



La dynamique de la vie

L'eau support de vie

Micropolluants : les HAP et les PCB

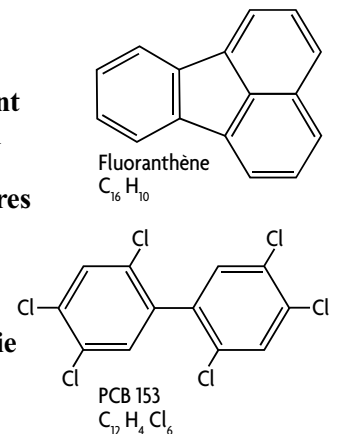
Micropolluants : les HAP et les PCB

Résumé

Les micropolluants sont des composés susceptibles de présenter des effets toxiques à de très faibles concentrations.

Bien que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) soient présents naturellement dans l'environnement (produits dérivés du pétrole, feux de forêts, volcanisme), ils sont essentiellement rejetés par des activités humaines. Entre 1996 et 2017, plus de 14250 mesures ont été réalisées de la Maine à la mer, dans l'eau en majorité, les sédiments et les bivalves. Seize HAP sont principalement recherchés : le fluoranthène est le plus quantifié dans les sédiments.

Les PolyChloroBiphényles (PCB) étaient synthétisés par l'industrie jusqu'en 1987 en France et persistent dans l'environnement. Entre 1996 et 2017, plus de 8200 mesures ont été effectuées de la Maine à la mer, dans l'eau en majorité, les sédiments et les bivalves. Sept PCB sont principalement recherchés, le PCB 153 est le plus concentré dans les moules.



Objectif définition

Les micropolluants regroupent des dizaines de milliers de molécules. Il s'agit de pesticides, d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), de PolyChloroBiphényles (PCB), d'Eléments Traces Métalliques (ETM), de retardateurs de flammes (PBDE), de plastifiants (phtalates, bisphénol), de résidus pharmaceutiques, de dioxines. La majeure partie provient des activités humaines. Seuls les ETM et HAP ont aussi une origine naturelle.

La présence de ces substances sur la zone d'étude provient aussi bien d'un usage local, que des apports du bassin de la Loire. Lorsque les substances sont hydrophobes, elles sont susceptibles d'être présentes à plus haute dose dans les sédiments ou au sein des organismes aquatiques (ex. moules, poissons) par bioaccumulation. Elles peuvent ensuite se concentrer au fil de la chaîne trophique en étant ingérées via l'alimentation. C'est la bioamplification.

Les micropolluants sont des composés susceptibles

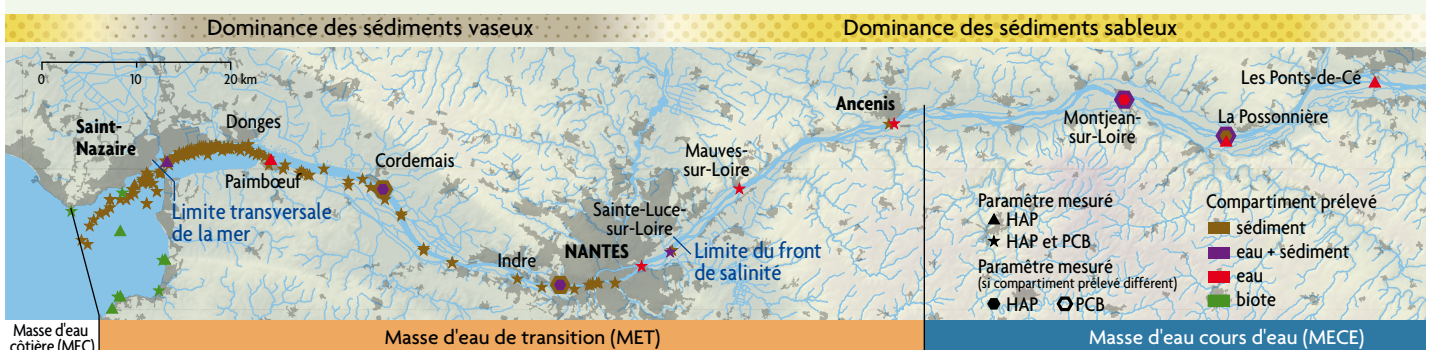
de présenter des effets toxiques à de **très faibles concentrations**, de l'ordre du microgramme voire du nanogramme par litre d'eau ou par kilogramme de matière sèche.

L'indicateur sur les micropolluants est scindé en plusieurs fiches, la première consacrée aux pesticides L2 A6a (2011), la seconde aux ETM L2 A6b (2020) et la présente fiche traite des HAP, des PCB et autres polluants organiques.

