

Objet : Expertise Ifremer sur le suivi des pesticides et des métaux lourds dans le cadre du programme départemental conchylicole 2016 de Charente-Maritime

Dossier suivi par : Isabelle Amouroux (Ifremer, RBE/BE/cellule ARC) – pour les aspects substances et matrices préconisées et Stéphane Guesdon (Ifremer/ODE/LER/LER Pertuis Charentais) pour le positionnement des points de prélèvement.

Contexte de la demande d'expertise

Par courrier du 05 avril 2016, M. le Responsable de la Mission Mer Charente Maritime, au sein de la Direction du Développement Durable et de la Mer, sollicite l'expertise de l'Ifremer sur le réseau de suivi pesticide qu'il souhaite intégrer au programme conchylicole 2016. Ce réseau prévoit le suivi de « pesticides dans les coquillages (huîtres) et l'eau côtière à proximité des zones à risque (exutoires de marais doux, estuaires, etc..) ». Intégré au sein du Programme Conchylicole, ce suivi permettrait de « disposer d'indicateurs pour mesurer la qualité du milieu naturel et acquérir des données sur des paramètres non suivis à ce jour (pesticides, métaux lourds, etc...) ». Ce réseau a « pour but notamment d'identifier les sources de dégradation sur les secteurs impactés, d'améliorer la connaissance en ciblant [...] des paramètres non suivis à ce jour (certains métaux lourds, pesticides, norovirus,...) et d'acquérir des données qualitatives dans la perspective de la mise en place des profils de vulnérabilité sur les secteurs conchylicoles.» Il intervient en complément des suivis réglementaires réalisés.

L'expertise de l'Ifremer est sollicitée sur : le choix des substances (métaux lourds et pesticides) à suivre, les matrices de suivi (coquillages, eaux) et les lieux de prélèvement.

Pour ce faire, notre analyse s'appuie sur les documents fournis, et les trois aspects demandés sont étudiés : le choix des substances retenues, les matrices de suivi appropriées (en milieu marin uniquement) et les points de suivi.

Documents fournis

Lettre du 05/11/2016- objet : demande d'avis scientifique sur le suivi des molécules pesticides dans le cadre du programme départemental conchylicole 2016

Protocole de suivi pesticides

Présentation du programme départemental conchylicole 2015

Localisation géo-référencée des points de prélèvements du programme départemental conchylicole 2016 (CD Rom)

1. Sélection des substances retenues pour le programme conchylicole 2016, matrices associées et points de prélèvement

Le processus de sélection des substances utilisé pour établir la liste des pesticides à intégrer au Programme conchylicole 2016 est décrit dans le protocole de suivi pesticides :

Une liste minimale de molécules prioritaires a été établie en concertation (Chambre d'Agriculture, EPTB Charente, Syndicat des Eaux 17, CD 17), sur la base :

- des substances utilisées par les agriculteurs sur la Seudre [liste 1 : 23 substances]
- des substances a priori les plus quantifiées dans le cadre du suivi DCE « DCE – autres molécules analysées par organismes > 20% résultats positifs » [liste 2 : 22 substances].

Elle a été soumise au Laboratoire d'Analyses Sèvres Atlantique (LASAT) afin qu'il se positionne sur sa capacité à réaliser ces analyses dans les matrices : sédiments, eaux salines et les coquillages (huîtres).

A l'issue de cet examen, la liste finale retenue pour le programme conchylicole 2016 est constituée de :

- 9 substances à rechercher dans la matrice mollusques (code sandre et substance) : 1369 Arsenic, 1392 Cuivre, 1388 Cadmium, 1382 Plomb, 1221 Métolachlore, 1208 Isoproturon, 1108 Atrazine déséthyl, 1109 Atrazine déisopropyl et 1183 Mercure
- et 11 substances à rechercher dans l'eau douce : 1369 Arsenic, 1392 Cuivre, 1388 Cadmium, 1382 Plomb, 1362 Bore, 1383 Zinc, 1396 Baryum, 1395 Sélénium, 1386 Nickel, 1376 Antimoine, 1389 Chrome.

Parmi les 23 sites pris en compte dans l'étude, seuls 11 sont suivis pour les pesticides : sur 9 sites, la matrice coquillage est prélevée (principalement des huîtres, mais aussi des moules) et sur 2 sites les eaux sont échantillonnées en vue de l'analyse des pesticides.

Les différents sites se situent entre la baie de l'Aiguillon, au nord, et l'estuaire de la Seudre au sud du département de la Charente-Maritime (Carte 1).



Carte 1 : localisation des sites suivis : matrice « coquillages » huîtres (en orange) et moules (bleu foncé) et eau (bleu clair).

