

Présentation synthèse de la gestion de l'eau **Inventaire des émissions, pertes et rejets de micropolluants**

Inventaire des émissions, pertes et rejets de micropolluants

En vue d'obtenir le bon état chimique des eaux de surface, la Directive 2008/105/CE a défini des normes de qualité environnementale, correspondant à des seuils de concentration à ne pas dépasser dans les milieux aquatiques afin de protéger la vie aquatique ainsi que la santé humaine, complétées et révisées par la Directive 2013/39/UE.

Dans son article 5, cette Directive dite « NQE » prévoit que les Etats membres dressent un inventaire des émissions, rejets et des pertes de toutes les substances prioritaires et de tous les polluants visés à son annexe I pour chaque district hydrographique. Ces inventaires doivent être publiés dans les plans de gestion des Etats membres et être rapportés à la commission européenne.

Sont à considérer l'ensemble des apports environnementaux pertinents en micropolluants susceptibles d'atteindre les eaux de surface, autrement dit aussi bien les sources ponctuelles que diffuses, qu'elles soient d'origine naturelle ou anthropique.

Ainsi le guide de la Commission européenne¹ a défini en 2012 treize principales voies d'apports de micropolluants :

| | | | |
|-----------|--|------------|--|
| P1 | Retombées atmosphériques directes sur les eaux de surface | P8 | Stations de traitement des eaux usées collectives |
| P2 | Erosion | P9 | Eaux usées des ménages non raccordés |
| P3 | Ruissellement depuis les terres perméables (non imperméabilisées) | P10 | Emissions industrielles |
| P4 | Eaux souterraines | P11 | Emissions directes de mines abandonnées |
| P5 | Emissions directes de l'agriculture et dérives de pulvérisation | P12 | Emissions directes de la navigation intérieure / fluviale |
| P6 | Ruissellement depuis les surfaces imperméabilisées | P13 | Fond géochimique |
| P7 | Déversoirs d'orage et eaux pluviales du système séparatif | | |

La méthode nationale d'inventaire développée dans le guide INERIS² vise pour cet exercice 9 types de voies d'apport, désignées en gras dans le tableau ci-dessus. Toutefois d'autres voies d'apport présentant un intérêt local peuvent être évaluées, comme il peut être également consigné, si jugées pertinentes, les concentrations mesurées dans les sédiments et le biote.

Compte tenu des données disponibles et des intérêts locaux, le bassin Loire-Bretagne s'est attaché à évaluer les voies d'apport recommandées précitées (sauf P12 faute d'informations disponibles), en les complétant d'éléments d'analyse pour les voies supplémentaires P2, P11 et P13 ainsi que des données sur biote et sédiments.

Les données réelles mesurées sont privilégiées avec comme période de référence l'année 2016 considérant que toutes les données permettant de dessiner une image cohérente de cette année doivent être utilisées.

Pour cet exercice, l'ensemble des substances de l'état chimique et de l'état écologique au sens de la DCE est considéré. Cependant, pour le bassin Loire-Bretagne toutes les substances pour lesquelles des résultats de mesures sont disponibles ont également été prises en compte, soit 180 paramètres.

¹ Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) – Technical report 2012 – 058 - Guidance document No 28 : technical guidance on the preparation of an inventory of emissions, discharges and losses of priority and priority hazardous substances.

² Guide pour l'inventaire des émissions, rejets et pertes de micropolluants vers les eaux de surface – édition juin 2017 – INERIS - DRC – 17 – 136877-04137A.

1. Résultats

L'ensemble des flux ont été évalués selon la méthode du guide national précité, hormis le cas particulier des émissions de phytosanitaires en domaine agricole qui sont développées plus loin. La somme totale des flux s'élève toutes voies et toutes substances confondues à 673,4 T/an, sans l'apport des centrales nucléaires et à 712,8 T/an avec ce dernier, soit un apport global de ces installations de 39,4 T/an.

Ce flux qui se décompose, selon les dernières données disponibles, en 26 250 Kg/an de cuivre, 12 102 Kg/an de zinc, 376 Kg/an de plomb et 692 Kg/an d'arsenic, sera néanmoins à reconsidérer au vu des travaux en cours relatifs à la substitution des condenseurs en laiton par des condenseurs en inox. Il est à noter cependant que les rejets se font dans de grands fleuves et qu'il s'agit de paramètres pour lesquels la biodisponibilité doit être évaluée et dont la prise en compte a annulé tout déclassement potentiel des masses d'eau concernées. Toutefois, il conviendrait de s'assurer de l'innocuité de la solution palliative au remplacement des condenseurs en laiton qui correspond à l'utilisation de la monochloramine. Cette dernière est en effet une substance présentant une certaine persistance dans l'eau (demi-vie jusqu'à 4,5 j selon les conditions environnementales) et une concentration moyenne annuelle à ne pas dépasser dans le milieu de 0,01 µg/l et une concentration maximale admissible de 0,1 µg/l.

Les plus gros flux émis

Les plus gros flux par voie d'apport et par substance sont repris dans le tableau ci-après.

| code Sandre | Substance | Statut réglementaire | PNEC µg/l | P1 - retombées atmosphériques | P2- Erosion | P3 - Ruissellement terres agricoles | P5 - Dérive de pulvérisation | P6 - ruissellement surfaces imperméabilisées | P7 - Déversements des réseaux par temps de pluie (DO et pluvial) | P8 - Stations d'épuration collectivités | P9 - Ménages non ou mal raccordés | P10a - Industries isolées | P10b - Industries isolées avec centrales nucléaires | Total a (sans centrales nucléaires) Kg/an | Total b (avec centrales nucléaires) Kg/an |
|-------------|-----------------|----------------------|-----------|-------------------------------|-------------|-------------------------------------|------------------------------|--|--|---|-----------------------------------|---------------------------|---|---|---|
| 1383 | Zinc | PSEE LB | 7,8 | 2 570 | | 25 065 | | 65 768 | 12 512 | 132 616 | 1 114 | 8 254 | 20 356 | 247 899 | 260 001 |
| 1506 | Glyphosate | PSEE LB | 28,0 | | 56 340 | 94 423 | 4 448 | | | | | | | 155 212 | 155 212 |
| 1234 | Pendiméthaline | PSEE national | 0,02 | | 15 850 | 18 369 | 780 | | | | | | | 34 999 | 34 999 |
| 1392 | Cuivre | PSEE LB | 1 | 6 425 | | 7 802 | | 7 393 | 1 092 | 5 044 | 444 | 1 267 | 27 517 | 29 467 | 55 717 |
| 6323 | Hydrazine | | 0,6 | | | | | | | 25 621 | | | | 25 621 | 25 621 |
| 2605 | Aniline | | 1,5 | | | | | | | 13 153 | | | | 13 153 | 13 153 |
| 1386 | Nickel | SP | 4 | 310 | | | 926 | | | 7 607 | 62 | 2 742 | 2 742 | 11 647 | 11 647 |
| 1688 | Aclonifène | SP | 0,12 | | 4 767 | 5 832 | 284 | | | | | | | 10 883 | 10 883 |
| 1168 | Dichlorométhane | SP | 1650 | | | | | | | 8 786 | | 1 610 | 1 610 | 10 396 | 10 396 |
| 1389 | Chrome | PSEE LB | 3,4 | 440 | | 1 658 | | 1 695 | 99 | 4 079 | 47 | 1 910 | 1 910 | 9 928 | 9 928 |
| 1382 | Plomb | SP | 1,2 | 336 | | 1 170 | | 3 569 | 1 060 | 2 174 | 44 | 721 | 1 097 | 9 074 | 9 450 |

SP : substance prioritaire – SDP : substance dangereuse prioritaire – PSEE LB ou national : polluant spécifique de l'état écologique du bassin Loire-Bretagne ou national. Les métaux apparaissent en vert tandis que les produits phytosanitaires en rose.

Il est à noter que certaines substances ne sont évaluées que pour certaines voies d'apport, la variabilité allant de dix à plus d'une centaine de substances concernées par voie, ce qui montre la nécessité de développer encore les connaissances ainsi que les méthodes d'évaluations. Si les mesures sont privilégiées, certaines voies demeurent estimées de manière théorique. De ce fait, l'inventaire est par construction partiel et l'interprétation doit en tenir compte.

Il apparaît que les substances les plus rejetées sont les métaux et les produits phytopharmaceutiques. Néanmoins l'importance de ces flux est à relativiser au regard de leur potentiel toxique, dont la concentration prédictive de non effet (PNEC) donne une première indication, et est à corrélérer au milieu récepteur dans lequel s'effectuent les rejets, sans oublier les synergies possibles entre substances.

