



Identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les ressources en eaux : approche méthodologique

Rapport final

BRGM/RP-68772-FR

Février 2019



Identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les ressources en eaux : approche méthodologique

Rapport final

BRGM/RP-68772-FR

Février 2019

Étude réalisée dans le cadre du projet Recherche du BRGM RS15LAB031

E. Petelet-Giraud, N. Baran, J. David, C. Soulier, C. Coureau

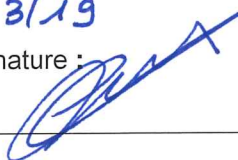
Vérificateur :

Nom : C. Berho

Fonction : Responsable Scientifique de Programme

Date : 21/03/19

Signature :



Approbateur :

Nom : Ph. Négrel

Fonction : Directeur adjoint des Laboratoires

Date : 25/03/2019

Signature :



membre d'Antea Group

Le système de management de la qualité et de l'environnement est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Contact : qualite@brgm.fr



Mots-clés : Rejets eaux usées domestiques, traceurs chimiques, traceurs isotopiques, qualité des eaux, source de pollution, Sanguèze.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Petelet-Giraud, E., Baran, N., David, J., Soulier, C. et Coureau, C. (2019) – Identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les ressources en eaux - Approche méthodologique. Rapport final. BRGM/RP-68772-FR, 67 p., 37 ill.

Synthèse

La protection des ressources en eaux de surface et souterraine passe par une meilleure connaissance de l'origine des contaminants, en lien avec des usages spécifiques, et une meilleure connaissance des voies de transfert vers le milieu récepteur. Aujourd'hui il est largement reconnu que les stations d'épuration des eaux usées (STEP) sont des vecteurs de contaminants importants notamment pour des molécules organiques souvent qualifiées d'émergentes telles que les produits pharmaceutiques à usage humain. Pour ce type de molécules, le vecteur essentiel de transfert dans les eaux – de surface notamment - est le rejet de station d'épuration qui va conduire à une contamination plutôt ponctuelle (vs. un rejet diffus). Au-delà de la problématique de contamination que ces molécules pourraient poser, bien que la plupart ne soient pas réglementées et qu'il n'existe pas de seuils réglementaires de référence, elles constituent un bon traceur de l'activité anthropique et de la présence d'eaux usées domestiques.

La discrimination de l'origine et des vecteurs de contamination dans l'environnement revêt à la fois un caractère environnemental et sociétal pour permettre une gestion intégrée des ressources en eau à l'échelle d'un bassin versant ou d'une masse d'eau en mettant en œuvre les dispositifs et mesures adéquats pour lutter efficacement contre les contaminations. En effet, les vecteurs de contamination des ressources en eau sont souvent multiples, y compris pour un même élément ou molécule. C'est par exemple le cas des nitrates, un des principaux facteurs de dégradation de la qualité des milieux aquatiques, qui ont à la fois une origine agricole (pollution diffuse) liée à la fertilisation azotée, et une origine domestique via les rejets d'eaux usées (traitées en stations d'épuration ou par assainissement autonome – pollution ponctuelle). C'est aussi le cas de l'Acide aminométhylphosphonique (AMPA), le principal produit de dégradation du glyphosate (herbicide le plus employé à ce jour) qui a donc une origine agricole¹, mais l'AMPA est également produit par dégradation d'autres substances tels certains phosphonates présents dans les lessives et détergents industriels ; une origine domestique mais aussi industrielle est donc également possible.

L'objectif du projet TrEauDo pour « Traçage des rejets d'Eaux usées Domestiques dans les eaux de surface et les eaux souterraines », cofinancé par la Région Centre Val de Loire et le BRGM et en collaboration avec la société GéoHyd (Antea Group), est de ***définir une méthodologie pour tracer la présence d'eaux usées domestiques dans les eaux de surface et les eaux souterraines.***

L'originalité de cette méthode repose sur une approche multi-traceurs, basée sur des outils chimiques et isotopiques. Cette méthode se veut générique et applicable dans tous les cas où une contamination via les rejets d'eaux usées domestiques est à envisager, en particulier pour les molécules qui ont d'autres voies de transfert possibles. Au-delà de l'examen de la pertinence comme traceurs de molécules organiques, l'anomalie gadolinium (une des Terres Rares), la signature isotopique du bore couplée à sa teneur ont été aussi testés.

La méthodologie a été construite en s'appuyant sur une revue bibliographique suivie d'investigations menées dans le bassin de la Sanguèze (bassin versant de la Sèvre Nantaise).

¹ A ce jour, les usages non agricoles ne sont plus autorisés en France (pour les collectivités pas d'usage dans les espaces ouverts au public depuis le 1^{er} janvier 2017 ; pour les particuliers, retrait au 31 décembre 2018).

Sur ce bassin, se trouvent plusieurs stations d'épuration d'eaux usées de dimension modeste, des stations de traitement de rejet industriels mais aussi une occupation importante des sols à des fins agricoles.

Sur ce site, l'exemple d'application de la méthodologie pour l'AMPA a montré que plusieurs voies de transfert sont possibles mais aussi plusieurs origines. L'utilisation de 3 traceurs organiques (oxazépam, tolyltriazole et benzotriazole) mais aussi de la signature isotopique du bore couplé à sa teneur a permis de suivre l'impact des rejets de STEP au sein du cours d'eau. Ce dernier outil est non seulement très pertinent pour tracer les eaux usées, mais il s'est aussi avéré particulièrement précieux pour mettre en évidence l'apport d'eau souterraine et valider le caractère relativement conservatif des 3 molécules organiques même si les teneurs diminuaient avec la distance du rejet. Ces 4 outils ont aussi permis de mettre en évidence le processus de dissipation (en plus de la dilution par les eaux souterraines) de l'AMPA, et du glyphosate. Bien que le projet ait permis d'identifier et de valider des traceurs signant la présence d'une eau usée domestique, la discrimination des sources d'AMPA reste néanmoins difficile.

La méthodologie proposée pour tracer la présence d'eaux usées domestiques dans les eaux est une méthodologie séquentielle qui se veut pragmatique. Elle est à destination des gestionnaires de l'eau, des bureaux d'étude et des organismes de recherche qui pourraient être amenés à traiter le cas d'un contaminant susceptible d'être véhiculé par les eaux usées domestiques. Les 1^{ères} étapes du logigramme reposent sur l'exploitation de données existantes qui doivent permettre de voir si une origine « eaux usées domestiques » est probable et ainsi permettre de décider si des investigations complémentaires et détaillées sont nécessaires. La pertinence de la méthodologie proposée a été testée via un travail exploratoire à l'échelle de la région Centre Val de Loire avec l'exemple de l'AMPA. La déclinaison de la méthode montre que la voie « eaux usées domestiques » est un vecteur probable de l'AMPA dans les cours d'eau, et que les rejets de stations d'épuration sont donc à prendre en compte en plus des autres sources possibles (agricole et industrielles) pour permettre une gestion intégrée des ressources en eau en mettant en œuvre les dispositifs et mesures adéquats pour lutter efficacement contre les contaminations.

Sommaire

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. Introduction | 9 |
| 1.1. CONTEXTE GENERAL | 9 |
| 1.2. OBJECTIF | 10 |
| 2. Traceurs potentiels de la présence d'eaux usées domestiques dans les eaux de surface et souterraines. Revue bibliographique synthétique..... | 11 |
| 2.1. UN TRACEUR IDEAL ? | 11 |
| 2.2. LES TRACEURS CHIMIQUES ORGANIQUES..... | 13 |
| 2.3. LES TRACEURS CHIMIQUES INORGANIQUES | 15 |
| 2.4. LES TRACEURS ISOTOPIQUES | 16 |
| 3. Principaux résultats du projet TrEauDo : les traceurs retenus pour identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les milieux..... | 21 |
| 3.1. LES REJETS DES STATIONS D'EPURATION D'EAUX USEES..... | 22 |
| 3.1.1. Les molécules organiques | 23 |
| 3.1.2. Cas particuliers du glyphosate et de l'AMPA..... | 25 |
| 3.1.3. Le bore et ses isotopes | 27 |
| 3.1.4. L'anomalie en gadolinium | 27 |
| 3.2. DEVENIR DES TRACEURS DES EAUX USEES DANS LE MILIEU NATUREL..... | 28 |
| 3.2.1. Campagne de prélèvement exploratoire (septembre 2016)..... | 29 |
| 3.2.2. Quantification des apports : rejet et apports d'eaux souterraines (avril 2017) | 32 |
| 3.2.3. Suivi fin du comportement des traceurs potentiels en aval des rejets d'eaux usées domestiques (Juillet 2018) | 36 |
| 3.3. LE GLYPHOSATE ET L'AMPA DANS LE MILIEU NATUREL..... | 41 |
| 3.3.1. Sources et comportement du glyphosate et de l'AMPA..... | 41 |
| 3.3.2. Synthèse sur le glyphosate et l'AMPA..... | 44 |
| 3.4. APPORT DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE HAUTE RESOLUTION (SMHR) : SCREENING ENVIRONNEMENTAL | 46 |
| 3.4.1. Principes et résultats attendus | 46 |
| 3.4.2. Application aux échantillons du secteur de la Braudière | 47 |
| 3.4.3. Conclusions | 49 |
| 3.5. TRACEURS PROPOSES POUR IDENTIFIER LA PRESENCE D'EAUX USEES DOMESTIQUES DANS LES EAUX DE SURFACE..... | 50 |
| 3.5.1. Traceurs proposés | 50 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.5.2. Exemple d'application à l'AMPA qui peut avoir deux origines : agricole et phosphonates des détergents | 51 |
| 4. Principes de mise en œuvre de la méthodologie..... | 53 |
| 4.1. INTRODUCTION..... | 53 |
| 4.2. MISE EN ŒUVRE DE LA DEMARCHE | 54 |
| 4.2.1. Les bases du diagnostic | 55 |
| 4.2.2. Aller plus loin dans le diagnostic..... | 56 |
| 4.3. LA METHODOLOGIE PROPOSEE EST-ELLE PERTINENTE ? | 57 |
| 4.3.1. AMPA : molécule d'intérêt en région centre Val de Loire ? | 57 |
| 4.3.2. Localisation des stations d'épuration d'eaux usées | 58 |
| 4.3.3. La présence d'AMPA est-elle associée aux traceurs eaux usées domestiques ? | 58 |
| 4.4. AVANTAGES ET LIMITES DE LA METHODOLOGIE PROPOSEE..... | 59 |
| 5. Conclusion | 61 |
| 6. Bibliographie..... | 63 |

Liste des illustrations

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Illustration 1 : Liste des principaux traceurs chimiques utilisés pour détecter une contamination par des eaux usées, d'après la synthèse de Lim et al. (2017). Le CAS est le numéro d'enregistrement unique de chaque composé chimique auprès de la banque de données de Chemical Abstracts Service (CAS). Le code SANDRE est le langage commun français des données et référentiels sur l'eau pour le Système d'Information sur l'Eau (SIE) du Service d'administration nationale des données et référentiels sur l'eau (SANDRE). | 12 |
| Illustration 2 : Schéma illustrant les sources, le comportement et la dissipation des produits pharmaceutiques et autres produits organiques émergents dans le milieu aquatique (Barber et al., 1995) | 14 |
| Illustration 3 : Exemple de profils de Terres Rares non impactés (vert) et impactés par du gadolinium anthropique (bleu), d'après Petelet-Giraud et al., 2009..... | 16 |
| Illustration 4 : Valeurs types de $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de nitrates issus de diverses sources d'azote. Les deux flèches indiquent les pentes typiques attendues pour les données résultant d'un processus de dénitrification des nitrates avec dans cet exemple une valeur initiale de $\delta^{15}\text{N} = + 6 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = -9 \text{ ‰}$. Les domaines des valeurs de $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ produites par nitrification de l'ammonium et des matières organiques sont désignées par «Nitrification». D'après Kendall et al., 2007. | 17 |
| Illustration 5 : Gamme de variation des isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$) compilée par Widory et al. (2013). Les losanges noirs correspondent aux données de l'étude de Widory et al. (2013). A noter les deux données d'engrais de synthèse supérieures à la gamme issue de la | |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| littérature peuvent marquer une origine différente du bore utilisé dans ce type d'engrais. | 18 |
| Illustration 6 : Localisation des stations d'épuration d'eaux usées échantillonnées sur le bassin de la Sanguèze (Bassin versant de la Sèvre Nantaise). | 22 |
| Illustration 7 : Caractéristiques des stations d'épuration d'eaux usées échantillonnées sur le bassin de la Sanguèze. | 23 |
| Illustration 8 : Exemple de la STEP de Tillières (lagunage oxygéné), localisation du point de rejet dans le ruisseau de la Braudière. | 23 |
| Illustration 9 : Synthèse des analyses de 35 molécules dans les rejets des stations d'épuration. Les données sont en ng/L, n : nombre d'analyses. Orange : molécules systématiquement quantifiées. Bleu : molécules « classiquement » citées dans la littérature comme traceurs des eaux usées. | 24 |
| Illustration 10 : Synthèse des analyses de glyphosate et AMPA dans les rejets des stations d'épuration. Les données sont en µg/L, n : nombre d'analyses. | 26 |
| Illustration 11 : Variabilité temporelle des teneurs en glyphosate et AMPA dans les rejets des stations d'épuration et de la laiterie. Les données sont en µg/L. | 26 |
| Illustration 12 : Teneur en bore (µg/l) et rapport isotopique $\delta^{11}\text{B}$ (‰) des effluents des stations d'épurations échantillonnées dans le bassin de la Sanguèze. | 27 |
| Illustration 13 : Profils des Terres Rares normalisés à la croûte continentale supérieure (REE/UCC) dans les rejets sélectionnés sur le bassin de la Sanguèze. Pour comparaison, le profil d'une eau de rivière en amont du bassin (non impactée par des rejets) est reporté en bleu. | 28 |
| Illustration 14 : Localisation des points d'échantillonnage dans la rivière Braudière en amont (B0 et B1) du rejet de la station d'épuration de Tillières (STEP T) et en aval du rejet (B2). | 29 |
| Illustration 15 : Evolution des teneurs en benzotriazole, tolyltriazole et oxazépam dans la rivière Braudière. | 30 |
| Illustration 16 : Evolution de la conductivité électrique (corrigée à 25°C) dans la rivière Braudière. | 30 |
| Illustration 17 : Rapport isotopique $\delta^{11}\text{B}$ en fonction de la teneur en bore dans les eaux du bassin de la Braudière (eau de surface en bleu, eau souterraine en vert). | 31 |
| Illustration 18 : Profils des Terres Rares normalisés à la croûte continentale supérieure (REE/UCC) dans les eaux du bassin de la Braudière (eau de surface en bleu, eau souterraine en vert, rejet de station d'épuration en brun). | 32 |
| Illustration 19 : Données de pluie de la station Météo France de Le Pallet (44117002), altitude 35m, coordonnées lat : 47°08'24"N - lon : 1°20'12"W , sur la période 2016-2017. Les deux campagnes de prélèvements sont replacées dans le contexte annuel (cumuls mensuels) et de la période de chaque prélèvement (cumuls journaliers). La station est distante de 12 km à l'ouest de la zone d'étude. | 32 |
| Illustration 20 : Mesures de débit pour chaque point de prélèvement le long de la rivière Braudière (avril 2017). | 33 |
| Illustration 21 : Evolution des teneurs en benzotriazole, tolyltriazole et oxazépam dans la rivière Braudière (avril 2017). | 33 |
| Illustration 22 : Rapport isotopique $\delta^{11}\text{B}$ en fonction de la teneur en bore dans les eaux du bassin de la Braudière (eau de surface en bleu, eau souterraine en vert, rejets en brun). Courbes de mélange calculées entre B1 et la station d'épuration T, et Moulin Guillou et La Source. Campagne d'avril 2017. | 35 |
| Illustration 23 : Profils des Terres Rares normalisés à la croûte continentale supérieure (REE/UCC) dans les eaux du bassin de la Braudière (eau de surface en bleu, eau | |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| souterraine en vert, rejet de station d'épuration en brun). Campagne d'avril 2017. | 36 |
| Illustration 24 : Mesures de débit pour chaque point de prélèvement le long de la rivière Braudière (Juillet 2018)..... | 37 |
| Illustration 25 : Profil de conductivité électrique (corrigée à 25°C) le long de la rivière Braudière et des différents apports à la rivière (rejet et eaux souterraines). Campagne de juillet 2018. | 37 |
| Illustration 26 : Evolution des teneurs en tolyltriazole et oxazépam dans la rivière Braudière (Juillet 2018). | 38 |
| Illustration 27 : Rapport isotopique $\delta^{11}\text{B}$ en fonction de la teneur en bore (gauche) et l'inverse de la teneur en bore (droite) dans les eaux du bassin de la Braudière (eau de surface en bleu, eau souterraine en vert, rejets en brun). Courbes de mélange calculées entre Amont STEP T et STEP T, et Aval STEP T et La Source. Campagne de juillet 2018. | 39 |
| Illustration 28 : Hypothèse de signature isotopique et teneur en bore du rejet industriel entre B0 et B1 pouvant correspondre à l'entreprise vinicole sur ce secteur. | 40 |
| Illustration 29 : Evolution des teneurs en glyphosate et AMPA dans la rivière Braudière et impact du rejet du rejet de la station d'épuration de Tillières (septembre 2016)..... | 41 |
| Illustration 30 : Evolution des teneurs en glyphosate et AMPA dans la rivière Braudière et impact du rejet du rejet de la station d'épuration de Tillières. Mesures dans les eaux souterraines en vert. (avril 2017). | 42 |
| Illustration 31 : Evolution des teneurs en glyphosate et AMPA dans la rivière Braudière et impact du rejet du rejet de la station d'épuration de Tillières (septembre 2017)..... | 43 |
| Illustration 32 : Evolution des teneurs en Glyphosate et AMPA dans la rivière Braudière et impact du rejet du rejet de la station d'épuration de Tillières. Mesures dans les eaux souterraines en vert (juillet 2018)..... | 44 |
| Illustration 33 : Molécules non ciblées détectées par SMHR lors des 2 campagnes spatiales (vert : détecté avec un fort indice de confiance ; orange : détecté avec un indice de confiance faible ; blanc : non détecté). | 47 |
| Illustration 34 : Molécules (hors pesticides) identifiées dans les rejets de STEP à l'aide de la SMHR et qui n'avaient pas été recherchées par les analyses conventionnelles. | 49 |
| Illustration 35 : Logigramme de la méthodologie d'évaluation de la présence possible d'eaux usées domestiques au niveau d'un point d'eau d'intérêt. Application au cas de l'AMPA54 | |
| Illustration 36 : Carte des données disponibles en AMPA à l'échelle de la région Centre Val de Loire sur la période 2013-2017 , extrait de la base Naïades sur les eaux de surface.57 | |
| Illustration 37 : Statistique des analyses en AMPA des eaux de surface de la Région Centre (période 2013-2017). Données en $\mu\text{g/L}$ | 58 |

1. Introduction

1.1. CONTEXTE GENERAL

La préservation et la reconquête de la qualité des ressources en eau est un des enjeux majeurs de notre société aussi bien à court terme que pour les générations futures. C'est l'objectif que s'est fixé la Communauté Européenne qui via la Directive cadre sur l'eau de 2000 (DCE) oblige ses états membres à restaurer et protéger la qualité de leurs ressources souterraines et superficielles en eau, avec une première échéance en 2015, et se poursuit au niveau national via les SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux). En France, les engagements du Grenelle Environnement ont fixé pour objectif d'atteindre le bon état écologique pour plus de deux tiers des masses d'eau et pour au moins 90 % en 2021, c'est-à-dire une eau en qualité et en quantité suffisante pour assurer un fonctionnement durable des écosystèmes et satisfaire tous les usages.

Les pollutions environnementales sont classées en deux types, anthropiques d'une part, qui correspondent aux rejets de substances dans l'environnement en lien avec l'activité humaine, et naturelles d'autre part qui sont dues à des substances qui se retrouvent naturellement dans les eaux. On distingue une grande variété de sources de pollutions anthropiques qui se caractérisent par des substances et des modes de rejets différents, les sources principales étant (1) l'agriculture, qui s'applique de manière diffuse sur le territoire, (2) les industries qui sont à l'origine de rejets très diversifiés et souvent localisés et (3) l'activité humaine domestique via les rejets d'eaux usées.

Si les eaux souterraines sont souvent moins directement exposées aux pollutions que les eaux de surface, celles-ci peuvent persister dans le temps et il est très difficile de remédier à la contamination en milieu souterrain. Les eaux souterraines fournissent par ailleurs le débit de base de la plupart des cours d'eau et peuvent ainsi influencer la qualité des eaux de surface. L'eau souterraine est aussi très largement utilisée pour l'alimentation en eau potable, l'industrie et l'agriculture, sa qualité est donc primordiale pour les enjeux de la santé humaine et pour le bon déroulement des activités économiques. La prise en compte du continuum eaux de surface - eaux souterraines est donc indispensable dans la lutte contre les pollutions et la protection des ressources en eau.

Ainsi, la protection des ressources en eau et des milieux passe par une meilleure connaissance des sources et des vecteurs de pollution afin de pouvoir prendre les mesures adéquates de lutte contre ces pollutions dans le cadre d'une gestion durable des ressources.

Un des enjeux environnementaux majeurs actuels est de pouvoir discriminer entre elles les différences sources de pollution, que ce soit pour un élément ou une molécule donnée, autrement dit de pouvoir identifier des composants issus des rejets d'eaux usées domestiques, des rejets industriels ou encore des activités agricoles.

Parmi les vecteurs de pollution identifiés, les rejets d'eaux usées domestiques issus des stations d'épuration ou de l'assainissement autonome, constituent des points d'entrée ponctuels de contaminants dans les eaux superficielles et/ou vers les eaux souterraines.

1.2. OBJECTIF

L'objectif du projet TrEauDo pour « Traçage des rejets d'Eaux usées Domestiques dans les eaux de surface et les eaux souterraines », cofinancé par la Région Centre Val de Loire et le BRGM et en collaboration avec la société GéoHyd (Antea Group), est de **définir une méthodologie pour tracer la présence d'eaux usées domestiques dans les eaux de surface et les eaux souterraines**.

Les sources de contamination des ressources en eau sont souvent multiples, y compris pour un même élément ou molécule. En effet, c'est par exemple le cas des nitrates, un des principaux facteurs de dégradation de la qualité des milieux aquatiques, qui ont à la fois une origine agricole liée à la fertilisation azotée, et une origine domestique via les rejets d'eaux usées (traitées en stations d'épuration ou par assainissement autonome). C'est aussi le cas de l'AMPA (Acide aminométhylphosphonique), principal produit de dégradation du glyphosate (herbicide le plus employé à ce jour) qui a donc une origine agricole², mais l'AMPA est également produit par dégradation d'autres substances tels certains phosphonates présents dans les lessives et détergents industriels ; une origine domestique mais aussi industrielle est donc également possible.

La discrimination de l'origine et des vecteurs de contamination dans l'environnement revêt à la fois un caractère environnemental et sociétal pour permettre une gestion intégrée des ressources en eau à l'échelle d'un bassin versant ou d'une masse d'eau en mettant en œuvre les dispositifs et mesures adéquats pour lutter efficacement contre les pollutions.

L'objectif de ce projet est d'élaborer une méthode générique d'identification du vecteur de contamination « eaux usées domestiques » au sein des eaux de surface et eaux souterraines. L'originalité de la méthode repose sur une approche multi-traceurs, basée sur des outils chimiques et isotopiques. Cette méthode se veut générique et applicable dans « tous » les cas où une contamination via les rejets d'eaux usées domestiques est à envisager, en particulier pour les molécules qui ont d'autres voies de transfert possibles.

Ce rapport est construit comme un guide méthodologique pour identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Il n'a pas vocation à lister et comparer l'ensemble des traceurs potentiels marqueurs des eaux usées, mais bien de présenter la démarche à adopter pour établir un diagnostic sur un site donné. Ceci inclut, (1) les traceurs identifiés comme les plus pertinents selon la littérature et l'expérience acquise dans le cadre de ce projet sont présentés, ainsi que (2) les principes de mise en œuvre de la méthodologie.

² A ce jour, les usages non agricoles ne sont plus autorisés en France (pour les collectivités pas d'usage dans les espaces ouverts au public depuis le 1^{er} janvier 2017 ; pour les particuliers, retrait au 31 décembre 2018).

2. Traceurs potentiels de la présence d'eaux usées domestiques dans les eaux de surface et souterraines. Revue bibliographique synthétique

2.1. UN TRACEUR IDEAL ?

Un traceur « idéal » pour identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les eaux de surface et souterraines devrait réunir les qualités/propriétés suivantes :

- Etre conservatif, c'est-à-dire ne pas interagir avec le milieu (sorption), ne pas être sensible à la (bio)dégradation ;
- Etre persistant dans les milieux aquatiques de surface et souterrains ;
- Etre présent en quantité suffisante pour être détecté (i.e. supérieure aux limites de quantification analytique, même si des méthodes intégratives ou de pré-concentration sont possibles) ;
- Etre originaire d'une seule source de contamination (les eaux usées domestiques dans notre cas) ou bien posséder une signature typique de cette source.

Il n'existe cependant pas de traceur idéal au sens strict. En effet, même le chlorure (Cl⁻), présent en quantité dans les eaux usées, et qui a un comportement conservatif dans le milieu, n'est pas un traceur univoque des eaux usées puisqu'il peut provenir des apports atmosphériques, de la dissolution de roches évaporitiques (halite, NaCl), des engrais agricoles ou encore du salage des routes.

De nombreux composés chimiques aux caractéristiques variées ont été testés et utilisés pour détecter la contamination des eaux de surface et souterraines par des eaux usées. Ainsi, de nombreuses études ont utilisé avec succès des produits pharmaceutiques et produits de soins corporels, des édulcorants de synthèse, des agents de blanchiment fluorescents issus des détergents, des stérols / stanols fécaux issus de la digestion des stéroïdes des aliments, pour détecter la contamination des eaux usées par les eaux de surface et les eaux souterraines (e.g. Glassmeyer et al, 2005 ; Rabiet et al, 2006, Cronin et al., 2006, Caliman et al., 2009, Eaton, 2012, Tran et al., 2014a, 2014b).

Les traceurs chimiques des eaux usées domestiques peuvent être classés en trois catégories : 1) ceux produits par l'homme, comme les stérols fécaux marqueurs d'une contamination fécale ; 2) ceux qui passent dans le corps humain et sont excrétés, par exemple les produits pharmaceutiques, ou encore les produits de soins corporels ; et 3) ceux qui sont associés aux systèmes d'eaux usées traitées, comme les détergents.

Cependant, d'après la synthèse réalisée par Lim et al. (2017), il reste difficile de prédire avec précision l'étendue de la contamination des eaux usées en utilisant les méthodes développées à l'aide de ces marqueurs chimiques. A l'heure actuelle, aucun composé chimique à lui seul ne peut servir de marqueur univoque pour identifier de façon certaine la présence d'eaux usées dans les milieux aquatiques et ce quel que soit le site étudié. Ainsi, Lim et al. (2017) stipulent que la sélection des traceurs chimiques appropriés repose sur la présence de ceux-ci dans les sources d'eaux usées et leur occurrence dans les masses d'eau réceptrices dans la zone d'étude spécifique. Les composés chimiques spécifiques qui sont omniprésents et détectés en forte concentration dans les eaux usées rejetées pourraient être de potentiels traceurs dans la zone

étudiée. Les traceurs chimiques proposés se doivent d'être spécifiques aux eaux usées domestiques ou avec une signature bien spécifique à ce type de rejet.

L'illustration 1 présente la liste des traceurs chimiques utilisés dans l'évaluation de la contamination par des eaux usées d'après la synthèse, non exhaustive, de Lim et al., 2017.

| Catégorie | Composé chimique | N° CAS | Code SANDRE |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------|
| Produits pharmaceutiques et produits de soin corporel (PPCPs) | Paracétamol | 103-90-2 | 5354 |
| | Diclofénac | 15307-86-5 | 5349 |
| | Caféine | 58-08-2 | 6519 |
| | Bisphénol A | 80-05-7 | 2766 |
| | Propylparaben | 94-13-3 | 6693 |
| | Triclocarbon | 101-20-2 | 6989 |
| | Metoprolol | 37350-58-6 | 5362 |
| | Propanolol | 525-66-6 | 5363 |
| | Ibuprofène | 15687-27-1 | 5350 |
| | Aténolol | 29122-68-7 | 5361 |
| | Carbamazépine | 298-46-4 | 5296 |
| Oxypurinol | 2465-59-0 | - | |
| Edulcorants artificiels | Sucralose | 56038-13-2 | 6667 |
| | Acésulfame | 55589-62-3 | 7892 |
| | Cyclamate | 139-05-9 | - |
| Agents blanchissants fluorescents (FWAs) | 4,40-bis(2-sulfostyryl)biphenyl | 27344-41-8 | - |
| | 4,40-bis[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilbene-2,20-disulfonate | 16090-02-1 | - |
| Stéroles/Stanoles (SSs) | Coprostanol | 360-68-9 | - |
| | Epicoprostanol | 516-95-0 | - |
| | Campestanol | 474-60-2 | - |
| | Sitostanol | 83-45-4 | - |
| | 24-ethylcoprostanol | 4736-91-8 | - |
| | 24-ethylepicoprostanol | 5060-24-2 | - |
| | Cholesterol | 57-88-5 | - |
| | Cholestanol | 80-97-7 | - |
| Compositions isotopiques | $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ | | |
| | $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ | | |
| Autres catégories | 1-aminopropanone | 107-10-8 | - |
| | Bore | 7440-42-8 | 1362 |
| | Total trihalomethanes | - | - |

Illustration 1 : Liste des principaux traceurs chimiques utilisés pour détecter une contamination par des eaux usées, d'après la synthèse de Lim et al. (2017). Le CAS est le numéro d'enregistrement unique de chaque composé chimique auprès de la banque de données de Chemical Abstracts Service (CAS). Le code SANDRE est le langage commun français des données et référentiels sur l'eau pour le Système d'Information sur l'Eau (SIE) du Service d'administration nationale des données et référentiels sur l'eau (SANDRE).