2. Expertise Ifremer

La liste finale de substances retenues pour le programme conchylicole 2016 prévoit une acquisition de données sur la matrice mollusque (milieu marin) et sur la matrice eau douce. L'Ifremer ne peut se prononcer que sur la base des connaissances actuelles des substances chimiques (les références des documents ou bases de données consultées étant précisées). La matrice eau douce n'entrant pas dans le domaine de compétence de l'Ifremer, nous ne pourrions nous positionner sur le choix des substances et les modalités de suivi dans cette matrice. De même, cette expertise ne prend pas en compte la capacité du ou des laboratoires à réaliser les analyses sur les matrices indiquées, ni sur les performances attendues (Limite de quantification) au niveau analytique. Dans le cadre de cette expertise, le terme « pesticide » correspond aux pesticides agricoles, aux biocides, et à leurs métabolites.

Cette expertise se déroule en trois étapes :

- La première consiste à identifier parmi les substances utilisées par les agriculteurs sur le bassin versant ou parmi les substances détectées en amont, celles qui peuvent être considérées comme pertinentes en termes d'acquisition de données, c'est à dire celles qui sont identifiées comme pouvant potentiellement présenter un risque pour le milieu aquatique. Pour cela les substances seront croisées avec les listes de substances établies au niveau réglementaire dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau, la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (arrêté du 17 décembre 2012 relatif à la définition du bon état écologique des eaux marines) ou par des listes établies par des experts.
- La deuxième étape consiste à identifier pour les substances retenues, la ou les matrices de suivi adaptée en milieu marin.
- La troisième porte sur le positionnement des points de suivi.

Il est à souligner que cette expertise s'appuie sur les données disponibles existantes pour les différentes substances considérées et que la majeure partie des données considérées sont issues du milieu continental eau douce.

2.1. Identification des substances « pertinentes » en termes d'acquisition de données

Pour débiter cette expertise, les substances de chacune des deux listes initiales (listes 1 et 2) ont été examinées, soit :

- 23 substances issues des usages (agriculture notamment) sur les bassins versants du territoire (**liste 1**) et,
- 22 substances détectées lors de suivi pour la DCE (eau douce ?) (**liste 2**).

2.1.1. Croisement avec des listes de substances pertinentes

Afin d'identifier les substances présentant un intérêt en terme d'acquisition de données une recherche a été faite afin d'identifier les substances déjà ciblées par ailleurs dans différentes listes de substances pertinentes en terme de suivi ou d'acquisition de données dans le cadre de la DCE. Ces différentes listes sont précisées tableau 1.

Tableau 1 : Listes de substances chimiques règlementées au titre de la DCE, et listes de priorisation de substances établies par des réseaux d'experts européen et français.

Listes réglementaires de substances DCE établies au niveau :	
Européen	Texte de Référence
Etat chimique : Substances prioritaires et prioritaires dangereuses	Directive 2013/39/UE
Liste de vigilance européenne	Directive 2013/39/UE
National	
Polluants Spécifiques de l'état écologique (PSEE)	Arrêté du 25/01/2010
Substances Pertinentes à Surveiller (SPAS)	Arrêté du 07/08/2015

Experts proposant des listes prioritisées de substances au niveau :	
Européen	Rôle - Mission
Joint Research Center (JRC)	service scientifique de la Commission Européenne
Réseau Norman	Groupe d'experts européen
National	
Comité Expert Priorisation (CEP)	Groupe d'appui au Ministère de l'Environnement de l'Energie et de la Mer. Mission : maintenir et faire évoluer au niveau national un référentiel de priorisation des substances émergentes.

Un schéma du « cycle de vie » d'une substance chimique de sa sélection en tant que substance émergente à son évolution au sein des listes de substances réglementées est représenté figure 1 afin de mieux comprendre le devenir des listes fournies par les experts.

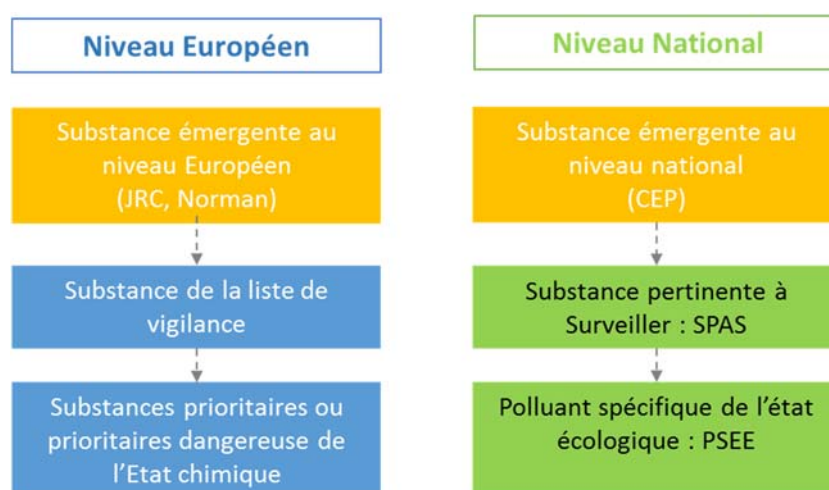


Figure 1 : « Cycle de vie » d'une substance, sélection depuis les listes fournies par les experts et évolution au sein des listes réglementées DCE (si à chaque passage, il est jugé pertinent de passer à l'étape suivante)