Ainsi la cyperméthrine, substance prioritaire introduite par la directive 2013/39/UE du 12 août 2013 n'apparaît pas dans le tableau ci-dessus (rang 27 du tableau général disponible dans le document complet de l'inventaire des

émissions). Pourtant, il s'agit de la substance de l'état chimique qui décline le plus les masses d'eau compte tenu d'une PNEC très faible, à savoir 0,000082 µg/l. Son impact est donc plus conséquent que n'aurait pu le laisser penser la simple évaluation de la quantité de ses rejets au milieu.

Les plus gros flux toxiques

La prise en compte d'un potentiel toxique pour le milieu aquatique peut s'effectuer en faisant le ratio des flux sur la PNEC ou NQE lorsqu'il n'y a pas de valeur disponible. Le tableau ci-après présente les plus gros flux toxiques avec en tête la cyperméthrine.

| Code Sandre | Substance | Statut réglementaire | PNEC µg/l ou NQE | P1 - retombées atmosphériques | P2- Erosion | P3 - Ruissellement terres agricoles | P5 - Dérive de pulvérisation | P6 - ruissellement surfaces imperméabilisées | P7 - Déversements réseaux temps de pluie (DO et pluvial) | P8 - Stations d'épuration collectivités | P9 - Ménages non ou mal raccordés | P10a - Industries isolées | P10b - Industries isolées avec centrales nucléaires | Total a (sans centrales nucléaires) millions de m3/an | Total b (avec centrales nucléaires) millions de m3/an |
|-------------|-------------------------------------|---|------------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------------|------------------------------|--|--|---|-----------------------------------|---------------------------|---|---|---|
| 1140 | Cyperméthrine | SP | 0,000082 | | 18 531 137 | 20 166 237 | 713 346 | | | | | | | 39 410 720 | 39 410 720 |
| 1866 | Chlordécone | PSEE spécifique Martinique / Guadeloupe | 0,000005 | | | | | | | 21 599 110 | | | | 21 599 110 | 21 599 110 |
| 1234 | Pendiméthaline | PSEE national | 0,02 | | 792 517 | 918 428 | 38 988 | | | | | | | 1 749 933 | 1 749 933 |
| 1753 | Chlorure de vinyle (chloroéthylène) | | 0,002 | | | | | | | 1 572 721 | | 346 | 346 | 1 573 068 | 1 573 068 |
| 1814 | Diflufenicanil | PSEE LB | 0,01 | | | 568 029 | 25 438 | | | | | | | 593 467 | 593 467 |
| 1197 | Heptachlore | SDP | 0,00003 | | | | | | | 475 576 | | | | 475 576 | 475 576 |
| 7088 | HAP (estimation globale) | SDP | 0,00017 | 238 437 | | | | | | | | | | 238 437 | 238 437 |
| 1116 | Benzo (b) fluoranthène | SDP | 0,00017 | 55 804 | | | | 104 215 | 10 579 | 23 256 | | 1 404 | 1 404 | 195 259 | 195 259 |
| 1117 | Benzo (k) fluoranthène | SDP | 0,00017 | 22 829 | | | | 128 207 | 4 068 | 22 849 | | 608 | 608 | 178 561 | 178 561 |
| 1115 | Benzo (a) pyrène | SDP | 0,00017 | 21 814 | | | | 98 967 | 8 875 | 45 298 | 689 | 1 301 | 1 301 | 176 944 | 176 944 |
| 1132 | Chlordane | | 0,00005 | | | | | | | 142 993 | | | | 142 993 | 142 993 |
| 1118 | Benzo (g,h,i) pérylène | SDP | 0,00017 | 45 658 | | | | 61 480 | 6 742 | 23 429 | 919 | 391 | 391 | 138 618 | 138 618 |
| 1204 | indéno (1,2,3, c-d) pyrène | SDP | 0,00017 | | | | | 89 970 | 7 949 | 23 240 | | 501 | 501 | 121 660 | 121 660 |
| 1359 | Cyprodinil | PSEE national | 0,026 | | 23 275 | 74 256 | 4 898 | | | | | | | 102 429 | 102 429 |
| 1922 | Hexabromo-biphényle | | 0,0002 | | | | | | | 93 495 | | | | 93 495 | 93 495 |
| 1688 | Aclonifène | SP | 0,12 | | 39 725 | 48 602 | 2 364 | | | | | | | 90 692 | 90 692 |
| 2879 | Tributylétain cation | SDP | 0,0002 | | | | | | 1 512 | 75 809 | | 10 731 | 10 731 | 88 052 | 88 052 |
| 1670 | Métazachlore | PSEE LB | 0,019 | | | 59 697 | 19 011 | | | | | | | 78 708 | 78 708 |

Figure également la pendiméthaline qui fait aussi partie des plus gros flux émis et qu'il serait de fait peut-être pertinent de rajouter aux polluants spécifiques du bassin Loire-Bretagne au vu de ces résultats.

D'autres substances sont plus surprenantes comme la chlordécone qui est spécifique des bassins français antillais puisqu'il s'agit d'un insecticide, interdit en France depuis les années quatre-vingt-dix, qui était utilisé pour le traitement du charençon du bananier, et qui est à l'origine de pollutions graves des nappes d'eaux souterraines et de fortes contaminations des animaux, végétaux et populations locales, avec des risques avérés de prématurité et de cancers de la prostate. Les flux indiqués provenant essentiellement des stations d'épuration de collectivités, ces résultats sont à confirmer avec ceux de la campagne 2018-2019 qui n'ont pu être intégrés au présent exercice faute de disponibilité.

Il en est de même pour le chlordane, interdit en union européenne depuis les années quatre-vingt, mais connu pour faire partie de la douzaine de polluants majeurs à l'échelle mondiale. Tout ceci met en avant le rôle du commerce international dans la contamination par les micropolluants.

Apparaissent également parmi les plus gros flux toxiques des substances ubiquistes (heptachlore, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) prioritaires et tributylétain) qui s'avèrent déclasser aussi fortement les masses d'eau et en particulier le benzo(a)pyrène. Toutefois, la matrice eau n'est en fait pas la plus pertinente pour les analyses, ce qui fait que le facteur de sécurité utilisé s'avère très élevé rendant ainsi la norme surprotectrice. Les premiers résultats disponibles sur biote conduiraient à l'absence de déclasserement, relativisant l'impact de ce paramètre.

Il est donc indispensable d'analyser l'ensemble de ces données de manière complémentaire et avec précaution au vu des incertitudes qui y sont afférentes du fait de la fiabilité des données incluant les difficultés d'analyse, leur caractère récent ou non et des méthodes d'évaluation de chaque voie d'apport.

Sur ces bases, il serait hasardeux de vouloir comparer la contribution de chacune des voies d'apport de manière globale. Seule une comparaison substance par substance est possible pour les voies estimées pour chaque substance considérée. Aussi il est proposé ci-après de caractériser les plus gros rejets par grande catégories, à savoir sources d'émissions ponctuelles, directes et diffuses.

Sources d'émissions ponctuelles

Les sources d'émissions ponctuelles regroupent les rejets des stations d'épuration de collectivités, ceux issus des ménages non et mal raccordés ainsi que ceux des industriels dits isolés. Le plus gros flux émis pour ces trois voies d'émissions correspond au zinc avec respectivement 132 616 Kg/an dont 105 507 Kg/an résultant de mesures, 1 114 Kg/an et 8 254 Kg/an (hors centrales nucléaires qui ont été évoquées précédemment).

Au niveau des collectivités, trois substances ont fait leur apparition depuis le précédent inventaire en termes de flux émis en grande quantité. Il s'agit de l'hydrazine, l'aniline et les cyanures avec respectivement 25 621 Kg/an, 13 153 Kg/an et 7 609 Kg/an rejetés. L'hydrazine étant entre autre un réactif de laboratoire, il peut s'agir de contaminations d'autant qu'il n'y a que 25 ouvrages concernés. Ces résultats devront donc être confortés avec l'intégration de ceux de la campagne 2018-2019.

Pour le reste, les métaux apparaissent comme les substances les plus émises ainsi que le dichlorométhane avec un flux de 8 786 Kg/an et le Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP) avec un flux de 6 442 Kg/an, en augmentation depuis le précédent inventaire. Bien que son utilisation soit en décroissance, le DEHP reste en effet employé comme plastifiant dans l'industrie des polymères, et plus particulièrement dans la production de produits intermédiaires ou finis en PVC souple mais aussi flexibles tels que tuyaux d'arrosage, films et récipients plastiques, cathéters etc.

Au niveau des ménages non et mal raccordés, parmi les 16 substances estimées, les plus gros flux évalués correspondent aux métaux, en particulier le zinc précité mais aussi le cuivre avec 444 Kg/an. Suivent les composés phénoliques avec une quarantaine de Kg/an. Il est à noter que les flux rejetés estimés correspondant à la part des mauvais branchements se révèlent supérieurs aux flux estimés rejetés correspondant à la part non épurée. Cela peut s'entendre dans la mesure où il ne reste que peu de communes non équipées de stations d'épuration. La population correspondante s'élève à 35 000 habitants pour une population totale du bassin sans cesse en croissance ayant dépassé le seuil de 13 millions d'habitants.