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les traceurs potentiels classés en 3 catégories, différentes de celles-ci-dessus, en introduisant deux catégories relativement peu représentées dans la littérature par rapport aux molécules de la chimie organique, à savoir les éléments (ou cortèges d'éléments) chimiques inorganiques ainsi que les compositions isotopiques de différents éléments chimiques.

2.2. LES TRACEURS CHIMIQUES ORGANIQUES

Il s'agit sans aucun conteste de la catégorie de traceurs qui a été la plus proposée et étudiée pour identifier la présence d'eaux usées dans les milieux aquatiques, sans doute en raison de leur source spécifique aux eaux usées, du très grand nombre de molécules accessibles analytiquement parlant, et de l'amélioration continue des techniques analytiques et des limites de détection associées. Aux États-Unis et en Europe, plus de 80 produits pharmaceutiques et produits de soins corporels ont été détectés à des concentrations allant jusqu'au mg/L dans différentes de masses d'eau (Lim et al., 2017).

Ces molécules organiques, souvent qualifiées d'émergentes, correspondent en partie à des substances pharmaceutiques qui ne sont pas totalement éliminées par les traitements en station d'épuration. Parmi l'abondante littérature, on citera par exemple les travaux de Vystavna et al. (2012) en France qui ont étudié l'occurrence de 21 produits pharmaceutiques couramment utilisés ; des médicaments psychiatriques : alprazolam, amitriptyline, diazépam, fluoxétine, nordiazépam, carbamazépine, bromazépam ; des analgésiques: aspirine, paracétamol ; des bronchodilatateurs : clenbutérol, salbutamol, terbutaline ; des anti-inflammatoires non stéroïdiens : diclofénac, ibuprofène, kétoprofène, naproxène; un régulateur lipidique: gemfibrozil; et des stimulants: caféine, théophylline. Il ressort de leur étude que trois d'entre eux sont de potentiels traceurs intéressants : la **caféine**, la **carbamazépine** et le **diclofénac**. Leurs conclusions sont en accord avec de nombreuses autres études qui présentent la **carbamazépine** (antiépileptique et régulateur de l'humeur) comme un des traceurs les plus appropriés (e.g Tixier et al., 2003 ; Clara et al., 2004 ; Cary et al., 213), voire universel (Gasser et al, 2010). La **caféine** est la seconde molécule la plus plébiscitée en tant que traceur des eaux usées (e.g. Seiler et al., 1999; Rabiet et al., 2006 ; Kurissery, et al., 2012).

Plus récemment, la recherche des édulcorants de synthèse, largement utilisés dans l'alimentation humaine, est venue élargir le panel des traceurs potentiels pour identifier la présence d'eaux usées dans les milieux aquatiques. L'acésulfame K, la saccharine, le sucralose, l'aspartame et le cyclamate sont utilisés comme substituts du sucre dans les aliments et les boissons en raison de leurs faibles caractéristiques caloriques. Ces composés représentent une classe émergente de micropolluants et leur impact environnemental suscite des préoccupations puisque certains d'entre eux pourraient traverser le corps humain sans être affectés par les processus métaboliques et ainsi pénétrer dans l'environnement via les rejets d'eaux usées (e.g. Lange et al., 2012). Perkola et Sainio (2014) ont détecté de l'acésulfame K et de la saccharine dans tous les échantillons testés (douze rivières et trois lacs en Finlande), tandis que le cyclamate et le sucralose étaient présents respectivement dans 98% et 56% des échantillons. Ils ont en outre montré que les teneurs en acésulfame K et sucralose dans les rivières étaient corrélées linéairement avec les capacités EH (Equivalent Habitant) des stations d'épuration situées dans les bassins versants des rivières étudiées. Tollefsen et al. (2012) ont montré que l'efficacité d'élimination du sucralose dans les stations d'épuration était seulement de l'ordre de 5% à 20%. En raison de leur résistance à la transformation au sein de la filière de traitement des eaux usées, de leur persistance, de leur grande solubilité dans l'eau, de leur capacité d'adsorption, et compte tenu des méthodes analytique fiables, les édulcorants de synthèses ont été considérés comme des marqueurs idéaux dans les eaux de surface et eaux souterraines (Scheurer et al., 2011 ; Van Stempvoort et al., 2011 ; Tran et al, 2014a). Parmi eux, la plupart des résultats de la littérature

ont montré que l'**acésulfame K** et le **sucralose** sont les plus utilisés pour détecter une contamination par des eaux usées dans les milieux aquatiques en raison de leurs fréquences de détection élevées et de leurs faibles capacités d'adsorption. D'autres édulcorants de synthèses (hors acésulfame et sucralose) sont généralement présents à des concentrations élevées dans les rejets d'eaux usées mais ne sont pas systématiquement détectés dans les échantillons d'eau de surface.

Une approche utilisant la famille des benzotriazoles comme traceurs pour les eaux usées domestiques semble également prometteuse (Scheurer et al., 2011). Ils sont largement utilisés comme inhibiteurs de corrosion, par exemple dans les antigels et liquides dégivrants, ainsi que dans les liquides vaisselle, tablettes pour lave-vaisselle pour protéger l'argent et comme agent de polissage (e.g. Vetter and Lorenz, 2013). Leur élimination lors du traitement des eaux usées est limitée, des concentrations élevées de plusieurs dizaines de $\mu\text{g/L}$ dans les effluents de stations d'épuration ont été mesurées, et de plusieurs dizaines de ng/L dans les eaux de rivières (e.g. Reemtsma et al., 2010, Janna et al., 2011). Le **benzotriazole** (1H-benzotriazole), l'un des principaux benzotriazoles, ne semble que faiblement se sorber sur les sols (e.g. Jia et al., 2007) et la biodégradation en subsurface est lente car le composé a été retrouvé dans des puits d'alimentation en eau potable après plusieurs mois de transit souterrain (Weiss et al., 2006). Le **tolyltriazole** (aussi appelé 4(or 5)-methyl-1H-Benzotriazole ou 4-méthylbenzotriazole, ou 4-TTri) est encore plus persistant dans le milieu aquatique (Weiss et al., 2006 ; Janna et al., 2011). Peng et al. (2018) ont montré que dans le delta du fleuve Yangtsé, parmi les molécules émergentes, les produits chimiques issus de l'industrie sont plus fréquemment mesurés et à des teneurs supérieures aux pesticides et aux produits pharmaceutiques et de soins corporels. Les plus fréquemment détectés sont deux benzotriazoles (le 1H-benzotriazole et le 5-methyl-1H-benzotriazole = tolyltriazole), ces deux composés persistent dans une station d'épuration conventionnelle (Chung et al., 2018).

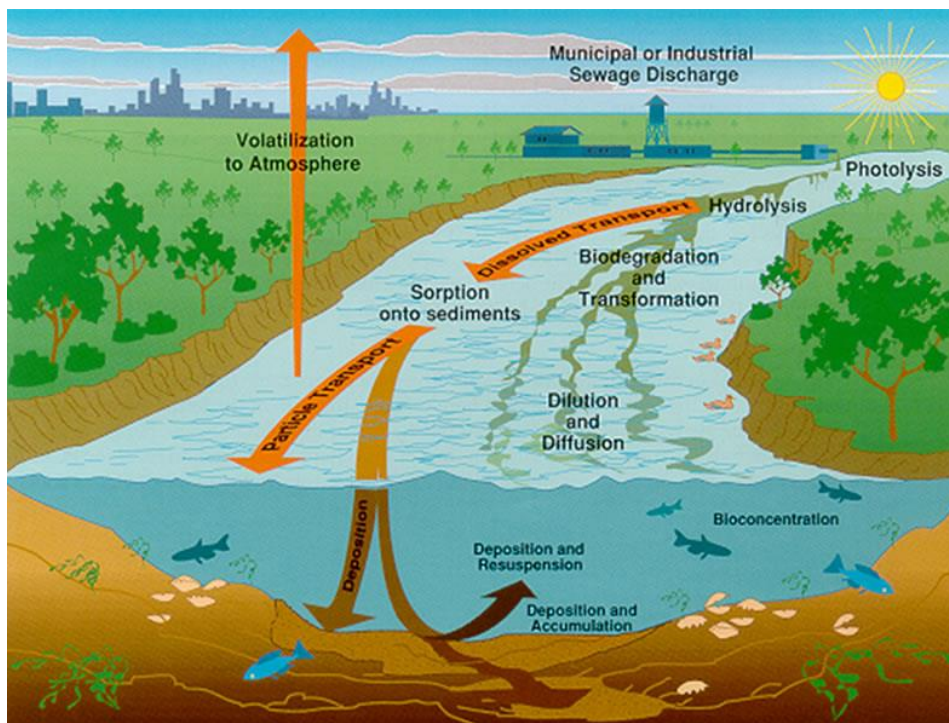


Illustration 2 : Schéma illustrant les sources, le comportement et la dissipation des produits pharmaceutiques et autres produits organiques émergents dans le milieu aquatique (Barber et al., 1995)

Si la composition des effluents de station d'épuration a largement été étudiée, notamment dans le cas de stations de grande dimension, le comportement des molécules émises (e.g. produits pharmaceutiques) une fois dans les eaux de surface et/ou souterraines est beaucoup moins étudié. Or ces molécules organiques vont être sujettes à de nombreux processus qui peuvent conduire à leur dissipation. Ainsi les processus d'adsorption vont conduire à une réduction des teneurs dans l'eau pouvant alors rendre le traceur non détectable. Les processus de transformation (dégradation chimique ou biologique) vont faire disparaître complètement la molécule. L'illustration 2 schématise les origines possibles, le comportement et les mécanismes de dissipation des produits pharmaceutiques ou autres contaminants organiques émergents.

L'enjeu de ce projet est donc bien d'identifier non seulement des molécules organiques qui seraient émises dans les eaux de surface via les rejets de station d'épuration d'eaux usées mais de s'assurer qu'elles présentent bien un caractère conservatif pour satisfaire aux critères « traceurs d'eau usées domestiques ».

2.3. LES TRACEURS CHIMIQUES INORGANIQUES

Le rapport entre les teneurs en **bromures et chlorures** (Br/Cl), tous deux considérés comme des éléments conservatifs, a été utilisé de longue date pour identifier la contamination des eaux souterraines par des eaux usées en Israël (e.g. Vengosh et Pankratov, 1998), en Amérique du Nord (e.g. Katz et al., 2011) ou encore au Bengal (McArthur et al., 2012). Cette approche a ses limites puisque les teneurs en Cl et le rapport Br/Cl est très variable suivant les effluents. De plus, la sorption du Br sur les argiles et les oxydes de fer peut modifier le rapport Br/Cl. De même, la dégradation de la matière organique peut apporter du Br dans les eaux souterraines, sans compter la modification de ce rapport par l'intrusion d'eau de mer ou des mélanges avec des saumures ou des fluides dérivés de la dissolution des minéraux évaporitiques (Katz et al., 2011).

Le **gadolinium (Gd), une des Terres Rares**, peut présenter une teneur bien supérieure aux autres Terres Rares et définir ainsi une anomalie dans le profil de ces terres rares, appelée anomalie en Gd. Les premiers profils de Terres Rares impactés par cette anomalie ont été décrits dans des fleuves allemands au milieu des années 1990 par Bau et Dulski (1996) qui ont identifié d'importantes anomalies positives en gadolinium résultant de concentrations de Gd jusqu'à trois ordres de grandeur supérieurs au fond géochimique naturel. Cette anomalie est liée à l'utilisation d'agents de contraste à base de gadolinium pour les examens d'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique). Depuis la première approbation de l'agent de contraste Magnevist® en 1988, plus de 100 millions d'IRM utilisant un agent de contraste au Gd ont été réalisées. Cette anomalie positive en Gd est maintenant rapportée dans un très grand nombre de rivières et lacs dans le monde entier (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 2002 ; Kulaksiz et Bau, 2007 ; Petelet-Giraud et al., 2009 ; Rabiet et al., 2009 ; Klaver et al., 2014), dans les eaux souterraines (e.g. Möller et al., 2000 ; Knappe et al., 2005 ; Rabiet et al., 2009). Ces complexes organiques à base de Gd sont hydrosolubles et très stables afin de prévenir toute interaction du Gd³⁺, qui est toxique, avec le corps et de garantir une élimination complète par voie rénale dans les 24 à 48 heures suivant l'injection. Cependant, en raison de leur solubilité et de leur stabilité, ces composés ne peuvent pas être éliminés par les méthodes classiques de traitement des eaux usées et sont rejetés dans l'environnement avec les effluents des stations d'épuration (Bau et Dulski, 1996, Möller et al., 2000 ; Verplanck et al., 2005). Ainsi, le Gd anthropique peut être utilisé comme traceur pour suivre les effluents d'eaux usées dans l'environnement (e.g. Kulaksiz et Bau, 2011).

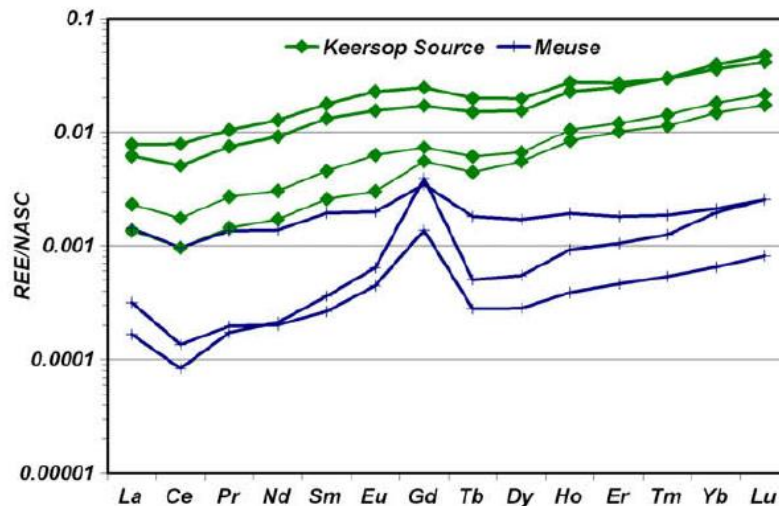


Illustration 3 : Exemple de profils de Terres Rares non impactés (vert) et impactés par du gadolinium anthropique (bleu), d'après Petelet-Giraud et al., 2009.

2.4. LES TRACEURS ISOTOPIQUES

L'azote (N), principalement sous forme de nitrates (NO_3^-) dans les eaux, est un composant majeur des eaux usées qui n'est pas totalement éliminé par les traitements en station d'épuration ou système d'assainissement autonome. On retrouve donc de l'azote dans les rejets de stations d'épuration et de l'assainissement autonome. L'azote rejeté par les stations d'épuration est souvent sous forme d'ammonium (NH_4^+) qui va se transformer rapidement en nitrates dans le milieu oxydant, c'est la nitrification : $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$. L'ammonium est souvent rapidement et complètement converti en nitrates. Les nitrates sont très solubles dans l'eau, ils ne sont pas sujets à l'échange d'ions, mais ils ne sont cependant pas conservatifs. En effet, les nitrates peuvent être éliminés par dénitrification (e.g. Trudell et al., 1986; Böttcher et al., 1990). La dénitrification est considérée comme la principale réaction qui élimine les nitrates, dans les systèmes naturels, c'est une réaction majeure de transformation dans le cycle N, elle est responsable du retour de l'azote dans l'atmosphère : $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$. Les nitrates ne constituent pas non plus un traceur univoque des eaux usées puisqu'ils sont aussi apportés par les activités agricoles (e.g. Williams et al., 1998 ; Pauwels et al., 2001; Razowska-Jaworek and Sadurski, 2004).

Les approches isotopiques développées depuis quelques années, combinant les **isotopes de l'oxygène et de l'azote des nitrates** [$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ et $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$] (e.g. Kendall, 1998) permettent notamment de mettre en évidence les processus de dénitrification, mais ont aussi été utilisés pour faire la distinction entre une origine organique (rejets domestiques et fumiers d'origine animale) et une origine minérale (engrais de synthèse) des nitrates (e.g. Widory et al., 2004; Sebilo et al., 2006 ; Bronders et al., 2012).

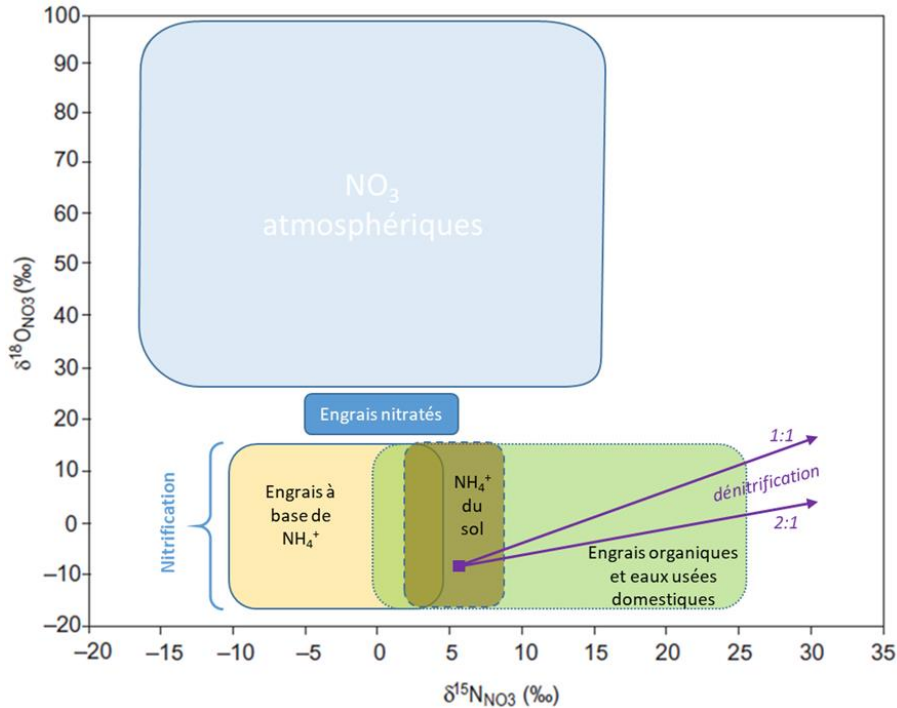


Illustration 4 : Valeurs types de $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de nitrates issus de diverses sources d'azote. Les deux flèches indiquent les pentes typiques attendues pour les données résultant d'un processus de dénitrification des nitrates avec dans cet exemple une valeur initiale de $\delta^{15}\text{N} = +6\text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = -9\text{‰}$. Les domaines des valeurs de $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ produites par nitrification de l'ammonium et des matières organiques sont désignées par «Nitrification». D'après Kendall et al., 2007.

En effet, les engrais synthétiques ont une signature isotopique spécifique en $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ (enrichissement en ^{18}O) en raison de la contribution de l'oxygène atmosphérique dans le processus de production (Illustration 4). Cependant, et malgré l'utilisation répandue des engrais synthétiques contenant des nitrates, leurs signatures isotopiques initiales caractéristiques en $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ sont rarement observées sans ambiguïté dans les eaux souterraines contaminées par les nitrates, à l'exception de transferts très rapides de la surface vers le milieu souterrain. Ceci peut s'expliquer par le fait que les nitrates issus des engrais ne sont pas directement et rapidement transférés vers les eaux souterraines, mais sont « immobilisés » dans le système sol-plante sous forme d'azote organique puis minéralisés et ré-oxydés selon le concept de « mineralization-immobilization turnover (MIT) » modifiant et masquant ainsi la signature originelle des isotopes de l'oxygène des nitrates (Mengis et al., 2001). De nombreux exemples (e.g. Kloppmann et al., 2018) ont permis de mettre en évidence que, malgré l'utilisation d'engrais synthétiques, les rapports isotopiques de N et O sont très homogènes et compatibles avec la nitrification de l'ammonium où 2/3 de l'oxygène provient de l'eau du sol et 1/3 de l'oxygène atmosphérique. Même si dans les zones où l'ammonium est dérivé d'engrais chimiques, les valeurs isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$) ont toujours tendance à être inférieures à celles des zones où l'ammonium est dérivé des apports organiques (fumiers ou eaux usées, Illustration 4), cela constitue une limitation qui doit bien être prise en compte dans l'utilisation de la double méthode des isotopes de l'azote et de l'oxygène des nitrates ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ et $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$).

Les nitrates issus des rejets organiques de type fumiers, lisiers ou eaux usées domestiques présentent des signatures isotopiques en $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ et $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ qui se recouvrent (Illustration 4). De nombreuses études associent ainsi aux isotopes des nitrates d'autres traceurs. C'est par exemple le cas du **bore et de son rapport isotopique ($\delta^{11}\text{B}$)** qui est utilisé pour mieux distinguer entre elles ces sources potentielles de nitrates (e.g. Widory et al., 2005 ; Bronders et al., 2012 ; Widory et al., 2013 ; Briand et al., 2017, Illustration 5). En effet, dans la plupart des sources de

contamination en nitrates, on trouve du bore (e.g. Leenhouts et al., 1998), qui présente l'avantage de ne pas être influencé par les changements redox et les réactions biologiques impliquant les composés azotés. Le bore est un élément trace largement utilisé dans les détergents en tant qu'agent de blanchiment. Il se retrouve dans les eaux usées et n'est pas éliminé par les traitements classiques des stations d'épuration (Vengosh et al., 1994) ; il est donc rejeté dans le milieu. Le bore est cependant aussi présent dans les engrais, et les eaux usées ne constituent donc pas la seule source de bore émise dans l'environnement (Illustration 5). Toutefois, les isotopes du bore permettent aujourd'hui de caractériser le bore originaire des eaux usées avec une composition isotopique spécifique et distincte de celle des engrais (e.g. Kloppmann et al., 2009 ; Widory et al., 2013), ce que les seules mesures de concentration ne permettent pas. Le bore a un comportement relativement conservatif dans les eaux de surface (Chetelat et Gaillardet, 2005) où il peut donc être considéré comme un bon traceur direct. Le bore a toutefois tendance à s'adsorber sur les particules argileuses et générer un fractionnement isotopique lié à l'adsorption préférentielle du ^{10}B , et ainsi masquer la signature isotopique originelle. Cet effet devra toujours être gardé à l'esprit lors de l'interprétation des isotopes du bore en terme de traçage de sources dans les eaux souterraines, notamment dans des contextes géologiques où les teneurs en argile sont très importantes.

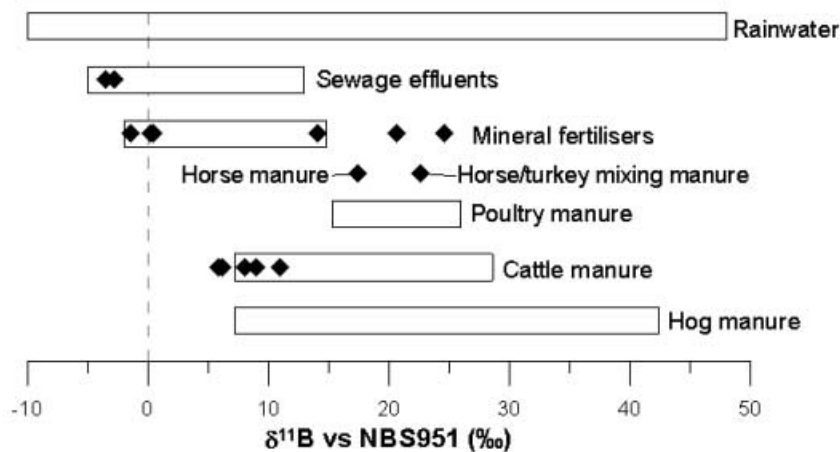


Illustration 5 : Gamme de variation des isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$) compilée par Widory et al. (2013). Les losanges noirs correspondent aux données de l'étude de Widory et al. (2013). A noter les deux données d'engrais de synthèse supérieures à la gamme issue de la littérature pouvant marquer une origine différente du bore utilisé dans ce type d'engrais.

Dans le cas où le bore est considéré comme conservatif dans le milieu, il est possible de faire des calculs de mélange et ainsi quantifier les apports anthropiques par exemple. Ainsi, quand on connaît la signature chimique de deux eaux isotopiquement contrastées qui se mélangent et les proportions de mélange, il est possible de calculer la signature des eaux résultant du mélange. A l'inverse, il est donc possible de calculer des taux de mélange connaissant les signatures des deux termes initiaux du mélange et de la résultante. Ce calcul est possible à partir des teneurs en B seules mais aussi avec les signatures isotopiques, apportant une contrainte supplémentaire et donc une plus grande fiabilité dans l'estimation.

Ainsi, un mélange dont on connaît les concentrations des deux termes et la proportion de mélange s'exprimera de la façon suivante :

$$[B]_{\text{mél}} = f[B]_1 + (1 - f)[B]_2$$

avec $[B]_{\text{mél}, 1}$ et 2 : concentration de bore dans le mélange et les deux termes initiaux,
 f : proportion du terme 1 dans le mélange

Pour un mélange impliquant les rapports isotopiques du bore, le mélange binaire s'exprimera alors :

$$(\delta^{11}\text{B})_{\text{mél}} = \frac{f(\delta^{11}\text{B})_1[\text{B}]_1 + (1-f)(\delta^{11}\text{B})_2[\text{B}]_2}{[\text{B}]_{\text{mél}}}$$

avec $(\delta^{11}\text{B})_{\text{mél}, 1 \text{ et } 2}$: composition isotopique du bore du mélange et des deux termes initiaux 1 et 2,
 $[\text{B}]_{\text{mél}, 1 \text{ et } 2}$: concentration en B dans le mélange et les deux termes initiaux 1 et 2,
 f : proportion du terme 1 dans le mélange.

3. Principaux résultats du projet TrEauDo : les traceurs retenus pour identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les milieux.

Des études combinant plusieurs traceurs potentiels des eaux usées se développent depuis ces dernières années comme illustré au chapitre 2 . Cependant, très rares sont celles qui font appel à un large panel de traceurs couplant à la fois la chimie élémentaire des majeurs et traces, les systématiques isotopiques permettant de tracer l'origine voire les processus subis par ces traceurs, et les molécules organiques dites « émergentes » de type résidus médicamenteux, alimentaires, etc... C'est l'objectif de ce projet, dont le but final est de proposer une méthodologie opérationnelle pour tracer la présence d'eaux usées domestiques dans les eaux de surface et les eaux souterraines.

Pour développer et éprouver la méthodologie, le bassin versant de la Sanguèze (appartenant au bassin de la Sèvre nantaise) a été retenu. Le choix s'est porté sur ce bassin pour les raisons suivantes :

- Il correspond à un contexte hydrogéologique pour lequel le rejet des stations d'épuration peut correspondre à une part important des débits des eaux de surface en période estivale, maximisant ainsi les chances de voir un impact des rejets de STEP ;
- Plusieurs stations d'épuration d'eaux usées ont été inventoriées, la plupart étant de dimension modeste, s'écartant ainsi des cas typiquement étudiés dans la littérature ;
- Des rejets industriels de plusieurs natures ont été identifiés ;
- Une forte activité agricole y est présente.

Compte-tenu des faibles dimensions des cours d'eau, de l'importance des rejets versus le débit de base du cours d'eau, de la longueur de la section de rivière étudiée et de l'absence d'information sur la dynamique des STEP (temps de séjour des effluents au sein de la STEP, périodes de rejets), un échantillonnage ponctuel a été jugé approprié.

Précisons que lors des différentes campagnes de prélèvements, les échantillonnages du cours d'eau de la Braudière (bassin de la Sanguèze) ont systématiquement été réalisés de l'amont vers l'aval sur la même journée, y compris les apports à la rivière par les rejets de STEP et ceux issus des échanges eaux souterraines-eau de surface. Ce type d'échantillonnage est jugé pertinent pour tester le caractère conservatif des traceurs. Hormis lors de la première campagne exploratoire, les débits ont été systématiquement mesurés au moment du prélèvement (rivière, rejet, eau souterraines).

Dans le cas d'une étude fine des flux, notamment du contaminant d'intérêt au niveau des STEP ou des rejets industriels, un échantillonnage intégratif serait sans doute à privilégier pour mieux prendre en compte la variabilité du rejet (débit et composition).

3.1. LES REJETS DES STATIONS D'EPURATION D'EAUX USEES

Le bassin de la Sanguèze s'étend sur 162 km², soit 7% du bassin versant de la Sèvre nantaise, réparti sur les départements du Maine et Loire (49) et de la Loire atlantique (44), en région Pays de la Loire.

La population est d'un peu moins de 35 000 habitants. Selon les communes, les eaux usées sont collectées en réseau unitaire (eaux usées domestiques et eaux pluviales dans un seul collecteur), séparatif (eaux usées domestiques et eaux pluviales dans deux collecteurs distincts) ou mixte (réseaux avec des tronçons unitaires et d'autres séparatifs). Les réseaux de collecte séparatifs représentent 60% des systèmes d'assainissement. Une seule station, non étudiée ici, est desservie par un réseau unitaire. Le type de réseau alimentant la station de la Poterie (Lagunage naturel de 100 Equivalent Habitant - EH) n'est pas connu. Au total, 15 stations d'épuration urbaines sont en service (recensées en 2014) sur le bassin versant de la Sanguèze. 87% des stations ont une capacité inférieure à 1000 EH, 2 stations ont une capacité supérieure à 1000 EH et représentent près de 80% de la capacité épuratoire du bassin.