De 1996 à 2017, les HAP et PCB sont recherchés dans l'eau, le sédiment déposé et le biote (bivalves). **Les données**, fournies par les différents réseaux de mesure et études ponctuelles, **sont hétérogènes (protocole, fréquence, période de suivi, liste de molécules)**. **Les autres polluants organiques** - les retardateurs de flammes, les plastifiants, les résidus pharmaceutiques, les dioxines - **sont également recherchés, mais avec une densité de données spatio-temporelle bien moindre, ne permettant pas d'établir leur suivi long terme.**

CARTE L2 A6c - 1

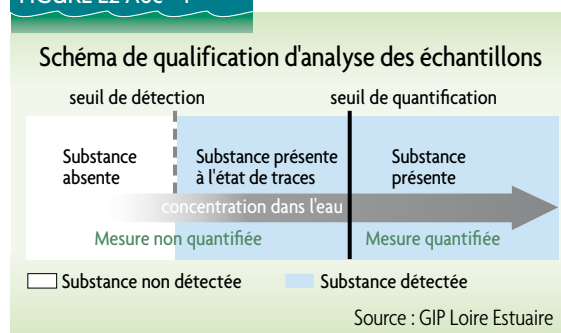
Localisation des stations de mesures des HAP et PCB par compartiment et par type de masse d'eau de la DCE



Les HAP et PCB sont des substances lipophiles, d'où la pertinence de les suivre préférentiellement dans les sédiments et les organismes aquatiques. Les suivis des bivalves se concentrent sur le littoral. Les mesures dans les sédiments sont majoritaires en aval de Nantes, où se situent les sédiments vaseux qui favorisent la concentration des micropolluants. À l'amont de Nantes, les mesures dans l'eau prédominent, dans le cadre de la réglementation pour l'alimentation en eau. L'effort d'analyse est aussi lié à d'autres usages et à leur réglementation, telle la consommation des coquillages ou les dragages d'entretien des accès aux terminaux portuaires. Pour ces suivis réglementaires, **16 HAP et 7 PCB indicateurs de la qualité du milieu sont davantage recherchés**. La biodégradabilité des HAP est très variable selon les conditions du milieu, celle des PCB très faible.

L'objectif de cet indicateur est d'évaluer la présence des HAP et PCB caractéristiques de la Maine à la mer, dans les sédiments, les bivalves

FIGURE L2 A6c - 1



et dans l'eau, de 1996 à 2017, en suivant l'évolution de leurs concentrations le long du continuum fluvio-estuaire et au cours du temps.

Une substance recherchée est quantifiée uniquement si sa concentration dépasse un seuil de quantification. Pour les valeurs inférieures au seuil de quantification, les bases de données précisent rarement si la substance est présente à l'état de traces ou bien si elle est absente. Bien que **l'absence de quantification ne signifie pas absence de la substance, toutes les mesures inférieures au seuil de quantification sont considérées comme nulles dans l'indicateur**. Par conséquent, le suivi présente les résultats **a minima** pour les mesures inférieures au seuil de quantification.

Les teneurs en micropolluants sont réglementairement évaluées. Dans l'indicateur, ces mesures sont comparées à **titre indicatif** aux valeurs réglementaires :

- de l'eau destinée à la production d'eau potable, prélevée en eau douce ;
- des Normes de Qualité Environnementales de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) en Concentration Maximale Autorisée (NQE-CMA) ou en Moyenne Annuelle (NQE-MA), en moyenne arithmétique, pour les Masses d'Eau Cours d'Eau ;
- des niveaux de référence N1 et N2 pour les sédiments. En dessous du niveau N1, l'impact potentiel de la mobilisation des sédiments est jugé neutre voire comparable au bruit de fond géochimique. Entre N1 et N2, une investigation complémentaire peut être effectuée. En cas de dépassement de N2, une investigation complémentaire est généralement engagée.

Interprétation

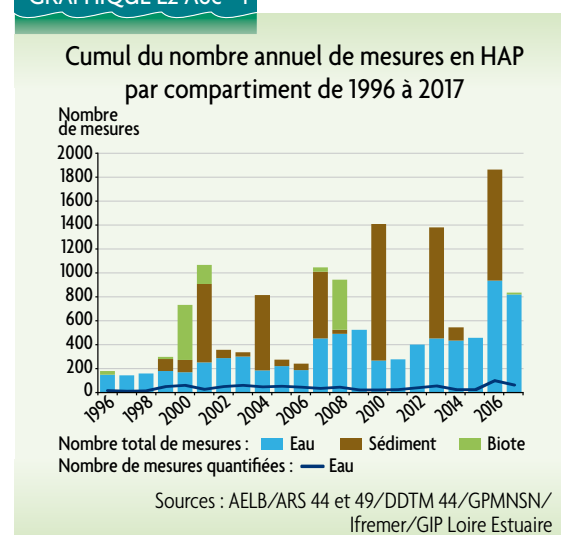
Les HAP davantage recherchés dans l'eau

De la Maine à la mer, entre 1996 et 2017, une cinquantaine d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et des dérivés sont recherchés, soit plus de 14250 mesures réalisées, en cumulant les données dans l'eau (54%), les sédiments (38%) et les bivalves (8%). Seulement une partie de ces mesures est quantifiée : logiquement très peu de celles effectuées dans l'eau (12%) - les HAP étant hydrophobes - mais plus de 70%, dans les sédiments. Le pourcentage de quantification dans le biote est quasiment aussi élevé que dans les sédiments, ce qui peut s'expliquer par le protocole d'échantillonnage qui a visé à suivre des pollutions accidentelles de déversements d'hydrocarbures : la marée noire du pétrolier Erika en décembre 1999 et la fuite de la raffinerie de Donges en mars 2008. Il n'a pas été possible d'établir le suivi long terme dans le biote avec la faible densité de données quantifiées sur les trois années de mesures hors pollution accidentelle.

