½ siècle, ça ne s'évapore pas si facilement..
- (cormorans Seine: 40 mg/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 1000 fois moins que des PCB dans nos écosystèmes aquatiques, et 20 fois moins dans le lait maternel qu'aux USA





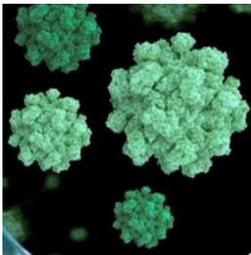
Organochlorés : Dr Jekyll and Mr Hyde

- 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





Nouveaux « POPs » (Polluants Organiques Persistants)

■ Concentrations **PBDE** dépassant 100 µg/kg PS dans la chair des cormorans, pour 10-40 µg dans chair anguilles et quelques µg autres poissons mer et eau douce (Seine et littoral Normand)

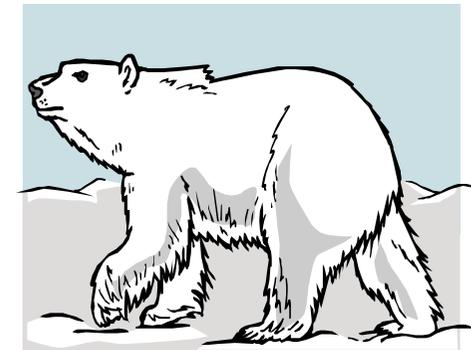
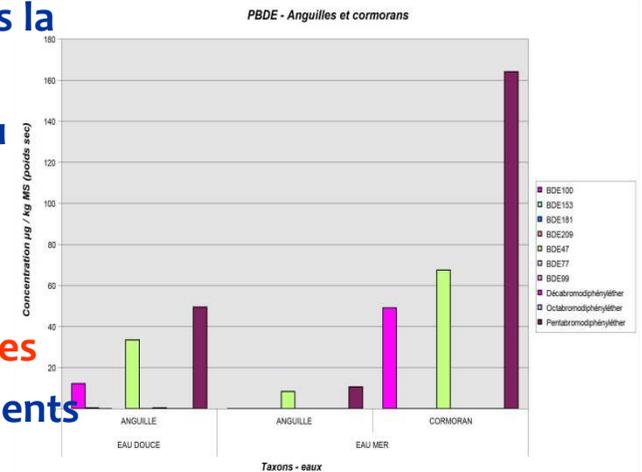
■ D'autres nouveaux POPs pourraient bien justifier une attention particulière: les substances **perfluorées** utilisées pour fabriquer le téflon, et autres revêtements anti-adhérents, ou issus de leur dégradation :

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

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

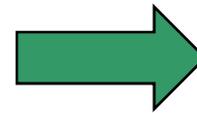
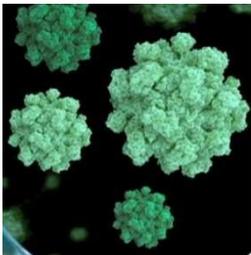
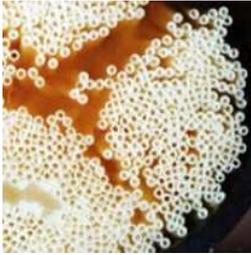
■ **Durée de vie PFOA** : quelques dizaines à centaines d'années (dégradation accélérée par UV + Fe III)