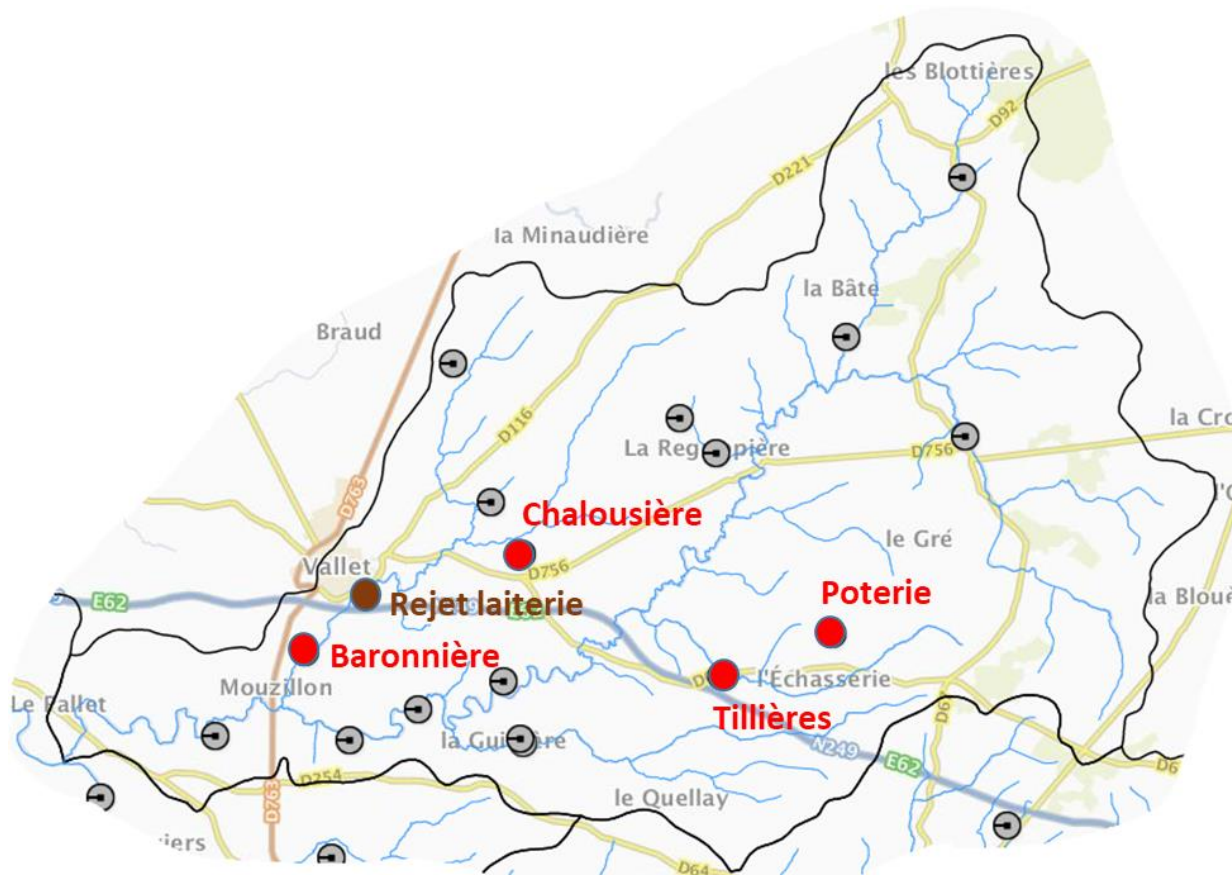


Illustration 6 : Localisation des stations d'épuration d'eaux usées échantillonnées sur le bassin de la Sanguèze (Bassin versant de la Sèvre Nantaise).

Parmi les stations d'épuration du bassin, quatre ont été sélectionnées pour leur représentativité (capacité, type de traitement), et échantillonnées (Illustration 6, Illustration 7) :

| Station d'épuration | Type de traitement | Type de réseau | Capacité |
|---------------------|---------------------------------|------------------|-----------|
| Poterie | lagunage naturel | réseau inconnu | 100 EH |
| Chalouzière | lagunage naturel | réseau mixte | 152 EH |
| Tillières | lagunage aéré | réseau mixte | 583 EH |
| Baronnière | Boue activée aération prolongée | réseau séparatif | 15 200 EH |

Illustration 7 : Caractéristiques des stations d'épuration d'eaux usées échantillonnées sur le bassin de la Sanguèze.



Illustration 8 : Exemple de la STEP de Tillières (lagunage oxygéné), localisation du point de rejet dans le ruisseau de la Braudière.

3.1.1. Les molécules organiques

Un total de 35 molécules organiques de type produits pharmaceutiques et émergents a été recherché dans les rejets des stations d'épuration. Les résultats sont synthétisés dans l'illustration 9.

Afin d'identifier des traceurs pertinents, on peut se poser les questions suivantes :

- Retrouve-t-on les mêmes molécules dans les rejets de toutes les stations d'épuration (quelle que soit leur taille, type de réseau, type de traitement) ?
- Certaines molécules sont-elles systématiquement détectées quelle que soit la période de prélèvement ?
- Les molécules identifiées dans la littérature comme traceurs potentiels sont-elles retrouvées systématiquement dans les rejets ?

| Molécule | Tillière | | | | Poterie | | Chalosière | | Baronnière | |
|------------------------|------------|-------------|----------|---------------|-----------------|----------|----------------|----------|---------------|----------|
| | min | max | n | % quantif. | | n | | n | | n |
| 1-Hydroxyibuprofene | 70 | 70 | 3 | 33% | <50 | 1 | <50 | 1 | <50 | 1 |
| 2-Hydroxyibuprofene | 152 | 6244 | 3 | 67% | 3636 | 1 | 875 | 1 | <250 | 1 |
| 4-p-nonylphenol | 141 | 154 | 3 | 67% | <2200 | 1 | 112 | 1 | 743 | 1 |
| Acide fenofibrique | 0 | 0 | 3 | 0% | <40 | 1 | <40 | 1 | 119 | 1 |
| Alprazolam | 0 | 0 | 3 | 0% | <20 | 1 | <20 | 1 | <20 | 1 |
| Atenolol | 130 | 321 | 3 | 100% | 36 | 1 | <20 | 1 | <20 | 1 |
| Benzotriazole | 507 | 3798 | 3 | 100% | <20 | 1 | 2859 | 1 | 854 | 1 |
| Bezafibrate | 0 | 0 | 3 | 0% | <20 | 1 | <20 | 1 | <20 | 1 |
| Bisphenol A | 160 | 337 | 3 | 100% | 617 | 1 | 180 | 1 | <50 | 1 |
| Bromazepam | 0 | 0 | 3 | 0% | <50 | 1 | <50 | 1 | <50 | 1 |
| Cafeine | 0 | 0 | 3 | 0% | 100 | 1 | 618 | 1 | 161 | 1 |
| Carbamazepine | 0 | 0 | 3 | 0% | <10 | 1 | 78 | 1 | 445 | 1 |
| Clotrimazole | 0 | 0 | 3 | 0% | <50 | 1 | <250 | 1 | <50 | 1 |
| Cyclophosphamide | 0 | 0 | 3 | 0% | <20 | 1 | <20 | 1 | <20 | 1 |
| Diazepam | 0 | 0 | 3 | 0% | <20 | 1 | <25 | 1 | <20 | 1 |
| Diclofenac | 234 | 365 | 3 | 100% | <100 | 1 | <100 | 1 | 723 | 1 |
| Ethylparabene | 0 | 0 | 3 | 0% | <440 | 1 | <20 | 1 | <20 | 1 |
| Fenofibrate | 0 | 0 | 3 | 0% | <50 | 1 | <50 | 1 | <50 | 1 |
| Furosemide | 117 | 165 | 3 | 67% | <20 | 1 | <1250 | 1 | 418 | 1 |
| Gemfibrozil | 0 | 0 | 3 | 0% | <100 | 1 | <20 | 1 | <20 | 1 |
| Ibuprofene | 0 | 0 | 3 | 0% | <500 | 1 | <50 | 1 | <50 | 1 |
| Ketoprofene | 30 | 154 | 3 | 67% | <100 | 1 | <20 | 1 | 33 | 1 |
| Lorazepam | 0 | 0 | 3 | 0% | <20 | 1 | <20 | 1 | 51 | 1 |
| Methylparabene | 0 | 0 | 3 | 0% | <1000 | 1 | <40 | 1 | <60 | 1 |
| Metoprolol | 74 | 74 | 3 | 33% | <20 | 1 | <20 | 1 | 22 | 1 |
| Naproxene | 329 | 1270 | 3 | 67% | 308 | 1 | <250 | 1 | | 1 |
| Oxazepam | 780 | 1791 | 3 | 100% | 1598 | 1 | 1569 | 1 | 856 | 1 |
| Paracetamol | 0 | 0 | 3 | 0% | <440 | 1 | <20 | 1 | <20 | 1 |
| Propranolol | 61 | 85 | 3 | 67% | <25 | 1 | <25 | 1 | 97 | 1 |
| Propylparabene | 0 | 0 | 3 | 0% | <440 | 1 | <20 | 1 | <20 | 1 |
| Sulfamethoxazole | 0 | 0 | 3 | 0% | <100 | 1 | 235 | 1 | 322 | 1 |
| Tolyltriazole | 360 | 1205 | 3 | 100% | 748 | 1 | 1000 | 1 | 1487 | 1 |
| Triclocarban | 0 | 0 | 3 | 0% | <440 | 1 | <20 | 1 | <20 | 1 |
| Triclosan | 109 | 139 | 3 | 100% | <20 | 1 | <20 | 1 | 77 | 1 |
| Trimethoprim | 0 | 0 | 3 | 0% | <20 | 1 | <20 | 1 | 62 | 1 |

Illustration 9 : Synthèse des analyses de 35 molécules dans les rejets des stations d'épuration. Les données sont en ng/L, n : nombre d'analyses. Orange : molécules systématiquement quantifiées. Bleu : molécules « classiquement » citées dans la littérature comme traceurs des eaux usées.

Parmi les molécules recherchées dans les 4 stations d'épurations sélectionnées, 6 sont systématiquement quantifiées dans les rejets (Illustration 9) :

- **Benzotriazole** (1H-benzotriazole) et **tolyltriazole** (5-méthyl-1H-benzotriazole) : ils sont non seulement utilisés comme inhibiteur de corrosion, par exemple dans les antigels et liquides dégivrants des avions, mais sont utilisés dans les liquides vaisselle, tablettes pour lave-vaisselle pour protéger l'argent.
- **4-p-Nonylphenol** : il s'agit d'un produit de dégradation des éthoxylates de nonylphénol utilisés dans les détergents.

- **Bisphénol A** : il est principalement utilisé pour la fabrication industrielle de matières plastiques en polycarbonate et de résines époxyde (des polyépoxydes tapissent l'intérieur de certaines boîtes de conserve et canettes). Dans l'environnement, ils proviennent aussi de la pollution routière via l'usure des pneus qui en contiennent, et urbaine par le lessivage de matériaux utilisés dans le bâti et pour les infrastructures urbaines (Lamprea et al., 2017).
- **Oxazépam** : molécule de la famille des benzodiazépines, commercialisé principalement comme médicament anxiolytique.
- **Diclofénac** : il s'agit d'un médicament anti-inflammatoires non stéroïdiens largement utilisé sous différentes formes. A noter qu'au niveau français³, le diclofénac peut aussi avoir un usage vétérinaire et ne serait donc pas un traceur univoque des rejets d'eaux usées domestiques.

Les substances classiquement identifiées dans la littérature comme de potentiels bons marqueurs des eaux usées domestiques ne sont pas systématiquement retrouvées dans les rejets des stations d'épuration du bassin de la Sanguèze : caféine, carbamazépine, ibuprofène ou encore paracétamol. On notera que les études de la littérature se focalisent essentiellement sur des stations d'épuration de grosse capacité (on retrouve d'ailleurs de la caféine et de la carbamazépine dans la plus grosse des stations étudiées : Baronnière).

L'objectif de cette étude étant de trouver des traceurs génériques quel que soit le type de rejet d'eau usées domestiques, on retiendra que la caféine et la carbamazépine ne peuvent être qualifiées de traceur « universel ».

Le rejet d'une station d'épuration d'une industrie laitière a aussi été analysé (parmi les 35 molécules recherchées, seuls le benzotriazole et le tolyltriazole ont été quantifiés, marquant probablement l'utilisation de détergents contenant ces substances dans le process industriel. Ces deux molécules n'ont donc pas un usage domestique exclusif, mais peuvent aussi être retrouvées dans des effluents industriels.

3.1.2. Cas particuliers du glyphosate et de l'AMPA

Le glyphosate et l'AMPA (acide aminométhylphosphonique) étant les deux substances parmi les plus quantifiées dans les eaux de surface du bassin de la Sanguèze, elles ont été systématiquement recherchées dans les échantillons de rejets des stations d'épuration et du rejet industriel.

Selon l'INERIS (2011), l'AMPA a plusieurs sources possibles, c'est un métabolite du glyphosate (herbicide total foliaire systémique d'origine agricole/horticole/urbain) mais c'est aussi le métabolite de certains phosphonates présents dans les lessives : ATMP, EDTMP et DTPMP (Jarowska et al., 2002). Selon RIVM (2004), ATMP peut être employé dans des liquides de refroidissement et des détergents industriels, EDTMP dans des détergents industriels et domestiques, et DTPMP dans des détergents domestiques.

Pour l'AMPA, la distinction de ses deux origines (agricole / rejets d'eaux usées) est un enjeu crucial pour les acteurs publics et économiques locaux pour définir les mesures conservatrices adaptées.

Le glyphosate et l'AMPA ont été systématiquement quantifiés dans les rejets de station d'épuration, quelle que soit leur capacité, type de traitement ou type de réseau (Illustration 10, Illustration 11). Si les teneurs et les proportions entre le glyphosate et l'AMPA sont variables, les

³ Précisons qu'il n'existe pas de base de données nationale facilement accessible permettant de discriminer à coup sûr les médicaments qui ont un usage strictement humain. De plus, selon les pays, les usages peuvent différer.

Identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les ressources en eaux

rejets des stations d'épuration du bassin de la Sanguèze constituent une source non négligeable d'émission dans les eaux.

| Molécule | Tillière | | | | Poterie | | | | Chalouzière | | Baronnière | | | |
|------------|----------|------|---|------------|---------|------|---|------------|-------------|---|------------|------|---|------------|
| | min | max | n | % quantif. | min | max | n | % quantif. | n | | min | max | n | % quantif. |
| Glyphosate | 0,407 | 5,45 | 7 | 100% | 0,84 | 1,79 | 5 | 100% | 23 | 1 | 0,137 | 0,31 | 5 | 100% |
| AMPA | 0,54 | 7,97 | 7 | 100% | 4,09 | 7,5 | 5 | 100% | 14,3 | 1 | 0,71 | 3,09 | 5 | 100% |

Illustration 10 : Synthèse des analyses de glyphosate et AMPA dans les rejets des stations d'épuration. Les données sont en µg/L, n : nombre d'analyses

Le rejet de la station d'épuration de l'industrie laitière a aussi été analysé. Le glyphosate n'a jamais été quantifié. L'AMPA a été quantifié 6 fois sur 7 avec des teneurs allant de 0,22 et 1,03 µg/L. Le rejet industriel constitue donc aussi une source d'AMPA dans les eaux. D'une manière générale les rejets en AMPA de l'industrie laitière sont inférieurs à ceux des 4 stations d'épuration analysées sur le bassin versant sur la période de l'étude.

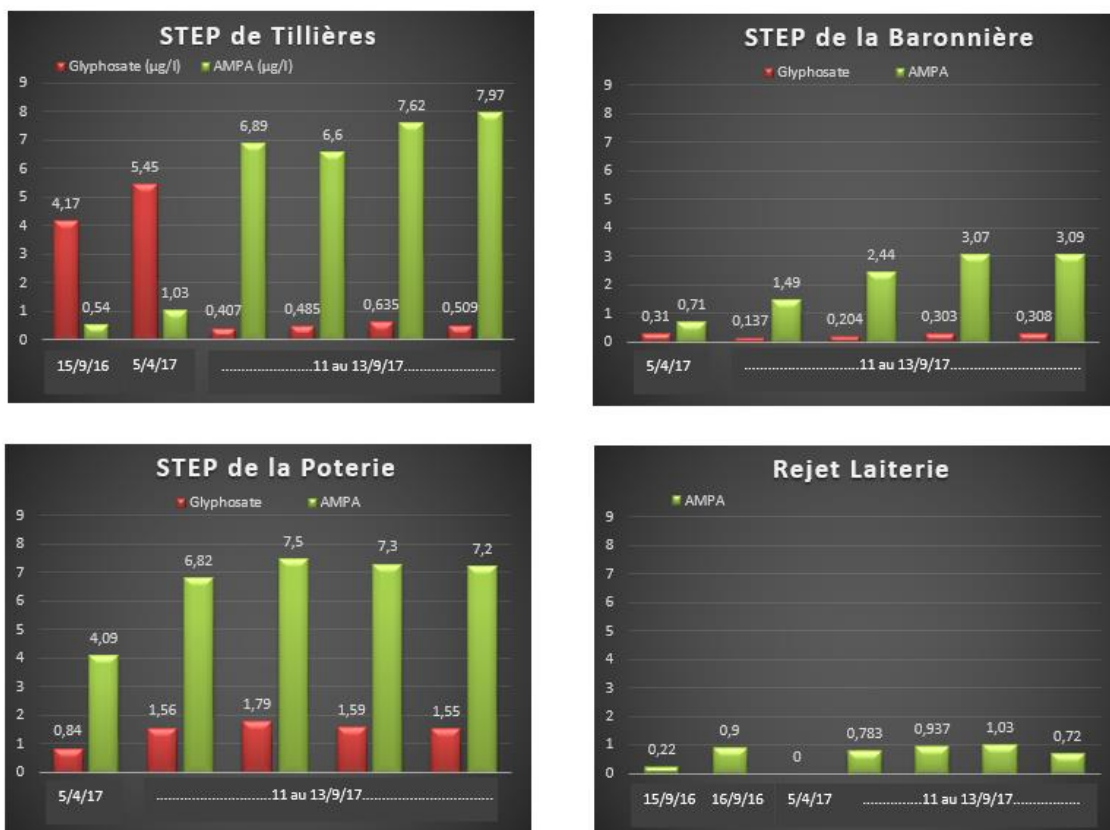


Illustration 11 : Variabilité temporelle des teneurs en glyphosate et AMPA dans les rejets des stations d'épuration et de la laiterie. Les données sont en µg/L.

L'illustration 11 met en évidence la variabilité temporelle des teneurs en glyphosate et AMPA dans les rejets des stations d'épuration et de la laiterie. On notera par exemple que les proportions d'AMPA et glyphosate peuvent être inverses dans le rejet de la STEP de Tillières suivant la période de prélèvement, ou encore que le rejet en AMPA et glyphosate de la STEP de la Baronnière peut varier du simple au double sur une période de 3 jours.

3.1.3. Le bore et ses isotopes

Les effluents des 4 stations d'épuration ont été analysés, les résultats sont synthétisés dans l'illustration 12. Les teneurs en bore varient entre 50 et un peu plus de 100 µg/L avec des valeurs moyennes entre 70 et 75 µg/L pour les 4 stations d'épurations analysées. Les rapports isotopiques sont dans la gamme décrite dans la littérature et présentent des valeurs moyennes entre 6.6 et 10.7 ‰. On note que d'une manière générale les rapports isotopiques augmentent quand les teneurs en bore baissent dans les effluents, ce qui traduit un effet de dilution par des eaux plus faiblement concentrées et à rapport isotopique plus élevé (comme les eaux de pluies locales).

Le rejet de la station d'épuration de l'industrie laitière a aussi été analysé. Les teneurs en bore sont très faibles, entre 2 et 10 µg/L, et les rapports isotopiques élevés : $\delta^{11}\text{B} = 26 \text{ ‰}$. Ces valeurs sont représentatives des valeurs naturelles de la zone d'étude. Le rejet de la station d'épuration de l'industrie laitière ne constitue donc pas une source de bore significative dans les milieux aquatiques.

| | date | Concentration en Bore | | | | | Isotopes du bore | | | | |
|--------------------|------------|-----------------------|------|-------|------|---|----------------------------|-----|------|------|---|
| | | [B] µg/L | min | max | moy | n | $\delta^{11}\text{B}$ ‰ | min | max | moy | n |
| Tillières | 15/09/2016 | 111 | 52,5 | 111,0 | 76,3 | 4 | 5,45 | 5,5 | 8,5 | 6,6 | 4 |
| | 05/04/2017 | 52,5 | | | | | 8,50 | | | | |
| | 12/09/2017 | 84,6 | | | | | 5,85 | | | | |
| | 06/07/2018 | 56,9 | | | | | 6,61 | | | | |
| Poterie | 05/04/2017 | 83,5 | 59,2 | 83,5 | 71,4 | 2 | 9,0 | 9,0 | 12,4 | 10,7 | 2 |
| | 12/09/2017 | 59,2 | | | | | 12,4 | | | | |
| Chalouzière | 15/09/2016 | 111 | | | | 1 | 7,5 | | | | 1 |
| Baronnière | 06/04/2017 | 75,9 | 75,6 | 75,9 | 75,8 | 2 | 9,8 | 8,7 | 9,8 | 9,3 | 2 |
| | 12/09/2017 | 75,6 | | | | | 8,7 | | | | |

Illustration 12 : Teneur en bore (µg/l) et rapport isotopique $\delta^{11}\text{B}$ (‰) des effluents des stations d'épurations échantillonnées dans le bassin de la Sanguèze.

3.1.4. L'anomalie en gadolinium

Les teneurs en Terres Rares ont été analysées dans les différents rejets sélectionnés sur le bassin. Les profils de Terres Rares (REE) normalisés aux valeurs de la croûte continentale supérieure (UCC) sont présentés dans l'illustration 13.

Les rejets des stations d'épuration d'eaux usées présentent tous un pic de gadolinium clairement identifié par rapport aux Terres Rares voisines et en comparaison au profil plat pour la référence naturelle (rivière non impactée en amont du bassin). Les hauteurs de pic diffèrent d'un rejet à l'autre, le plus important est celui de la station d'épuration de la Baronnière qui collecte la plus grande quantité d'effluents. Le plus petit pic est observé à la station de la Chalouzière (152 EH). On note que les profils de la station de Tillières sont différents entre les deux campagnes de prélèvement (sept-16 et avr-17), le pic de gadolinium étant toutefois visible dans les deux cas.

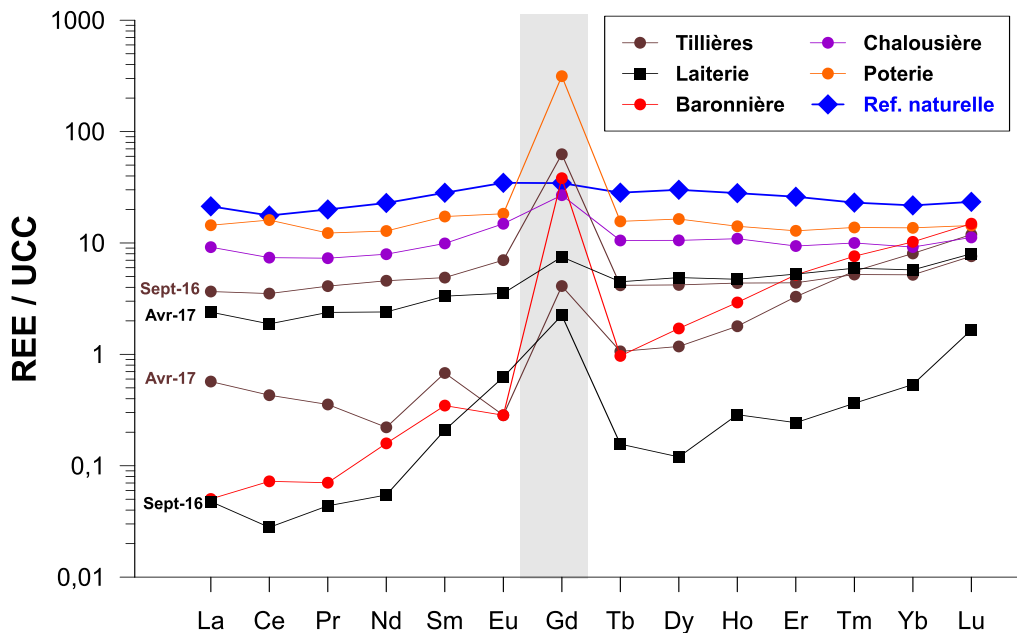


Illustration 13 : Profils des Terres Rares normalisés à la croûte continentale supérieure (REE/UCC) dans les rejets sélectionnés sur le bassin de la Sangèze. Pour comparaison, le profil d'une eau de rivière en amont du bassin (non impactée par des rejets) est reporté en bleu.

Le rejet de la station d'épuration de l'industrie laitière présente lui aussi des profils très distincts entre les deux campagnes. Dans un cas, le pic de gadolinium est marqué, alors que dans l'autre il est négligeable. Nous ne connaissons pas les produits utilisés dans les processus industriels de la laiterie, et donc les proportions de terres rares qu'ils contiennent. Cependant, la station ne collectant que les effluents industriels, on s'attend à l'absence de pic en Gd lié aux examens d'imagerie médicale (IRM).

On retiendra que l'ensemble des stations d'épuration d'eaux usées analysées présentent une anomalie positive en Gd, quelle que soit leur capacité, réseau et type de traitement. L'anomalie gadolinium semble *a priori* donc un bon marqueur des effluents domestiques, y compris en milieu rural avec des stations d'épuration de faible capacité.

3.2. DEVENIR DES TRACEURS DES EAUX USEES DANS LE MILIEU NATUREL

Dans cette section, nous illustrerons le comportement des traceurs sur la base de l'étude de la rivière Braudière (affluent de la Sanguèze), dans l'objectif de répondre aux questions suivantes :

- Parmi les molécules identifiées systématiquement dans les rejets de stations d'épuration, lesquelles sont quantifiées dans la rivière en aval ?
- Quelle est leur persistance dans le milieu ? effets de la dilution, adsorption, absorption, dégradation.

Précisons que :

- La partie amont de la Braudière (point B0) se trouve en contexte agricole sans zone habitée et de fait, aucune STEP n'a été inventoriée. Ensuite plus à l'aval, des zones plus

urbanisées sont traversées par le cours d'eau, des STEP et des rejets industriels sont connus.

- Les relations eau de surface/eau souterraine sont inconnues au début de l'étude.

3.2.1. Campagne de prélèvement exploratoire (septembre 2016)

Les 6 molécules organiques systématiquement quantifiées dans les rejets de stations d'épuration ont été recherchées dans la rivière Braudière en amont et en aval du rejet de la station d'épuration de Tillières (Illustration 14). A noter que ce tronçon de rivière n'a pas de petit cours d'eau qui vienne l'alimenter entre B0 et B2. Les prélèvements ont été réalisés en septembre 2016 en période de basses eaux.

Le 4-p-nonylphenol et le bisphénol A ne sont pas quantifiés dans la rivière à 1.5 km en aval du rejet de la station d'épuration (teneur inférieure à la limite de quantification).

Le benzotriazole, tolyltriazole et l'oxazépam sont présents dans la rivière 1.5 km en aval de la station d'épuration de Tillières, alors que leur teneur est inférieure à la limite de quantification en amont du rejet de la station d'épuration (Illustration 15). Entre la teneur de chaque molécule mesurée dans le rejet de la station d'épuration et la valeur mesurée dans la rivière en aval, le facteur d'atténuation n'est pas le même, il varie d'environ 6 pour le tolyltriazole et l'oxazépam à presque 10 pour le benzotriazole. Différents processus doivent être envisagés pour expliquer l'atténuation et les différences d'atténuation observées : la dilution, l'adsorption, l'absorption ou encore la dégradation.

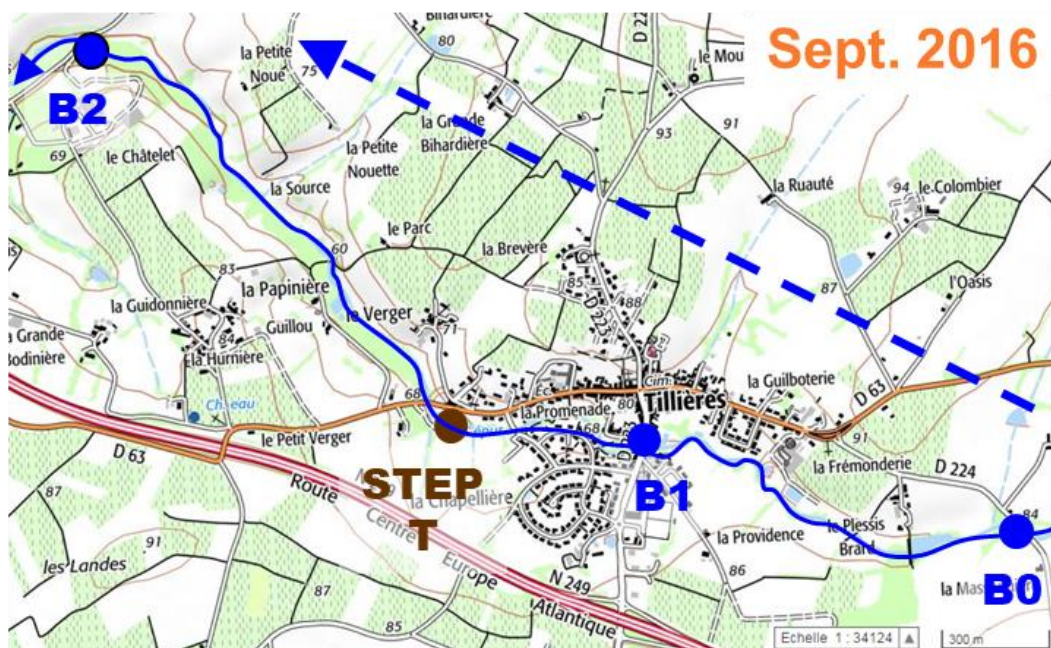


Illustration 14 : Localisation des points d'échantillonnage dans la rivière Braudière en amont (B0 et B1) du rejet de la station d'épuration de Tillières (STEP T) et en aval du rejet (B2).