Majoritairement, la présence des HAP dans l'environnement est liée aux rejets des activités humaines domestiques et industrielles :

- par la combustion incomplète (origine pyrolytique), par exemple de carburants automobiles, lors de la production d'énergie, lors d'activités sidérurgiques, etc. ;

GRAPHIQUE L2 A6c - 1



- par le raffinage des produits pétroliers (origine pétrogénique). Leur utilisation est ensuite multiple : la protection du bois (créosote), la fabrication de polymères, de teintures, de pigments, d'agents tannants, de solvants, de résines insecticides, etc.

Les HAP sont aussi produits naturellement lors de la formation du pétrole (origine diagénétique), de feux de forêt ou par volcanisme.

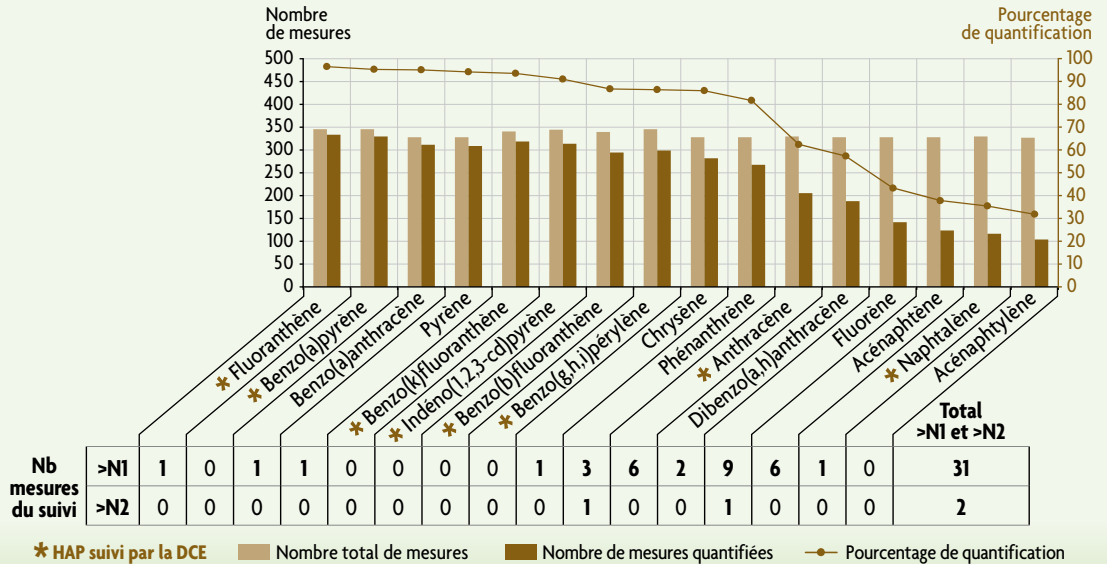
HAP : des dépassements ponctuels de N1 et N2 dans les sédiments

Dans les sédiments, parmi les 16 substances principalement recherchées, plus de la moitié (dont 6 suivies par la DCE) ont un pourcentage

de quantification supérieur à 80% ; le fluoranthène étant le plus fréquemment quantifié.

GRAPHIQUE L2 A6c - 2

Suivi des 16 HAP dans les sédiments de 1996 à 2017 : nombre de mesures, pourcentage de quantification et nombre de dépassements des niveaux de référence N1 et N2



Sources : AELB/DDTM 44/GPMNSN/lfrermer/GIP Loire Estuaire

Dix de ces 16 HAP occasionnent des dépassements, soit sur près de 5350 mesures entre 1996 et 2017 :