■ **Effets reprotox., immunotox. et cancer. avérés sur rongeurs**



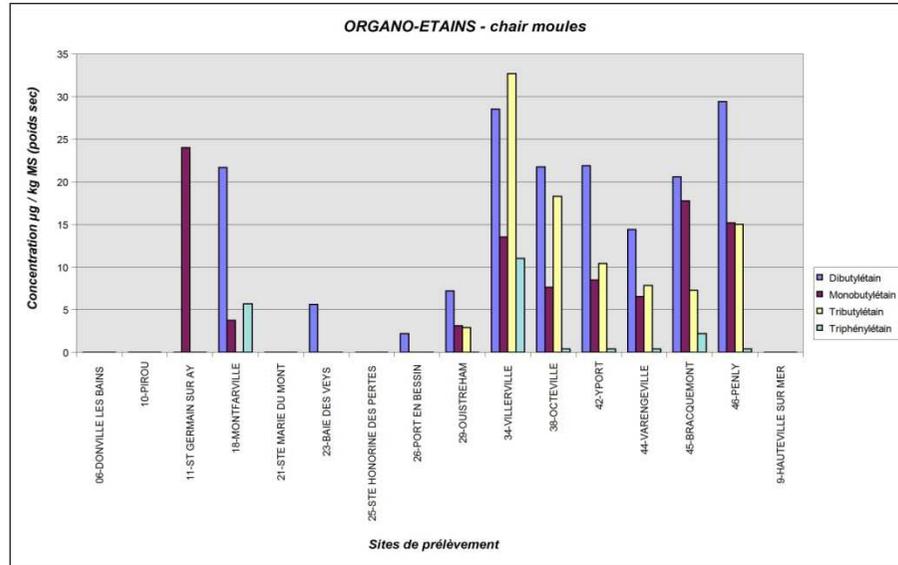
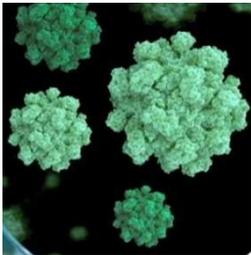
Désinfectants, conservateurs et autres biocides

- 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 ?
- Organo-étains et autres « anti-salissures » (50 000T/an) : des effets perturbateurs endocriniens insidieux (cf *spicule de larve d'oursin* ci-dessous-photos A.S. Allonier-AESN)

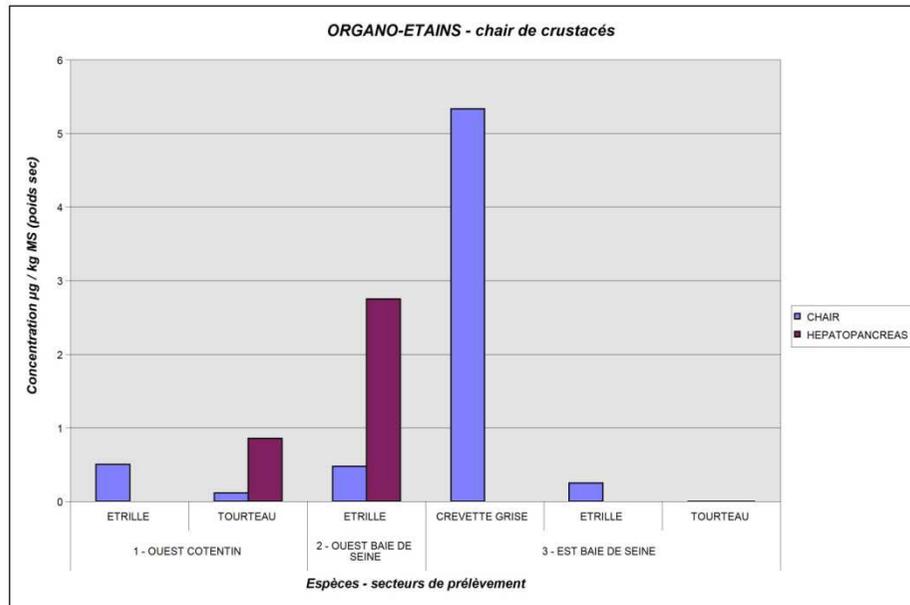


- Lutte contre les légionelles dans circuits de refroidissement : devenir et effet des sous-produits de purge ?

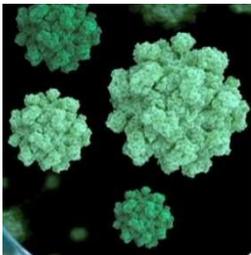
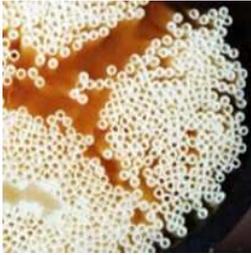
Organo-étains : TBT et métabolites