La conductivité électrique (CE), systématiquement corrigée à 25°C, a été mesurée à chaque point d'échantillonnage. La conductivité électrique de la station d'épuration étant de l'ordre de 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, par mélange avec l'eau de la rivière en amont du rejet (CE $\sim 500 \mu\text{S}/\text{cm}$) on devrait observer une augmentation de la conductivité électrique dans la rivière en aval à B2. Or c'est l'inverse que l'on observe avec une conductivité électrique en B2 de l'ordre de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Illustration 16).

Identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les ressources en eaux

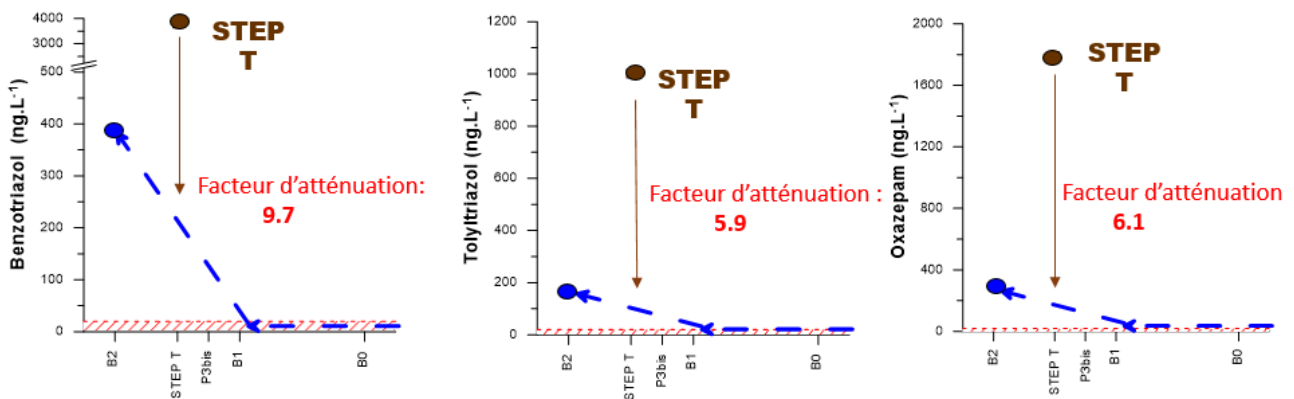


Illustration 15 : Evolution des teneurs en benzotriazole, tolyltriazole et oxazépam dans la rivière Braudière.

Cette évolution spatiale de la conductivité électrique ne peut être expliquée par une dilution des eaux de la rivière par des eaux de conductivité électrique plus faible et provenant des eaux souterraines puisqu'aucun apport d'eau superficiel n'est présent sur ce tronçon de rivière. Une eau souterraine a été mesurée en bordure de la Braudière en amont immédiat du rejet de la station d'épuration avec une conductivité électrique d'environ 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Cette valeur de conductivité électrique ne peut expliquer celle mesurée en B2 qui est beaucoup plus faible. L'eau souterraine analysée provient d'un puits de jardin potager en culture, une part de sa minéralisation est anthropique puisque la teneur en nitrates est de 58 mg/L.

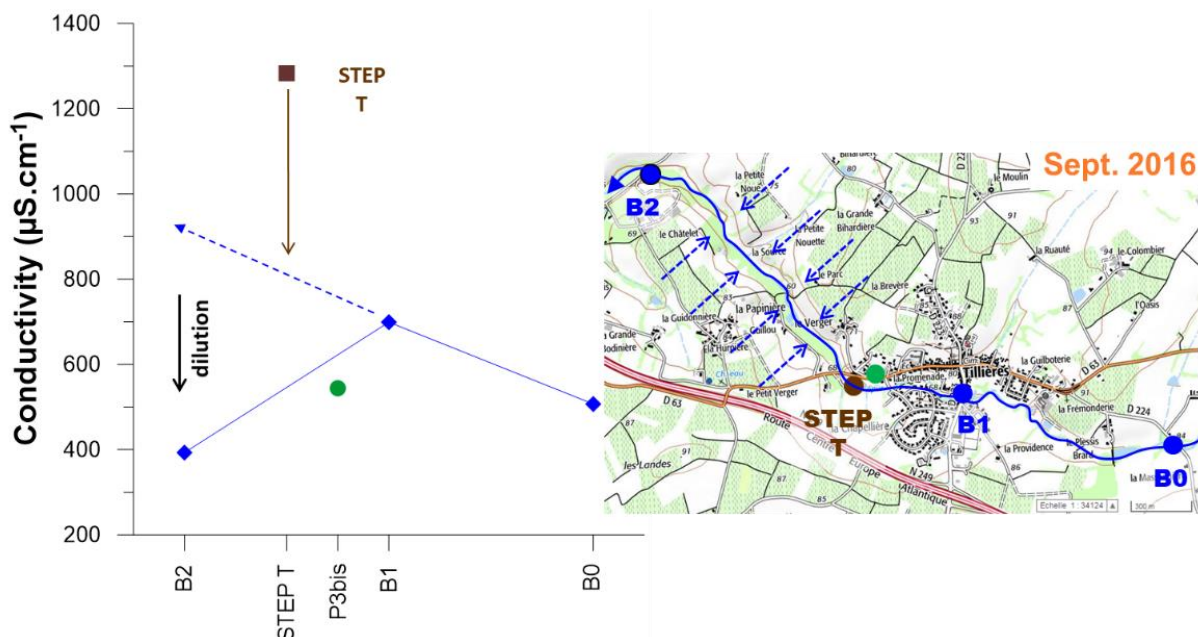


Illustration 16 : Evolution de la conductivité électrique (corrigeé à 25°C) dans la rivière Braudière.

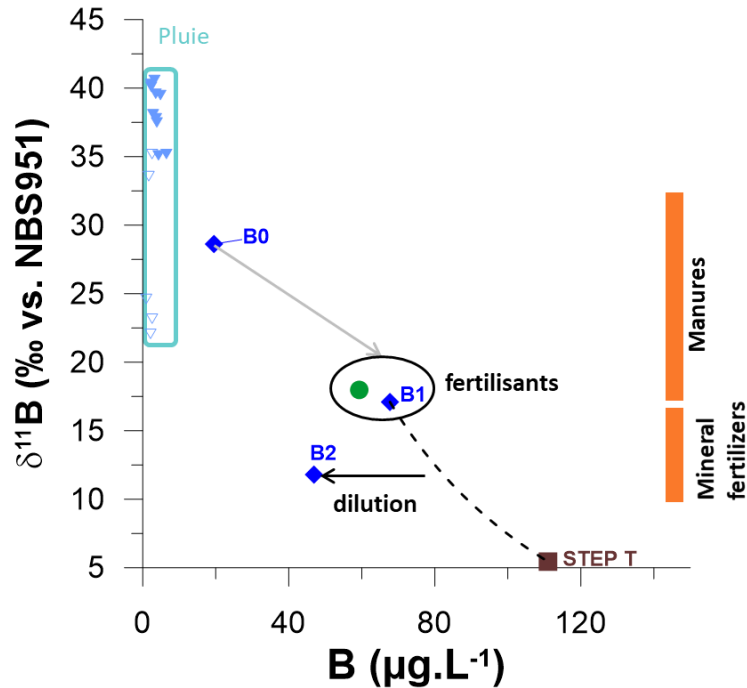


Illustration 17 : Rapport isotopique $\delta^{11}\text{B}$ en fonction de la teneur en bore dans les eaux du bassin de la Braudière (eau de surface en bleu, eau souterraine en vert).

Les isotopes du bore $\delta^{11}\text{B}$ ainsi que la teneur en bore ont été mesurés dans ces mêmes échantillons (Illustration 17). La valeur $\delta^{11}\text{B}$ mesurée dans les eaux de rejet de la station d'épuration sont de l'ordre de 5‰ alors que la rivière en amont du rejet présente une signature proche de 30‰ similaire à celle de la recharge par les pluies, la rivière en amont présente aussi les plus faibles teneurs en bore. Plus en aval, au niveau de B1 et dans l'eau souterraine du puits de jardin, la teneur est environ multipliée par 3 avec un rapport isotopique plus faible, ce qui est compatible avec un impact agricole. Pour le point B2 en aval du rejet de la station d'épuration, un mélange simple entre le rejet et la rivière en amont du rejet devrait conduire à avoir le point B2 situé sur la courbe de mélange en pointillés noirs. Or si le rapport isotopique baisse en lien avec l'impact du rejet de la station d'épuration, la concentration en bore baisse aussi alors qu'elle devrait augmenter. Ceci corrobore l'hypothèse de la dilution par un apport d'eau souterraine peu minéralisée et pauvre en bore.

Les teneurs en Terres Rares ont aussi été mesurées. L'illustration 18 présente les profils de Terres Rares normalisées à la croûte continentale supérieure. L'eau souterraine et la rivière Braudière en amont du rejet ne présente pas de pic en gadolinium typique des rejets de station d'épuration. En aval du rejet, qui lui présente un fort pic en Gd, la rivière Braudière (B2) présente bien un pic en gadolinium dans son profil, marquant clairement l'impact du rejet de la station d'épuration. On notera toutefois que ce traceur ne permet pas mettre en évidence un quelconque effet de dilution lié à des apports latéraux d'eaux souterraines.

Identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les ressources en eaux

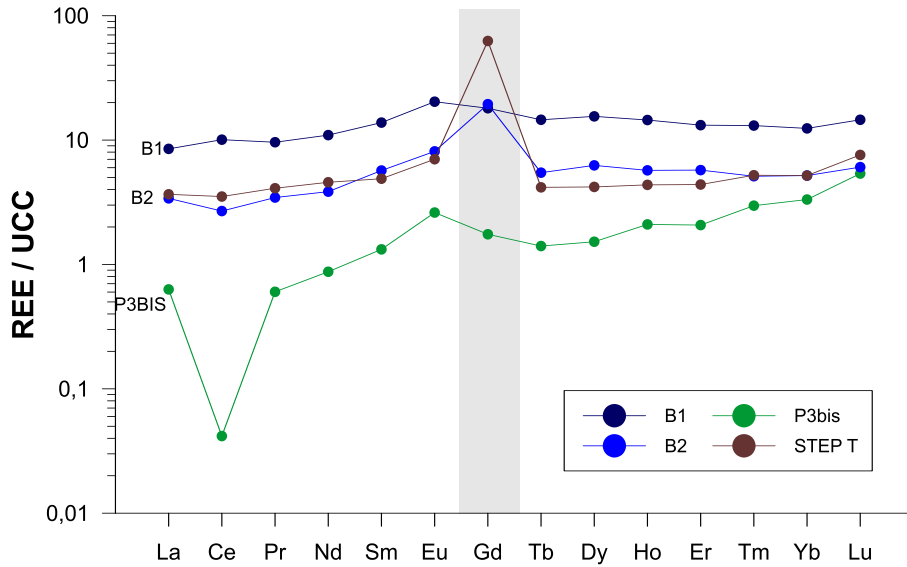


Illustration 18 : Profils des Terres Rares normalisées à la croûte continentale supérieure (REE/UCC) dans les eaux du bassin de la Braudière (eau de surface en bleu, eau souterraine en vert, rejet de station d'épuration en brun).

3.2.2. Quantification des apports : rejet et apports d'eaux souterraines (avril 2017)

Une seconde campagne de prélèvements a été réalisée en avril 2017 en période de hautes eaux (Illustration 19).

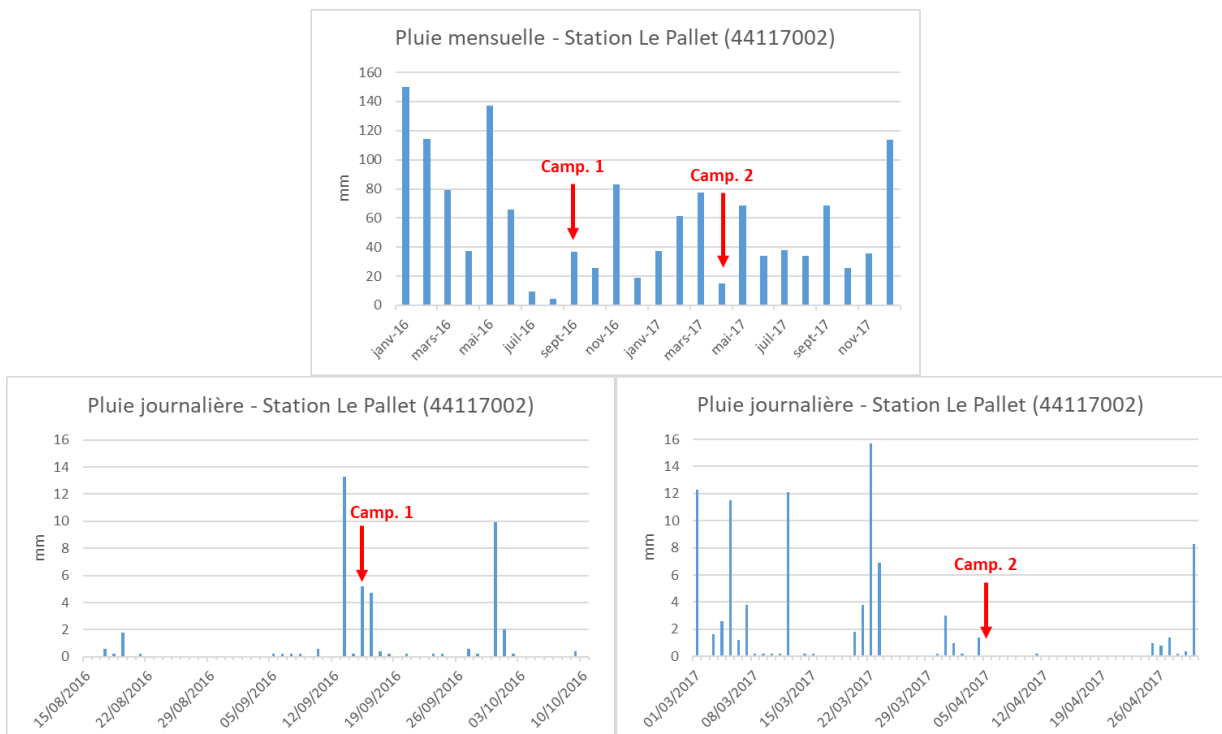


Illustration 19 : Données de pluie de la station Météo France de Le Pallet (44117002), altitude 35m, coordonnées lat : 47°08'24"N - lon : 1°20'12"W , sur la période 2016-2017. Les deux campagnes de prélèvements sont replacées dans le contexte annuel (cumuls mensuels) et de la période de chaque prélèvement (cumuls journaliers). La station est distante de 12 km à l'ouest de la zone d'étude.

Lors de cette campagne, les apports en eaux souterraines ont cherché à être identifiés, quantifiés et analysés, en particulier en aval du rejet de la station d'épuration. Une source émergente à flanc de coteau située entre le rejet de la station d'épuration et B2 a été identifiée et prélevée. Les débits de la rivière Braudière ont été mesurés en chaque point de prélèvement (Illustration 20). On notera que la mesure de débit sur des cours d'eau à faible débit (ici < 10 L/s) est entachée d'une incertitude qui peut être importante. Les valeurs seront ainsi interprétées en relatif et non en valeur absolue. Les mesures ont été effectuées au micro-moulinet ou au seau selon le débit.

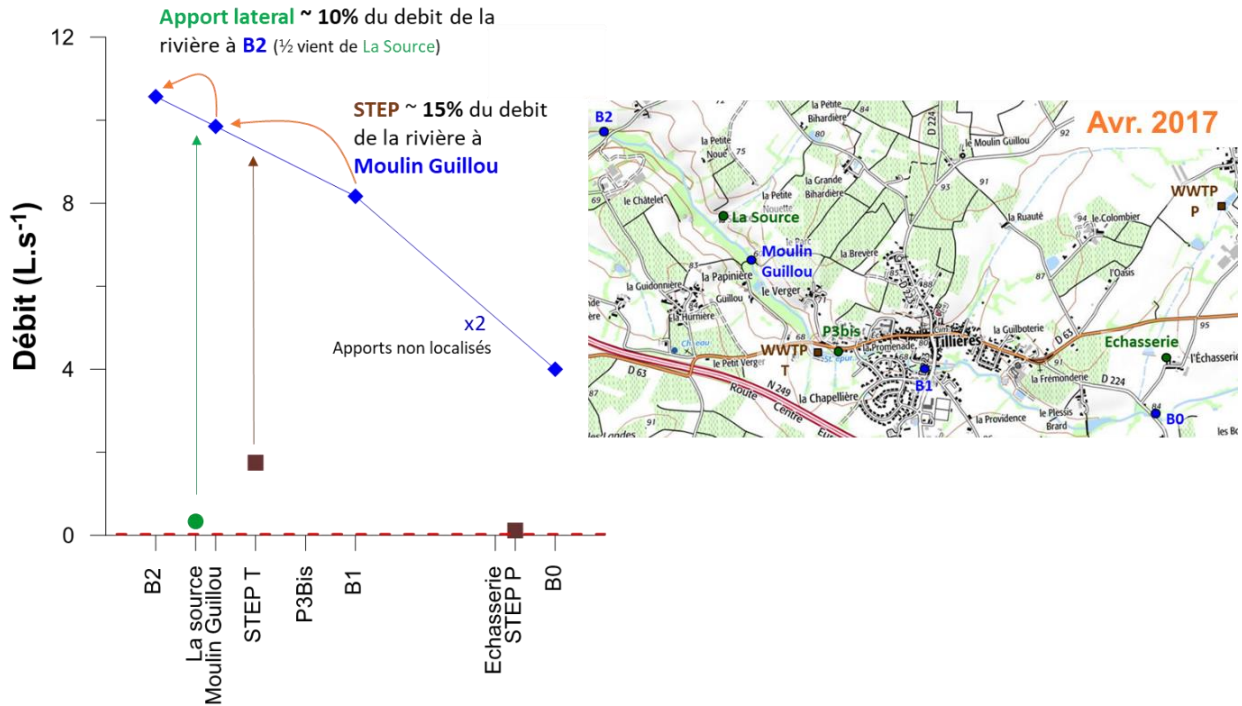


Illustration 20 : Mesures de débit pour chaque point de prélèvement le long de la rivière Braudière (avril 2017).

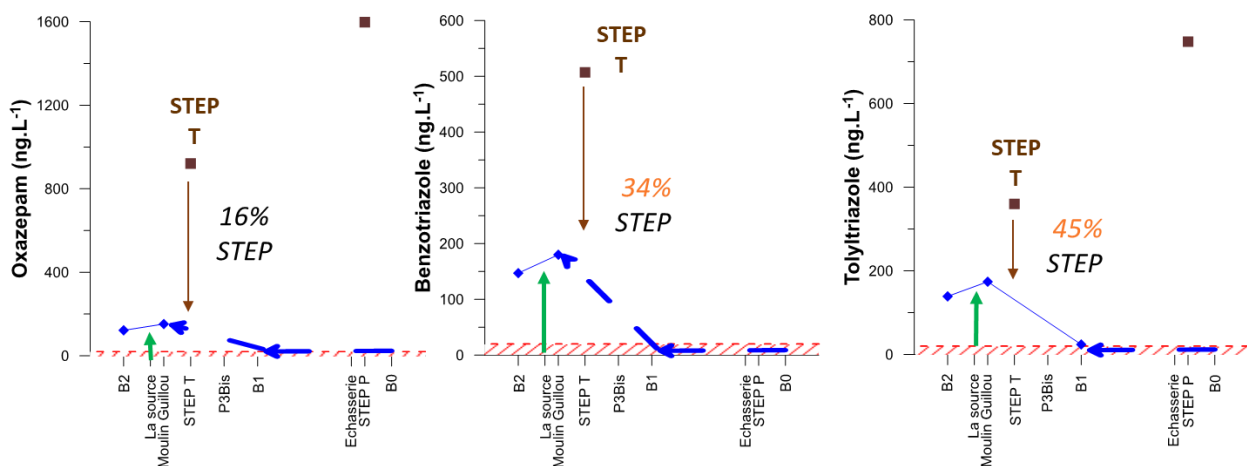


Illustration 21 : Evolution des teneurs en benzotriazole, tolyltriazole et oxazépam dans la rivière Braudière (avril 2017).

Le rejet de la station d'épuration de la Poterie (P) s'infiltré dans le fossé et ne rejoint pas la rivière Braudière (lors de notre passage). Le débit double entre B0 et B1, les apports n'ont pas été recherchés ici. En aval, le rejet de la station d'épuration de Tillières (T) contribue à environ 15% du débit de Braudière au niveau du point de prélèvement Moulin Guillou. Entre Moulin Guillou et B2, les apports d'eau souterraine à la rivière représentent environ 10% du débit en B2, la moitié étant expliquée par La Source, résurgence de la nappe des coteaux (Illustration 20).

L'illustration 21 présente les teneurs en benzotriazole, tolyltriazole et oxazépam dans les rejets, les eaux souterraines et la rivière Braudière. Si les teneurs dans la station d'épuration P en amont du bassin sont importantes pour ces trois molécules, les teneurs dans la rivière Braudière en B1 restent en dessous de la limite de quantification, les eaux de rejet de la station d'épuration P ne rejoignant pas la rivière. A Moulin Guillou, environ 550 m en aval du rejet de la station d'épuration T, les trois molécules sont quantifiées, de même qu'au niveau de B2 à 950 m plus en aval où les teneurs sont plus faibles :

- L'oxazépam : La teneur mesurée dans la rivière à Moulin Guillou correspond à un apport de 16% du rejet de la station d'épuration T, ce qui est en accord avec les débits mesurés. Le comportement de l'oxazépam semble donc conservatif entre le rejet et Moulin Guillou. Au niveau de B2, la teneur en oxazépam baisse, correspondant à une dilution d'environ 20% par une eau ne contenant pas de d'oxazépam telle que mesurée à La Source. Aux incertitudes de mesure de débit prêt, l'oxazépam apparait conservatif, sa diminution de concentration étant uniquement expliquée par de la dilution.
- Le benzotriazole et le tolyltriazole : les teneurs mesurées dans la rivière à Moulin Guillou sont supérieures à celles attendues par l'apport du rejet de la station d'épuration T. Pour le benzotriazole, l'apport de la station d'épuration serait de 34% et de 45% pour le tolyltriazole. Cet excès apparent dans la rivière pourrait correspondre à une désorption depuis la phase particulaire, une sous-estimation de la teneur du rejet pour ces deux molécules, ou bien encore une variabilité temporelle du rejet même si les prélèvements ont été réalisés à une heure d'intervalle afin de minimiser cet effet. Ces différentes hypothèses ne peuvent être départagées à ce stade. Plus en aval, la baisse observée en B2 pour ces deux molécules correspond à une dilution d'environ 20% par une eau exempte de benzotriazole et tolyltriazole, telle que celle mesurée à La Source. De même que pour l'oxazépam, aux incertitudes de mesure de débit prêt, ces deux molécules apparaissent conservatives, leur diminution de concentration étant uniquement expliquée par de la dilution.

L'illustration 22 présente les rapport isotopiques du bore ($\delta^{11}\text{B}$) en fonction de la teneur en bore dans les eaux du bassin de la Braudière. L'émergence des eaux souterraines « La Source » présente une teneur en bore faible ainsi qu'un rapport isotopique élevé, similaire au point B0 en amont du bassin, et qui traduit la recharge naturelle par les pluies, sans apport de bore anthropique. Le puits du jardin potager P3bis présente une signature similaire à celle mesurée lors de la campagne de septembre 2016, avec une teneur en bore plus élevée que les eaux de rivière et une signature isotopique incompatible avec un apport d'eau usées domestiques, et compatible avec des apports agricoles. Dans cette campagne, une eau souterraine « Echasserie » a été prélevée à proximité du fossé recevant les effluents de la station d'épuration de la Poterie (P), on notera ici que la teneur supérieure à 70 $\mu\text{g/L}$ mesurée dans cette eau souterraine ne porte pas l'empreinte isotopique typique des rejets d'eaux usées domestiques. Cette signature est typique d'apports agricoles.

Au sein de la rivière Braudière, l'apport du rejet de la station d'épuration de Tillières peut être calculé selon un mélange binaire entre la rivière B1 et le rejet de la station d'épuration (T), la résultante de ce mélange est la rivière Braudière à Moulin Guillou. L'illustration 22 présente la courbe de mélange calculée entre ces deux pôles. L'échantillon de Moulin Guillou se situe bien

sur cette courbe de mélange, sa position sur cette courbe traduit l'apport de la station d'épuration dans le mélange à hauteur de 15% ce qui est en parfait accord avec l'estimation faite sur la base des mesures de débits, mais aussi via les calculs sur la base de l'oxazépam.

Le même calcul est effectué dans la partie aval de la rivière entre Moulin Guillou et B2 afin de calculer l'impact des eaux souterraines sur la rivière en se basant sur l'échantillon de l'émergence latérale « La Source ». L'illustration 22 montre que la position du point B2 sur la courbe de mélange reflète un apport d'eau souterraine de type « La Source » à hauteur d'environ 20%, là encore, en accord avec les estimations faites précédemment.

Les isotopes du bore couplés à la mesure de la teneur en bore s'avèrent ici un excellent marqueur de l'impact des eaux usées dans la rivière Braudière. On notera que la teneur en bore du rejet de la station d'épuration de Tillières baisse significativement en avril 2017 (~50 µg/L contre ~110 µg/L en septembre 2016), et que la signature isotopique en bore augmente légèrement, probablement en raison d'une dilution par une eau pauvre en bore ; le traceur reste cependant pertinent. Pour les eaux souterraines, malgré les plus fortes teneurs en bore mesurées par rapport aux références naturelles, les isotopes du bore permettent d'éliminer l'hypothèse d'un impact des eaux usées domestiques.

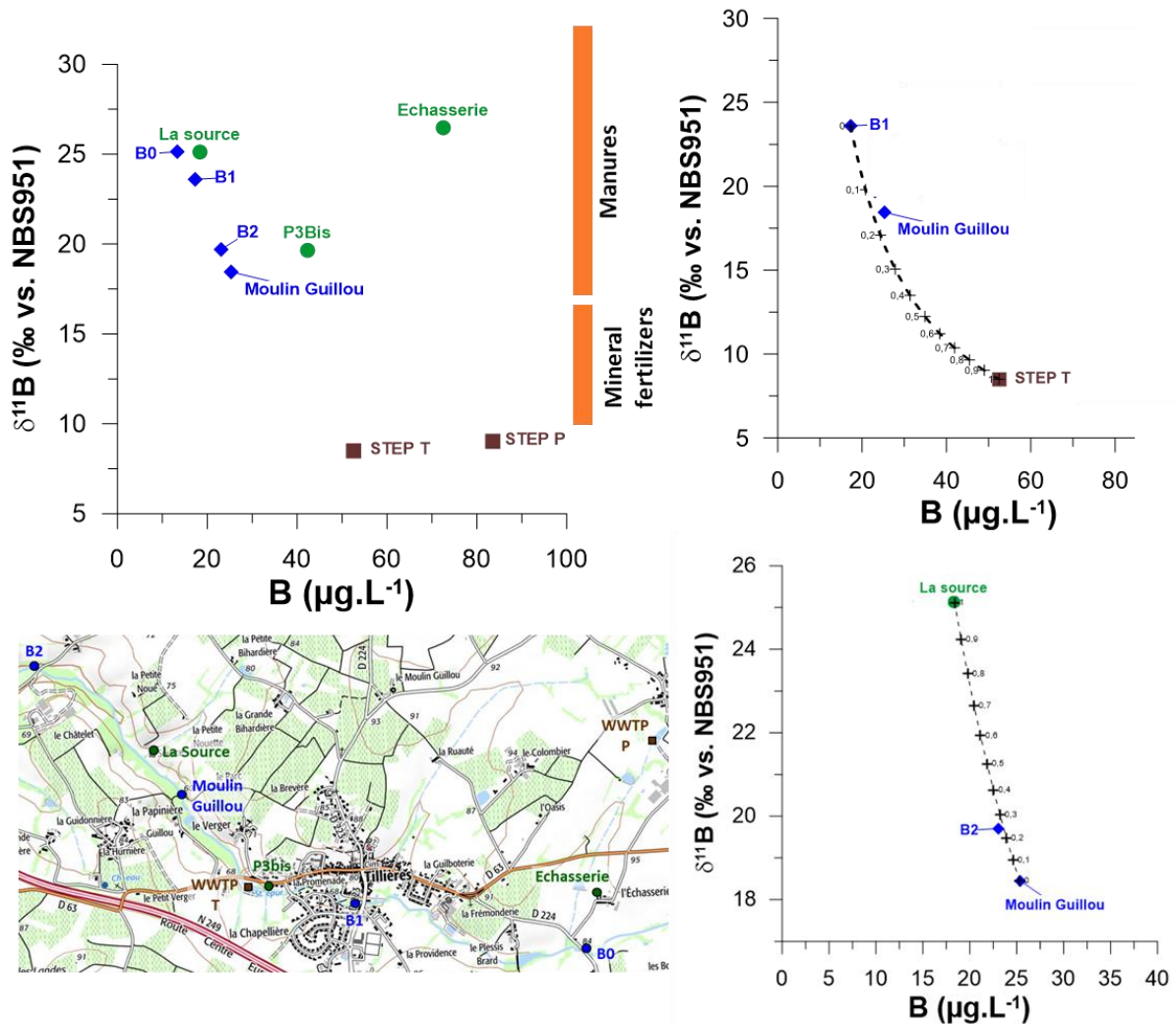


Illustration 22 : Rapport isotopique $\delta^{11}B$ en fonction de la teneur en bore dans les eaux du bassin de la Braudière (eau de surface en bleu, eau souterraine en vert, rejets en brun). Courbes de mélange calculées entre B1 et la station d'épuration T, et Moulin Guillou et La Source. Campagne d'avril 2017.