Au niveau des industriels isolés, le flux de zinc précité des 577 sites comptabilisés représente un tiers du flux mesuré émis par les collectivités. Le précédent inventaire faisait apparaître un flux de seulement 3 545 Kg/an pour

861 ICPE. L'ensemble des incertitudes liées au recensement des données industries explique probablement une telle variation de résultat. Il est à noter que le flux présenté ici est malgré tout potentiellement encore sous-estimé, car du niveau d'un petit bassin hydrographique. Les flux des autres métaux et métalloïdes s'élèvent respectivement à 2 742 Kg/an pour le nickel, 1 910 Kg/an pour le chrome, 1 267 Kg/an pour le cuivre, 721 Kg/an pour le plomb, 474 Kg/an pour l'arsenic, 207 Kg/an pour le cadmium et 92 Kg/an pour le mercure.

Les composés chlorés constituent la deuxième famille de substances la plus rejetée avec 2 383 Kg/an d'acide monochloroacétique, 1 610 Kg/an de dichlorométhane et 483 Kg/an de trichlorométhane. Selon l'étude sur l'analyse de l'acide monochloroacétique dans les eaux de surface Aquaref-INNERIS (DRC-19-158303-01511A – février 2019), l'acide monochloroacétique est principalement utilisé dans l'industrie pour la production d'une grande variété de composés tels que les médicaments, colorants et pesticides. Il est par exemple utilisé en tant que précurseur pour la fabrication du glyphosate, MCPA (acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique) ou diméthoate.

Les éthoxylates d'octylphénols sont rejetés à hauteur de 147 Kg/an pour le 4-octylphénol diéthoxylate (OP2EO) et 83 Kg/an pour le 4-octylphénol monoéthoxylate (OP1EO). Il est à noter que si les dérivés éthoxylés d'octylphénols ne présentent a priori pas de caractéristiques de perturbateur endocrinien, ils se décomposent en revanche dans l'environnement en 4-tert-octylphénol qui lui est un perturbateur endocrinien. C'est pourquoi ils figurent au même titre que ce dernier dans la liste des substances extrêmement préoccupantes (SVHC) du règlement REACH.

Sources d'émissions directes

Les sources d'émissions directes regroupent le ruissellement depuis les surfaces imperméabilisées, les rejets des déversoirs d'orage et eaux pluviales du système séparatif ainsi que les rejets des mines abandonnées. Ces dernières, n'étant pas ciblées dans le guide national pour l'élaboration de l'inventaire, sont décrites dans le paragraphe relatif aux éléments complémentaires apportés sur le bassin Loire-Bretagne.

Le ruissellement depuis les surfaces imperméabilisées considéré comme étant exclusivement localisé en zone urbaine et routière, il faut éviter le double compte d'avec les déversements de réseaux collectifs. Les hypothèses retenues sont détaillées dans le document complet de l'inventaire.

Concernant le ruissellement depuis les surfaces imperméabilisées, les métaux représentent les plus gros flux rejetés avec des flux atteignant pour le zinc près de 65 800 Kg/an, 7 400 Kg/an pour le cuivre avec, 3 600 Kg/an pour le plomb et 1 700 Kg/an pour le chrome. Les émissions de phtalates avec le DEHP s'élèvent quant à elles à 255 Kg/an et celles de diuron, en tant que biocide, à 94 Kg/an devant ainsi même les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Les alkylphénols s'élèvent à 25 Kg/an pour les nonylphénols et 23 Kg/an pour le 4 tert-octylphénol.

Concernant les déversements de réseaux, les estimations correspondant ici aux 1 087 ouvrages équipés de mesure de volumes déversés, les métaux représentent également les plus gros flux avec 12 512 Kg/an pour le zinc, 1 092 Kg/an pour le cuivre et 1 060 Kg/an pour le plomb. Les flux de chrome sont quant à eux plus faibles avec 99 Kg/an contre 640 Kg/an pour le trichloroéthylène. Ce solvant chloré est utilisé principalement pour le dégraissage et le nettoyage des métaux mais aussi dans l'industrie du caoutchouc, les produits d'entretien, les peintures et vernis.

Les rejets en temps de pluie constituent donc des apports relativement importants.

Sources d'émissions diffuses

Les sources d'émissions diffuses regroupent les retombées atmosphériques, les apports provenant de l'agriculture (érosion, ruissellement des terres perméables, dérive de pulvérisation) ainsi que le fond géochimique, ces deux derniers étant développés spécifiquement dans les paragraphes suivants.

Là encore, parmi les quinze paramètres estimés, ce sont les métaux qui constituent les plus gros flux. Le cuivre et le zinc s'avèrent de loin les deux substances les plus émises avec respectivement 6 425 Kg/an et 2 570 Kg/an. La présence de zinc n'est pas surprenante s'agissant de l'une des substances les plus quantifiées dans les rejets et pouvant découler de l'activité industrielle, en particulier la métallurgie des métaux ferreux mais aussi des transports et du traitement et élimination des déchets ainsi que du secteur routier. Pour ce dernier, elles proviennent d'une part, de la remontée d'une partie de l'huile moteur dans la chambre de combustion et d'autre part, de l'abrasion des routes, des pneus et des freins.

Les émissions de cuivre proviennent quant à elles majoritairement des transports. En France en 2011, le secteur du transport routier représentait 68 % des émissions atmosphériques totales de cuivre et le secteur des transports ferroviaires 24 %.

2. Le cas des émissions en domaine agricole

Concernant les émissions des substances à usage phytopharmaceutiques, le guide national s'inspire de la méthode de calcul de l'indicateur de risque développé par la Norvège et choisi dans le cadre du plan Ecophyto. Toutefois, pour un bassin avec une empreinte agricole telle que celle du bassin Loire-Bretagne, cette approche simplifiée ne peut correspondre aux diverses réalités de terrain tant les variables dans ce domaine sont importantes.

Cet exercice sur les émissions est l'occasion de se poser la question de sa finalité et sa faisabilité. Le plus intéressant est d'avoir une méthode qui puisse être reproductible, avec des résultats comparables d'un cycle sur l'autre.

Une autre approche a de fait été développée sur la base des méthodes utilisées dans le domaine de l'évaluation des risques de contamination pour l'homologation des matières actives, principe qui avait été repris et validé à travers le projet européen Footprint³ (2006-2009).

Dans le cadre de cet exercice, les différentes voies de transfert vers les eaux de surface retenues sont : la dérive, le drainage, le ruissellement et l'érosion.

Deux modèles de transfert différents, issus du domaine de la recherche, sont utilisés, MACRO pour la prédiction du drainage et PRZM pour la prédiction du ruissellement et l'érosion.

Le principe de la démarche d'évaluation des différentes contributions consiste à utiliser les caractéristiques des différents milieux agricoles, dans lesquels sont appliqués les phytosanitaires, en prenant en compte les facteurs de contrôle agissant sur leur devenir environnemental (types de sols, types de cultures, éléments du paysage, proximité des cours d'eau).

Ainsi, la dérive est calculée sur la base de la surface agricole utile (SAU) située à moins de 250 m du cours d'eau et les apports aux cours d'eau tiennent compte de la largeur de celui-ci et de la présence d'une bande enherbée, prise égale à 5 m.

Les informations issues des modélisations réalisées par FOOTWAYS⁴ indiquent des prédictions de concentration en sortie de parcelle agricole. Chacun des 964 contextes agro-pédo climatiques du bassin sont modélisés en prenant en compte les 91 types de sols différents qui ont été identifiés. Le ruissellement étant la voie de transfert la plus documentée dans la littérature, c'est elle qui sert à évaluer les deux autres voies (érosion et drainage) sur la base de ratios issus des modélisations. En fonction des données disponibles et des caractéristiques des molécules induisant un comportement différent de transfert pour réaliser ces dernières, le nombre de molécules est variable selon la voie de transfert considérée.

Les flux de ruissellement sont évalués sur la base des quantités vendues sur la période 2015 à 2017, selon les recommandations nationales, pour tenir compte des variations climatiques ou de pression parasitaire, mais également sur l'année 2018 afin d'appréhender les tendances et évolutions qui font suite aux interdictions de certaines molécules. En effet, il y a dans ce cas substitution et il est alors nécessaire d'avoir un regard sur un panel de substances plus étendu que les listes réglementaires retenues au niveau national pour l'exercice de l'inventaire de sorte à disposer d'une évaluation la plus pertinente possible au regard des effets toxiques.