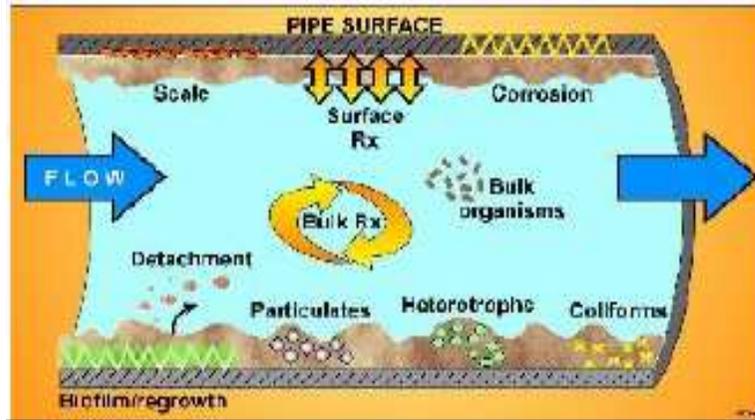
Si on trouve dans les moules le **tri-butyl-étain** (TBT-anti-salissures pour coques bateaux- en **jaune** sur graphe) **surtout dans le panache de la Seine, ses produits de dégradation** (DBT, en **bleu**, MBT en **rouge**) imprègnent le biote de l'ensemble de la baie



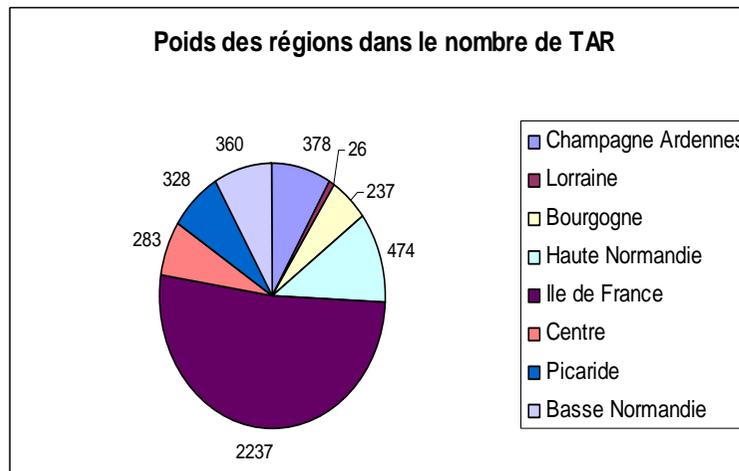
L' **hépatopancréas** des tourteaux et étrilles (« matière brune ») les reconcentre 5 fois plus que la **chair**... C'est le meilleur du crabe, mais ne pas en abuser... !



TAR industrielles, légionelles et désinfectants



Biofilms dans circuits tours aéro-réfrigérantes.
D'après P.C. Caldera.



- Les biocides oxydants (chlore, brome)
- Les biocides non oxydants
- Exemples de produits

- DiBromoNitriloPropionAmide (DBNPA)
- Tetrakis(hydroxyméthyl)phosphonium sulfate (THPS)
- Isothiazolones
- BromoNitroPropaneDiol
- Glutaraldéhyde
- Poly-Hexa-Méthylène Biguanide
- Ammonium quaternaire
- Phosphonium quaternaire
- Dithiocarbamates

■ Spécificité

- Molécules de synthèse qui interfèrent avec le matériel génétique des bactéries

■ Traitement

- En choc

➔ Selon les dernières études, l'isothiazolone seule (3h-choc-3h) est la plus efficace, injectée en choc lorsqu'une concentration importante de légionelles est détectée.

TAR industrielles Seine Normandie

Tonnages biocides utilisés annuellement



Extrapolation au niveau des TAR du bassin Seine Normandie:



Pour les oxydants:
Chlore 17 000 t

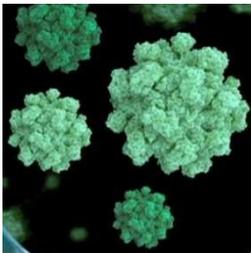


Pour les non-oxydants:
Isothiazolone 485 t
DBNPA 109 t
Ammonium quaternaire 193 t
Glutaral 109 t