Les profils de Terres Rares des eaux souterraines de la seconde campagne d'avril 2017 ne montrent pas de pic de gadolinium (Illustration 23). Le rejet de la station d'épuration de Tillières (T) présente bien un pic en gadolinium mais avec des teneurs environ un ordre de grandeur plus faibles que lors de la campagne de septembre 2016 (dilution). Il en résulte que les échantillons de Moulin Guillou et B2 en aval du rejet de la station d'épuration de Tillières ne présentent pas de pic de gadolinium marqué. L'anomalie en gadolinium se révèle donc être un traceur non pertinent dans les conditions de cette campagne (faibles teneurs émises et dilution par des eaux souterraines alimentant les eaux de surface à l'aval du rejet de la STEP).

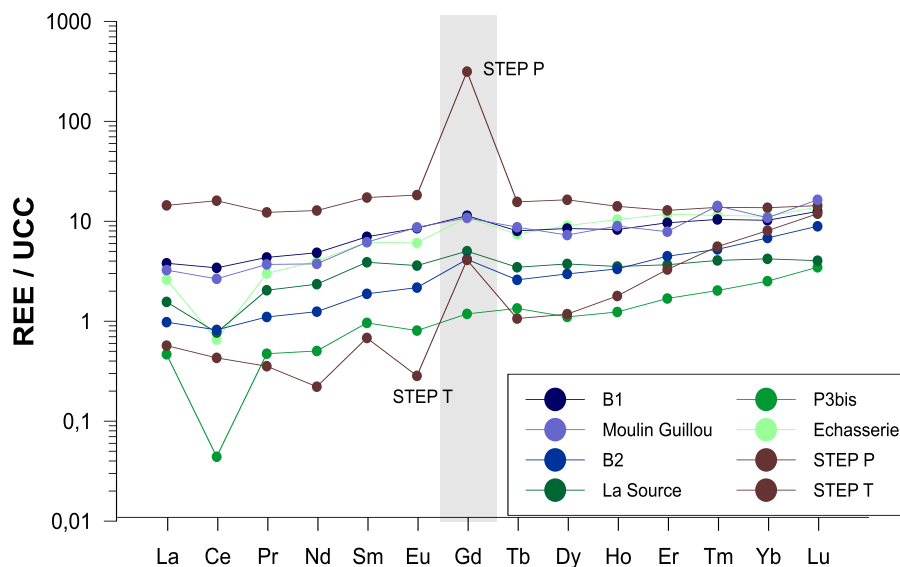


Illustration 23 : Profils des Terres Rares normalisées à la croûte continentale supérieure (REE/UCC) dans les eaux du bassin de la Braudière (eau de surface en bleu, eau souterraine en vert, rejet de station d'épuration en brun). Campagne d'avril 2017.

Cette campagne de prélèvements a permis de confirmer la pertinence des isotopes du bore pour tracer la présence d'eaux usées domestiques dans les masses d'eau. Ces échantillonnages ont aussi permis de confirmer la présence des trois molécules oxazépam, benzotriazole et tolyltriazole dans les eaux de surface en aval du rejet de la station d'épuration, l'oxazépam semblant présenter un comportement conservatif au sein de la rivière, alors que le benzotriazole et le tolyltriazole sont mesurés en excès dans la rivière en aval du rejet (variabilité du rejet ?), leur comportement semblant ensuite conservatif dans la partie aval de la rivière. L'anomalie en gadolinium ne s'avère pas un traceur pertinent lors de cette campagne, probablement en raison de la variabilité importante des teneurs en Terres Rares dans le rejet de la station d'épuration de Tillières et de l'impact de la dilution par les eaux souterraines.

3.2.3. Suivi fin du comportement des traceurs potentiels en aval des rejets d'eaux usées domestiques (Juillet 2018)

Une dernière campagne de prélèvements a été réalisée en juillet 2018 avec pour objectif de mieux identifier le comportement des traceurs potentiels en aval du rejet via un échantillonnage plus dense. Les débits ont été mesurés systématiquement en chaque point de prélèvement en rivière, pour les rejets et pour évaluer les apports d'eau latéraux à la rivière via les eaux souterraines.

Le débit augmente entre B0 et B2 et passe d'environ 5 L/s à 30 L/s (Illustration 24), on remarque que les mesures de débit de la Braudière pour les points « amont source » et « amont B2 » sont plus faibles qu'attendues, pour ces deux points, les conditions de mesure étaient difficiles (niveau d'eau très faible dans la rivière). Lors de cette campagne, la contribution du rejet de la station d'épuration de Tillières est évaluée à 10% du débit de la rivière mesurée en aval immédiat, ensuite, la contribution diffuse des eaux souterraines est évaluée à 40% du débit de la rivière mesurée en B2 par rapport au débit en aval immédiat du rejet de la station d'épuration de Tillières.

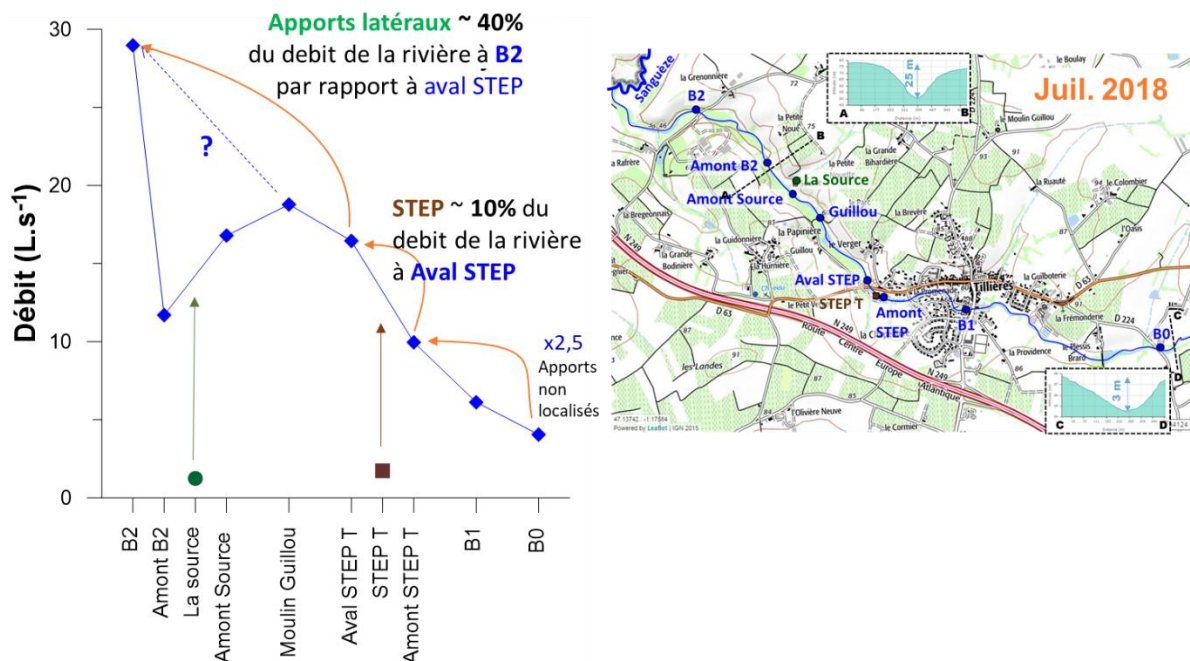


Illustration 24 : Mesures de débit pour chaque point de prélèvement le long de la rivière Braudière (Juillet 2018).

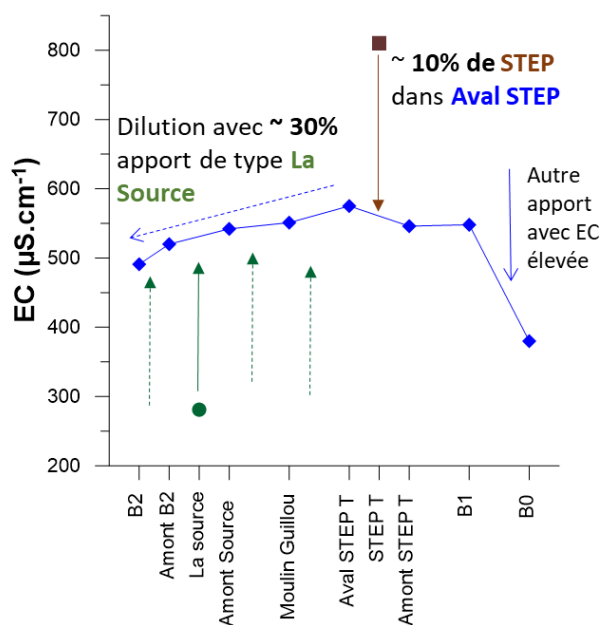


Illustration 25 : Profil de conductivité électrique (corrigée à 25°C) le long de la rivière Braudière et des différents apports à la rivière (rejet et eaux souterraines). Campagne de juillet 2018.

La mesure du profil de conductivité électrique est présentée sur l'illustration 25. Entre B0 et B1, la conductivité électrique augmente très significativement, passant de 380 à 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$, traduisant l'apport d'une eau avec une conductivité électrique élevée, la nature de cet apport sera discutée plus loin. La conductivité reste ensuite stable entre B1 et l'amont immédiat du point de rejet de la station d'épuration de Tillières. L'augmentation de conductivité électrique de la rivière au point en aval immédiat de la station d'épuration s'explique par une apport d'environ 10% du rejet de la station d'épuration dont la conductivité électrique est de 810 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ensuite, la conductivité électrique décroît dans la rivière passant de 575 à 490 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en B2, ce qui correspond à une dilution avec un apport d'eau de type « La Source » d'environ 30%. Ces valeurs sont dans les mêmes ordres de grandeur que celles obtenues par la mesure des débits.

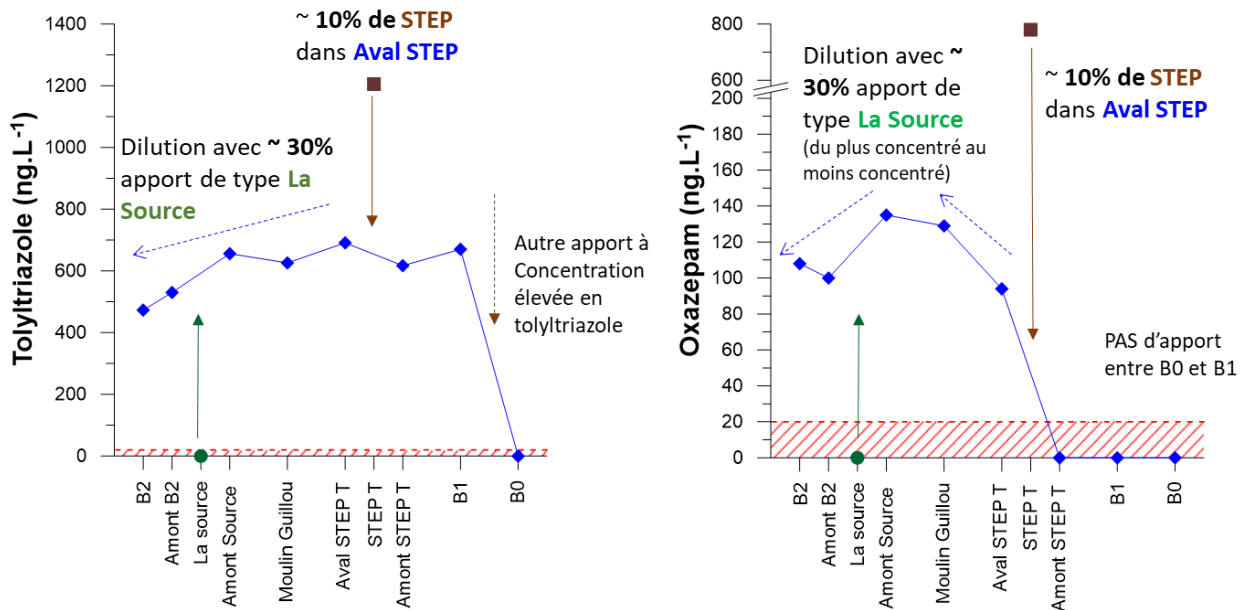


Illustration 26 : Evolution des teneurs en tolyltriazole et oxazépam dans la rivière Braudière (Juillet 2018).

L'illustration 26 présente l'évolution des teneurs en tolyltriazole et oxazépam dans la rivière Braudière avec les différents apports mesurés.

- Le tolyltriazole, n'est pas quantifié au point B0 en amont de la rivière (teneur inférieure à la limite de quantification). Au point B1, la teneur est très élevée à 670 ng/L, cette augmentation entre B0 et B1 ne peut s'expliquer que par un apport d'eau fortement concentrée en tolyltriazole. On notera que lors des campagnes de septembre 2016 et d'avril 2017, la teneur en tolyltriazole au point B1 était inférieure à la limite de quantification, mais que du tolyltriazole avait été détecté lors d'un échantillonnage en septembre 2017. L'hypothèse faite à ce jour pour expliquer cette teneur est le rejet (non constant dans le temps, à l'échelle saisonnière) d'une entreprise vinicole dont les eaux de la lagune qui traite ses effluents sont rejetées dans la Braudière environ 450 m en amont du point de prélèvement B1. Il n'a cependant pas été possible d'échantillonner ce rejet dans le cadre de cette étude.

Le rejet de la station d'épuration de Tillières est plus de trois fois plus concentré en tolyltriazole que lors de la campagne d'avril 2017 et du même ordre de grandeur qu'en septembre 2016, et atteint 1200 ng/L. La teneur mesurée dans la rivière Braudière en aval immédiat du rejet augmente et traduit un apport de l'ordre de 10% de la station d'épuration dans le mélange à Aval STEP T. Plus en aval, la teneur en tolyltriazole baisse dans la Braudière pour atteindre 470 ng/L en B2. La baisse entre Aval STEP T et B2 est compatible avec une dilution de l'ordre de 30 % avec une eau souterraine sans tolyltriazole de type de celle analysée à la Source.

- L'oxazépam, n'est pas quantifié dans toute la partie amont de la rivière Braudière (teneurs inférieures à la limite de quantification) de B0 à Amont STEP T. L'absence d'oxazépam, alors que l'on retrouve du tolyltriazole dans la rivière en B1, tend à montrer que la présence de tolyltriazole n'est pas liée à des rejets d'eaux usées mais plutôt à un rejet de type industriel.

La station d'épuration de Tillières présente une teneur de 780 ng/L d'oxazépam, soit du même ordre de grandeur que la teneur mesurée en avril 2017 et environ deux fois plus faible qu'en septembre 2016. En aval immédiat de la station d'épuration, la contribution du rejet est de l'ordre de 10% sur la base du calcul de mélange avec l'oxazépam, ce qui est en accord avec les calculs précédents sur la base des autres traceurs. En aval dans la Braudière, le taux de dilution atteint environ 30% par un apport d'eau souterraine dépourvue d'oxazépam telle que mesurée dans La Source.

Lors de cette campagne de Juillet 2018, les traceurs ci-dessus ont un comportement conservatif dans la rivière, seule la dilution semble contrôler les variations de teneur observées. Par ailleurs, lors de cette campagne, un rejet probablement de type industriel, a pu être identifié dans la partie amont du bassin. Ce rejet est riche en tolyltriazole et dépourvu d'oxazépam, il est très variable dans le temps, ce qui est probablement à relier au type d'activité (viticulture) avec des périodes de lavage de cuves/installations concentrées sur certaines périodes de l'année. Le rejet n'a pas été échantillonné directement, seule la résultante du mélange dans la rivière a été mesurée à environ 450 m en aval.

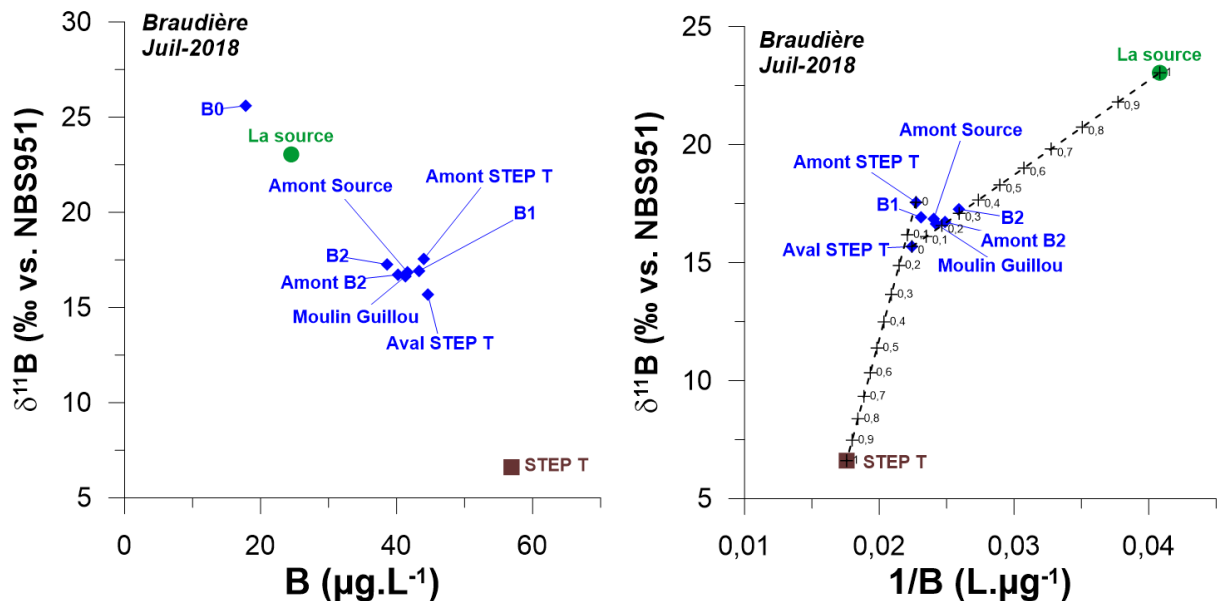


Illustration 27 : Rapport isotopique $\delta^{11}\text{B}$ en fonction de la teneur en bore (gauche) et l'inverse de la teneur en bore (droite) dans les eaux du bassin de la Braudière (eau de surface en bleu, eau souterraine en vert, rejets en brun). Courbes de mélange calculées entre Amont STEP T et STEP T, et Aval STEP T et La Source. Campagne de juillet 2018.

Les résultats des isotopes du bore sont présentés dans l'illustration 27, en fonction de la teneur en bore d'une part, et de l'inverse de la teneur en bore d'autre part permettant de visualiser des mélanges par des droites. Le B0 en amont du bassin présente, à l'image des autres campagnes le rapport isotopique $\delta^{11}\text{B}$ le plus élevé et la teneur en bore la plus faible, proche des apports naturels par les pluies. La Source, eau souterraine issues des coteaux de l'aval du bassin, présente aussi des teneurs faibles en bore et une signature $\delta^{11}\text{B}$ proche du signal naturel.

Le point B1 présente une teneur en bore presque deux fois et demie plus élevée qu'en B0 avec un rapport isotopique plus faible à 17 ‰. Une telle variation résulte d'un apport relativement

concentré en bore avec un rapport isotopique inférieur à 17 ‰. Un apport de type STEP T ne peut expliquer la signature de B1, selon l'illustration 28, un apport avec une signature isotopique de l'ordre de 13 ‰ et une concentration d'environ 100 µg/L de bore permettrait d'expliquer la signature de l'échantillon B1. Une signature isotopique de l'ordre de 13 ‰ semble réaliste, une telle valeur ayant été mesurée dans la station d'épuration de la Poterie (STEP P) en septembre 2017. Selon cette hypothèse, l'apport (de type industriel vinicole ?) représenterait environ 30% du mélange, ce qui est compatible avec les mesures de débit, celui-ci passant de 4.0 à 6.1 L/s entre B0 et B1.

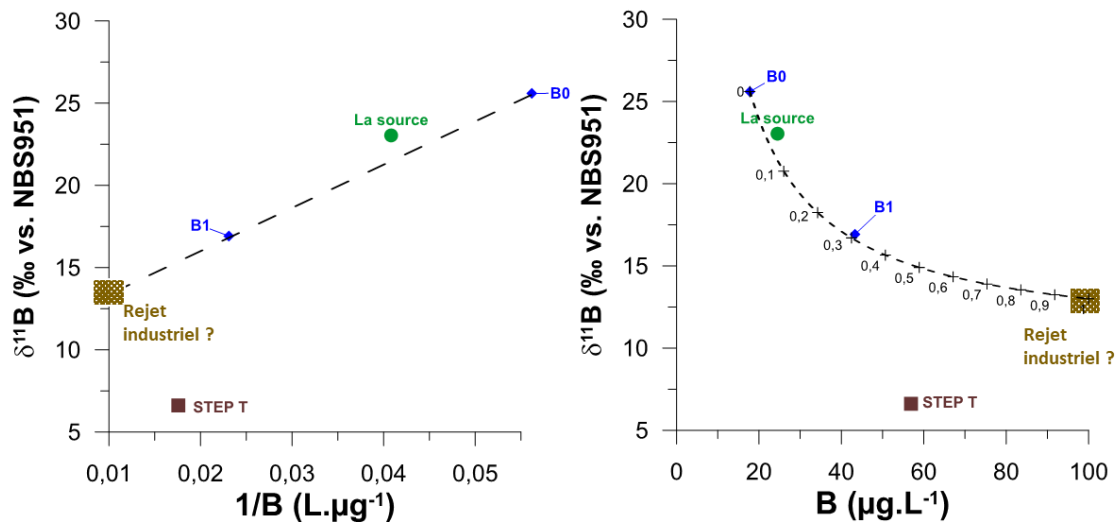


Illustration 28 : Hypothèse de signature isotopique et teneur en bore du rejet industriel entre B0 et B1 pouvant correspondre à l'entreprise vinicole sur ce secteur.

Entre B1 et Amont STEP T, la signature de la rivière reste similaire (Illustration 27). Le rejet de la STEP T, avec sa signature typique des eaux usées (faible rapport isotopique et plus forte teneur en bore), induit une baisse du rapport isotopique et une augmentation de la concentration en bore dans le mélange prélevé à Aval STEP T. Le calcul de mélange à deux composants, présenté dans l'illustration 27, permet d'évaluer la proportion du rejet de la STEP à un peu plus de 10% dans le mélange, ce qui est tout fait cohérent avec les estimations basées sur les autres traceurs. Enfin, de Aval STEP T à B2, les échantillons s'alignent sur une droite de mélange entre Aval STEP T et l'échantillon d'eau souterraine La Source dans le diagramme $\delta^{11}\text{B}$ vs. $1/B$ (Illustration 27). En B2, la contribution des apports d'eau souterraine (de type La Source) est évaluée à 30%, là encore en accord avec les estimations précédentes.

Cette campagne de juillet 2018, par un échantillonnage avec plus de points le long de la rivière Braudière a permis (1) de mieux comprendre le comportement des traceurs pressentis et de confirmer leur caractère conservatif à cette échelle et dans le contexte de cette étude, et (2) d'identifier un autre rejet, probablement de type industriel (viticulture ?) qui a un fort impact sur la rivière en tolyltriazole mais n'a pas d'impact pour l'oxazépam (substance médicamenteuse seulement présente dans les eaux usées domestiques). Pour aller plus loin, un échantillonnage de ce rejet serait nécessaire.

3.3. LE GLYPHOSATE ET L'AMPA DANS LE MILIEU NATUREL

3.3.1. Sources et comportement du glyphosate et de l'AMPA

Dans cette section, un regard particulier est porté sur le comportement du glyphosate et de l'AMPA au regard de celui déterminé pour les traceurs du paragraphe précédent. Les données sont celles de la rivière Braudière. L'objectif est de répondre aux questions suivantes :

- Le glyphosate et l'AMPA ont-ils le même comportement que les autres traceurs ?
- Identifie-t-on des apports en glyphosate et/ou AMPA autres que le rejet de la station d'épuration de Tillières ?

Lors de la campagne de septembre 2016 (Illustration 29), les teneurs en glyphosate et AMPA sont inférieures à la limite de quantification en B0 (amont du ruisseau). En B1, glyphosate et AMPA sont quantifiés, impliquant un apport entre les deux points de prélèvement, sans que celui-ci ne puisse être identifié ni quantifié. La station d'épuration de Tillières (STEP T) rejette à la fois du glyphosate et de l'AMPA (cf. § 3.1.2), ce qui pourrait expliquer la teneur mesurée en glyphosate en B2, mais pas celle mesurée en AMPA. En effet, la teneur mesurée en AMPA en B2 est supérieure à celle mesurée en B1 mais aussi supérieure à celle du rejet de la STEP. Plusieurs hypothèses sont envisageables à ce stade pour expliquer les teneurs supérieures à 4 µg/L en AMPA en B2 : une dégradation du glyphosate en AMPA dans la rivière, et/ou un (des) apport(s) en AMPA par ruissellement ou par apport des eaux souterraines ou encore une remobilisation de l'AMPA qui serait adsorbé sur les sédiments. Les données disponibles ne permettent pas de conclure.

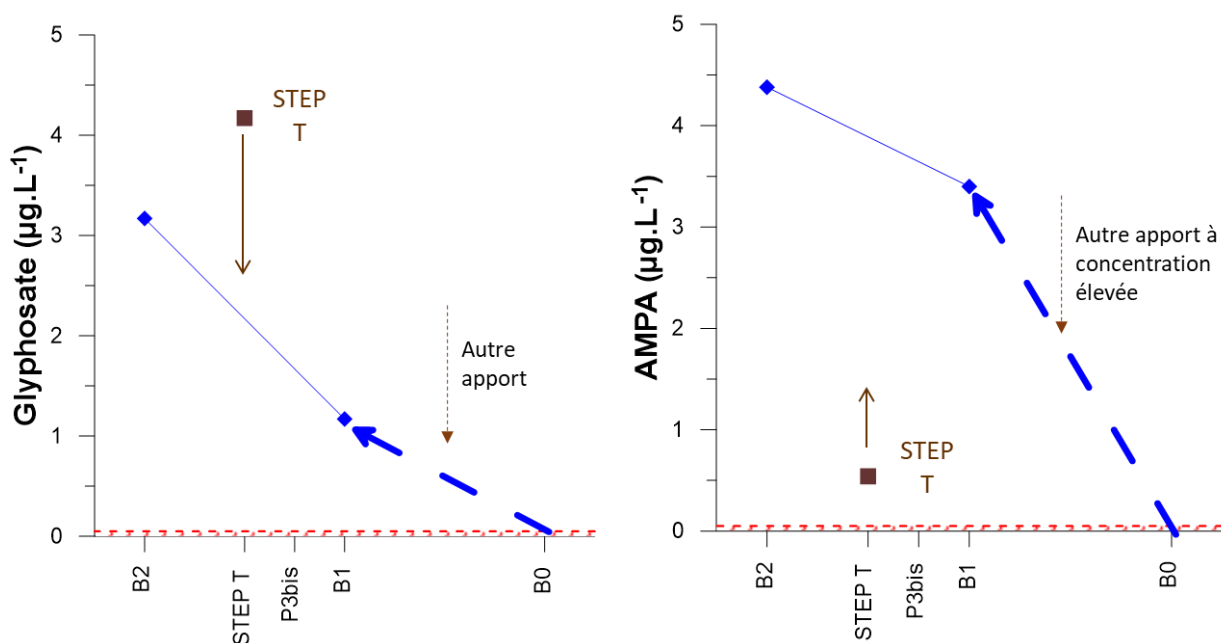


Illustration 29 : Evolution des teneurs en glyphosate et AMPA dans la rivière Braudière et impact du rejet de la station d'épuration de Tillières (septembre 2016).

Lors de la seconde campagne de prélèvements d'avril 2017, les teneurs en glyphosate et AMPA du point B0 sont en dessous des limites de quantification, comme en septembre 2016 (Illustration 30). Le rejet de la station d'épuration de la Poterie (STEP P) a été prélevé, il présente une teneur supérieure à 4 µg/L d'AMPA et supérieure à 0.8 µg/L en glyphosate. Le rejet de la STEP se fait dans un fossé où les eaux s'infiltrent et ne rejoignent pas la rivière Braudière située à 1.1 km du

point de rejet (lors de notre passage sur site). Un échantillon d'eau souterraine a été prélevé le long du flux supposé de la nappe entre le point de rejet de la STEP et la rivière, celui-ci a des teneurs en AMPA et glyphosate inférieures aux limites de quantification (Echasserie sur l'illustration 30). Il semble donc que le rejet de la STEP P ne vienne pas impacter directement et significativement la qualité des eaux de la Braudière ni les eaux souterraines dans ce secteur. En B1, glyphosate et AMPA sont quantifiés, comme en septembre 2016, avec des teneurs cependant plus faibles mais impliquant un apport de ces deux molécules entre les points de prélèvement B0 et B1, apport non identifié lors de cette campagne. Le rejet de la station d'épuration de Tillières contient les deux molécules, avec environ 5.5 et 1 µg/L de glyphosate et d'AMPA respectivement. Le rejet de la STEP T a été évalué à environ 15% dans le mélange selon les autres traceurs et mesure de débits, on note qu'en ce qui concerne le glyphosate, la teneur reste stable entre B1 et Moulin Guillou, traduisant une « perte » de glyphosate dans la rivière entre le point de rejet de la STEP et Moulin Guillou si l'on considérait l'apport de la STEP T. Pour l'AMPA, la teneur entre B1 et Moulin Guillou reste au stable à environ 0.45 µg/L, la teneur du rejet de la STEP T étant de 1 µg/L, son impact n'est pas visible. Enfin, au point B2 en aval, les teneurs en glyphosate et AMPA augmentent sensiblement, avec + 0.4 µg/L en glyphosate et +0.08 µg/L en AMPA, alors que les apports d'eaux souterraines représentés par l'échantillon La Source sont dépourvus d'AMPA et de glyphosate à cette période. Il est donc nécessaire d'identifier une autre source/apport pour expliquer ces teneurs en augmentation. Les hypothèses envisageables sont (1) des apports par ruissellement qu'ils soient directs ou de sub-surface, (2) des apports d'eau souterraine non identifiés et de qualité différente de La source, (3) une remobilisation de ces deux molécules au sein du cours d'eau (désorption depuis les sédiments par exemple). Cette campagne aura permis de mettre en évidence un comportement non conservatif du glyphosate et dans une moindre mesure pour l'AMPA par rapport aux traceurs issus des stations d'épuration. D'autre part des apports supplémentaires par rapport aux effluents de STEP échantillonnés sont requis pour expliquer les variations de teneurs au sein de la rivière Braudière.