Les caractéristiques des molécules, coefficient de partage entre la fraction de carbone organique et l'eau dans le sol ou le sédiment (Koc) et demi-vie (DT 50), sont prises en compte pour déterminer leur potentiel de transfert par ruissellement. En effet, les quantités de matières actives vendues n'ont pas vraiment de sens en tant que telles pour suivre les pratiques, et in fine leur effets, objectif final de l'évaluation des émissions. Ainsi, des molécules

³ Project no. 022704 (SSP) FOOTPRINT, Functional Tools for Pesticide Risk Assessment and Management Specific Targeted Research Project Thematic Priority: Policy-orientated research Deliverable DL43 Final project report Due date of deliverable: June 2009.

⁴ Développement d'un modèle d'évaluation des risques de transfert de pesticides d'origine agricole sur le bassin Loire-Bretagne - Numéro de marché AELB : 11S0007 – rapport 2012.

utilisées à fortes doses à l'hectare sont souvent remplacées par des molécules dites de « faible entrant » mais dont la toxicité est plus élevée.

Aussi cette évaluation d'apports au milieu est complétée par une évaluation du potentiel toxique, à savoir les quantités d'apport aux cours d'eau ramenées à la valeur de la concentration prédictive de non effet (Predicted No Effect Concentration : PNEC) pour chaque voie de transfert. Il est à noter que cette approche du potentiel toxique avait déjà été mise en avant lors de l'élaboration du tableau de bord du Sdage 2016-2021 réalisé en juin 2018 et étendue à l'analyse générale de l'inventaire, comme vue précédemment. Ici, les résultats sont ainsi exprimés en tonnage de matières actives apportées au milieu mais également en potentiel toxique permettant de déterminer les molécules et les voies de transfert ayant les plus fortes implications dans la dégradation des milieux aquatiques et des biocénoses.

Dans cet exercice la principale difficulté provient du nombre variable de substances pouvant être prises en compte selon les voies d'apports du fait que la modélisation réalisée lors des travaux FOOTWAYS n'a pas couvert l'ensemble des molécules pouvant être considérées pour la dérive et le ruissellement, lui-même étant limité à la connaissance des données Koc et DT50. Cependant, des tendances très nettes se dégagent et l'ensemble des résultats est disponible dans le document complet de l'inventaire.

La dérive est la voie la mieux renseignée avec 237 molécules en 2018. Ce nombre est en décroissance par rapport à la période 2015-2017 (252 molécules) du fait des interdictions. Les apports correspondant s'élèvent respectivement à 22 119 Kg/an et 24 447 Kg/an.

Pour le ruissellement, les apports au milieu sont de 250 745 Kg/an en 2018 pour 192 molécules considérées et 257 723 Kg/an pour la période 2015-2017 pour 204 molécules.

Concernant l'érosion, les apports au milieu s'élèvent à 92 639 Kg/an en 2018 et 89 575 Kg/an pour la période 2015-2017 pour 19 molécules renseignées.

Enfin le drainage correspond à un apport de 3 835 Kg/an en 2018 et 6 049 Kg/an pour la période 2015-2017 pour 10 molécules renseignées.

Le nombre de molécules pris en compte étant différent pour chaque voie, la comparaison doit se faire en proportion. Pour cela, le ratio (apport / vente de la période considérée) permet de déterminer les pourcentages de contribution et il apparaît que le ruissellement contribue plus que l'érosion, elle-même contribuant dix fois plus que la dérive et le drainage. Toutefois, il faut garder à l'esprit que toutes les molécules, de par leurs caractéristiques ou usages ne contribuent pas à chacun des apports, comme c'est le cas des semences enrobées et les granulés anti-limaces.

L'approche par le potentiel toxique modifie le classement entre ces voies d'apport en minimisant les conséquences du drainage qui serait alors la voie la moins contributrice.

Le classement des molécules selon ce potentiel toxique met quant à lui en évidence des molécules parmi les plus toxiques qui ne sont pas visées par l'exercice de l'inventaire des émissions et qui n'ont pas non plus été étudiées par modélisation. Or, entre les périodes 2015-2017 et l'année 2018, certaines s'avèrent avoir un potentiel toxique qui augmente fortement, jusqu'à 60 % pour la téfluthrine ou encore 35 % pour la lambda-cyhalothrine. La cyperméthrine, substance au plus haut potentiel toxique voit quant à elle ce dernier augmenter de 12 %.

Il est à noter que la BNVD permet d'accéder aux produits vendus, autorisant la distinction éventuelle des usages pesticides ou biocides pour des molécules ayant les deux usages, certains biocides n'étant pas du tout pris en compte dans la BNVD. La question pouvait se poser en particulier pour la cyperméthrine qui est utilisée pour de nombreux usages biocides, aussi bien sur les insectes volants que rampants mais aussi à usage vétérinaire ou pour la protection du bois, entre autres, qu'il aurait fallu distinguer pour ne pas les prendre en compte dans les voies d'émissions agricole. Il s'avère que sur la vingtaine de produits présents dans la BNVD, l'usage agricole est largement prépondérant.

En résumé, l'exercice du calcul des émissions des pesticides de plein champ est particulièrement complexe du fait du nombre de facteurs de contrôles, de l'ordre d'une vingtaine. Seule une modélisation permet leur prise en compte à l'échelle d'un bassin telle que celle réalisée par FOOTWAYS en 2012 qui serait de fait à réactualiser.

En parallèle, il ne faut pas oublier les apports d'éléments métalliques provenant des engrais ou des épandages de lisiers et de boues résiduaires urbaines ou industrielles. Cela nécessite néanmoins le recueil d'un grand nombre de données que ce soit sur les engrais utilisés, leurs quantités, leurs compositions, leurs géolocalisations, les fréquences et compositions des épandages, etc.

Aussi la méthode nationale a proposé, par simplification, d'estimer ces apports en agrégeant les quantités à l'hectare. Le calcul ainsi réalisé conduirait à considérer des apports moyens de 25 T/an de zinc, 7,8 T/an de cuivre, 1,7 T/an de chrome, 1,2 T/an de plomb, 927 Kg/an de nickel mais aussi 219 Kg/an d'arsenic, 88 Kg/an de cadmium et 20 Kg/an de mercure. Ces apports sont donc loin d'être négligeables et nécessiteraient tout de même une investigation plus poussée.

A titre de comparaison, dans le cadre d'une étude pour l'évaluation de l'état chimique du bassin Loire-Bretagne en 2012, les apports au sol des éléments traces métalliques ont été estimés. Pour le domaine agricole, ces derniers s'élevaient pour le zinc à 6 770 T/an dont 114 T provenant de produits phytosanitaires, 156 T provenant des engrais et 6 500 T provenant des lisiers, et pour le cuivre à 2 191 T/an dont 463 T provenant de produits phytosanitaires, 28 T provenant des engrais et 1 700 T provenant des lisiers. Les apports ainsi répertoriés s'avèrent bien supérieurs aux besoins des cultures conduisant à une accumulation dans la couche superficielle des sols constituant des stocks considérables dont la remobilisation est variable selon les pluies et le pH du sol en particulier.

3. Les anciennes mines

Compte tenu des caractéristiques du bassin Loire-Bretagne, les deux voies complémentaires d'apport correspondant aux émissions directes de mines abandonnées (P11) et au fond géochimique (P13) présentent un intérêt local. Elles sont de fait abordées dans le présent inventaire, tout comme les résultats, même partiels des mesures ou études sur les sédiments et le biote (poisson et gammares).

A ce stade, aucune méthode nationale n'est encore détaillée et il s'agit donc ici de faire un récapitulatif des connaissances sur chacun de ces volets pour aider au diagnostic de certaines contaminations et influencer la stratégie de surveillance à mener sur le bassin sans pour autant arriver à une estimation des flux.

Outre le Massif armoricain, le bassin Loire-Bretagne comprend une grande partie du Massif central. Celui-ci, drainé dans ses parties nord et centre par la Loire et ses affluents, était la plus importante des régions minières françaises. Les exploitations, actives pour certaines jusqu'à la fin du XX^e siècle, ont laissé des quantités de déblais (haldes) particulièrement riches en éléments métalliques toxiques.

Pour répondre à l'article 20 de la Directive Européenne 2006/21/CE du 15 mars 2006 relative à la gestion des déchets de l'industrie extractive, le groupement d'intérêt public GEODERIS a réalisé, entre 2009 et 2012, un travail d'inventaire des déchets miniers permettant de présélectionner les dépôts (anciens dépôts de stériles et de résidus de traitement du minerai) devant faire l'objet d'investigations de terrain, voire d'analyses complémentaires. Ces derniers ont ensuite été classés en fonction du risque potentiel qu'ils présentent pour l'environnement et la santé humaine et selon leur niveau de stabilité. Pour les plus dangereux, des fiches descriptives détaillées incluant des photos ont été réalisées et il a été opéré un regroupement par secteur, selon des critères géologiques, géographiques ou administratifs.