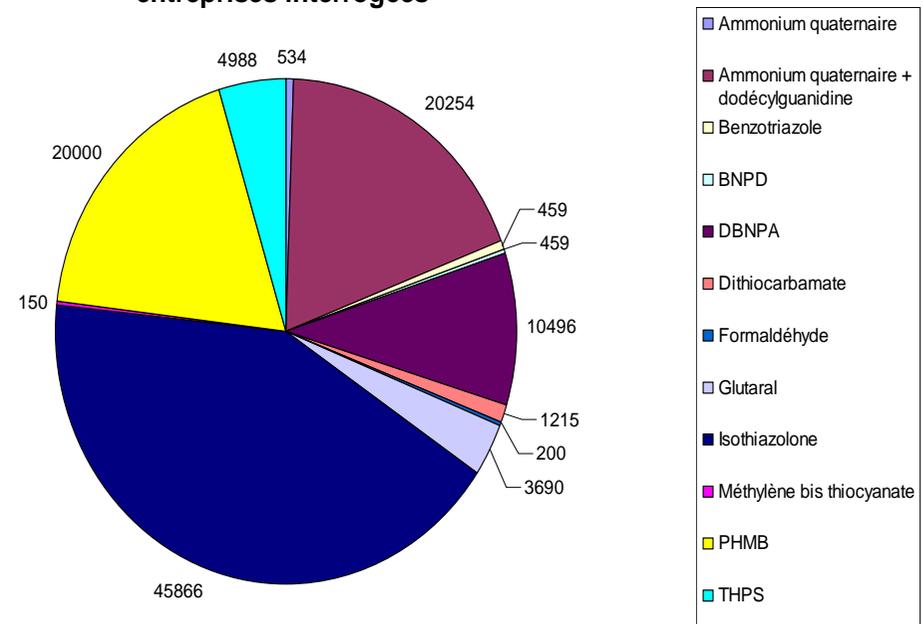


Enjeux pour le bassin:
DBNPA → augmente [C] en AOX et THM

NB: Eaux rarement traitées avant rejet (purges)



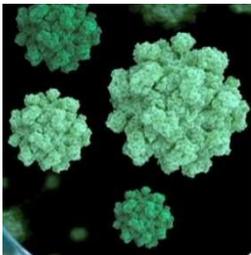
Répartition des biocides non-oxydants en poids (kg) parmi les entreprises interrogées



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

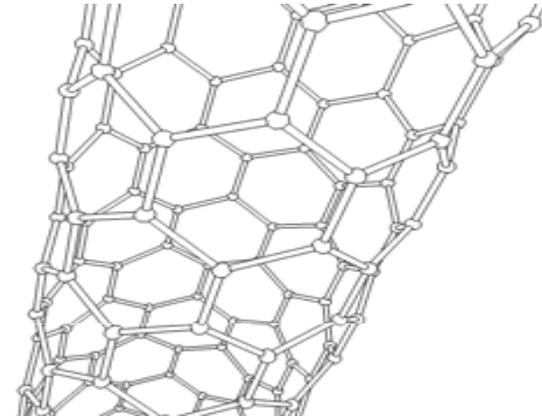


Nanoparticules



- Utilisées dans l'industrie du médicament ou en cosmétologie mais aussi applications militaires, énergétiques, électroniques, et en alimentation animale...

- Liposomes, micelles, fullerènes...
NTC, Fe⁰, TiO₂, Si, Al, Sb, Mn



- Meilleure solubilisation, passage facilité au travers des membranes biologiques.... (comme les fibres d'amiante):
Effets pulmonaires? Sanguins ? (oui sur souris pour NTC)
Possible accumulation dans tissus du cerveau ?



Nanoparticules : que de questions...



■ Quels outils pour mesurer :

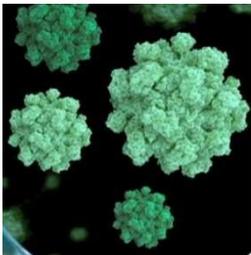
- les surfaces actives ? (à cette échelle la concentration en masse n'a plus de sens, la réactivité change complètement, la toxicité aussi)
- l'efficacité des systèmes de filtration d'eau potable ?