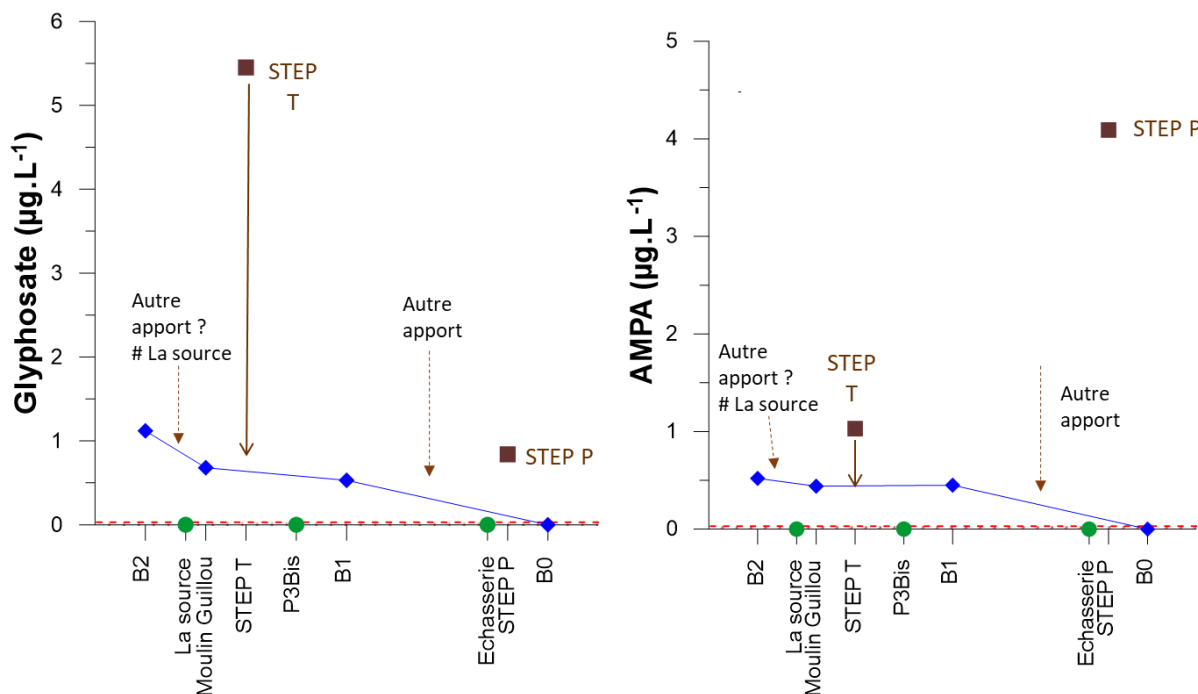


Illustration 30 : Evolution des teneurs en glyphosate et AMPA dans la rivière Braudière et impact du rejet de la station d'épuration de Tillières. Mesures dans les eaux souterraines en vert. (avril 2017).

La campagne de prélèvements de septembre 2017 (Illustration 31) a permis de préciser les résultats obtenus lors des campagnes précédentes. En premier lieu, les effluents de la STEP de

la Poterie ne rejoignent pas non plus la Braudière durant cette période et ne semblent donc pas pouvoir contribuer directement à la qualité des eaux de la rivière. En second lieu, l'apport suspecté entre B0 et B1 est confirmé en particulier par la mesure d'une teneur en AMPA de 28 µg/L en B1 alors qu'elle était inférieure à la limite de quantification en B0, la teneur en glyphosate restant similaire à celle de la campagne précédente avec 0.47 µg/L. L'apport d'AMPA semble donc variable dans le temps (échelle saisonnière) induisant une très forte variabilité des teneurs dans la rivière en B1. La station d'épuration de Tillières est riche en AMPA avec une concentration à 6.6 µg/L, cependant bien inférieure à la concentration de la rivière en B1. En aval du rejet, la rivière se retrouve ainsi « diluée » par les eaux de la STEP avec une teneur en AMPA de 10.2 µg/L à Moulin Guillou. Compte tenu des débits mesurés et des calculs sur la base des traceurs conservatifs, on peut alors estimer que la baisse de la teneur en AMPA dans la rivière est pour environ ¼ liée à une dilution par la STEP, le reste étant lié à une « perte » au sein du cours d'eau. La teneur en AMPA continue à baisser entre Moulin Guillou et B2 alors que durant cette période aucun apport d'eau souterraine n'a été mis en évidence, la résurgence de La Source étant asséchée. Il semble donc que l'AMPA ne soit pas stable une fois rejeté dans le cours d'eau, sa teneur baisse rapidement, une des hypothèses étant un passage de la phase dissoute à la phase particulaire par adsorption de la molécule sur les sédiments de la rivière (voire de la végétation). On ne peut pas non plus exclure l'existence d'autres processus de dissipation comme la dégradation (biologique ou par photolyse par exemple). En ce qui concerne le glyphosate, celui-ci reste à une concentration relativement stable dans la rivière entre B1 et B2 à ~ 0.5 µg/L, le rejet de la STEP T est du même ordre de grandeur et sa contribution n'est donc pas identifiable dans la rivière. On notera que l'on n'observe pas de perte de glyphosate comme pour l'AMPA. Cela pourrait signifier qu'il n'y a pas de dissipation ou que la dissipation est compensée par d'autres apports. A ce stade, il n'est pas possible de trancher.

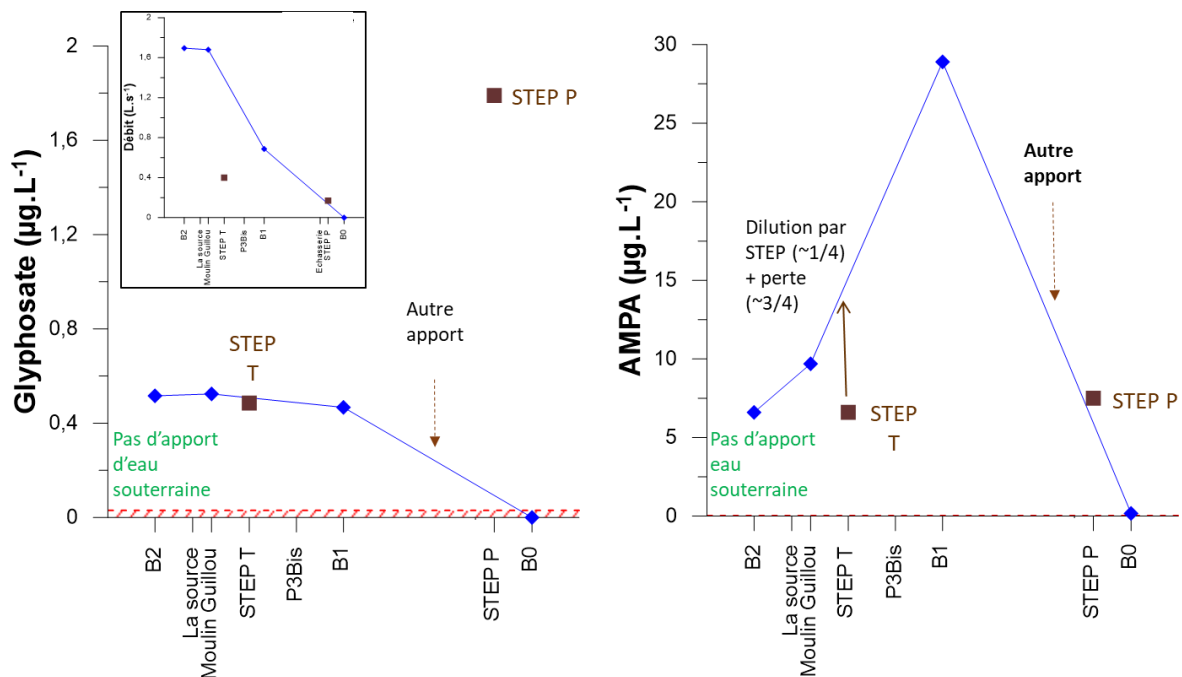


Illustration 31 : Evolution des teneurs en glyphosate et AMPA dans la rivière Braudière et impact du rejet du rejet de la station d'épuration de Tillières (septembre 2017).

Lors de la dernière campagne de prélèvements de juillet 2018, un échantillonnage plus dense le long du cours d'eau de la Braudière a permis de mieux préciser le comportement de l'AMPA et du glyphosate une fois présents dans le milieu (Illustration 32). On notera tout d'abord que ces deux molécules qui n'avaient jamais été détectées en amont du cours d'eau au point B0, sont présentes en juillet 2018 à des concentrations de 0.47 µg/L en AMPA et 0.19 µg/L en glyphosate.

Rappelons que le glyphosate peut avoir des usages agricoles et que son application peut s'effectuer à différentes périodes de l'année (avant la mise en place d'une culture de printemps, avant l'implantation d'une culture en automne etc.). Des enquêtes détaillées auprès des agriculteurs présents en amont de B0 permettraient de vérifier un éventuel usage à cette période de l'année spécifiquement. Au point B1, on observe une forte, voire très forte, augmentation des teneurs de 0.68 µg/L en glyphosate et 62 µg/L en AMPA, confirmant un apport ponctuel très riche en AMPA (entreprise vinicole ?). L'échantillonnage en amont immédiat du rejet de la STEP T, soit à 650 m en aval du point B1, présente des teneurs en baisse attribuables à une dilution et/ou des « pertes ». L'apport du rejet de la STEP T dans la rivière est clairement visible et quantifiable en aval immédiat du rejet, soit environ 10-15% sur la base des teneurs en glyphosate et AMPA, ce qui est en accord avec les calculs basés sur les autres traceurs et les débits. Il apparaît donc que glyphosate et AMPA ont un comportement conservatif dans la rivière sur une très courte distance en aval du mélange (~ 50 m), alors que dans le prélèvement à Moulin Guillou (500 m en aval) la teneur en AMPA a largement baissé (de 43.3 à 15 µg/L) et baisse encore jusqu'à 9.1 µg/L en B2. De Aval STEP T à B2, la baisse d'AMPA peut s'expliquer pour moitié par la dilution des eaux souterraines (sur la base des autres traceurs), la seconde moitié correspondant à des « pertes » au sein de la rivière. Par comparaison, la teneur en glyphosate baisse aussi entre Aval STEP T et B2 (0.89 à 0.43 µg/L) et peut être expliquée pour environ 80% par la dilution via les apports d'eau souterraine et donc environ 20% de « perte ».

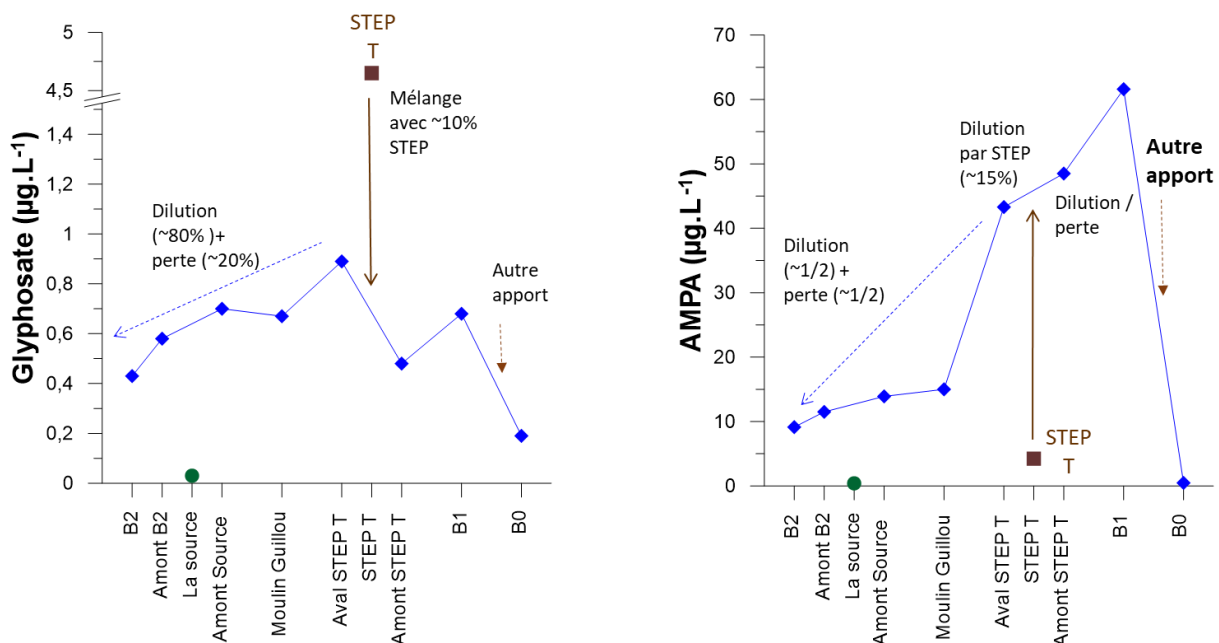


Illustration 32 : Evolution des teneurs en Glyphosate et AMPA dans la rivière Braudière et impact du rejet de la station d'épuration de Tillières. Mesures dans les eaux souterraines en vert (juillet 2018).

3.3.2. Synthèse sur le glyphosate et l'AMPA

Au regard des résultats obtenus sur le ruisseau de la Braudière entre Septembre 2016 et Juillet 2018, pour le glyphosate et l'AMPA, on peut retenir les points suivants :

- Le glyphosate et l'AMPA ne sont pas conservés dans la phase dissoute une fois rejetés dans la rivière. Ceci est particulièrement prononcé pour l'AMPA dont les teneurs baissent rapidement sur des distances relativement courtes (par exemple perte de 17 µg/L en 1.5 km, dont plus de la moitié sur les 500 premiers mètres – juillet 2018).

- Nous avons montré que les stations d'épuration du bassin, et en particulier la STEP de Tillières rejettent à la fois du glyphosate et de l'AMPA, cependant d'autres apports à la rivière ont pu être montrés.
 - Pour le glyphosate aucun échantillon d'eau souterraine, et en particulier La Source qui alimente la rivière, ne présente de glyphosate au moment des prélèvements. Par contre un apport entre B0 et B1 a été mis en évidence conjointement à un apport d'AMPA avec toutefois des teneurs plus faibles que ce dernier. Une seule campagne, en juillet 2018, a révélé la présence de glyphosate dans l'échantillon le plus amont du bassin en B0 qui est situé en contexte agricole.
 - Pour l'AMPA, les eaux souterraines en sont aussi dépourvues lors de chaque campagne de prélèvements. Comme pour le glyphosate, un apport impactant très fortement la rivière selon les saisons, a été mis en évidence entre B0 et B1 (maximum observé en juillet 2018). En plus de ces deux molécules, des apports de tolyltriazole et de benzotriazole ont été mis en évidence, mais sans présence d'oxazépam. L'ensemble de ces éléments semble indiquer un apport ponctuel type rejet industriel pouvant correspondre à une entreprise vinicole située en bordure de la rivière entre B0 et B1. Cette hypothèse n'a cependant pas pu être vérifiée par la mesure directe du rejet.
- La détermination de l'origine de ces deux molécules lorsqu'elles sont quantifiées dans les eaux de rivière, n'est donc pas triviale. Puisqu'elles ont été systématiquement quantifiées dans les rejets des stations d'épuration quelle que soit la période d'échantillonnage, ce type d'apport doit être systématiquement considéré comme source potentielle de glyphosate et d'AMPA dans les cours d'eau.
- Pour le glyphosate, son origine dans les rejets de station d'épuration n'a pu être déterminée. La STEP de Tillières a un réseau mixte et peut donc collecter des eaux de ruissellement qui ont lessivé des zones traitées au glyphosate, la STEP de la Baronnière a un réseau séparatif, et l'apport d'eau pluvial devrait *a priori* être exclus. Dans les deux STEP, des apports de glyphosate par un usage domestique ne sont pas à exclure. Des investigations complémentaires sur la gestion des fonds de cuve pourraient aussi être menées pour s'assurer d'une absence de rejet dans les réseaux d'eaux usées.
- Pour l'AMPA, au moins une partie de ce qui est rejeté par les STEPs doit provenir de la dégradation du glyphosate, celui-ci étant systématiquement présent. Il n'est pas possible ici de savoir si la dégradation du glyphosate se fait en amont de l'entrée de la STEP (dégradation dans les sols par exemple avant ruissellement) ou si elle pourrait intervenir au sein de la STEP. Le rejet d'une industrie (type laiterie) a montré des rejets systématiques d'AMPA, sans glyphosate associé. Bien que nous ne disposions pas d'information sur les détergents utilisés, il est légitime d'imaginer que la dégradation des phosphonates des détergents est à l'origine de l'AMPA quantifié. Ainsi, dans la rivière, la part respective de ces deux sources n'est cependant pas possible sur la base de ces résultats.
- Nous avons montré que l'AMPA a un comportement très peu conservatif au sein de la rivière avec des « pertes » identifiées en plus des effets de dilution. La différence de comportement entre le glyphosate et l'AMPA limite donc fortement la pertinence de l'utilisation du ratio glyphosate/AMPA pour en déterminer l'origine dans les cours d'eau.

3.4. APPORT DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE HAUTE RESOLUTION (SMHR) : SCREENING ENVIRONNEMENTAL

3.4.1. Principes et résultats attendus

En complément des analyses conventionnelles permettant une quantification de molécules ciblées, la spectrométrie de masse haute résolution (SMHR) a été utilisée dans l'optique de mettre en évidence la présence d'un nombre plus important de substances que celles qui ont été sélectionnées *a priori*.

Un des atouts majeurs de la SMRH, par rapport aux techniques de spectrométrie de masse classiques, est la résolution plus importante sur la mesure des rapports masse-sur-charge des molécules. Celle-ci conditionne la capacité d'un détecteur à différencier deux masses très proches et donc à discriminer les molécules. En effet, cette précision permet d'avoir accès plus facilement à la composition élémentaire et à la structure moléculaire des molécules présentes.

Techniquement, les résultats bruts obtenus avec la SMHR couplée à la chromatographie sont des chromatogrammes sur lesquels apparaissent des pics. Un pic correspond à une ou plusieurs molécules (co-éluées) et est caractérisé par un temps de rétention, temps que met la molécule à parcourir la colonne chromatographique en fonction de ses propriétés physico-chimiques, et une intensité de signal. L'enjeu est donc ensuite d'identifier la molécule à laquelle ce pic correspond. Pour cela, pour chaque pic du chromatogramme, on s'intéresse à son spectre de masse ; ce spectre de masse peut être assimilé à l'empreinte digitale d'une molécule. Dans le cas présent, le travail d'identification s'est appuyé sur les informations présentes dans la base de données des paramètres d'identification obtenus par l'injection d'étalons analytiques sur l'équipement disponible au BRGM. Cette base, en constante évolution, contient les données expérimentales (le temps de rétention, la masse exacte, le profil isotopique et les fragments caractéristiques de la molécule) spécifiques à chacune des environ 300 molécules pour lesquelles l'étalon analytique a été injecté.

Ces 4 paramètres permettent la détermination de l'identité de ces molécules avec l'indice de confiance le plus élevé. Précisons enfin, que les valeurs exprimées en tant que résultats dans le cadre de la méthode mise en œuvre ici, ne correspondent pas à des concentrations mais des quantités de réponse sur le détecteur. Cette quantité de réponse, notée « réponse SMHR », dépend :

- des propriétés physico-chimiques des composés. En effet pour certains, une faible quantité présente dans l'échantillon engendrera une forte réponse et vice-et-versa.
- de la quantité de composé présente dans l'échantillon.

Il est donc possible de suivre l'évolution temporelle de la réponse sur le détecteur d'un même composé. Cependant la comparaison des réponses entre différents composés n'a pas de sens.

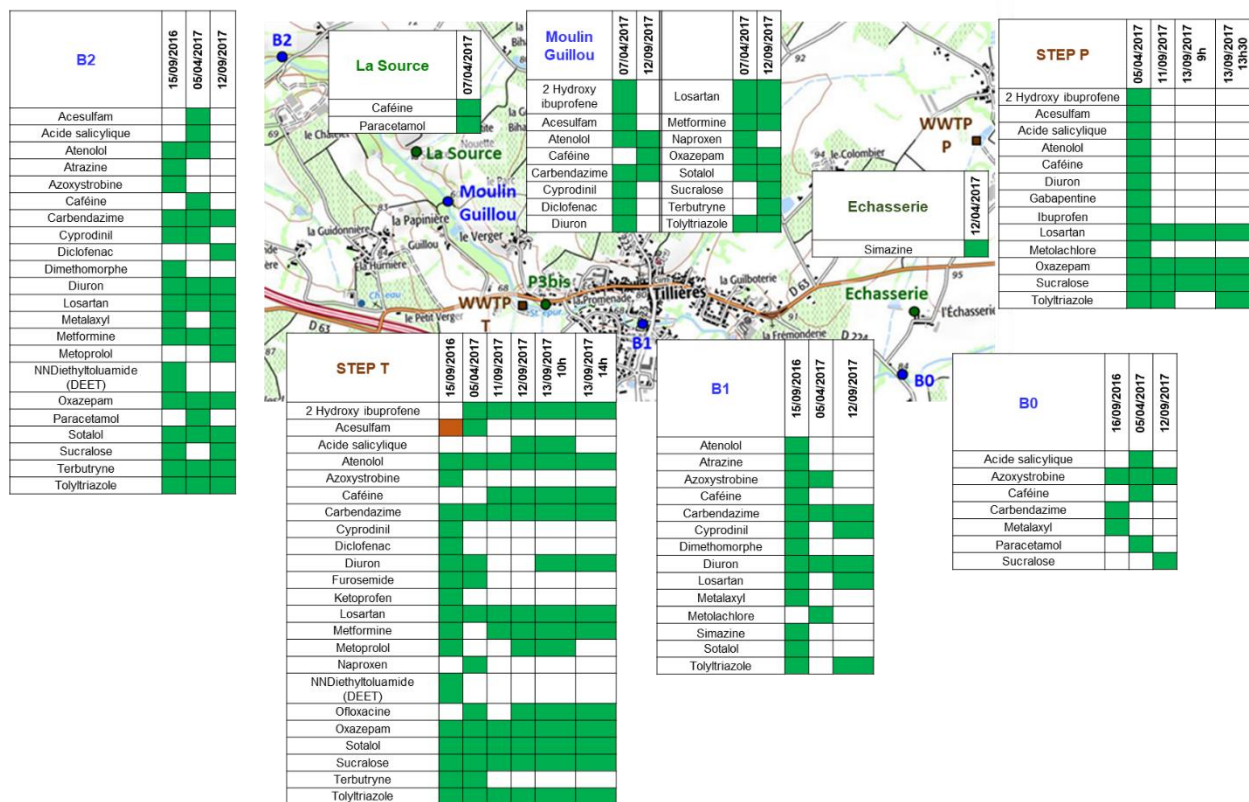


Illustration 33 : Molécules non ciblées détectées par SMHR lors des 2 campagnes spatiales (vert : détecté avec un fort indice de confiance ; orange : détecté avec un indice de confiance faible ; blanc : non détecté).

3.4.2. Application aux échantillons du secteur de la Braudière

Lors de la mise en œuvre de la méthode, 318 molécules étaient caractérisées dans la base de données suite à l'injection de leur étalon analytique. Il s'agissait de pesticides, de métabolites de pesticides, de substances pharmaceutiques ou industrielles voire de produits de soin corporel.

Les échantillons traités ont été obtenus lors de campagnes spatiales de prélèvements menées en septembre 2016, avril 2017 et septembre 2017. Ils comprennent à la fois des échantillons d'eaux souterraines, de rivière et des rejets de stations d'épuration. Sur les 59 échantillons injectés, 23 ont fait l'objet d'une analyse détaillée par SMHR (Illustration 33).

a) Campagne de septembre 2016

Les 4 échantillons de septembre 2016 correspondent à des points de prélèvement sur la Braudière, 2 en amont d'une STEP (B0 et B1) dont l'un en tête de bassin, le rejet de STEP (Tillières) et un point à l'aval (B2).

En tête de bassin, la SMHR a permis de mettre en évidence avec le plus fort indice de confiance sur le résultat (les 4 paramètres d'identification sont confirmés), la présence d'azoxystrobine (fongicide pouvant être utilisé sur différentes cultures, de carbendazime (fongicide n'ayant plus d'usage en agriculture mais qui serait aussi contenu comme biocide dans des traitements de façade) et du metalaxyl (metalaxyl et metalaxyl-M sont des fongicides utilisés sur différentes cultures). L'azoxystrobine et le carbendazime ont également été identifiées dans le rejet de la STEP de Tillières et dans la rivière à l'aval au point B2.

Au niveau de la STEP de Tillières, 17 composés (atenolol, azoxystrobine, carbendazime, cyprodinil, diclofenac, diuron, furosemide, ketoprofene, losartan, metformine, metoprolol, DEET, oxazépam, sotalol, sucralose, terbutryne et tolylriazole) ont été identifiés avec certitude. La présence de l'acesulfam est suspectée mais ne peut pas être confirmée à 100%. On trouve donc à la fois des produits supposés être assez spécifiques d'une STEP (médicaments, édulcorants) mais aussi des pesticides. Rappelons que du glyphosate a aussi été quantifié dans le rejet de cette station d'épuration. Toutes les molécules identifiées dans ce rejet se retrouvent au niveau du point aval en B2, soit avec une réponse plus importante ou plus faible selon les cas, à l'exception du diclofenac, furosemide, ketoprofene, metoprolol, tous les 4 des médicaments et qui auraient pu être testés pour juger de leur capacité à être des traceurs d'eau usée domestique. Il faudrait des investigations complémentaires pour voir si leur absence est liée à une dissipation (dégradation biologique, photolyse, absorption par les plantes, adsorption sur les sédiments etc.) ou un simple effet de dilution.

b) Campagne d'avril 2017

Un total de 8 échantillons répartis sur le bassin de la Braudière a été traité. 2 stations d'épuration sont concernées (à nouveau la STEP de Tillières et une STEP type lagunage de dimension beaucoup plus modeste, la Poterie). 8 molécules sont communes dans ces 2 rejets (2-hydroxyibuprofène, acesulfam, atenolol, diuron, losartan, oxazépam, sucralose et tolyltriazole ; il s'agit de composés d'origine multiple (médicaments, édulcorants, pesticides). Au niveau de Echasserie, point d'eau souterraine à l'aval de la STEP Poterie, aucun de ces 8 composés n'a été retrouvé. Seule de la simazine a été observée (herbicide n'ayant plus d'usage autorisé).

Au niveau de la STEP T, 14 composés (dont les 8 précédemment cités) ont été identifiés de manière certaine. A l'aval de ce rejet, en B2, sur ces 14 composés, 7 sont encore identifiés (acesulfam, atenolol, carbendazime, diuron, losartan, oxazépam, sotalol, terbutryne et tolyltriazole). D'autres non identifiées au niveau de la STEP apparaissent (acide salicylique, caféine, cyprodinil, paracetamol) ; elles témoignent de l'existence d'une autre source d'apport (rejets ?, ruissellement ? remobilisation des molécules ?).

c) Campagne de septembre 2017

Les 11 échantillons traités visaient d'abord à caractériser la variabilité temporelle des rejets de STEP (plusieurs prélèvements le même jour ou des jours consécutifs sur la STEP Tillières et la STEP Poterie soient 7 échantillons). Les autres échantillons devaient permettre de juger du caractère conservatif des molécules (transect sur la Braudière).

En ce qui concerne la STEP T (4 échantillons), 2-hydroxyibuprofene, atenolol, caféine, carbendazime, losartan, metformine, oxazépam, sotalol, sucralose et tolyltriazole ont été systématiquement identifiés. Bien que non strictement identiques, les réponses sont assez constantes entre les 4 périodes d'échantillonnage. En revanche, certaines molécules n'ont pas été identifiées systématiquement (acide salicylique, diuron, metoprolol et ofloxacine).

La STEP Poterie, montre la présence systématique (3 échantillons), de losartan, oxazépam et sucralose. Le tolyltriazole a été identifié dans 2 des 3 échantillons.

Au niveau du point B2, le plus aval sur la Braudière, la carbendazime, le diuron, le losartan, la metformine, le metoprolol, l'oxazépam, le sotalol, le sucralose et le tolyltriazole observés au niveau du rejet de la STEP Tillières sont encore identifiés.

3.4.3. Conclusions

L'utilisation de la SMHR sur des eaux souterraines, des eaux de rivière et des rejets de STEP à différentes périodes (eaux hautes, basses eaux) a permis de mieux caractériser les caractéristiques des effluents de STEP et de tester la capacité de certains composés à être de bons traceurs des eaux usées domestiques.

Selon les caractéristiques des STEP, le nombre de molécules présentes est variable, le plus petit nombre de composés ayant été trouvé dans la STEP de type lagunage de dimension très modeste. Les molécules identifiées peuvent être de natures ou d'usages différents : pesticides, biocides, médicaments, édulcorants. La présence de pesticides pose question au premier abord : rejet direct dans les réseaux ? ruissellement vers les réseaux ? autre usage que pesticide ?

Certaines molécules ont été identifiées systématiquement dans certains rejets mais avec des concentrations (mesures en LC-MS/MS) qui peuvent être plus ou moins variables alors que d'autres n'ont été identifiées que sur quelques échantillons. Ces variabilités spatiale et temporelle (entre les stations et temporelle pour une station donnée) réduit le nombre de candidats potentiels pour être un traceur pertinent des eaux usées domestiques.