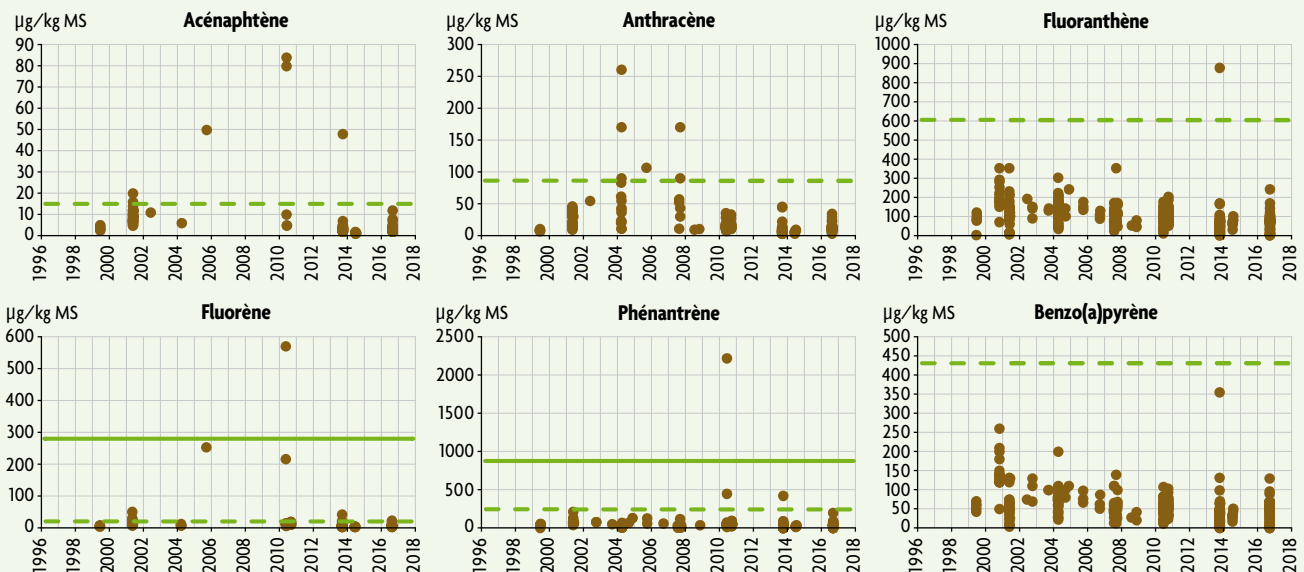
- 31 de niveau N1, soit moins de 0,6% des mesures. Ils sont dus pour plus des deux tiers à 3 HAP : surtout le fluorène, l'antracène et l'acénaphène ;
- et 2 de niveau N2 en 2010, avec le fluorène et le phénanthrène.

Aucune tendance d'évolution ne se dessine, comme

le montrent les suivis des HAP présentant des teneurs supérieures aux niveaux N1 et N2, le suivi du benzo(a)pyrène qui est considéré comme marqueur des autres HAP pour la DCE et particulièrement toxique, ainsi que les suivis des deux substances qui influent ou ont influé sur l'état chimique de la Masse d'Eau de Transition (MET), le benzo(g,h,i)pérylène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène.

GRAPHIQUE L2 A6c - 3

Evolution des teneurs de 5 des 9 HAP présentant des dépassements N1 et N2, ainsi que du benzo(a)pyrène dans les sédiments de 1996 à 2017, de la Maine à la mer ^{(1) (2)}