- **Substances règlementées ou prioritées au niveau européen (Tableau 2)**

Directive Cadre sur l'eau (DCE) (directive 2013/39/UE)

- Parmi les substances des listes 1 et 2, certaines sont déjà identifiées comme **substances prioritaires** pour l'**état chimique** de la DCE (Directive 2013/39/UE) et disposent de NQE (Normes de Qualité Environnementales) fixées dans l'eau. C'est le cas de l'aclonifène, le naphthalène, l'isoproturon, le nickel et l'atrazine.
- Le plomb, le mercure et le cadmium sont également des substances prioritaires DCE. Ces substances font également déjà l'objet d'une surveillance au titre de la réglementation sanitaire sur les mollusques bivalves vivants (Règlement (CE) 854/2004), aussi nous ne reviendrons pas sur l'intérêt du suivi de ces substances, ni sur les matrices appropriées pour le suivi de celles-ci.

Priorisation des substances émergentes en Europe

Commission Européenne

Au niveau européen, la Commission Européenne prévoit l'établissement d'une liste dite « liste de vigilance » composée de substances nécessitant la collecte supplémentaire de données de surveillance dans la perspective des futurs exercices de priorisation et de révision des listes de substances prioritaires à l'échelle européenne. Ces substances sont choisies parmi celles qui présentent un risque significatif mais pour lesquelles les données de surveillance au niveau de l'Union Européenne sont insuffisantes (Note technique DEB, 2016). La Commission européenne exige également de passer en revue les listes de substances prioritaires (SP) et prioritaires dangereuses (SPD) de l'état chimique tous les 6 ans (article 16). Chaque revue comprend une évaluation des SP et SPD existantes ainsi qu'une revue des substances candidates pour être des nouvelles substances prioritaires. Afin d'identifier de potentielles nouvelles substances prioritaires, une démarche d'évaluation de risque pour chaque substance est conduite, complétée d'une priorisation des substances. Ce processus conduit par le Joint Research Center, service scientifique de la Commission Européenne, est actuellement en cours, aussi les résultats de la priorisation ne sont pas encore connus (Commission Européenne, JRC, 2016 *en cours*). La nouvelle révision de la liste des SP devant être finalisée pour 2019.

Réseau Norman

Le réseau NORMAN, réseau européen de laboratoires de recherche dédié aux substances émergentes poursuit des activités méthodologiques spécifiques relatives à la priorisation, et ce réseau fait désormais référence comme source d'information pour la sélection de substances prioritaires DCE.

Via son site internet, le réseau Norman permet d'accéder à la liste des substances émergentes qui sont intégrées au processus de priorisation, (liste mise à jour en février 2016, <http://www.norman-network.net/?q=node/19>). Certaines substances des listes initiales 1 ou 2 figurent au sein de cette liste Norman : métolachlore, aclonifène, diméthénamide, dicamba, diflufénican, isoproturon, glyphosate, clopyralid, fluroxypyr, 2,4 MPCA (+sels).

- **Substances règlementées ou priorisées au niveau national (Tableau 2)**
Les Polluants Spécifique de l'Etat Ecologique (PSEE) et les Substances Pertinentes à Surveiller (SPAS)

Au sein de la liste 1, deux substances sont identifiées en tant que **PSEE** (Arrêté du 25/01/2010) (2,4 MPCA, zinc), et cinq font partie de la liste des **SPAS** (Arrêté du 7 août 2015) au titre de la surveillance prospective nationale. Cette liste de SPAS déterminée à partir de campagnes prospectives sur les substances émergentes, vise à accumuler des données sur des substances jugées d'intérêt en vue

d'étudier leur possible intégration dans l'évaluation de l'état en tant que **polluant spécifique de l'état écologique**. Cette liste prévoit une acquisition de données sur les eaux de surface à partir du début du second cycle DCE (2016 -2021), les modalités d'acquisition dans les eaux littorales à partir de 2019 ne sont pas encore définies. L'objectif est d'acquérir de l'information sur les niveaux d'occurrence afin de pouvoir préciser le risque posé par ces dernières sur les ressources aquatiques (V. Dulio, S. Andres, 2014).