Au-delà de ce critère, on a pu constater que toutes les substances identifiées dans le rejet n'étaient pas observées dans le point le plus à l'aval. A nouveau, il faudrait des investigations complémentaires pour voir si leur absence est liée à une dissipation (dégradation biologique, photolyse, absorption par les plantes, adsorption sur les sédiments etc.) ou un simple effet de dilution.

Parmi les molécules – hors pesticides – qui ont été identifiées dans les rejets de STEP à l'aide de la SMHR, et qui n'avaient pas été recherchées par les analyses conventionnelles, on peut noter (Illustration 34) :

| Molécule | Usage |
|------------------------|---------------------------------------|
| Acesulfam | édulcorant |
| Sucralose | édulcorant |
| Losartan | antihypertenseur |
| Metformine | anti-diabète |
| NNDiethyltoluamie DEET | insecticide, répulsif anti-moustiques |
| Sotalol | bétabloquant |
| Acide salicylique | analgésique/anti-inflammatoire |
| Gabapentine | antiépileptique |
| Ofloxacin | antibiotique |

Illustration 34 : Molécules (hors pesticides) identifiées dans les rejets de STEP à l'aide de la SMHR et qui n'avaient pas été recherchées par les analyses conventionnelles.

Ces molécules pourraient donc aussi être étudiées plus finement au-delà de ce projet sous réserve de disposer de méthodes analytiques pour juger de la capacité à être de bons traceurs d'eaux usées domestiques. La méthode déployée ici ne permettant pas d'aboutir à des quantifications mais à la mesure de l'intensité d'une réponse qui peut ne pas être linéairement proportionnelle à la concentration, il est difficile d'aller plus avant sur l'évaluation du potentiel caractère conservatif des molécules précitées. En effet, comme cela a été démontré par ailleurs sur le secteur de la Braudière, la dilution par des arrivées d'eau souterraine entre STEP T et B2

existe et fluctue suivant les périodes de l'année et peut expliquer toute ou partie la perte du signal à l'aval du rejet. L'explication de l'absence ou de la diminution du signal à l'aval ne peut donc pas être donnée ici.

3.5. TRACEURS PROPOSES POUR IDENTIFIER LA PRESENCE D'EAUX USEES DOMESTIQUES DANS LES EAUX DE SURFACE

La protection des ressources en eaux de surface et souterraine passe par une meilleure connaissance de l'origine des contaminants (en lien avec des usages spécifiques) et une meilleure connaissance des voies de transfert. Aujourd'hui, il est largement reconnu que les stations d'épuration des eaux usées sont des vecteurs de contaminants importants notamment pour des molécules organiques souvent qualifiées d'émergentes telles que les produits pharmaceutiques. Pour ce type de molécules, le vecteur essentiel de transfert est le rejet de station d'épuration qui va conduire à une contamination plutôt ponctuelle (vs. un rejet diffus). Au-delà de la problématique de contamination que ces molécules pourraient poser (précisons que la plupart ne sont pas réglementées et qu'il n'existe pas de seuils réglementaires de référence), du fait de leur usage – si on s'intéresse aux produits pharmaceutiques à usage strictement humain - elles constituent un bon traceur de l'activité anthropique.

3.5.1. Traceurs proposés

En terme de molécules organiques, traceurs des activités humaines (médicaments, produits de soin corporels, ...) la revue bibliographique a montré que certaines molécules étaient peu épurées lors de leur passage dans les stations d'épuration et qu'elles pouvaient donc être potentiellement rejetées dans les eaux de surface. Depuis une quinzaine d'années, de nombreuses études de ce type ont été conduites mais essentiellement sur des stations d'épuration de grande capacité, parfois avec des traitements poussés. Les variations journalières ou saisonnières des rejets ont été décrites. A ce titre, du fait de consommations récurrentes et régulières, la carbamazépine (traitement antiépileptique à prise journalière) ou la caféine sont fréquemment mentionnées comme de potentiels bons traceurs des eaux usées domestiques.

Les investigations menées dans le cadre de ce projet, sur des stations d'épuration de dimensions plus modestes mais aussi avec des filières de traitements différents, souvent peu poussés, n'ont pas révélé la présence systématique des 2 molécules pré-citées issues de la littérature. Aussi si leur présence dans le milieu est un bon indicateur de présence d'eaux issues de rejet de STEP, leur absence ne doit pas être interprétée comme une absence de relation avec la STEP. La 1^{ère} étape doit donc être une caractérisation des rejets de STEP. Cette caractérisation peut être effectuée soit par des analyses dites conventionnelles (recherche de molécules pré-ciblées) ou en utilisant des techniques de spectrométrie de masse haute résolution couplée à la chromatographie comme cela a été fait dans le cadre de ce projet (SMHR).

En plus de sa présence récurrente dans les rejets de STEP, le potentiel traceur doit présenter un caractère conservatif pour pouvoir être suivi à l'aval du point de rejet. Or, les molécules organiques émises dans l'environnement peuvent être sujettes à de nombreux processus de dissipation tels que l'adsorption ou encore la dégradation. Dans le cadre de ce projet, nous avons donc veillé à **vérifier le caractère conservatif du potentiel traceur** identifié dans les différents rejets de STEP. Ainsi, pour les 4 stations d'épuration étudiées, 3 molécules organiques se sont distinguées : l'oxazépam (un anxiolytique), le tolyltriazone et le benzotriazole (2 substances contenues notamment dans les produits pour lave-vaisselle ou comme agent anticorrosion). Sur le site étudié, le caractère conservatif de l'oxazépam a été démontré lors de plusieurs campagnes, celui des 2 autres molécules semble un peu moins clair. Au niveau des rejets, d'autres molécules ont été identifiées à la fois par analyses conventionnelles ou par spectrométrie

de masse haute résolution mais la dilution des rejets par des apports d'eau souterraine à la rivière n'a pas permis de se prononcer sur le caractère conservatif de ces molécules et donc de leur potentiel intérêt.

Si, pour ce site, l'oxazépam, le tolyltriazone et le benzotriazole apparaissent comme de bons traceurs d'origine d'eaux usées domestiques, on notera que seul l'oxazépam est spécifique aux usages domestiques. En effet, comme évoqué dans la littérature et confirmé par des mesures in situ, le tolyltriazone et le benzotriazole ont également été quantifiés dans des rejets de station de traitements de rejets industriels. Ainsi, la présence d'oxazépam dans un cours d'eau signera à coup sûr un impact « eaux domestiques⁴ », alors que tolyltriazone et benzotriazole peuvent alerter sans permettre de conclure de façon affirmée en l'absence d'investigation complémentaire permettant d'exclure une origine industrielle.

Pour les autres **traceurs non organiques**, l'anomalie en gadolinium a été testée. Le gadolinium est utilisé dans les agents de contraste pour les examens d'imagerie par résonance magnétique. Bien que les stations d'épuration soient de taille modeste, l'anomalie gadolinium a été observée dans les rejets des 4 stations mais avec une variabilité temporelle qui peut être importante. Plus à l'aval des rejets, cette signature n'est pas systématiquement retrouvée. Il a été démontré que au niveau du cours d'eau des apports d'eau souterraine existent. Il est donc possible que la perte de la signature soit liée à un effet de dilution. Précisons que cet outil ne permet pas de travailler en ratio de pics et de proposer une quantification, autrement dit on ne pourrait pas estimer la part d'eaux usées domestiques. En revanche, l'anomalie signe à coup sûr la présence d'eaux usées domestiques. Dans le cas présent, du fait notamment de l'arrivée d'eau souterraine et probablement du fait d'un signal émis faible (petite station d'épuration) dans la rivière, cet outil n'est pas apparu très pertinent pour tracer les rejets de station d'épuration.

Un deuxième traceur inorganique a été testée. Il s'agit de la concentration en bore et sa signature isotopique. Le bore est un élément trace largement utilisé dans les détergents en tant qu'agent de blanchissement. Il a une signature isotopique très caractéristique et très distincte du bore contenu par exemple dans les engrais. Il est réputé être conservatif en rivière sauf dans certains contextes géologiques spécifiques dans lesquels la signature peut être modifiée. Pour les 4 stations d'épuration étudiées, la signature spécifique des lessives a bien été observée. A l'aval de la rivière, malgré l'effet de dilution lié aux apports d'eau souterraine, la signature est conservée et permet ainsi de voir l'apport des rejets de STEP. Outre l'intérêt d'identifier l'apport des STEP, il est possible d'utiliser le couple concentration/signature isotopique pour quantifier la part issue des STEP. Les estimations ainsi faites sont cohérentes avec les mesures de débit, lorsqu'elles ont pu être effectuées (difficulté technique pour les faibles débits) ou les mesures de conductivité électrique. **A ce titre, la signature isotopique du bore couplée à la mesure de sa teneur apparaît comme un outil extrêmement puissant pour tracer l'origine « eaux usées domestiques » mais aussi pour quantifier cet apport.**

3.5.2. Exemple d'application à l'AMPA qui peut avoir deux origines : agricole et phosphonates des détergents

Après l'examen critique des différents traceurs organiques et inorganiques potentiels, nous avons cherché à voir comment ces outils pouvaient aider à **discriminer la voie de transfert d'une molécule pouvant avoir différentes origines et voies de transfert**. L'exemple traité est celui de l'AMPA qui peut être à la fois un métabolite du glyphosate formé dans les sols ou un sous-produit des phosphonates utilisés dans les détergents. L'exemple repose sur le cas d'une rivière

⁴ Si on exclut évidemment d'éventuels rejets d'industrie fabricant ce composé ou de décharge contenant ces médicaments par exemple

dont la partie amont est plutôt dans un contexte agricole puis le cours d'eau s'inscrit dans un contexte un peu plus urbanisé avec des rejets directs ou proches de station d'épuration d'eaux usées et des rejets de type industriels.

A l'amont du bassin, seule la campagne de juillet 2018 a montré la présence de glyphosate alors que les campagnes d'avril 2017 et septembre 2017 n'ont montré ni la présence d'AMPA ou de glyphosate. L'absence de STEP ou d'industrie en amont de ce point d'échantillonnage laisse imaginer une probable origine agricole du glyphosate. Les traceurs bore et organiques (oxazépam, tolyltriazole, benzotriazole) renforcent cette hypothèse. Plus à l'aval, les teneurs en glyphosate et en AMPA augmentent significativement lors des 3 campagnes. L'analyse des rejets des stations d'épuration confirme leurs présences. La présence du glyphosate dans ces rejets pose question sur son origine (rejet direct dans le réseau, réseau récoltant des eaux de ruissellement, ...). En conséquence, l'origine de la présence de l'AMPA dans ces rejets de STEP ne peut pas être tranchée entre une dégradation des phosphonates ou la dégradation de l'herbicide). Sur un autre tronçon une augmentation des teneurs en AMPA et en glyphosate suggère aussi un autre apport. Compte-tenu de l'augmentation importante des teneurs en tolyltriazole et benzotriazole (et pas de l'oxazépam) à ce même point d'échantillonnage, l'hypothèse de la contribution d'un rejet de type industriel (vinicole) apparaît très probable. Notons que nous n'avons pas été en capacité d'analyser directement le rejet pour confirmer cette hypothèse. Cependant, le caractère très saisonnier de cet apport (très marqué en septembre 2017 et juillet 2018 vs. avril 2017) renforce cette hypothèse.

Pour la partie plus aval du cours d'eau, selon les campagnes et contexte hydrodynamique, les observations sont différentes. En juillet 2018, les teneurs en glyphosate et AMPA décroissent. La bonne connaissance du fonctionnement hydrodynamique notamment grâce à l'utilisation de la signature isotopique du bore a permis de mettre en évidence un effet de dilution des eaux de surface par des eaux souterraines, exempte de glyphosate et d'AMPA. Cela a aussi permis de montrer que des processus de dissipation de ces deux molécules existent au sein du cours d'eau. Des investigations complémentaires seraient nécessaires pour préciser ces processus (adsorption par exemple sur les sédiments). Lors de la campagne de septembre 2017, les apports d'eau souterraines sont nuls ou très faibles. On a alors constaté une dissipation plus importante de l'AMPA que du glyphosate. A nouveau, seules des investigations complémentaires permettraient d'expliquer cette différence. Enfin, en avril 2017 à l'inverse de 2 autres campagnes, les teneurs en glyphosate et dans une moindre mesure en AMPA augmentent. Les 3 traceurs organiques montrant eux une diminution des teneurs, cohérente avec une dilution liée à des apports d'eau souterraine), on peut exclure l'arrivée d'eaux usées domestiques (d'autant que sur site il n'y pas de station d'épuration dans ce secteur). On pourrait alors imaginer une voie de transfert par les eaux souterraines mais aucune de nos analyses n'a montré la présence de glyphosate dans les eaux souterraines à proximité (point « la Source » comme référence). On peut donc imaginer alors une voie de transfert par ruissellement ou une eau de sub-surface d'un glyphosate potentiellement utilisé sur les parcelles agricoles avoisinantes. Seules des enquêtes détaillées des pratiques permettraient d'infirmer ou confirmer cette hypothèse.

En conclusion, pour l'AMPA, l'exemple d'application a montré que plusieurs voies de transfert sont possibles mais aussi plusieurs origines. L'utilisation des 3 traceurs organiques mais aussi de la signature isotopique du bore couplée à sa teneur a permis de suivre l'impact des rejets de STEP au sein du cours d'eau. Ce dernier outil s'est avéré particulièrement précieux pour mettre en évidence l'apport d'eau souterraine et valider le caractère relativement conservatif de nos 3 molécules organiques même si les teneurs diminuaient. Ces 4 outils ont aussi permis de mettre en évidence le processus de dissipation (en plus de la dilution par les eaux souterraines) de l'AMPA (et du glyphosate). Bien que le projet ait permis d'identifier et de valider des traceurs signant la présence d'une eau usée domestique, la discrimination des sources d'AMPA reste difficile.

4. Principes de mise en œuvre de la méthodologie

4.1. INTRODUCTION

La protection des ressources en eaux et des milieux passe par une meilleure connaissance des origines des contaminants et des voies de transfert de ces contaminants. En effet c'est seulement sur la base de ces pré-requis qu'il est possible de mettre en place les mesures adéquates de lutte contre ces contaminations dans le cadre d'une gestion durable des ressources. Cet aspect est particulièrement critique pour les contaminants qui peuvent avoir non seulement des origines différentes mais aussi des voies de transfert vers les eaux différentes. C'est typiquement le cas de l'AMPA, à la fois produit de dégradation de pesticide (glyphosate) et produits de transformation des phosphonates contenus dans les lessives et détergents. L'AMPA peut ainsi, par exemple, transférer vers les eaux de surface par ruissellement depuis des parcelles agricoles ou encore via les rejets de station d'épuration d'eaux usées.

L'objectif du projet TrEauDo est de proposer des outils de « traçage des rejets d'eaux usées domestiques dans les eaux de surface et les eaux souterraines ». Un traceur « idéal » pour identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les eaux de surface et souterraines doit réunir les caractéristiques suivantes :

- Etre spécifique à ce type de rejet ;
- Etre présent en quantité suffisante pour être détecté (i.e. supérieure aux limites de quantification analytique, même si des méthodes intégratives ou de pré-concentration sont possibles) ;
- Etre conservatif, c'est-à-dire ne pas interagir avec le milieu.

Sur le site de démonstration, l'**oxazépam** (anxiolytique) et la **composition isotopique du bore** (spécifique dans le cas des lessives) **couplée à sa teneur** sont apparus comme 2 traceurs répondant à ces critères. En complément, le **tolyltriazole** et le **benzotriazole**, largement utilisés comme inhibiteurs de corrosion, par exemple dans les antigels et liquides dégivrants, ainsi que dans les liquides vaisselle, tablettes pour lave-vaisselle pour protéger l'argent et comme agent de polissage sont aussi apparus de bons candidats. Toutefois, du fait de leur usage dans les tours réfrigérantes, leur présence peut aussi être avérée dans les rejets industriels. De ce fait, ils ne sont pas totalement spécifiques aux eaux usées domestiques. Le bore est un élément trace largement utilisé dans les détergents en tant qu'agent de blanchissement. Il a une signature isotopique très caractéristique et très distincte du bore contenu par exemple dans les engrais. Il est réputé être conservatif dans les eaux de surface à quelques exceptions près, qui sont bien documentées. Outre l'intérêt d'identifier l'apport des STEP, il est possible d'utiliser le couple concentration/signature isotopique du bore pour quantifier la part issue des STEP. A ce titre, la signature isotopique du bore couplé à la mesure de sa teneur apparaît comme un outil extrêmement puissant pour tracer l'origine « eaux usées domestiques » mais aussi pour quantifier cet apport.

Nous avons donc identifié 4 traceurs pertinents pour tracer la présence d'eaux usées domestiques. Toutefois, l'utilisation de ces traceurs peut être plus ou moins complexe tant dans la mise en œuvre que dans l'interprétation des données. Face à ce constant, nous proposons donc **une méthodologie séquentielle pour identifier la présence d'eaux usées domestiques** qui pourraient donc être potentiellement le vecteur du contaminant d'intérêt. Il s'agit dans une première étape de raisonner sur des données existantes pour juger de la nécessité ou non de mener des investigations complémentaires.

Cette méthodologie s'applique aux cas des contaminants dont on sait qu'ils ont une origine multiple ou qu'ils peuvent être véhiculés via les rejets de station d'épuration d'eaux usées. **A titre d'exemple, le cas de l'AMPA est développé et présenté dans l'arbre décisionnel décrivant la méthodologie.**

4.2. MISE EN ŒUVRE DE LA DEMARCHE

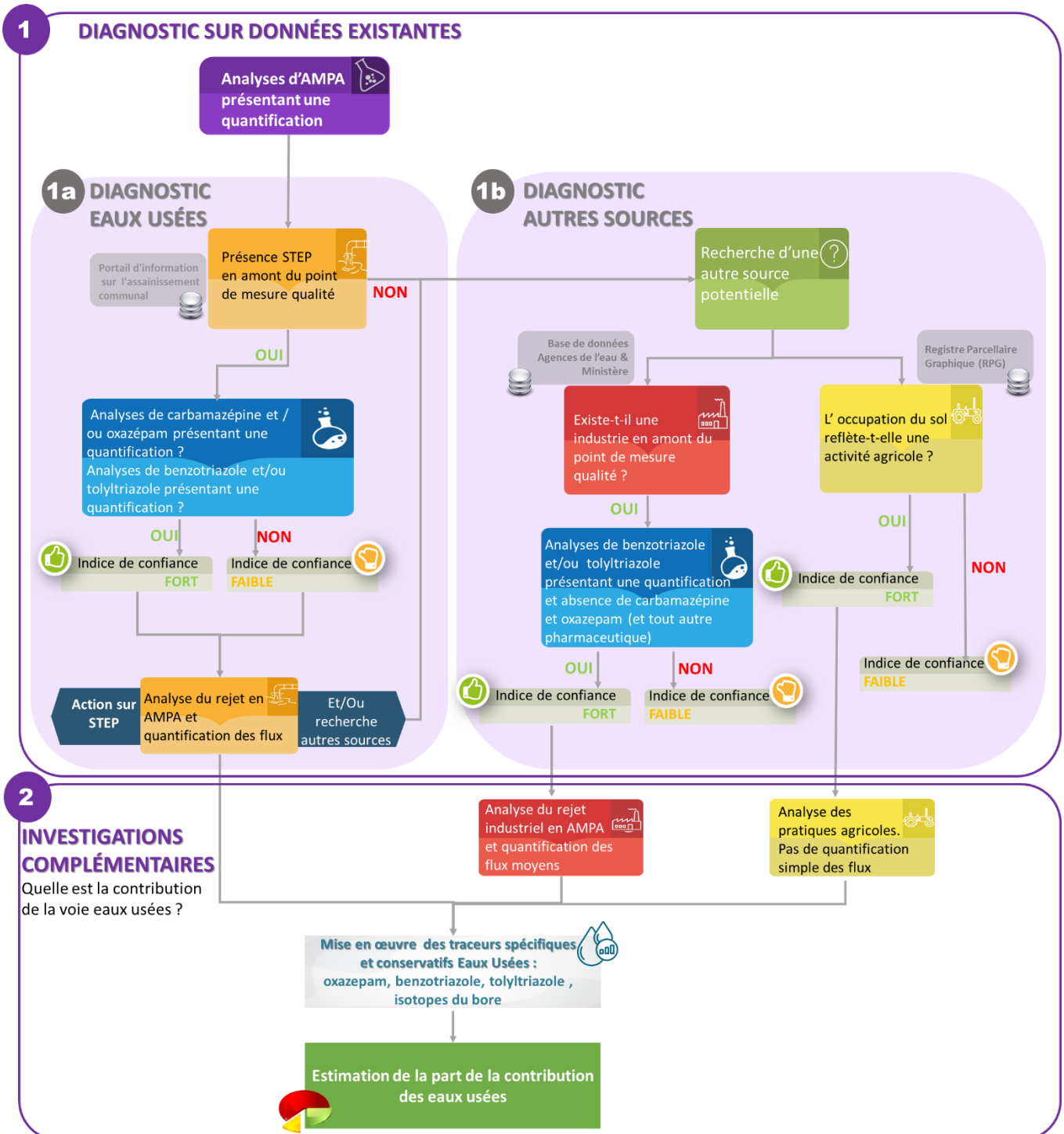


Illustration 35 : Logigramme de la méthodologie d'évaluation de la présence possible d'eaux usées domestiques au niveau d'un point d'eau d'intérêt. Application au cas de l'AMPA

4.2.1. Les bases du diagnostic

La première étape (Illustration 35) pour évaluer la possible présence d'eaux usées domestiques au niveau d'un point d'eau d'intérêt, est de rechercher dans les bases de données existantes la localisation des stations d'épuration d'eaux usées en amont du point d'eau sur lequel l'AMPA a été quantifié et pour lequel on s'interroge. Pour cela, le portail d'information sur l'assainissement communal précisant la localisation et les caractéristiques des STEP sera utilisé (<http://assainissement.developpement-durable.gouv.fr/>).

Il n'est pas possible de définir une distance maximale à considérer en amont du point d'intérêt puisque l'impact potentiel de la station d'épuration dépendra de nombreux facteurs, dont le type de traitement, les flux des effluents par rapport au débit du cours d'eau, etc... Il faudra considérer à la fois les STEP qui se situent sur le cours d'eau où se situe le point d'intérêt et sur ses affluents.

Dans le cas où au moins une STEP a été identifiée en amont du point d'eau d'intérêt, la base de données sur la qualité des eaux de surface sera consultée (NAÏADES : <http://www.naiades.eaufrance.fr/>). Les interrogations de cette base porteront sur l'existence des recherches sur au moins un des 3 traceurs organiques identifiés dans notre étude - oxazépam, tolyltriazone et benzotriazole. Si ces composés ont effectivement été recherchés et que l'un d'entre-deux a été quantifié, on peut considérer que les eaux usées domestiques sont une voie potentielle de transfert.

Précisons que :

⇒ *Le 1^{er} examen des molécules est guidé par les résultats de notre étude mais que la présence avérée d'autres produits pharmaceutiques à usage humain sont tout aussi probants. Ainsi, comme mentionné dans la littérature, la présence de carbamazépine sera aussi un très bon traceur.*

⇒ *La non-quantification de ces 3 substances (oxazépam, tolyltriazone et benzotriazole) ou autres pharmaceutiques, ne peut en revanche pas permettre de conclure à une absence d'eaux usées domestiques ; un effet de dilution étant toujours possible, pas d'usages de ces substances en local, ...).*

Pour confirmer que le rejet de STEP est bien une voie de transfert et une source du composé d'intérêt, l'AMPA dans cet exemple, on devra réaliser des investigations complémentaires sur le rejet lui-même. Précisons qu'à ce jour, le suivi des composés organiques dans les rejets de STEP n'est pas réglementé. Il est donc probable qu'aucune mesure sur les teneurs en AMPA du rejet ne soit disponible. Il faudra donc procéder à des échantillonnages sur site dont la fréquence sera à moduler par exemple pour caractériser la variabilité temporelle des concentrations et à l'associer, le cas échéant, à des mesures de débit.

Si les rejets de STEP sont suspectés ou confirmés comme étant une voie de transfert du composé d'intérêt, les gestionnaires pourront alors décider d'agir d'ores et déjà sur cette origine et/ou de poursuivre les investigations pour voir si d'autres origines et voies de transfert sont possibles.

Pour l'AMPA, certains rejets industriels peuvent être une 2nd origine possible. Comme pour l'origine eaux usées domestiques, il est proposé de faire dans un 1^{er} temps un inventaire des industries sur le secteur et de s'appuyer sur les données existantes de qualité des eaux. Alors qu'on dispose d'une base des rejets de STEP, l'équivalent n'existe pas pour les rejets industriels. Il faudra donc s'appuyer sur les données existantes mais partielles liées aux

redevances des Agences de l'Eau et sur la connaissance locale (DREAL, CCI, ...). A noter qu'il existe d'autres bases nationales mais qui ne sont pas en « libre accès » : GIDAF (données d'auto-surveillance des industriels), GEREPA (données de déclaration des ICPE). Pour la base « qualité des eaux » NAIADES, la présence seule de benzotriazole et/ou tolyltriazole sans molécule type oxazépam (ou autre produit pharmaceutique à usage humain et/ou édulcorants etc.) alors qu'elle aurait été recherchée, laissera présumer d'une origine industrielle possible. A nouveau, seul un programme d'investigations spécifiques de ces rejets permettra de confirmer l'origine et la voie de transfert de l'AMPA.

Enfin, une 3^{ème} origine pour l'AMPA est connue ; elle est liée aux activités agricoles et aux applications de glyphosate. Pour vérifier que cette origine est potentiellement possible, la connaissance locale du site renforcée par la consultation de bases telles que le Geoportail (<https://www.geoportail.gouv.fr/carte>) permettra de juger si le contexte est agricole. L'occupation du sol pourra permettre de présumer que des usages sont potentiellement possibles. Précisons que le glyphosate peut être utilisé à différentes périodes de l'année, notamment en intercultures. Seules des enquêtes de terrain permettront de confirmer les réels usages en local.

4.2.2. Aller plus loin dans le diagnostic

Dans le cas où le logigramme conduit à identifier la coexistence probable de 2 ou 3 origines et voies de transfert d'un contaminant d'intérêt (ici l'AMPA), il sera nécessaire d'engager une étude plus détaillée afin de mieux contraindre ce transfert et ainsi d'identifier les actions pertinentes de gestion.

Cette connaissance plus détaillée passe par la caractérisation des rejets de STEP et des rejets industriels pour préciser *a minima* l'occurrence de l'AMPA dans ces effluents, et mieux encore, de mesurer le flux entrant du composé d'intérêt dans le cours d'eau. Nos investigations ayant montré que l'AMPA n'était pas conservatif dans le milieu (ce qui pourrait aussi être le cas d'autres contaminants), on devra donc être prudent quant à l'interprétation des flux et leurs variations qui seraient observés le long du cours d'eau, à l'aval des rejets ponctuels. Nos investigations ont aussi montré que des dilutions par l'apport d'eau souterraine aux eaux de surface pouvaient brouiller le signal. Ce type de situation hydrodynamique n'est pas spécifique au site de démonstration retenu ici, mais elle est souvent mal connue. Le suivi couplé de la molécule d'intérêt (ici l'AMPA) avec les traceurs (oxazépam, tolyltriazole, benzotriazole) prend ici tout son sens pour essayer de discriminer les raisons des éventuelles baisses de teneurs et/ou flux d'AMPA à l'aval des rejets ponctuels. Le choix des substances organiques à rechercher sera basé sur les caractéristiques des rejets, les conclusions de notre étude et autres éléments disponibles dans la littérature. Bien que ces molécules organiques ne soient aujourd'hui pas spécifiquement recherchées car non incluses dans des programmes réglementaires de surveillance, le nombre de laboratoires d'analyses pouvant réaliser la mesure doit être assez important dans le domaine public ou privé. Précisons toutefois que les analyses sur les rejets peuvent être un peu plus complexes qu'une analyse sur eau de surface ou souterraine du fait de la matrice potentiellement complexe des effluents (forte teneur en matière organique dans les rejets de STEP par exemple).

Lors de ces investigations détaillées, l'utilisation de la signature isotopique du bore couplée à sa teneur, constituera un traceur complémentaire de choix par sa spécificité et son caractère conservatif en rivière. En effet, cet outil permet d'aller jusqu'à la détermination des contributions des différentes voies de transfert, au moins en terme de flux d'eau (le composé d'intérêt pouvant ne pas avoir un caractère conservatif comme montré ici avec l'AMPA).

Précisons toutefois que l'utilisation de cet outil requiert à la fois des compétences analytiques spécifiques mais aussi une expertise sur l'interprétation des données.

4.3. LA METHODOLOGIE PROPOSEE EST-ELLE PERTINENTE ?

La méthodologie a été élaborée sur la base des résultats obtenus sur le site de démonstration. Pour juger de sa pertinence et de son applicabilité, un travail exploratoire a été mené à l'échelle de la région Centre Val de Loire pour les eaux de surface.

4.3.1. AMPA : molécule d'intérêt en région centre Val de Loire ?

La base NAIĀDES permettant de décrire la qualité des eaux de surface a été consultée. Toutes les mesures effectuées sur ce paramètre ont été considérées afin de distinguer les points d'eau pour lesquels l'AMPA (1) n'a jamais été quantifié, (2) a été quantifié au moins une fois à une teneur supérieure à 1 µg/L (valeur choisie arbitrairement) et (3) a été quantifié mais toujours à une teneur inférieure à 1 µg/L. L'illustration 36 présente ces 3 catégories de points.