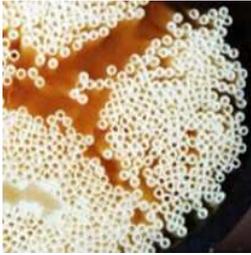


- ## ■ la persistance, les relargages et le maintien de réactivité de ces particules dans le milieu ou les aliments ? > 300 M€/an consacrés à la R & D publique sur le sujet en France, 100 fois moins à l'évaluation des risques associés (Idem dans le privé et dans le monde)



↳ Un rééquilibrage à imaginer ?





➤ 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)



- **faut-il aller fouiller analytiquement l'eau au-dessous de 0,1 µg/l ? cf aussi le seuil de 1000 T/an par substance de REACH)**



➔ **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**

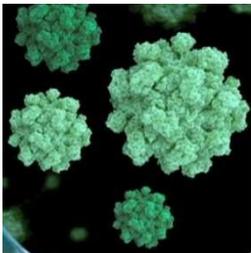


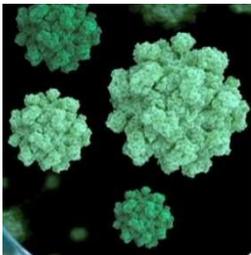
Connaître pour choisir:

➔ **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)





Pour une « émergence » raisonnée... et non subie : d'autres 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

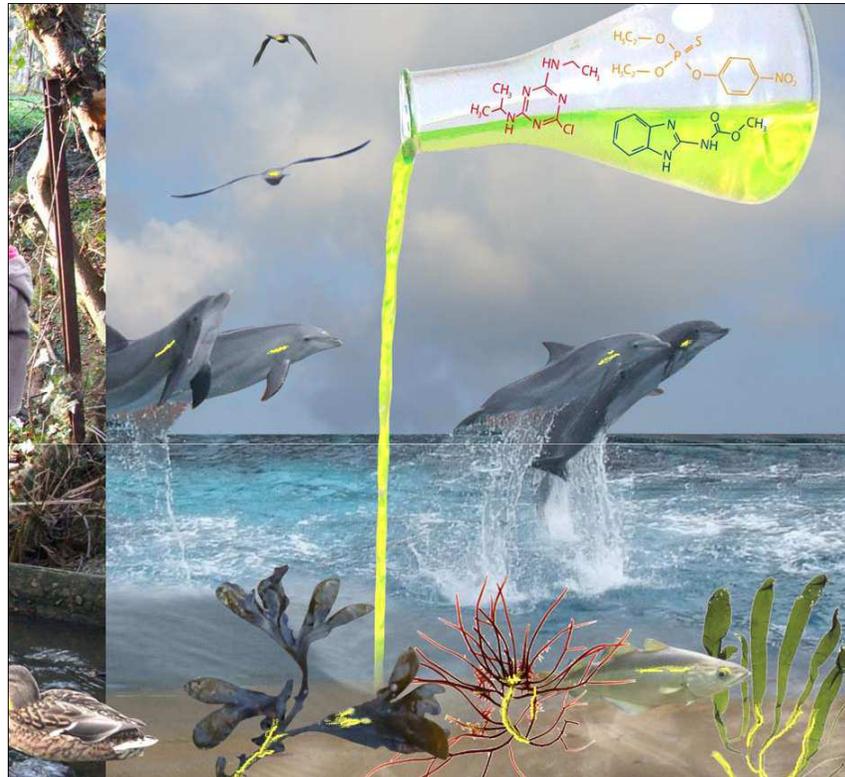
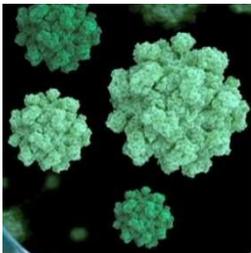
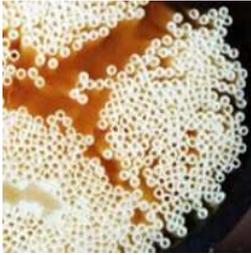
Anticipation :choix, études, suivis-actions
et communication organisée auprès du
public

(dont hiérarchisation/relativisation risques)

- 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 ?



Colorants, azurants, muscs... Tous indispensables ?



■ 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... ,
pour nos enfants...**

...et merci pour votre attention !

Couverture guide des substances toxiques-Bassin S.
Normandie-2008
Téléchargeable sur site eau-seine-normandie -
Rubrique « expert » -