Priorisation des substances émergentes en France

Le Comité National d'Experts « Priorisation des Polluants des milieux Aquatiques » désigné Comité Experts Priorisation (CEP) a pour ambition de maintenir et faire évoluer au niveau national (métropole et outremer) un référentiel de priorisation des substances émergentes, qui prenne en compte les améliorations des connaissances au niveau méthodologique (méthodologies de priorisation) ainsi qu'au niveau des substances. Pour plus d'information, le projet de mandat 2016-2018 du CEP peut être consulté, il explicite le rôle du CEP dans l'établissement des listes de substances, la méthodologie de priorisation utilisée permettant de classer les substances en différentes catégories suivant les actions à mettre en place (substances candidates aux programmes de surveillances, substances pour lesquelles des données sont manquantes : occurrence dans le milieu aquatique, effets écotoxiques, substances pour lesquelles les performances analytiques ne sont pas compatibles avec les objectifs de protection des écosystèmes, substances pour lesquelles il n'y a pas de risques identifiés).

Afin de proposer les SPAS, le CEP a conduit en 2014 un exercice de priorisation préalable en appliquant les principes de base du référentiel du CEP (Dulio & Andres, 2013). Cette démarche a permis de hiérarchiser les substances en tenant compte des données d'occurrence obtenues avec ces campagnes de mesure, de danger (propriétés CMR, PE et PBT/vPvB) et le risque de dépassement d'un seuil de préoccupation (ici défini par la valeur de la *Lowest PNEC (Concentration prédite sans effet)* de la substance, i.e. valeur déterminée pour chacune des substances candidates sur la base des meilleures données d'(éco)toxicité disponibles et dans une perspective de pire cas).

L'identification des substances pertinentes par le CEP permet de compléter l'information sur les substances pertinentes à suivre si celles-ci n'ont pas été retenues en tant que SPAS au sein de l'arrêté et de disposer d'éléments sur la matrice de suivi et éventuellement les seuils appropriés (LQ inférieur à la PNEC). Des précisions sur les substances de la liste proposées en tant que SPAS sont données en annexe.

Il est à noter toutefois que cet exercice mené au niveau national par le CEP a été basé sur des données acquises en suivi eau de surface (exclusivement continentale) et eau souterraine. En l'absence d'autres données, la transposition de cet exercice au milieu marin mérite donc une interprétation nuancée.

Tableau 2 : Substances retenues par le groupe de travail initial (substances liées aux usages, et substances détectées en eau douce) et croisement avec les listes de substances existantes

Liste des substances : 1 : liées aux usages 2 : détectées sur eau douce	CAS	Substance	Sandre	Liste d'appartenance	Substance identifiée dans liste priorisation substance JRC (en cours 2016)	Substance listée dans les substances émergentes Norman (02.2016)	CEP recommandation SPAS (11/2014)
1	133855-98-8	epoxiconazole	1744	SPAS eau - arrêté 07/08/2015	oui		non
1	220899-03-6	metrafenone	5654		non		non
1	907204-31-3	fluxapyroxade	7342		non		non
1	361377-29-9	fluoxastrobine	5638		non		non
1	178928-70-6	prothioconazole	5603		non		non
1	581809-46-3	bixafen	7345		non		non
1	51218-45-2	metolachlore	1221	SPAS eau - arrêté 07/08/2015	oui	oui - (prioritisation norman 2011)	oui (0,92)
1	74070-46-5	aclonifene	1688	Etat chimique		oui - (prioritisation norman 2011)	non
1	96525-23-4	flurtamone	2008		oui		non
1	87674-68-8	dimethenamide	1678		oui	oui - (prioritisation norman 2011)	oui (0,8)
1	91-20-3	naphtalene	1517	Etat chimique			non
1	1918-00-9	dicamba	1480	SPAS eau - arrêté 07/08/2015	oui	oui - (prioritisation norman 2011)	oui (0,71)
1	142469-14-5	tritosulfuron	7087		oui		non
1	83164-33-4	diflufenican = diflufenicanil	1814	SPAS sed - arrêté 07/08/2015	oui	oui - (prioritisation norman 2011)	non
1	34123-59-6	isoproturon	1208	Etat chimique		oui - (prioritisation norman 2011- "ancien" Norman)	oui (0,17, non recommandé en tant que SPAS)
1	1071-83-6	glyphosate = glyphosate EN	1506		oui	oui - (prioritisation norman 2011- "ancien" Norman)	oui (1,72)
1	1702-17-6	clopyralid	1810		oui	oui - (prioritisation norman 2011- "ancien" Norman)	non
1	69377-81-7	fluroxypyr	1765		oui	oui - (prioritisation norman 2011- "ancien" Norman)	non
1	94-74-6	2,4 - MPCA (+sels)	1212	Etat écologique	oui	oui - (prioritisation norman 2011- "ancien" Norman)	non
1	7439-98-7	molybdene	1395	SPAS (eau +sed) - arrêté 07/08/2015	oui		non
1	7440-42-8	bore	1362		oui		non
1	7440-66-6	zinc	1383	Etat écologique ; SPAS sediment	oui		non
1	500008-45-7	chlorantraniliprole	7500		non		non
2	7440-39-3	Baryum (*)	1396	SPAS (eau +sed) - arrêté 07/08/2015	oui		non
2	7440-50-8	Cuivre	1392	Etat écologique; SPAS sediment	oui		non
2	7440-62-2	vanadium	1384	SPAS (eau +sed) - arrêté 07/08/2015	oui		non
2	7440-38-2	Arsenic	1369	Etat écologique ; SPAS sediment	oui		non
2	7440-61-1	uranium	1361	SPAS (eau +sed) - arrêté 07/08/2015	oui		non
2	7782-49-2	Selenium	1385	/	oui		non
2	7440-02-0	Nickel	1386	Etat chimique			non
2	6190-65-4	atrazine déséthyl = Atrazine déséthyl EN	1108	SPAS (eau) - arrêté 07/08/2015	oui	oui - (prioritisation norman 2011- "ancien" Norman)	oui (1,26) - liste 2
2	7440-32-6	Titane	1373	SPAS (eau +sed) - arrêté 07/08/2015	oui		non
2	7440-36-0	Antimoine	1376	SPAS (eau +sed) - arrêté 07/08/2015	oui		non
2	1066-51-9	AMPA = AMPA EN	1907	Etat écologique	oui	oui - (prioritisation norman 2011)	oui (0,93)
2	7440-47-3	Chrome	1389	Etat écologique et SPAS sédiment - arrêté 07/08/2015	oui		non
2	7440-48-4	Cobalt	1379	SPAS (eau +sed) - arrêté 07/08/2015	oui		non
2	99607-70-2	Cloquintocet-mexyl	2018	/	non		non
2	85-01-8	phénanthrène	1524	SPAS (sed) - arrêté 07/08/2015	oui	oui - (prioritisation norman 2011- "ancien" Norman)	oui (1,29)
2	1007-28-9	atrazine-déisopropyl	1109	SPAS (eau) - arrêté 07/08/2015	oui	oui - (prioritisation norman 2011- "ancien" Norman)	oui (0,70)
2	1912-24-9	atrazine	1107	Etat chimique	non		oui (0,67)