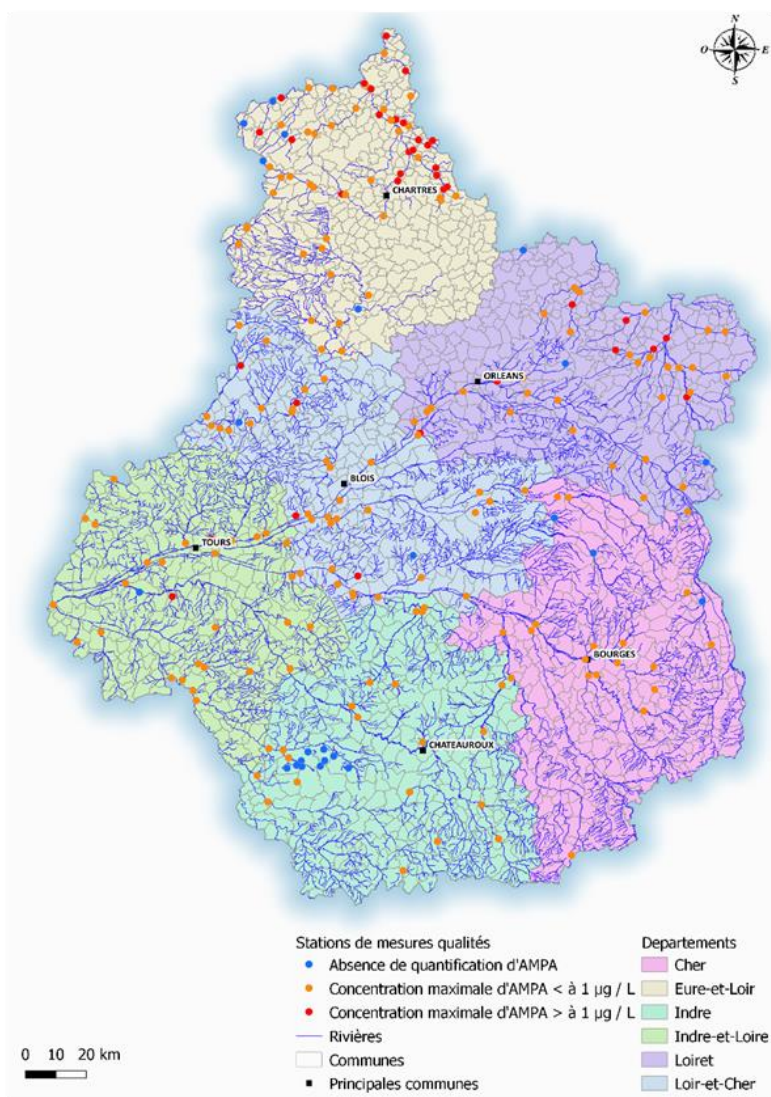


Illustration 36 : Carte des données disponibles en AMPA à l'échelle de la région Centre Val de Loire sur la période 2013-2017 , extrait de la base Naiades sur les eaux de surface.

Sur les 233 stations de suivi de la Région Centre Val de Loire, l'AMPA a été recherché sur les 233 stations. Le nombre d'analyses quantifiées est de 2438, pour 206 stations avec au moins une analyse quantifiée (Illustration 37).

| Paramètre | Nombre d'analyses | Minimum | Moyenne | Maximum | Écart type | Q1 | Médiane | Q3 | C80 | C90 |
|-----------|-------------------|---------|---------|---------|------------|------|---------|------|------|------|
| AMPA | 2438 | 0,02 | 0,32 | 21,20 | 0,81 | 0,06 | 0,13 | 0,30 | 0,38 | 0,64 |

Illustration 37 : Statistique des analyses en AMPA des eaux de surface de la Région Centre (période 2013-2017). Données en µg/L.

La répartition des mesures est hétérogène à l'échelle de la région (Illustration 36). On observe que sur la base de ce jeu de données, les stations qui présentent des valeurs supérieures à 1 µg/L d'AMPA sont plutôt situées en Eure et Loire mais localement d'autres stations présentent des teneurs supérieures à 1 µg/L. Le nombre de stations ayant montré au moins une quantification est également très important ; cela concerne l'ensemble des départements même si à nouveau la distribution est hétérogène. Au regard de ces éléments, un examen détaillé de l'origine de cette molécule apparaît donc pertinent.

4.3.2. Localisation des stations d'épuration d'eaux usées

Pour une seule station d'eau de surface, aucune station d'épuration d'eaux usées n'a été identifiée en amont. Pour toutes les autres, une STEP a été inventoriée sur le cours d'eau dans sa partie amont. Pour les 37 stations, la distance médiane est d'environ 5 km (distance minimale de quelques mètres à une distance maximale de 26 km ; 8 à moins de 2 km). Si on peut émettre quelques réserves sur les stations d'eau de surface pour lesquelles la station d'épuration est très éloignée, à ce stade, une contribution des eaux usées domestiques à la contamination en AMPA peut encore être suspectée.

4.3.3. La présence d'AMPA est-elle associée aux traceurs eaux usées domestiques ?

Pour les 37 stations d'eau de surface ayant révélé la présence d'AMPA à une teneur supérieure à 1 µg/L (au moins une fois sur la période 2013-2017) et la présence d'une STEP en amont, la suite de la démarche a été appliquée : ces 37 stations ont fait l'objet d'une recherche d'au moins un des 4 traceurs oxazépam, tolyltriazone, benzotriazole (identifiés sur le site de démonstration) et la carbamazépine (sur la base de la littérature) en plus de l'AMPA. Ainsi, 14 de ces stations présentent une quantification d'au moins un de ces traceurs sur la période 2013-2017.

Si on considère plus précisément les seuls résultats de l'année 2017 pour les stations disposant d'au moins une analyse d'AMPA >1µg/L, les 4 traceurs ont été recherchés sur 28 stations. Les 4 traceurs ont été quantifiés sur 1 station (STEP à 0.6 km en amont). Trois traceurs (carbamazépine + oxazépam + benzotriazole) ont été quantifiés sur 6 stations (STEP entre 2.5 et 10.1 km). Deux traceurs (carbamazépine + oxazépam) ont été quantifiés sur 6 stations (STEP à proximité et jusqu'à 8 km).

Ce jeu de données confirme la pertinence de l'oxazépam comme traceur d'eaux usées domestiques, puisque c'est le traceur le plus retrouvé sur les 4 recherchés, même à des distances importantes des STEP.

A l'échelle de la région Centre Val de Loire, pour les points d'eau ayant révélé les plus fortes teneurs en AMPA, à ce stade, on peut considérer que les rejets de STEP sont une origine

possible à considérer. Cela n'exclut toutefois pas d'autres origines possibles. Des investigations complémentaires sont nécessaires au niveau local pour confirmer cette origine possible et si besoin en apprécier l'importance comparativement aux autres origines possibles.

4.4. AVANTAGES ET LIMITES DE LA METHODOLOGIE PROPOSEE

La méthodologie proposée est séquentielle permettant à chaque gestionnaire ou décideurs de moduler les efforts d'investigations et donc les coûts d'investigations. En 1^{ère} approche les bases de données existantes sont utilisées. Ainsi très rapidement il est possible de juger de l'intérêt de poursuivre les travaux sur la caractérisation des rejets de stations d'épuration.

A l'échelle de la Région Centre Val de Loire, les 3 traceurs mis en évidence sur notre site démonstration (oxazépam, tolyltriazole et benzotriazole) ainsi que la carbamazépine (issue de la littérature) sont inégalement recherchés, tant spatialement qu'en nombre de recherche. Ainsi les 2 produits pharmaceutiques (oxazépam et carbamazépine) le sont beaucoup plus souvent. Compte-tenu du faible taux de recherche de tolyltriazole et/ou benzotriazole à l'échelle régionale, il sera difficile d'identifier des sites où ce sont les deux seuls composés retrouvés sur les 4 traceurs proposés et ainsi de privilégier une origine industrielle par rapport à une origine eaux usées. Cette discrimination eaux usées domestiques vs. rejets industriels (absence de substances pharmaceutiques) reste toutefois pertinente pour des études de cas plus local. Pour l'exemple de l'AMPA, l'oxazépam a été presque systématiquement retrouvé, prouvant sa pertinence de marqueur des eaux usées domestiques.

La localisation des STEP est bien connue. En revanche rattacher une station de suivi eau de surface à une STEP n'est pas trivial à l'échelle régionale si on veut bien prendre en compte les apports d'eaux usées via les affluents. Au niveau local, cette difficulté est en revanche facilement levée.

La localisation des rejets industriels est partiellement connue. Le travail à l'échelle régionale est donc délicat alors qu'au niveau plus local, les investigations de terrain et la connaissance locale permettent de lever cette difficulté.

Après ce 1^{er} screening, pour confirmer la voie de transfert « eaux usées domestiques » et juger de son importance par rapport aux autres voies de transfert il sera nécessaire de :

- Définir un programme d'investigations spécifiques à chaque cas.
- Caractériser les rejets même si cela peut poser des problèmes analytiques (matrice complexe) ou relationnel (notamment avec les industriels).
- Mettre en œuvre les traceurs spécifiques : même si le cas d'étude a permis de confirmer le caractère conservatif des 3 traceurs oxazépam, tolyltriazole et benzotriazole (dans le contexte du site), il est recommandé d'ajouter un traceur inorganique. La signature isotopique du bore couplée à sa teneur ont démontré leur caractère très discriminant (signature très spécifique des lessives) et conservatif dans les eaux de surface, il permet en outre de quantifier les apports dans un mélange. Il nécessite en revanche une expertise technique spécifique. En effet, sur de longues distances et/ou dans des cours d'eau présentant un substratum différent, on ne peut exclure que les concentrations ne seront pas affectées par les processus de transformation et/ou d'adsorption voire de remobilisation en plus de la dilution. Selon l'information recherchée : contribution des eaux usées (oui/non) ou quantification de

cette contribution, l'utilisation du bore et de sa signature isotopique pourra être un outil de choix.

Il convient de garder en mémoire que les stations d'épuration rejettent souvent du glyphosate conjointement à l'AMPA, y compris pour les stations en réseau séparatif. Dans ces conditions, il n'est à l'heure actuelle pas possible de faire la distinction entre de l'AMPA issu de la dégradation de phosphonates et de l'AMPA issu de la dégradation du glyphosate dans les rejets de STEP.

A l'échelle d'un bassin versant, on a pu montrer que la voie de transfert « rejet de STEP » est un vecteur potentiellement important d'AMPA dans l'environnement et que la méthodologie proposée est capable de le mettre en évidence.

5. Conclusion

La protection des ressources en eaux passe par une meilleure connaissance de l'origine des contaminants et des voies de leur transfert vers les eaux de surface et souterraine. Cette connaissance est d'autant plus cruciale pour les contaminants qui peuvent avoir des origines multiples, par exemple une origine agricole et une origine domestique, afin de mettre en œuvre les dispositifs et mesures adéquats pour lutter efficacement contre les contaminations. L'objectif du projet TrEauDo était de **définir une méthodologie pour tracer la présence d'eaux usées domestiques dans les eaux** de surface et les eaux souterraines. Cette méthodologie a été construite sur la base d'une revue bibliographique et d'une succession de campagnes de mesures sur un site test soumis à une pression urbaine, agricole et industrielle.

Une revue des principaux traceurs d'eaux usées proposés dans la littérature a permis de sélectionner les plus pertinents qui ont ensuite été mis en œuvre sur un site test présentant une problématique liée à l'origine de l'AMPA. Rappelons que l'AMPA est à la fois un métabolite d'herbicide et un produit de transformation des phosphonates. Parmi les traceurs organiques testés, il est apparu que certains traceurs qualifiés « d'universels » par certains auteurs sur la base des travaux sur des effluents stations d'épuration de grandes capacités, n'ont pas été retrouvés dans les effluents des stations d'épuration de petites capacités (<600 équivalents/habitants) présentes sur le site test.

Parmi les **molécules organiques** retrouvées dans les effluents des STEP du site test, nous en avons retenu trois dont le caractère conservatif (dans les contextes du site d'étude) a pu être évalué au travers de campagnes d'échantillonnage en contextes hydrologiques différents : l'**oxazépam** (anxiolytique), le **tolyltriazole** et le **benzotriazole** (tous deux contenus notamment dans les produits pour lave-vaisselle ou comme agent anti-corrosion). De par leur présence dans les rejets et leur caractère (relativement) conservatif, ils apparaissent comme de bons traceurs d'origine d'eaux usées domestiques. Cependant, seul l'oxazépam est spécifique aux usages domestiques, le tolyltriazole et le benzotriazole ont également été quantifiés dans des rejets de station de traitements de rejets industriels. Ainsi, la présence d'oxazépam dans un cours d'eau signera à coup sûr un impact « eaux usées domestiques », alors que tolyltriazole et benzotriazole peuvent alerter sans permettre de conclure de façon affirmée en l'absence d'investigation complémentaire permettant d'exclure une origine industrielle. Parmi les **traceurs non organiques** testés, nous avons retenu la **signature isotopique du bore** associé à sa teneur qui constituent un excellent marqueur des eaux usées domestiques. Le bore est utilisé dans les détergents en tant qu'agent de blanchissant et a une signature isotopique très caractéristique et très distincte du bore contenu par exemple dans les engrais. Outre sa signature isotopique caractéristique qui permet d'identifier la présence d'eaux usées, son caractère conservatif permet aussi de raisonner en terme de mélange et de quantifier les apports de STEP, mais aussi de quantifier des apports diffus d'eaux souterraines contribuant à la modification des teneurs des contaminants dans les eaux de surface. Dans le cas présent, cet outil a permis de montrer que la diminution des teneurs en molécules organiques était liée à une dilution par des eaux souterraines moins contaminées.

La méthodologie proposée pour identifier la présence d'eaux usées domestiques dans les eaux s'applique aux cas des contaminants dont on sait qu'ils ont une origine multiple ou qu'ils peuvent être véhiculés via les rejets de station d'épuration d'eaux usées. Précisons que les investigations sur site ont révélé la présence de contaminants non attendus dans les rejets de STEP (par exemple des pesticides) qui amènent à s'interroger sur la qualité des réseaux et sur les pratiques locales.

Pour juger de la pertinence et de l'applicabilité de la méthodologie développée sur le site test, une étude exploratoire à l'échelle de la Région Centre Val de Loire a été réalisée. La déclinaison des premières étapes de la méthode vis-à-vis de la problématique AMPA dans les cours d'eaux confirme son bien-fondé. Toutefois quelques limites sont apparues pour une déclinaison à l'échelle régionale par manque de certaines données. En effet, en l'absence de réglementation, le benzotriazole et le tolyltriazole ne sont que peu recherchés à ce jour dans les réseaux de suivi type Directive Cadre sur l'Eau. En revanche, ces limites sont complètement levées à une échelle plus locale et lors d'investigations plus poussées.

La méthode est séquentielle : les premières étapes s'appuient sur des données existantes et peuvent être mises en œuvre de manière assez aisée alors que les dernières étapes requièrent une acquisition de données complémentaires et une expertise plus spécifique. La méthodologie propose tout d'abord d'évaluer la possible présence d'eaux usées domestiques au niveau d'un point d'eau d'intérêt en rivière en exploitant et croisant différentes bases de données nationales et/ou locales : (1) localisation des stations d'épurations et de leur point de rejet, (2) localisation des rejets industriels par type, (3) qualité des eaux de surface. Si une station d'épuration est présente en amont du point de mesure en rivière présentant de l'AMPA (dans cet exemple), on recherchera la présence d'au moins une des traceurs des eaux usées proposés (oxazépam, tolyltriazole et benzotriazole), s'ils ont été recherchés et que l'un d'entre eux a été quantifié, les eaux usées domestiques sont une voie potentielle de transfert de l'AMPA. La non quantification ne permet cependant pas d'exclure la présence d'eaux usées domestiques par exemple à cause de l'effet de dilution.

Si les rejets de STEP sont suspectés ou confirmés comme une voie de transfert du composé d'intérêt (AMPA dans cet exemple), les gestionnaires pourront alors décider d'agir d'ores et déjà sur cette origine et/ou de poursuivre les investigations pour voir si d'autres origines et voies de transfert sont possibles : rejets industriels, agriculture (les usages du glyphosate sont désormais interdits pour les particuliers et les collectivités).

Si l'examen des données conduit à identifier la coexistence probable de 2 ou 3 origines et voies de transfert d'un contaminant d'intérêt (ici l'AMPA), il sera nécessaire d'engager une étude plus détaillée afin de mieux contraindre ce transfert et ainsi d'identifier les actions pertinentes de gestion. Ces études devront permettre de répertorier en détails les sources potentielles en amont hydraulique du point à problème, de faire des prélèvements et mesures de débits (rivière et rejets) et analyses de la molécule d'intérêt (ici l'AMPA) avec les traceurs (oxazépam, tolyltriazole, benzotriazole, isotopes du bore et teneur en bore). L'étude détaillée permettra de contraindre les sources potentielles locales et ainsi de donner les arguments pour la mise en place de dispositifs et mesures adéquats pour lutter efficacement contre les pollutions.

Remerciements : L'EPTB de la Sèvre Nantaise est remercié pour son aide tout au long du projet, depuis la sélection des points à échantillonner, l'identification des puits privés captant l'aquifère de surface, l'appui logistique pour le stockage temporaire des échantillons, et jusqu'à l'apport de la connaissance locale et détaillée du site étudié.

6. Bibliographie

- Barber L.B., Leenheer J.A., Pereira W.E., Noyes T.I., Brown G.K., Tabor C.F., Writer J.H., 1995. Organic Contamination of the Mississippi River from Municipal and Industrial Wastewater. *In: Contaminants in the Mississippi River*, U.S. Geological Survey Circular 1133, Reston, Virginia, 1995, Edited by Robert H. Meade.
- Böttcher J., Strebel O., Voerkelius S., and Schmidt H.L., 1990. Using Isotope Fractionation of Nitrate-Nitrogen and Nitrate-Oxygen for Evaluation of Microbial Denitrification in a Sandy Aquifer, *J. Hydrol.* 114, 413.
- Briand C., Sebilo M., Louvat P., Chesnot T., Vaury V., Schneider M., Plagnes V., 2017. Legacy of contaminant N sources to the NO₃⁻ signature in rivers: a combined isotopic ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$, $\delta^{11}\text{B}$) and microbiological investigation. *Scientific reports*, 7:41703.
- Bronders J., Tirez K., Desmet N., Widory D., Petelet-Giraud E., Bregnot A. and Boeckx, P., 2012. Use of Compound-Specific Nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$), Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$), and Bulk Boron ($\delta^{11}\text{B}$) Isotope Ratios to Identify Sources of Nitrate-Contaminated Waters: A Guideline to Identify Polluters, *Environmental Forensics*, 13:1, 32-38.
- Caliman F.A., Gavrilescu M., 2009. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment - A review. *Clean Soil Air Water*, 37: 277–303.
- Cary L., Casanova J., Gaaloul N., Guerrot C., 2013. Combining boron isotopes and carbamazepine to trace sewage in salinized groundwater: A case study in Cap Bon, Tunisia. *Applied Geochemistry*, 34 : 126-139.
- Chetelat B. and Gaillardet J., 2005. Boron Isotopes in the Seine River, France: A Probe of Anthropogenic Contamination. *Environmental Science & Technology*, 39(8): 2486-2493.
- Chung K.H.Y., Lin Y.C., Lin A.Y.C., 2018. The persistence and photostabilizing characteristics of benzotriazole and 5-methyl-1H-benzotriazole reduce the photochemical behavior of common photosensitizers and organic compounds in aqueous environments. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(6):5911-5920.
- Clara M., Strenn B., Kreuzinger N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res.* 38 : 947-954.
- Cronin A., Rueedi J., Morris B., 2006. The effectiveness of selected microbial and chemical indicators to detect sewer leakage impacts on urban groundwater quality. *Water Sci. Technol.*, 54 : 145–152.
- Eaton A., 2012. The list of lists - Are we measuring the best PPCPs for detecting wastewater impact on a receiving water? *Water Pract. Technol.*, 7 : 1–13.
- Elbaz-Poulichet F., Seidel J.-L., Othoniel C., 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.* 36 : 1102–1105

- Gasser G., Rona M., Voloshenko A., Shelkov R., Tal N., Pankratov I., Elhanany S., Lev O., 2010. Quantitative evaluation of tracers for quantification of wastewater contamination of potable water sources. *Environ. Sci. Technol.*, 44 : 3919–3925
- Glassmeyer S.T., Furlong E.T., Kolpin D.W., Cahill J.D., Zaugg S.D., Werner S.L., Meyer M.T., Kryak D.D., 2005. Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: Potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environ. Sci. Technol.*, 39 : 5157–5169.
- INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Glyphosate et principaux composés / AMPA, 14 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)
- Jia Y., Breedveld G.D., Aagaard P., 2007. Column studies on transport of deicing additive benzotriazole in a sandy aquifer and a zerovalent iron barrier. *Chemosphere*, 69(9) : 1409-1418.
- Jaworska J., van Genderen-takken H., Hanstveit A., van de Plasche E., Feijtel T., 2002. Environmental risk assesment of phosphonates, used in domestic laubdry and cleaning agents in the Netherlands. *Chemosphere*, 47 : 655-665.
- Katz B.G., Eberts S.M., Kauffman L.J., 2011. Using Cl/Br ratios and other indicators to assess potential impacts on groundwater quality from septic systems: a review and examples from principal aquifers in the United States. *J Hydrol*, 397 : 151-166
- Kendall C., 1998. Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments. *In: Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. C. Kendall and J.J. McDonnell (Eds.), Elsevier Science B.V., Amsterdam. pp. 519-576.
- Kendall C., Elliott E.M, Wankel S.D., 2007. Chapter 12: Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. *In: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Robert Michener and Kate Lajtha (editors), 2nd edition.
- Klaver G., Verheul M., Bakker I., Petelet-Giraud E., Negrel Ph., 2014. Anthropogenic Rare Earth Element in rivers: Gadolinium and lanthanum. Partitioning between the dissolved and particulate phases in the Rhine River and spatial propagation through the Rhine-Meuse Delta (the Netherlands). *Applied Geochemistry*, 47:186 -197.
- Kloppmann W. et al., 2009. B and Li isotopes as intrinsic tracers for injection tests in aquifer storage and recovery systems. *Applied Geochemistry*, 24(7): 1214-1223.
- Kloppmann W., Otero N., Mayer B., Sebilo M., Gooddy D.C., Lapworth D., Surridge B., Petelet-Giraud E., Flehoc C., Baran N., 2018. Limitations of the isotopic composition of nitrates as a tracer of their origin. EGU General Assembly 2018, Geophysical Research Abstracts, Vol. 20, EGU2018-2617. 8-13 April 2018, Vienna, Austria.
- Knappe A., Möller P., Dulski P., Pekdeger P., 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chem. Erde*, 65 : 167–189.
- Kulaksiz S., Bau M., 2007. Contrasting behavior of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 260 : 361–371.

- Kulaksiz S., Bau M., 2011. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Appl. Geochem.*, 26 : 1877-1885
- Kurissery S., Kanavillil N., Verenitch S., Mazumder A., 2012. Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. *Ecol. Indic.*, 23 : 501–508
- Lamprea K, Mirande-Bret C, Bressy A, Caupos E & Gromaire M.C., 2017. Évaluation du potentiel d'émission d'alkylphénols et de bisphénol A par lessivage des matériaux de construction, des pièces et des consommables automobiles. *Techniques Sciences Méthodes 7-8* : 71-90.
- Lange F., Scheurer M., Brauch H.J., 2012. Artificial sweeteners: A recently recognized class of emerging environmental contaminants: A review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 403 : 2503–2518
- Leenhouts J. M., Basset R. and III T.M., 1998. Utilization of Intrinsic Boron Isotopes as Co-Migrating Tracers for Identifying Potential Nitrate Contamination Sources. *Groundwater*, 36: 240-250.
- Lim F.Y., Ong S.L, Hu J., 2017. Recent advances in the use of chemical markers for tracing wastewater contamination in aquatic environment: A review. *Water*, 9, 143; doi:10.3390/w9020143.
- McArthur J.M., Sikdar P.K., Hoque M.A., Ghosal U., 2012. Wastewater impacts on groundwater: Cl/Br ratios and implications for arsenic pollution of groundwater in the Bengal Basin and Red River Basin, Vietnam. *Science of The Total Environment*, 437 : 390-402.
- Mengis M., Walther U., Bernasconi S.M., Wehrli B., 2001. Limitations of using $\delta^{18}\text{O}$ for the source identification of nitrate in agricultural soils. *Environ. Sci. Technol.* 35 (9) : 1840-1844.
- Möller P., Dulski P.M., Bau M., Pekdeger A., Knappe A., Sommer von Jarmersted C., 2000. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *J. Geochem. Explor.* 69–70 : 409–414.
- Pauwels H., Lachassagne P., Bordenave P., Foucher J-C. and Martelat A., 2001. Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters. *Applied Geochemistry*, 16 : 583-596
- Peng Y., Fang W., Krauss M., Brack W., Wang Z., Li F., Zhang X., 2018. Screening hundreds of emerging organic pollutants (EOPs) in surface water from the Yangtze River Delta (YRD): Occurrence, distribution, ecological risk. *Environmental Pollution*, 241 : 484-493.
- Petelet-Giraud E., Klaver G., Negrel P., 2009. Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel River (Meuse basin): constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly. *J. Hydrol.* 369 : 336–349.
- Rabiet M., Togola A., Brissaud F., Seidel J.L., Budzinski H., Elbaz-Poulichet F., 2006. Consequence of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and groundwaters of a medium-sized Mediterranean catchment. *Environ. Sci. Technol.*, 40 : 5282-5288.
- Rabiet M., Brissaud F., Seidel J.-L., Pistre S., Elbaz-Poulichet, F., 2009. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere* 75 : 1057–1064.

- Razowska-Jaworek L. and Sadurski A., 2004. Nitrates in Groundwater. IAH - Selected Papers on Hydrogeology, CRC Press, 320p.
- Reemtsma T., Miehe U.; Duennbier U.; Jekel M., 2010. Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: Occurrence and removal of benzotriazoles. *Water Res.*, 44 : 596–604.
- RIVM, Environmental risk limits for aminomethylphosphonic acid (AMPA). RIVM report 601501018/2003, 2004.
- Scheurer M., Storck F.R., Graf C., Brauch H.J., Ruck W., Lev O., Lange F.T., 2011. Correlation of six anthropogenic markers in wastewater, surface water, bank filtrate and soil aquifer treatment. *J. Environ. Monit.*, 13 : 966–973.
- Sebilo M, Billen G., Mayer B., Billiou D., Grably M., Garnier J., Mariotti A., 2006. Assessing Nitrification and Denitrification in the Seine River and Estuary Using Chemical and Isotopic Techniques. *Ecosystems*, 9(4) : 564-577.
- Seiler R.L., Zaugg S.D., Thomas J.M., Howcroft D.L., 1999. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells. *Groundwater*, 37 : 405–410.
- Tixier C., Singer H.P., Oellers S., Müller S.R., 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, 37 : 1061–1068.
- Tollefsen K.E., Nizzetto L., Huggett D.B., 2012. Review Presence, fate and effects of the intense sweetener sucralose in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.*, 438 : 510–516.
- Tran N.H., Hu J., Li J., Ong S.L., 2014a. Suitability of artificial sweeteners as indicators of raw wastewater contamination in surface water and groundwater. *Water Res.*, 48 : 443–456.
- Tran N.H., Li J., Hu J., Ong S.L., 2014b. Occurrence and suitability of pharmaceuticals and personal care products as molecular markers for raw wastewater contamination in surface water and groundwater. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21 : 4727–4740.
- Trudell M. R., Gillham R. W. and Cherry S. A., 1986. An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer. *J. Hydrol.* 83 : 251-268.
- Van Stempvoort D.R., Roy J.W., Brown S.J., Bickerton G., 2011. Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments. *J. Hydrol.*, 401 : 126–133.
- Vengosh A., Heumann K.G., Juraske S. and Kashers R., 1994. Boron Isotope Application for Tracing Sources of Contamination in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 28 : 1968-1974.
- Vengosh A., Pankratov I., 1998. Chloride/bromide and chloride/fluoride ratios of domestic sewage waste-waters and associated contaminated ground water. *Ground Water*, 36 : 815-824.
- Verplanck P.L., Taylor H.E., Nordstrom D.K., Barber L.B., 2005. Aqueous stability of gadolinium in surface waters receiving sewage treatment plant effluent, Boulder Creek, Colorado. *Environ. Sci. Technol.* 39 : 6923–6929.
- Vetter W. and Lorenz J. 2013. Determination of benzotriazoles in dishwasher tabs from Germany and estimation of the discharge into German waters. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20: 4435.

- Vystvna Y., Huneau F., Grynenko V., Vergeles Y., Celle-Jeanton H., Tapie N., Budzinski H., Coustumer P.L., 2012. Pharmaceuticals in rivers of two regions with contrasted socio-economic conditions: Occurrence, accumulation, and comparison for Ukraine and France. *Water Air Soil Pollut.*, 223 : 2111–2124.
- Weiss S., Jakobs J., Reemtsma T., 2006. Discharge of three benzotriazole corrosion inhibitors with municipal wastewater and improvements by membrane bioreactor treatment and ozonation. *Environmental Science & Technology*, 40(23): 7193-7199.
- Widory D., Kloppmann W., Chery L., Bonnin J., Rochdi H., and Guinamant J.L., 2004. Nitrates in Groundwater: An Isotopic Multi-Tracer Approach, *J. Contam. Hydrol.* 72 : 165.
- Widory D., Petelet-Giraud E., Négrel Ph., Ladouche B., 2005. Tracking the Sources of Nitrate in Groundwater Using Coupled Nitrogen and Boron Isotopes: A Synthesis. *Environmental Science & Technology*. 39 : 539-548.
- Widory D., Petelet-Giraud E., Brenot A., Bronders J., Tirez K., Boeckx P., 2013. Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: the $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ & $\delta^{11}\text{B}$ triptych. *Isotopes in Environmental & Health Studies*. 49(1) : 29-47.
- Williams A.E., Lund L.J., Johnson J.A., Kabala Z.J., 1998. Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California. *Environ. Sci. Technol.* 32 : 32-39.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Centre scientifique et technique

Direction des Laboratoires

3, avenue Claude-Guillemin

BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34

www.brgm.fr