Ce travail a ainsi permis à la France de notifier à la Commission européenne en avril 2012 une liste de sites prioritaires à traiter, comprenant notamment, pour les déchets miniers, 23 secteurs de mines polymétalliques, dont 7 se trouvent sur le bassin Loire-Bretagne soit près d'un tiers, et une mine d'uranium est également située sur le bassin dans le département de la Loire.

Mais si les sites les plus importants sont gérés au fur et à mesure par « l'après-mines », il n'en demeure pas moins que les impacts locaux sur la qualité de l'eau peuvent être plus nombreux. Le BRGM a recensé jusqu'à 460 sites sur le bassin. Or, une partie de ces dépôts, mobilisée par les agents d'érosion, peut en effet parvenir sous forme dissoute ou particulaire jusqu'aux rivières et contaminer ainsi toute la chaîne alimentaire.

Une étude, financée par l'agence de l'eau Loire-Bretagne, et réalisée par le Laboratoire GRESE - Université de Limoges en 2015 sur les conséquences de la mobilité des métaux émis par d'anciens sites miniers a montré que les contaminations des cours d'eau du fait des anciennes mines pouvaient être très élevées et ce, sur des

distances notables. Les apports dus aux mines ainsi relevés sont jusqu'à 100 fois supérieurs aux valeurs de référence locale.

L'impact évalué par des tests de toxicité aiguë ont été également mis en évidence la dangerosité de ces apports au milieu. Par ailleurs, les comportements des phases porteuses sont différents d'un district à l'autre mais également au sein d'un même district rendant complexe l'appréciation des capacités de remobilisation des métaux.

Enfin, cette étude indique la nécessité de compléter les diagnostics par des évaluations écologiques via des outils intégrateurs biologiques, au droit des sites et à l'échelle de la masse d'eau ainsi que par des analyses du biote poisson pour le volet sanitaire. Il y a en effet des secteurs où la consommation du poisson est interdite par arrêté préfectoral, comme sur Le Miodet, depuis 2010, en raison de la contamination en cadmium et en plomb de la chair des poissons supérieure aux seuils fixés par la réglementation européenne CE n°1881/2006.

La présence des terrils d'anciennes activités minières peut donc contribuer à la non-atteinte du bon état écologique et chimique des cours d'eau. Une autre étude financée par l'agence de l'eau Loire-Bretagne et réalisée par le CNRS - ISTO en 2019 sur le transfert des contaminants métalliques et métalloïdes dans les compartiments sol, sédiments et eaux de surface a ainsi permis de confirmer l'impact probable du site d'Abbaretz bien que situé à environ une trentaine de kms en amont, sur la qualité du Don déclassé par l'arsenic (état moyen).

Les teneurs relevées à la station de mesure indiquent en effet une teneur moyenne en arsenic de 2,5 µg/l en 2018 pour une PNEC fixée à 0,83 µg/l. Les encrustements retrouvés dans les cours d'eau au droit de l'ancien site minier contiennent quant à eux plus de 3 000 mg/kg de matière sèche d'arsenic, considérant que des teneurs supérieures à 50 mg/kg de matière sèche ont des effets néfastes sur les invertébrés et les micro-organismes ainsi que sur les plantes (INERIS – 2010). Les différentes investigations ainsi menées permettent d'estimer une masse d'arsenic « disponible » sur site de près de 4 000 tonnes.

Pour ce site, des travaux de mise en sécurité sont actuellement en cours par le BRGM doté d'un département spécifique pour pouvoir mener son activité dans le domaine de l'après-mine. La combinaison complémentaire des actions du BRGM et des connaissances de l'agence de l'eau Loire-Bretagne permettrait de répondre aux différentes exigences européennes, dans le prolongement de l'action n°27 du plan micropolluant 2016-2021 « Inventorier et Caractériser les sites de stockage de résidus d'anciennes industries extractives ». Un renforcement des relations et des échanges serait donc à privilégier et ce d'autant que l'activité minière a des velléités de reprise, concernant pour moitié des sites situés sur le bassin.

4. Le fond géochimique

Mais si l'activité minière est source de rejets de micropolluants en particulier pour les éléments traces métalliques et métalloïdes, elle trouve son essence dans la richesse minéralogique du sous-sol. De fait, la géologie même du bassin Loire-Bretagne représente elle aussi une source d'émissions, appelée fond géochimique, de par la décomposition et l'évolution des roches mères. Or, il est nécessaire de les appréhender pour pouvoir les distinguer de celles qui sont d'origine anthropique car seules ces dernières sont à considérer dans l'évaluation de l'état des eaux.

La littérature sur le sujet met en évidence de fortes teneurs en certains éléments dissous dans les eaux comme l'arsenic et de fortes variations annuelles des teneurs selon le mode d'alimentation, par des eaux de ruissellement ou des eaux souterraines, jusqu'à atteindre un facteur 6. Les expérimentations réalisées pour la mesure des contaminants dans le biote ont révélé que les eaux du bassin Loire-Bretagne se trouvaient plus fortement contaminées que la moyenne nationale pour l'uranium, le baryum et dans une moindre mesure pour le cobalt et le manganèse.

Une étude spécifique de l'évaluation du fond géochimique a été conduite sur un secteur métamorphique du Massif central, avec de très faibles présences et activités humaines. Ce travail fait ressortir les difficultés d'identification de ce fond géochimique et les analyses isotopiques démontrent même l'impossibilité de le caractériser pour le zinc, du fait de la trop forte prégnance des activités humaines. Les écarts de teneurs de fond géochimique d'un site à l'autre peuvent atteindre un facteur 10, ce qui laisse présager un travail important à conduire si l'on souhaite couvrir tout le bassin.

Aussi l'agence de l'eau a fait le choix, pour le moment, de privilégier un travail méthodologique afin de mettre à disposition un protocole de caractérisation des teneurs naturelles en s'appuyant sur des informations obtenues par

l'analyse isotopique du plomb, du strontium et du carbone organique et inorganique dissous, pour l'identification de l'origine des eaux.

Il n'est pas envisageable de calculer des flux pour le moment mais seulement des degrés de contamination. En effet les éléments traces métalliques sont pour bon nombre d'entre eux hydrophobes et donc peuvent s'adsorber sur des particules et ainsi sédimenter dans des secteurs privilégiés.

L'analyse des archives sédimentaires permet d'accéder à l'information des valeurs de référence. Des strates sédimentaires du XI^e siècle ont été atteintes et démontrent qu'il faut remonter avant 1870 pour se trouver exempt de pollution en éléments traces métalliques. En effet le passé minier et sidérurgique du district Loire-Bretagne et du bassin amont de la Loire en particulier a été très marqué. Une étude des archives sédimentaire à l'aval des principales rivières du bassin Loire-Bretagne est en cours pour des résultats en 2021.

5. Les sédiments

Une autre façon d'évaluer les émissions des micropolluants consiste à analyser les contaminations de deux autres compartiments, à savoir les sédiments et le biote, qui stockent puis relarguent ces molécules.

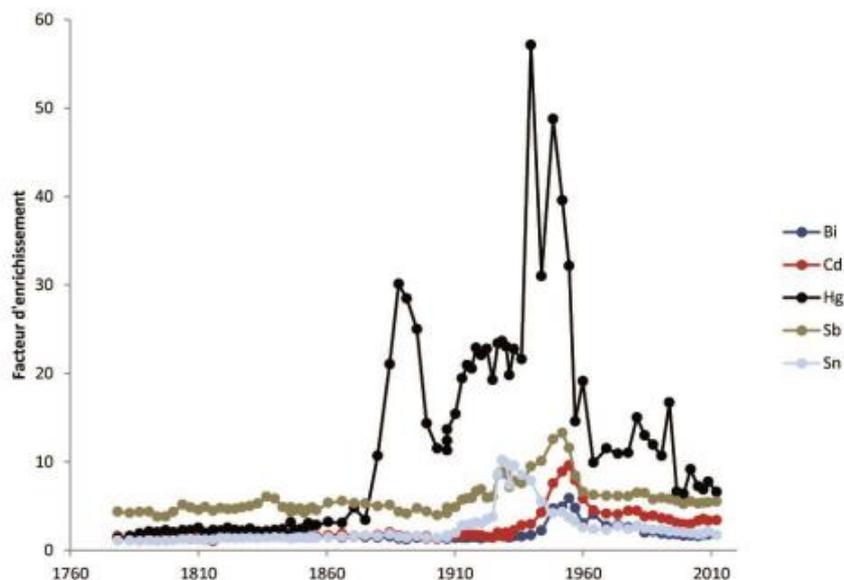
En dehors des phénomènes naturels, les pollutions par des éléments non synthétiques, à savoir les métalloïdes et les métaux, remontent à l'antiquité. La diversité des substances et de leurs usages sont innombrables et de ce fait leur circulation dans les écosystèmes et la biosphère est directement proportionnée à leur rémanence et ne fait que croître du fait que les interdictions entraînent finalement l'apparition de nouvelles substances.