Substances retenues à l'issue de ce croisement de listes

La majorité des substances de la **liste 1** fait partie d'une des listes de substances réglementaires (Etat chimique, état écologique, SPAS) ou est prise en compte par l'exercice en cours de priorisation des substances menées par le JRC. Dans l'attente que cet exercice aboutisse, il est possible de s'appuyer sur les substances émergentes proposées au niveau national par le Comité Expert Priorisation ou via le réseau Norman. L'exercice mené par le CEP est plus récent (11/2014) et s'intéresse à une priorisation au niveau national des substances. Aussi, une possibilité pour restreindre la liste initiale des substances d'intérêt peut être **de ne retenir dans un premier temps que les substances déjà identifiées au niveau réglementaire complétées des substances recommandées par le CEP dans le cadre de sa proposition SPAS.**

- Liste 1 : **12 substances peuvent être retenues** : l'époxiconazole (code sandre : 1744), le métolachlore (1221), l'aclonifène (1688), le diméthénamide (1678), le naphthalène (1517), le dicamba (1480), le diflufénican (1814), l'isoproturon (1208), le glyphosate (1506), le 2,4 – MPCA (sels) (1212), le molybdène (1395) et le zinc (1383).

Il est à noter que le naphthalène et le phénanthrène sont des HAP. Le naphthalène a un usage insecticide (biocide), ce qui n'est pas le cas du phénanthrène, aussi seul le naphthalène est retenu ici au titre des substances pesticides.

- Liste 2 : **20 substances peuvent être retenues.** Toutes les substances de la liste 2, détectées **dans le cadre du suivi eau douce**, à l'exception du 1385 - sélénium et du 2018 - cloquinet-mexyl, font partie de substances réglementées au sein de la DCE, soit en tant que substance prioritaire de l'état chimique (nickel (1386) ; atrazine (1107)), soit en tant que polluant spécifique de l'état écologique ou identifiées en tant que SPAS (tableau 1). Elles sont ainsi des substances pertinentes en termes d'acquisition de données.

La liste fournie (en particulier la liste 2) comprend de nombreux composés métalliques ou métalloïdes. Le cuivre est le seul qui présente un usage pesticide, aussi apparaît-il pertinent en terme d'acquisition des données. L'acquisition de données pour les 5 composés métalliques proposés par la Charente-Maritime (mercure, arsenic, cuivre, cadmium et plomb) semble pertinente, ces composés (hormis l'arsenic) faisant l'objet d'une surveillance par le réseau ROCCH (Réseau d'Observation de la Contamination Chimique) opéré par l'Ifremer sur le littoral en vue de répondre aux enjeux sanitaire et européen (http://envlit.ifremer.fr/surveillance/contaminants_chimiques).