(1) Les mesures non quantifiées ne sont pas représentées

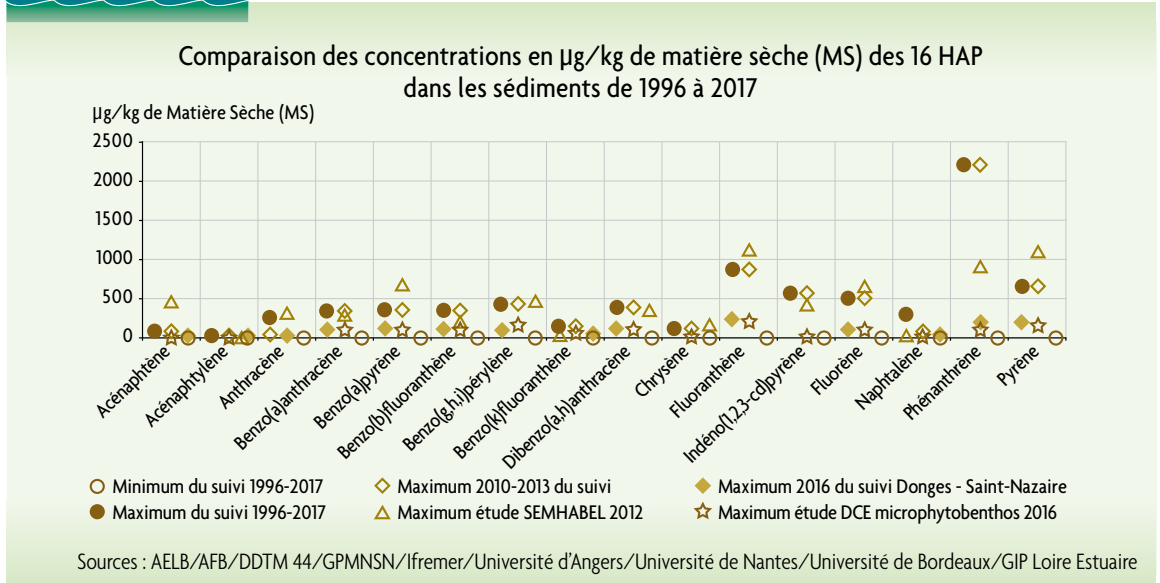
(2) Données non qualifiées en 2014

Sources : AELB/DDTM 44/GPMNSN/lfrermer/GIP Loire Estuaire

Ce suivi dans les sédiments est fondé sur 346 prélèvements issus de 130 stations. Il s'agit principalement des données du chenal de navigation, des accès et installations portuaires entre Nantes et l'estuaire externe. Environ 5% de ces prélèvements sur 22 stations concentrent les valeurs maximales des 16 HAP en 22 ans de suivi. Il s'agit surtout de souilles (site d'accostage des navires), des zones d'évitage ou des accès aux bassins du port de Saint-Nazaire, ce qui s'explique en partie par la stratégie d'échantillonnage menée. L'étude SEMHABEL a mesuré des HAP dans les sédiments entre Thouaré-sur-Loire et l'estuaire

externe, en 2012, aussi bien dans le chenal de navigation que sur les vasières. Pour la moitié des substances, les teneurs maximales sont supérieures à celles du suivi, mesurées en 2010 ou 2013 (il n'y a pas de suivi en 2012) et même supérieures à celles de l'ensemble du suivi 1996-2017. Elles concernent une station sur la vasière de Méan, au pied du pont de Saint-Nazaire. Les valeurs sont particulièrement remarquables pour l'acénaphthène, le benzo(a)pyrène, le fluoranthène, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène et le pyrène. Sur les autres stations échantillonnées dans l'étude, ces maximums n'ont pas été mesurés.

GRAPHIQUE L2 A6c - 4



La comparaison des données 2016 du suivi aux maximums mesurés sur 3 vasières entre Donges et Saint-Nazaire (étude DCE microphytobenthos) montrent, à l'exception du benzo(g,h,i)peryène des concentrations globalement plus élevées dans

le chenal et les souilles, bien que les protocoles d'échantillonnage et de mesure diffèrent. La plupart des valeurs maximales de cette étude ponctuelle sont mesurées sur le site de la vasière des Brillantes, en aval de Paimbœuf.

HAP : des dépassements de normes en eau douce

TABLEAU L2 A6c - 1

Nombre de dépassements dans l'eau douce des valeurs réglementaires des HAP de 1996 à 2017

	Entre Les Ponts-de-Cé et Nantes			Entre Les Ponts-de-Cé et l'amont d'Ancenis (MECE)				
	Nb de mesures en eau douce	Limite production eau potable (>valeur en µg/l)		Nb de mesures MECE	NQE-CMA (>valeur en µg/l)		NQE-MA (>valeur en µg/l)	
		Nb	Année		Nb	Année	Nb	Année
Anthracène	309	Sans objet	Sans objet	153	0 > 0,10	Sans objet	0 > 0,10	Sans objet
Benzo(a)pyrène	759	0 > 1	Sans objet	352	0 > 0,27	Sans objet	9 > 0,00017	2003*- 2004*; 2007*- 2008*; 2012- 2014; 2016-2017
Benzo(b)fluoranthène	761			352	1 > 0,017	2016	Sans objet	Sans objet
Benzo(g,h,i)peryène	737			351	3 > 0,0082	2002*; 2008*; 2016	Sans objet	Sans objet
Benzo(k)fluoranthène	761			352	1 > 0,017	2002*	Sans objet	Sans objet
Fluoranthène	762			352	0 > 0,12	Sans objet	0 > 0,0063	Sans objet
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	739			352	Sans objet	Sans objet	Sans objet	Sans objet
Naphtalène	309			Sans objet	Sans objet	153	0 > 130	Sans objet

* dépassement antérieur à l'établissement de la NQE ou de la limite réglementaire.

Sources : AELB/ARS 44 et 49/GIP Loire Estuaire

Les normes réglementaires dans l'eau concernent 8 des 16 HAP les plus recherchés et s'appliquent en eau douce (stations entre Les Ponts-de-Cé et Nantes). À titre indicatif, par comparaison à ces normes, 14 dépassements sont calculés à partir des 5130 mesures réalisées dans l'eau, de 1996 à 2017. Ils concernent uniquement la NQE :

- 9 pour la moyenne annuelle en benzo(a)pyrène, dont la valeur est très faible : 0,00017 $\mu\text{g/l}$;
- et 5 pour les concentrations maximales autorisées

de benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène et benzo(g,h,i)pérylène.

Ces teneurs mesurées restent très en-deçà de la limite d'utilisation de l'eau brute pour la production d'eau potable, qui est de 1 $\mu\text{g/l}$ pour la somme de celles de ces 4 HAP avec celle du fluoranthène et de l'indéno(1,2,3-cd)pyrène.

Les NQE-MA et NQE-CMA pour la masse d'eau de transition ne s'appliquent plus dans l'eau, mais dans les sédiments et les bivalves.