Les éléments traces métalliques et les composés organiques sont pour la plupart hydrophobes, et ils se retrouvent stockés dans le réservoir sédimentaire associés aux particules et agrégats organo-minéraux. Les trois types de liaison complexation, sorption physique ou chimique⁵, peuvent évoluer rapidement et de façon réversible en fonction des conditions du milieu qui sont modifiées selon les événements hydrologiques ou en raison d'interventions humaines (pH, température, force ionique), ce qui permet aux contaminants d'être plus ou moins bien associés à la particule.

L'évaluation du stock sédimentaire et l'évolution des tendances s'opèrent par l'étude des archives sédimentaires. Une première prospection a eu lieu en 2012 à Montjean-sur-Loire, en amont de l'estuaire de la Loire, et se poursuit actuellement sur 13 nouveaux sites. Ces analyses temporelles permettent de remonter dans le temps et de retrouver des valeurs de référence pré-industrielles.

Ainsi, l'évolution temporelle des facteurs d'enrichissement en métaux dans la carotte du paléo-chenal de Decize (Dhivert et al, 2015) ci-dessous est vraiment représentative des stocks accumulés au fil des siècles et des effets de réduction des émissions à partir des années 60.

⁵ Projet TRIO : Transferts de contaminants au cours de la dynamique sédimentaire vers les milieux aquatiques (eaux et biote) - Université de Tours – financement EP Loire - Rapport final février 2020.



Les autres polluants organiques de synthèse, PCB, DEHP, PFOS, etc. vont présenter quant à eux des profils aux évolutions plus ou moins nettes. L'interdiction de l'emploi des PCB ne se fait pas aussi bien ressentir sur le bassin ligérien que sur le Rhône par exemple. Des transferts ou plus certainement des apports ont toujours lieu, ce qui maintient un niveau stable de contamination depuis 1984, date de la mise en eau du barrage de Villerest.

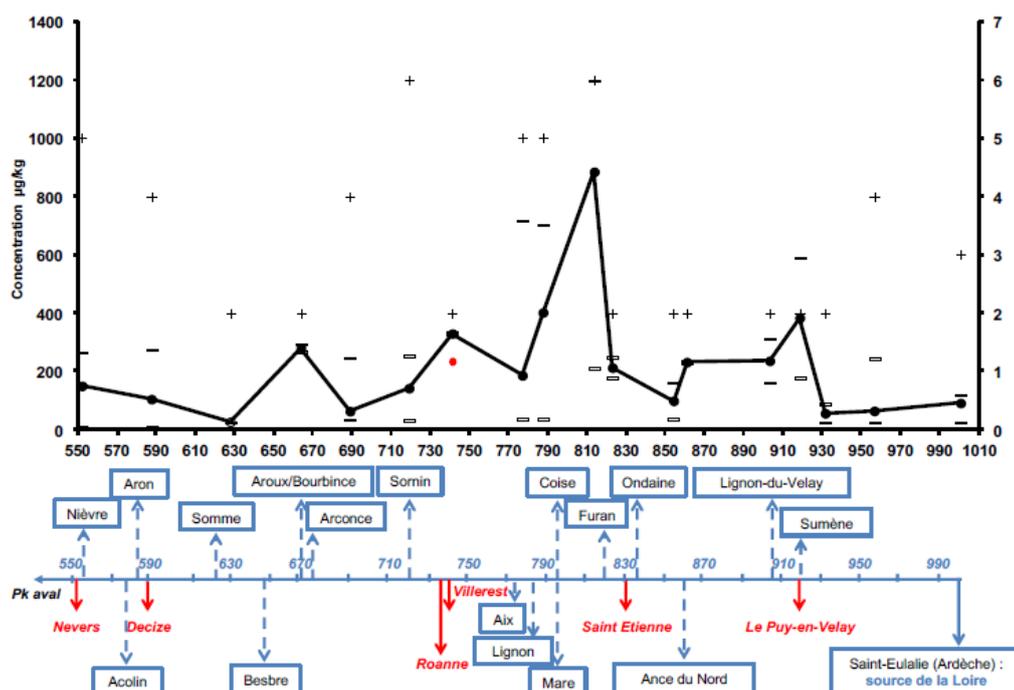
Pour les HAP, les apports sont très anciens et directement liés à l'ère industrielle de la sidérurgie et métallurgie, rendue possible par l'exploitation des mines de charbon. Dans la partie amont du bassin de La Loire, à Villerest, les teneurs restent homogènes sur les 30 dernières années et au niveau de l'estuaire de ce fleuve il est possible d'identifier une décroissance de la contamination des sédiments depuis les années quatre-vingt.

Par ailleurs, l'occurrence et les variations de concentrations des résidus médicamenteux ont également été étudiées⁶. La mobilisation de ces contaminants depuis le réservoir sédimentaire vers la phase aqueuse a pour conséquence de modifier la qualité de la ressource en eau et de pouvoir intégrer ainsi la chaîne trophique. Il est clairement établi que le nombre de polluants a un impact néfaste sur la physiologie de la faune aquatique, entraînant une baisse de la fertilité et donc une diminution de l'effectif efficace pouvant amorcer l'extinction de plusieurs espèces (Jobling et al., 2002 ; Harris et al., 2010).

Les sédiments représentent donc la mémoire des conséquences des activités sur les bassins. Ces résultats traduisent d'une part la quantification des émissions et d'autre part leurs variations spatio-temporelles. Ainsi, la relation entre les émissions et la contamination des sédiments a pu être mise en évidence en superposant sur 450 km de l'axe Loire, les activités humaines et les teneurs en HAP, comme le montre la figure ci-après retraçant le profil du pyrène (PYR) par exemple, bien que la plupart de ces hydrocarbures passent par la voie atmosphérique.

⁶ Projet MétOrg, Phase II : Evaluation de la contamination organique dans les sédiments du bassin de la Loire: Sources et évolutions spatio-temporelle – financement Agence de l'eau Loire-Bretagne - juillet 2015.

Profil longitudinal de la Loire amont : PYR ($\mu\text{g}/\text{kg}$)



Les apports des principales villes, à savoir, de l'amont vers l'aval : Le Puy-en-Velay, Saint-Etienne, Roanne et les apports de sous bassins industrialisés, de l'Arroux et la Bourbince sont bien visibles. A chacun d'eux correspond un pic qui se trouve assez bien proportionné à l'ampleur des pressions, rapport entre les émissions et la dimension du milieu récepteur.

Mais ces contaminations stockées ne le sont pas de manière immuable. Ainsi l'étude des archives sédimentaires sur l'axe Loire permet de mettre en évidence 3 périodes de contamination active en éléments traces à l'amont du bassin de la Loire (stations de Decize et de Villerest)⁷, à l'aval de l'Allier (station d'Aprémont) et tout en aval du bassin ligérien à Montjean sur Loire. L'étalement chronologique de ces périodes de contamination entre chacune des stations montre un décalage d'au moins une décennie entre l'amont et l'aval du bassin, permettant d'établir le temps de transport des sédiments de fond au cours de la cascade sédimentaire. Ce phénomène fait partie des voies d'émissions intra-bassin de masse d'eau à masse d'eau.

La dynamique sédimentaire doit être rapprochée des dynamiques de remobilisation possibles à partir des stocks en place et en relation avec les conditions de milieu. L'évaluation de la mobilité des contaminants au cours d'un déstockage sédimentaire est possible en identifiant les mécanismes abiotiques et biotiques qui favorisent le transfert de ces contaminants vers la fraction aqueuse grâce à des expériences de lessivage en conditions aérobies et anoxiques. Ainsi à travers ces expériences de lessivage du projet TRIO⁸ financé par l'Etablissement Public Loire, toute l'importance de la nature et de la stabilité des phases porteuses est mise en avant pour évaluer le relargage potentiel des éléments traces, qui ne s'avère pas directement associé aux concentrations totales en contaminants.

Selon le type de conditions expérimentales, les mécanismes qui contrôlent le relargage sont différents. En conditions aérobies la matière organique particulaire se dégrade mais c'est la dissolution des sulfures authigènes qui contrôle le pH du lessivat en l'acidifiant de façon importante. Cette acidification entraîne l'altération intense des carbonates (et dans une moindre mesure celle des phases silicatées) et qui libèrent du manganèse, du cadmium, du cobalt, du nickel et du zinc. En conditions anoxiques, la dégradation de la matière organique particulaire reste du même ordre de grandeur qu'en conditions aérobies. Cette fois l'altération des minéraux est moins importante et

⁷ Projet MétOrg, phase I - Mécanismes et modalités de la distribution spatiale et temporelle des métaux dans les sédiments du bassin versant de la Loire - Université de Tours – financement Agence de l'eau Loire-Bretagne - 2015.