2.1.2. Pesticides identifiés lors d'études sur le littoral de Charente-Maritime

Le processus de détermination des SPAS n'a à ce jour pas intégré les résultats existants sur le milieu marin. Parmi les études menées en milieu marin ou estuarien sur le littoral de Charente-maritime, on peut souligner le programme TOPHYAC (Stachowski-Haberkorn *et al.*, 2014) et les résultats issus de l'étude sur les contaminants émergents dans les eaux littorales françaises, campagne prospective en milieu marin (2012-2013) réalisée dans le cadre de la DCE (Abarnou *et al.*, 2014).

Le programme TOPHYAC (Tolérance des communautés phytoplanctoniques aux phytosanitaires dans le Panache de la Charente) porte sur l'évaluation et la réduction des risques liés à l'utilisation des pesticides. TOPHYAC a été coordonné par Ifremer en partenariat avec le LEMAR, et le LEESA/GIRPA. Cette étude environnementale de grande ampleur, menée entre 2011 et 2014, a permis de dresser un cadre relativement précis des variations environnementales physico-chimiques intégrant notamment la contamination par les pesticides et les métaux. Les analyses de pesticides, réalisés sur des échantillons d'eau prélevés à fréquence bimensuelle, (analyse multi résidus, extraction liquide/liquide, dosage par chromatographie liquide ou gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem par

le GIRPA) ont révélé une concomitance des pics de concentrations en phytosanitaires avec les dessalures et ce uniquement entre février et juillet. Ces pics atteignent 0,5 à 2 µg/L en concentrations cumulées. Les molécules systématiquement retrouvées lors de ces trois années sont les herbicides : glyphosate et métolachlore. D'autres molécules ont été mesurées plus ponctuellement et semblent résulter de changements dans les pratiques agricoles (Stachowski-Haberkorn *et al*, 2014) : mésotrione, diméthénamide, métamitron, acétochlore, bentazone, chlortoluron, isoproturon). Ce rapport souligne également que l'estuaire de la Charente ne semble pas fortement exposé aux phytosanitaires, les concentrations cumulées ont dépassé 3 fois le seuil maximal à ne pas dépasser dans les eaux potables (0,5 µg/L) au cours des trois années de suivi. Les valeurs de cuivre dissous mesurées au cours de l'étude sont comprises entre 0,31 (aval) et 1,32 µg/L (amont), ce qui correspond à des valeurs moyennes par rapport à d'autres estuaires (Chiffolleau *et al.*, 2001). Parmi les 105 molécules recherchées dans les échantillons, seules 20 molécules ont été détectées (limite de détection : 0,01 ou 0,05 µg/L en fonction des molécules). Les concentrations individuelles rencontrées n'ont jamais dépassé les 2 µg/L. Cette valeur reste exceptionnelle car les maxima les plus régulièrement observés se situent entre 0,2 et 0,8 µg/L et concernent exclusivement le glyphosate et le métolachlore. Le rapport Ifremer relatif aux relations entre apports terrigènes et conchyliculture dans les Pertuis Charentais (Soletchnik *et al*, 2014) fait notamment un focus sur les apports en pesticides et métaux lourds. On peut noter le fait qu'en 2004, des concentrations en glyphosate de 0,12 à 1,3 µg/l ont été enregistrées sur le banc de Perquis à l'embouchure de la Seudre (Soletchnik *et al.*, 2005 ; Burgeot *et al*, 2007). Des études analytiques ont par ailleurs montré la nécessité d'effectuer un prétraitement avant de réaliser la mesure de glyphosate et AMPA (Freuze *et al*, 2007).

Le rapport de l'étude prospective sur les contaminants émergents dans les eaux littorales françaises (Abarnou *et al.*, 2014) indique que les substances hydrophiles identifiées au cours de cette étude sont en majorité des pesticides. Certains pesticides actuellement interdits (carbofuran, métolachlore, chlordécone, terbutryn) sont prédominants du fait de leur rémanence dans le milieu. Certains pesticides ont été détectés ou quantifiés sur le point 081-P-005 Les Fontenelles, situés sur le littoral de Charente-Maritime (nom de la zone marine : Rivière de la Charente) : iprodione (CAS n° 36734-19-7), métolachlore (51218-45-2), imidaclopride (CAS 138261-41-3). A noter que l'imidaclopride fait partie des substances de la liste de vigilance européenne.

La liste finale des substances retenues à l'issue de cette expertise, en suivant le processus décrit apparaît tableau 3.

Tableau 3 : Substances identifiées suite à l'expertise comme présentant un intérêt en termes d'acquisition de données.