Les PCB globalement peu quantifiés

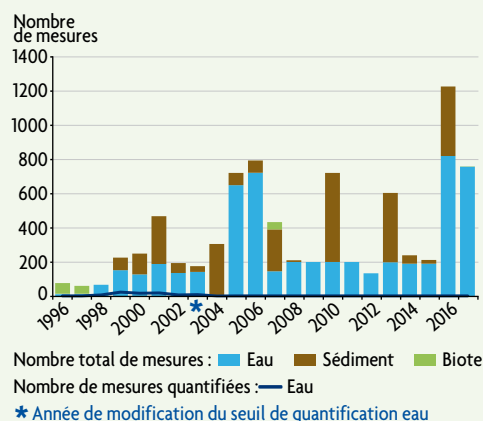
De la Maine à la mer, entre 1996 et 2017, 40 PCB et des dérivés sont recherchés, soit plus de 8200 mesures réalisées, en cumulant les données dans l'eau (66%), les sédiments (32%) et les bivalves (2%). Seulement une partie de ces mesures est quantifiée :

- dans l'eau très rarement jusqu'en 2003, à cause de la nature hydrophobe des PCB et du seuil de quantification relevé de 0,001 à 0,005 $\mu\text{g/l}$;
- et seulement 11% des mesures dans les sédiments à cause du seuil de quantification à 10 $\mu\text{g/kg MS}$ jusqu'en 2010 dans les mesures du chenal de navigation et des souilles.

Les PCB servaient pour des matériels électriques (isolants de transformateurs), des fluides caloporteurs, des peintures, des revêtements, etc. en particulier grâce à leur ininflammabilité. Ils ont été produits à partir des années 1930 et la généralisation de leur usage les a disséminés largement dans l'environnement. Ils sont interdits en France depuis 1987 à cause de leur toxicité et de leur accumulation dans les sédiments et les organismes vivants en particulier.

GRAPHIQUE L2 A6c - 5

Cumul du nombre annuel de mesures en PCB par compartiment de 1996 à 2017



Sources : AELB/ARS 44 et 49/DDTM 44/GPMNSN/Ifremer/GIP Loire Estuaire

PCB : rares dépassements de N1 et N2 dans les sédiments

Sept PCB sont davantage recherchés : les congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180. Les deux premiers occasionnent 3 dépassements, sur plus de 2400 mesures de 1996 à 2017, supérieurs au niveau N1 et au niveau N2 (10 $\mu\text{g/kg MS}$ pour ces 2 substances) :

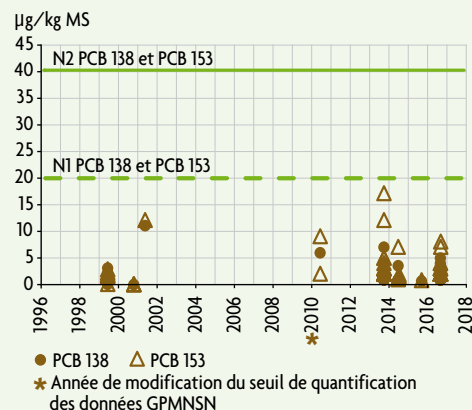
- avec le PCB 52 en 2001 (11 $\mu\text{g/kg MS}$) dans le chenal de navigation dans le secteur de Nantes et à proximité des sites de construction navale à Saint-Nazaire ;
- avec le PCB 28 en 2013 sur une souille à Nantes (17 $\mu\text{g/kg MS}$).

Les PCB 153 et 138 - les plus concentrés dans les bivalves - sont mesurés respectivement à 8 et 5 $\mu\text{g/kg MS}$ en 2016, avec un maximum à 17 et 11 $\mu\text{g/kg MS}$ antérieurement.

Les concentrations les plus élevées dans les sédiments ont été relevées avant 1997 selon une étude sur la contamination des PCB entre 1945 et 2018 dans des fleuves français, dont la Loire, menée par les Universités de Lyon, de Bordeaux, de Rouen Normandie, de Tours et l'Institut Pierre Simon Laplace.

GRAPHIQUE L2 A6c - 6

Evolution des teneurs en PCB 138 et PCB 153 dans les sédiments de 1996 à 2017^{(1) (2)}



(1) Les mesures non quantifiées ne sont pas représentées
(2) Données non quantifiées en 2014

Sources : AELB/DDTM 44/GPMNSN/Ifremer/GIP Loire Estuaire

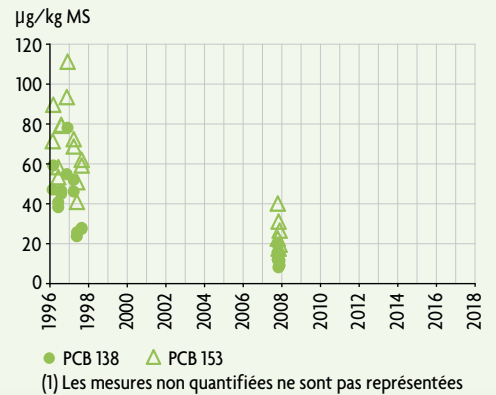
Les PCB 138 et PCB 153 les plus concentrés dans les moules

Parmi les 7 PCB indicateurs recherchés, les mesures dans les bivalves sont peu fréquentes sur la zone d'étude, avec seulement 3 années sur 22 ans de suivi. Seuls les congénères 138 et 153 sont quantifiés à chaque échantillonnage avec des teneurs plus basses en 2007 qu'en 1996 et 1997. Etant donné la faible densité des données, il n'est pas possible de déceler une évolution de ces concentrations en lien avec l'interdiction des PCB. La somme des teneurs de 6 PCB, évaluée pour la consommation humaine, est restée en-deçà de la limite fixée ($75 \mu\text{g}/\text{kg}$ de poids frais - environ $375 \mu\text{g}/\text{kg}$ MS).