⁸ Projet TRIO : Transferts de contaminants au cours de la dynamique sédimentaire vers les milieux aquatiques (eaux et bIOTE) université de Tours - financement EPL Février 2020.

c'est l'activité microbienne qui semble la contrôler en altérant des silicates de sodium et des oxyhydroxydes de fer, qui relarguent alors surtout de l'arsenic, et de manière moindre du chrome, du vanadium et de l'uranium.

De façon générale, ce sont avec des conditions aérobies que le relargage potentiel est le plus fort. Ces résultats montrent que la circulation des éléments est très variable car se trouvant associés à des phases différentes dont les stabilités elles-mêmes diffèrent en fonction des conditions de milieu. Une fois dans la colonne d'eau, les éléments métalliques peuvent à nouveau être associés à des particules, organiques ou minérales.

Aussi tous les travaux en rivière, les remaniements de berges, de sédiments, les arasements de seuil ou effacements de barrage devraient être évalués au niveau des stocks de pollutions et des potentiels d'émissions de micropolluants organiques ou inorganiques. Le but étant bien d'essayer de maîtriser les flux de recirculation des polluants.

6. Le biote

Parallèlement aux contaminations des sédiments, le monde vivant et en particulier le règne animal, se trouve contaminé en proportion de son niveau trophique par bio-accumulation et surtout par bio-amplification. L'étude du biote donne ainsi une vraie image de la contamination du vivant tout en permettant de rapprocher les concentrations des valeurs des effets délétères des micropolluants, même pour des substances interdites depuis fort longtemps tels que les Polluants Organiques Persistants de la convention de Stockholm par exemple.

En effet, les expérimentations conduites en 2018 et 2019 par l'agence de l'eau à partir de biomonitoring actif sur Gammarets mettent en évidence de telles contaminations. Ainsi, les organochlorés comme les PCB, dioxines ou encore les produits issus de la dégradation du DDT sont bien présents avec de fortes occurrences. L'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) est même quant à lui systématiquement quantifié à des taux supérieurs à la norme de qualité environnementale.

Pour ce qui concerne les PCB, l'interdiction de production n'a pas conduit à la suspension des usages et des émissions comme c'est le cas avec les transformateurs électriques dits au pyralène. La circulation de ces produits peut avoir lieu, soit de manière incontrôlée par la mise en mouvement de sédiments contaminés, soit de manière accidentelle ou par malveillance. Le plan de décontamination et d'élimination défini par l'arrêté de 26 février 2003 a conduit à de nombreux déversements dans le milieu, limitant ainsi les frais de retraitement. Les unités de traitement n'ont pas toutes opéré dans les règles de l'art, voire sans habilitation, et plusieurs sites se sont retrouvés hautement contaminés : rivière des Mauves dans le Loiret, site de traitement de Grez-en-Bouère en Mayenne, etc.

L'élimination et le traitement des unités contenant des PCB est prévu pour 2025, mais étant donné les périodes de demi-vie des composés les plus chlorés, de 94 jours à 2 700 ans, ces substances vont circuler via le sédiment et le biote pendant encore quelques siècles, voire millénaires.

Les métaux et métalloïdes sont quant à eux bien évidemment quantifiés de manière systématique mais sans que l'on puisse distinguer s'ils sont d'origine naturelle ou anthropique. Toutefois les arrêtés préfectoraux qui interdisent la consommation du poisson sont liés aux extractions minières.

Par ailleurs, des analyses sur les chairs de poissons, engagées par l'agence de l'eau depuis 2017 révèlent également des contaminants omniprésents tels que le mercure, quantifié sur chaque lot avec des concentrations supérieures à la NQE, les PBDE impactant 73 % des lots avec des concentrations positives au-delà de la NQE et dans une moindre mesure le PFOS retrouvé et quantifié sur 53 % des lots dont ¼ se trouvent supérieures à la NQE. Les dioxines quant à elles sont détectées sur l'ensemble des lots dont un résultat positif qui se trouve supérieur à la NQE.

Parmi les molécules interdites il est possible que certaines circulent encore dans la chaîne trophique. Il s'agit des organochlorés, hexachlorobenzène, hexachlorobutadiène, pentachlorobenzène, heptachlore et dicofol (interdit seulement depuis 2010).

Bien que les poissons soient capables de dégrader les HAP, il est toutefois possible d'en retrouver dans 80% des échantillons. Comme le montrent les études des archives sédimentaires, les HAP et les produits chlorés peuvent être issus des sédiments qui ont été remaniés soit par des crues ou soit par des travaux en rivière. Il n'est pas actuellement possible de quantifier les phénomènes mais il ne faut pas sous-estimer la charge interne des

sédiments dans les facteurs d'émissions qui peuvent toujours rentrer en jeu plusieurs décennies après l'interdiction de leur usage.

Pour les prédateurs supérieurs, les travaux de Lemarchand et al, (2007, 2014), sur la Loire moyenne ont montré l'état de contamination de plusieurs espèces à différents niveaux de la chaîne trophique, en PCB quantifiés le plus fréquemment et en pesticides. Aucun individu n'était exempt de la présence de ces xénobiotiques et ceci sur l'ensemble du bassin. Cela signifie qu'à partir de sites contaminés, la dispersion de ces contaminants se fait là-aussi très largement.

Des teneurs en certains éléments métalliques sont retrouvés dans les foies d'espèces placées en haut de la chaîne trophique comme le Grand Cormoran, la Loutre d'Europe et le Balbuzards pêcheur, de la Loire amont et moyenne. Le mercure y est très présent avec des teneurs allant de 0,2 à 22,5 mg/kg de poids sec comme dans tous les échantillons analysés sur les gammars encagés et les poissons.

Sur ces bases, il apparaît que l'un des moyens de dresser un bilan des émissions est d'interroger les compartiments intégrateurs que sont les sédiments et le biote avec leur capacité d'accumulation et de bio-amplification. Les pollutions actuelles et historiques peuvent ainsi être suivies dans le temps et dans l'espace.

A ce stade, le bilan est sans appel : 100 % des échantillons sont contaminés, même au niveau des stations dites de référence.

7. Evolution des émissions : comparaison avec l'inventaire du Sdage 2015-2021, objectifs de réduction, bilan des aides – volet industriel

7.1. Comparaison avec l'inventaire du Sdage 2016-2021 et objectifs de réduction

L'exercice d'inventaire réalisé pour le Sdage 2016-2021 avait été relativement succinct et seules trois voies d'émissions avaient pu être estimées, à savoir les rejets de stations d'épuration de collectivités, les rejets des industriels et les flux issus du ruissellement des terres perméables pour 8 paramètres.

Les différences de méthodes entre les deux inventaires conduisent par construction à l'obtention d'un flux global pour le présent inventaire qui est supérieur, correspondant à 673,4 T/an (hors rejets des centrales nucléaires) contre 108,3 T /an pour le précédent.

En ne considérant que les voies communes aux deux exercices, l'estimation du ruissellement des terres perméables selon la même méthode et seulement les 55 paramètres du précédent inventaire, cet écart persiste malgré tout et les flux globaux s'élèvent respectivement à 243,4 T/an contre 108,3 T/an.

Néanmoins, 13 paramètres, soit 23 %, font l'objet d'une diminution des flux rejetés estimés entre les deux exercices. Le plus important est le dichlorométhane qui passe de 42 943 Kg/an à 10 396 Kg/an. S'agissant d'un réactif pouvant être utilisé en laboratoire et considérant que son flux était supérieur à celui du zinc lors du précédent exercice, il fut considéré comme relevant probablement d'une contamination du matériel d'analyse et la baisse constatée correspondrait à une meilleure maîtrise des conditions d'analyse de micropolluants.

Parmi les autres principales réductions, figurent la famille des phénols avec en particulier le 4-nonylphenol monoéthoxylate qui passe de 761 Kg/an à 139 Kg/an. Figure également le fluoranthène qui passe de 244 Kg/an à 41 Kg/an ainsi que quatre phytopharmaceutiques dont deux sont désormais interdits (oxadiazon et isoproturon) et le troisième en voie d'interdiction (chlortoluron).

Par ailleurs, les métaux sont les paramètres ayant un flux qui augmente le plus ainsi que le DEHP qui passe respectivement de 715 Kg/an à 6 442 Kg/ an bien que celui-ci ne soit plus mesuré au niveau des rejets industriels. Il conviendra de conforter ces résultats avec ceux de la campagne RSDE 2018 auprès des collectivités. Bien que son utilisation soit en décroissance, le DEHP reste employé comme plastifiant dans l'industrie des polymères, et plus particulièrement dans la production de produits intermédiaires ou finis en PVC souple mais aussi flexibles tels que tuyaux d'arrosage, films et récipients plastiques, cathéters etc.