Substances proposées par le département Charente-Maritime	Substances proposées suite à l'expertise ARC - Ifremer	Substances proposées par le département Charente-Maritime	Substances proposées suite à l'expertise ARC - Ifremer
Composés organiques		Composés métalliques	
1221 métolachlore	1221 métolachlore	1183 mercure	1183 mercure
1208 isoproturon	1208 isoproturon	1369 arsenic	1369 arsenic
1108 atrazine déséthyl	1108 atrazine déséthyl	1392 cuivre	1392 cuivre
1109 atrazine déisopropyl	1109 atrazine déisopropyl	1388 cadmium	1388 cadmium
	1480 dicamba	1382 plomb	1382 plomb
	1506 glyphosate		
	1907 AMPA		
	1678 diméthénamide		
	1212 2,4 MPCA		
	1744 epoxiconazole		
	1688 aclonifène		
	1517 naphtalène		
	1814 diflufénican		
	1206 iprodione*		
	1877 imidaclopride*		

*En bleu : substance complémentaire issue des résultats d'études menées en Charente-Maritime

2.2. Matrices pertinentes de suivi

Certaines propriétés physico-chimiques des substances permettent de renseigner sur le comportement d'une substance dans l'environnement marin : hydrophobe/hydrophile, capacité d'adsorption ou non sur les particules en suspension et le sédiment, de bioaccumulation par les organismes vivants, persistance dans l'environnement (photolyse, hydrolyse, biodégradation)... L'examen de ces propriétés permet de cibler les matrices les plus appropriées au suivi d'une substance donnée. Des définitions relatives au comportement des pesticides dans l'environnement et dans les organismes vivants sont notamment précisées dans le rapport relatif à l'état de la contamination du Bassin d'Arcachon par les insecticides et les herbicides sur la période 2005-2006 (Auby et al, 2007).

La recherche de ces caractéristiques pour les substances sélectionnées a été faite via le Portail Substances Chimiques, géré par l'INERIS <http://www.ineris.fr/substances/fr/page/9>. Ce portail fournit des grandeurs caractéristiques sur les substances chimiques dans les domaines suivants : Ecotoxicologie, Toxicologie, Données Technico-économiques. Les données disponibles sur le rapport du JRC en cours (Commission Européenne JRC, 2016) ont également été utilisées.

Pour certaines substances, ces caractéristiques ne sont que peu ou pas décrites. La recherche de ce type d'information nécessiterait une recherche bibliographique plus importante qui ne peut être conduite dans le cadre de cette présente demande d'expertise.

La liste fournie (en particulier la liste 2) comprend de nombreux composés métalliques ou métalloïdes. Il est très difficile de prédire sous quelle forme ces substances vont se retrouver dans l'environnement.

En effet, les différentes formes chimiques sous lesquelles peuvent être retrouvés les métaux, dépendent de la physico-chimie du milieu. Par exemple, les métaux dissous peuvent précipiter dans certaines conditions de pH, de température, des conditions redox. Ainsi, sous l'effet de l'activité bactérienne par exemple, les conditions du milieu peuvent devenir anoxiques et réductrices, les métaux tendent alors à précipiter sous forme de sulfures métalliques. La concentration en carbone organique dissous a également son importance, des complexes stables entre les métaux et la matière organique pouvant se former. Aussi, les résultats d'écotoxicité extraits de la littérature scientifique et présentés dans le cadre de ce rapport peuvent correspondre à différentes formes de la substance étudiées (forme ionisée, sels etc...).

Le tableau 4 précise pour chaque substance préalablement sélectionnée les caractéristiques physico-chimiques, la matrice la plus adaptée et le cas échéant, si disponibles, les seuils pertinents (PNEC, ou VGE). **Les NQE des substances prioritaires de l'Etat Chimique fixées dans l'eau ou le biote ne sont pas précisées dans ce document s'agissant de seuils réglementaires (Directive 2013/39/UE).**

A noter que des VGE (Valeurs Guides Environnementales) pour l'aclonifène et le naphthalène sont fournies à titre indicatif, les valeurs proposées étant issues d'une étude menée par la Cellule ARC visant à déterminer des seuils sur les mollusques alternatifs aux NQE fixées dans l'eau par la DCE pour certaines substances hydrophobes et bioaccumulables de la DCE (Sire, Amouroux, 2016).

Ces seuils permettent également de préciser les attentes en termes de performance analytique pour les limites de quantification (LQ). Les LQ devraient être inférieures autant que possible, à ces valeurs pour permettre une acquisition de données pertinentes.

Ainsi, pour quatre substances, le suivi peut être réalisé sur les mollusques compte tenu des propriétés physico-chimiques des substances (tableau 4) : l'époxyzonazole (code sandre : 1744), l'aclonifène (1688), le naphthalène (1517), le diflufénican (1814).