Trente poissons issus de 4 espèces ont aussi été échantillonnés en 2009 pour le Plan national d'actions PCB entre La Possonnière et Cordemais. Leurs teneurs en PCB varient selon leur capacité de bioaccumulation et peuvent être supérieures à celles des moules. Ces concentrations sont inférieures à la limite fixée pour la consommation humaine, sauf pour une des brèmes, la plus riche en tissus lipidiques ($>125 \mu\text{g}/\text{kg}$ de poids frais).

GRAPHIQUE L2 A6c - 7

Evolution des teneurs en PCB 138 et PCB 153 dans les moules sur le littoral de 1996 à 2017⁽¹⁾



Sources : ARS 44/Ifremer/GIP Loire Estuaire

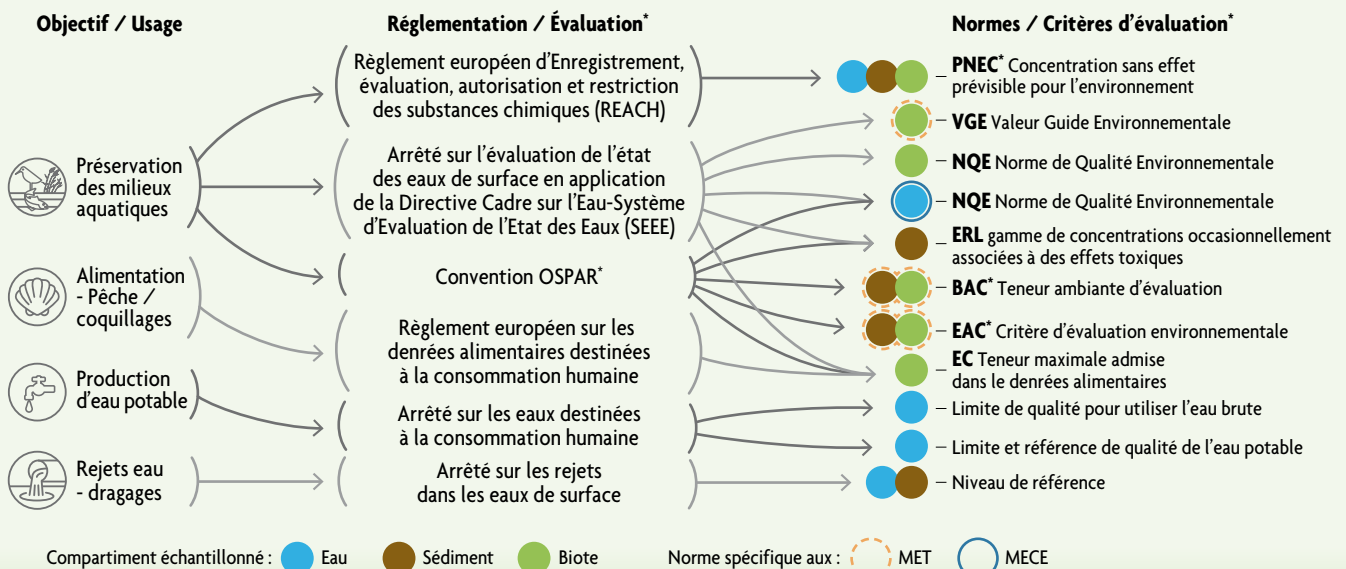
Informations complémentaires

Plusieurs référentiels pour qualifier les teneurs en micropolluants

Les référentiels sont réglementaires ou non. Ils (caractère obligatoire) ou des critères d'évaluation (caractère indicatif).

FIGURE L2 A6c - 2

Référentiels de qualification des teneurs en micropolluants en Loire, de la Maine à la mer



Source : GIP Loire Estuaire

Le SEEE est le référentiel issu de la Directive européenne Cadre sur l'Eau pour qualifier l'état environnemental des masses d'eau. Il réglemente les teneurs de plusieurs paramètres dans l'eau et/ou les sédiments et/ou le biote pour définir l'état écologique et l'état chimique. Celui-ci se

fonde entre autres sur les 8 HAP et des PCB sommés avec des dioxines. La recherche de ces substances est menée dans le sédiment et le biote pour les Masses d'Eau de Transition (MET), alors qu'elle repose encore en partie sur l'eau pour les Masses d'Eau Cours d'Eau (MECE).