7.2. Les objectifs de réduction

Le Sdage 2016-2021 reprend dans sa disposition 5B-1 les objectifs nationaux de réduction d'émissions de micropolluants présentant un enjeu pour le bassin Loire-Bretagne sur la base des listes réglementaires de l'état chimique et des polluants spécifiques de l'état écologique.

Au vu des éléments précités, il apparaît qu'ils s'avèrent particulièrement peu atteints à ce stade puisque seuls 13 paramètres font l'objet d'une réduction de flux entre les deux inventaires. Or, parmi eux, tous ne font pas l'objet d'un objectif de réduction et ceux pour qui c'est le cas ne l'atteignent pas forcément malgré la réduction de flux constatée.

Ainsi, pour les quatre phytopharmaceutiques concernés par une réduction, deux seulement (oxadiazon et 2,4 MCPA) dépassent leur objectif de réduction. A l'inverse, la réduction constatée sur le fluoranthène dépasse largement l'objectif de réduction assigné correspondant. Il en est de même pour les octylphénols. Enfin, les réductions de flux observées pour les nonylphénols tendent vers l'objectif de suppression assigné puisque estimé entre 67 et 91 % selon les codes SANDRE considérés.

7.3. Le bilan des aides – domaine industriel et artisanal

Pour compléter ces éléments, le bilan des aides accordées dans le domaine industriel et artisanal sur la période du 10^e programme (2013-2018) a été réalisé et ajouté dans le présent document. Le flux total éliminé au travers des dossiers subventionnés s'élève à 4 402 Kg toutes substances confondues pour 435 dossiers, ce qui reste trop faible et nécessiterait une animation particulière à l'émergence de ce type de dossiers. La répartition par groupe de substances est la suivante :

| | Flux en Kg (2013-2018) | Nombre de dossiers (2013-2018) |
|---|------------------------|--------------------------------|
| Substances Prioritaires (Etat Chimique) | 803,77 | 51 |
| Substances Dangereuses Prioritaires (Etat Chimique) | 3,18 | 14 |
| Liste I (Etat Chimique) | 1621,71 | 252 |
| Polluants Spécifiques de l'Etat Ecologique | 1483,89 | 106 |
| Autres polluants toxicité avérée (florfenicol ..) | 95,88 | 1 |
| Autres polluants du PNA (xylènes ..) | 0,65 | 1 |
| Autres polluants non prioritaires (zirconium, fluorures, cyanures, aluminium ...) | 393,01 | 10 |
| Total | 4402,08 | 435 |

Le plus gros flux correspond également au plus grand nombre de dossiers qui est quasi exclusivement lié à l'opération collective « pressings » relative au changement des machines utilisant le perchloroéthylène. Pour les autres, parmi les substances prioritaires faisant l'objet d'objectifs de réduction, ce sont principalement les métaux qui sont concernés. Il est cependant à noter quelques dossiers particuliers permettant un gain de réduction des émissions important comme l'élimination de 284,4 Kg de chlorure de méthylène ou encore 95,88 Kg de florfenicol, antibiotique à usage vétérinaire.

8. Conclusion

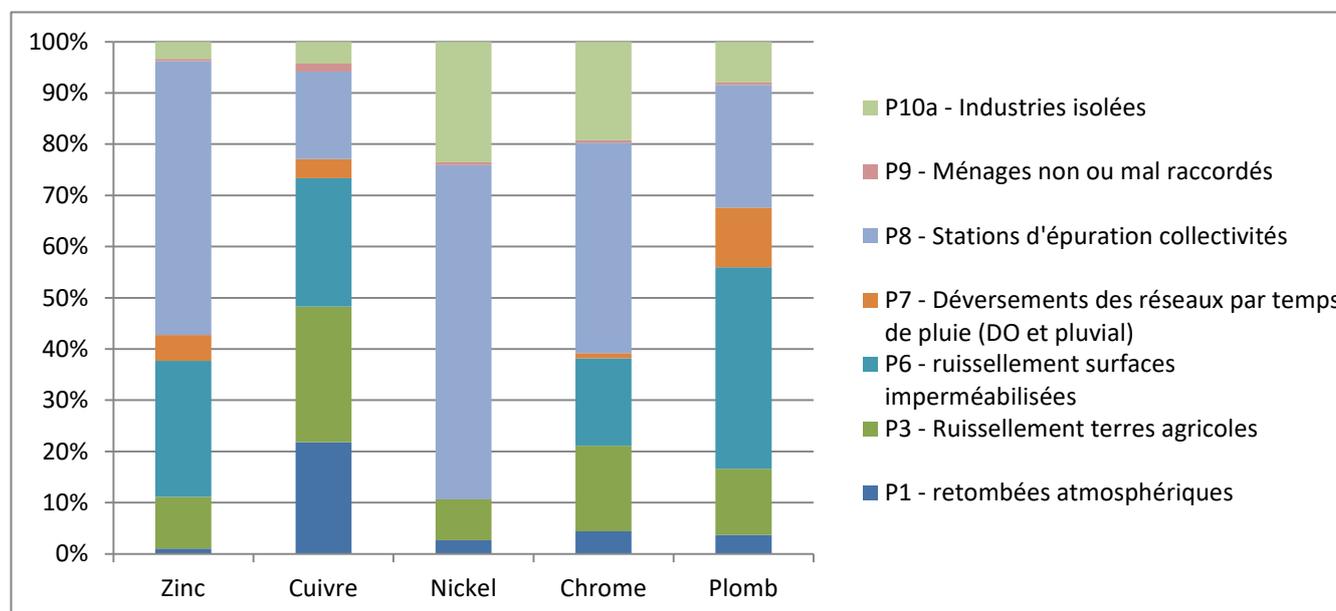
L'exercice de l'inventaire des émissions de micropolluants est l'occasion de confronter l'ensemble des éléments disponibles sur ce sujet particulièrement transversal mais aussi d'aller au-delà de l'état des lieux par la prise en compte de voies d'émissions plus étendues.

Bien évidemment, comme tout inventaire, la gestion de l'incertitude sur les données et calculs réalisés est la principale difficulté. Des tendances peuvent néanmoins être dégagées. Ainsi, les métaux et les pesticides sont les substances les plus émises.

Concernant les métaux, la répartition par voie d'émission pour les voies évaluées fait apparaître une prépondérance de contribution des apports par les stations d'épuration de collectivités, le ruissellement des surfaces imperméabilisées, celui des terres agricoles et les stations d'épuration des industries comme l'indique le graphique ci-après.

Il est à noter que pour le nickel, la contribution du ruissellement des surfaces imperméabilisées n'a pu être estimée faute de références bibliographiques, expliquant la différence de répartition avec les autres métaux.

Enfin, la contribution des déversements de réseaux est probablement plus importante, seuls ceux étant équipés pour mesurer les déversements ayant pu être pris en compte.



Toutefois, les flux ne peuvent être considérés sans appréhender en parallèle leur toxicité ce qui a été fait pour partie avec l'approche du potentiel toxique permettant de mieux orienter les actions prioritaires à mettre en place que ce soit pour conforter des résultats de mesures des rejets pour expliquer la présence de certaines molécules non attendues comme la chlordécone, pour intégrer d'autres substances dans la liste des polluants spécifiques comme la pendiméthaline, pour mettre en place un suivi de molécules plus étendu pour l'impact des pesticides de plein champs et pour réactualiser les modélisations appropriées ou encore pour prôner une animation plus dynamique sur le terrain, les efforts consentis n'étant malheureusement que peu visibles à ce stade.

Par ailleurs, l'information des compartiments intégrateurs permet le constat du niveau de contamination qui est donc à ce stade sans appel puisque 100 % des échantillons sont contaminés y compris sur des stations dites de référence. Il s'agit de fait d'une pollution ubiquitaire qui se révèle au fur et à mesure des investigations alors que les mécanismes de transfert depuis les puits de stockage vers les eaux et les biocénoses n'en sont qu'à leurs premières évaluations.

Enfin, des moyens complémentaires pourraient s'envisager telles que les analyses isotopiques permettant de déconvoluer le signal des origines de la contamination et guider ainsi d'éventuelles actions de maîtrise des émissions, que ce soit en termes de réduction et/ou suppression des émissions actives, ou de contrôle des actions qui pourraient remobiliser des stocks de polluants situés dans les sols, les berges ou les sédiments, en relation avec des pollutions anciennes telles que celles des mines ou déversements incontrôlés du XX^e siècle ou encore les retombées atmosphériques.