L'état chimique de 2019 des 2 MECE de la Loire - du bec de Vienne au bec de Maine, et du bec de Maine à Ancenis - montre la présence de benzo(a)pyrène dans l'eau, alors que celui de la MET estuaire de la Loire souligne la présence de plomb et d'un HAP - le benzo(g,h,i)perylène - dans le sédiment. Le classement des masses d'eau est établi avec et sans les substances ubiquistes que

sont les HAP. La valeur retenue pour la comparaison à la NQE est la mesure brute en HAP normalisée à 2,5% de carbone organique, soit une concentration calculée avec ce taux réglementaire, quelle que soit la teneur carbone organique de l'échantillon *in situ* pour prendre en compte les changements dans la composition physico-chimique des sédiments.

Sources & Méthodes

L'indicateur est élaboré avec les données des suivis menés, à des fins réglementaires, par l'Agence Régionale de Santé des Pays de la Loire (ARS), le Grand Port Maritime de Nantes Saint-Nazaire (GPMNSN), l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne, l'Ifremer, la Direction Départemental des Territoires et de la Mer de Loire-Atlantique (DDTM 44), et le GIP Loire Estuaire. L'Agence Française pour la Biodiversité (AFB), le CEREGE, l'Ifremer, l'Université d'Angers, de Bordeaux, de Nantes ont conduit des études ponctuelles, qui ont permis la comparaison avec le suivi long terme. Les données des sédiments proviennent essentiellement du GPMNSN (tous les 3 ans). Les données de l'Ifremer sont issues de la base de données Quadrigé² en incluant les données non qualifiées au suivi 1996-2017, bien qu'elles soient en cours de validation. Les concentrations dans les sédiments et le biote sont exprimées en matière sèche (MS) pour être comparables d'un

échantillon à l'autre quelle que soit sa teneur en eau. Les prélèvements dans les sédiments sont effectués sur une épaisseur maximale de quelques dizaines de centimètres.

Les seuils de quantification utilisés pour une même substance pour un même compartiment sont variables au cours du suivi. Ils ont été en particulier abaissés pour les HAP dans le sédiment, affinant les concentrations minimales ces dernières années. Davantage de mesures ont alors pu être quantifiées sans pour autant établir une augmentation de la présence des HAP.

Les comparaisons aux normes sont présentées à titre indicatif. La comparaison avec les normes dans le sédiment pour la DCE n'a pas été menée, car elle nécessite une normalisation des données, à laquelle il n'a pas toujours été possible de procéder.

Des références

Le rapport de 2019 du GPMNSN « Dragages d'entretien et immersions à La Lambarde. Bilan des suivis à mi-parcours des autorisations. Annexe 2 : qualité des sédiments dragués ».

« Evaluation de l'état écologique des masses d'eau de transition dans le cadre de la DCE : étude de la pertinence du suivi des peuplements du microphytobenthos estuarien. Rapport final 2018 », de l'Université de Nantes, l'Agence Française pour la Biodiversité, l'Ifremer et l'Université d'Angers.

« Rapport scientifique final SEMHABEL 2012-2013 » - Suivi Environnemental des Micro-Habitats Benthiques de l'Estuaire de la Loire, piloté par l'Université d'Angers et auquel ont participé l'Université de Bordeaux, l'Ifremer et le CEREGE.

L'article de 2016 « Levels and distributions of organic pollutants in subtidal sediments from the Loire estuary: Are there any relationships with TTR-binding activity? », des Universités de Nantes, Catholique de l'Ouest, d'Aix-Marseille et d'Amsterdam.

L'article de 2020, « Spatio-temporal assessment of the polychlorinated biphenyl (PCB) sediment contamination in four major French river corridors (1945-2018) », des Universités de Lyon, de Bordeaux, de Rouen Normandie, de Tours et de l'Institut Pierre Simon Laplace.

Le rapport de l'Ifremer de 2017 « La contamination chimique sur le littoral Loire-Bretagne - Résultats de 35 années du suivi du Réseau d'Observation de la Contamination Chimique ».



Établissement public du ministère chargé du développement durable



UNION EUROPÉENNE
Fonds Européen de Développement Régional



Cette opération est cofinancée par l'Union européenne. L'Europe s'engage sur le bassin de la Loire avec le Fonds Européen de Développement Régional.

Cette fiche appartient au CAHIER 2002 INDICATEURS édité par le GIP Loire Estuaire • 22, rue de la Tour d'Auvergne 44200 NANTES • Tél. : 02 51 72 93 65 • Télécopie : 02 51 82 35 67 • E-mail : gip@loire-estuaire.org • Rédaction : GIP Loire Estuaire • Maquette : Jean-Luc Hubiche • Réalisation / illustrations : Com'caféine, GIP Loire Estuaire • Crédits photo : Ph. Graindorge, GERPHO - GIP Loire Estuaire • Impression : Offset 5 Edition • ISSN : en cours.



© 2020 - 5706