Pour l'antimoine (1376), la matrice de suivi la plus appropriée est le sédiment. Pour la majorité des autres substances, la matrice eau paraît la plus appropriée (listes 1 et 2). Pour le cuivre, il est inutile de le rechercher dans les moules, il est régulé par cette espèce. On évitera autant que possible de comparer entre eux des niveaux de concentration mesurés dans des espèces différentes de coquillages, des facteurs d'accumulation propre à chaque espèce pouvant interférer avec les niveaux observés (exemple du cadmium largement concentré par les huîtres par rapport aux moules).

Parmi les substances restantes, le manque d'information ne nous permet pas de conclure sur le comportement dans l'environnement, leur écotoxicité et donc la pertinence de leur suivi sur la zone.

Suivant l'objectif visé par l'acquisition des données (interprétation des concentrations vis-à-vis des seuils existants dans la matrice eau ou mollusque ou suivi en tendance dans les mollusques ou comparaison de valeur vis-à-vis de points de suivi référence), le suivi dans l'une ou l'autre des matrices sera privilégié.

Compte tenu des niveaux de concentration recherchés (à l'état de trace), le recours à des échantillonneurs passifs est une bonne alternative dans une démarche d'acquisition des connaissances sur la présence de telles substances en milieu marin. La recherche des contaminants émergents en milieu marin au cours de l'étude prospective s'est d'ailleurs appuyée sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs intégratifs : POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour les contaminants hydrophiles (pesticides, pharmaceutiques et alkylphénols) et DGT (Diffusive Gradient in Thin film) pour certains composés métalliques (Abarnou et al, 2014). Une interprétation quantitative des teneurs mesurées vis-à-vis des concentrations fixées par les normes reste encore délicate.

Tableau 4 : Caractéristiques chimiques des substances pertinentes complétées d'après le Portail Substances Chimiques, matrice et seuils pertinents de suivi

Code Sandre	Substances	Usage	Dégradation dans l'eau			Solubilité (mg/L)	Pression de vapeur (Pa)	Constante de Henry (Pa.m3/mol)	Log (Kow)	Koc (L/kg)	BCF	Persistance Eau douce (T1/2 en j)	Matrice pertinente			Seuils	
			Photolyse T1/2 en J	Hydrolyse T1/2 en J	Biodégradation								Eau	Mollusque	Sédiment	VGE mollusques	PNEC chronique (Portail Substances Chimiques ou référence précisée)
Liste 1																	
1744	époixiconazole	Fongicide	non précisé	stable à pH=7	non facilement biodégradable	7,1	<1e-5	<4,7 e-4	3,3	280-2647	70	non précisé	x	x	x	0,02 µg/L : PNEC eau marine (= VGE eau marine) 0,3 µg/kg (poids sec) : PNEC sédiment marin	
1221	métolachlore	Herbicide	non précisé	non précisé	non précisé	non précisé	non précisé	non précisé	3,1 (1)	200	non précisé	non précisé	x			0,07 µg/L : PNEC eau (Dulio & Andres 2014)	
1688	aclofénène	Herbicide	juin-août : 200h / décembre : 1400h (2)	pas d'hydrolyse attendue	non biodégradable (2)	1,4	1,60E-05	3,03E-03	4,37 (non validé)	5318-10612	2896	non précisé		X	X	10,94 µg.kg ⁻¹ P.H. (Sire & Amouroux, 2016)	
1678	diméthénamide	Herbicide	16,4	stable à 25°C à Ph=5,7 ou 9	non facilement biodégradable	1400	0,037	0,0086	2,2	40-233	60	non précisé	x			0,02 µg/L : PNEC eau marine 0,08 µg/kg (poids sec) : PNEC sédiment marin	
1678	diméthénamide P	Herbicide	13,7	stable à 25°C à Ph=5,7 ou 9	non facilement biodégradable	1449	0,0025	0,00048	1,89	90-474	12,18	non précisé	x			0,02 µg/L : PNEC eau marine (= VGE eau marine) 0,08 µg/kg (poids sec) : PNEC sédiment marin	
1517	naphtalène	Herbicide - intermédiaire de synthèse	22,9	pas d'hydrolyse	intrinsèquement biodégradable	31,8	10,5 à 25°C	48,9	3,7	1250	62 (mollusque)	0,3j à 1m de profondeur		X		214 µg.kg-1 P.H. (Sire & Amouroux, 2016)	
1480	dicamba	Herbicide	38,1	substance stable	non facilement biodégradable	250 000	0,00167	0,00011	-1,8 à pH=6,8	5,1	15	non précisé	x			0,05 µg/L : PNEC eau marine (= VGE eau marine) 0,09 µg/kg (poids sec) : PNEC sédiment marin	
1814	diflufénicanil = diflufénicanil	Herbicide	260	pas d'hydrolyse attendue	non facilement biodégradable	0,05	4,25 e-06	0,0118	4,2	1989 - 4138	1596	269		x	x	0,001 µg/L : PNEC eau marine (= VGE eau marine) 2 µg/kg (poids sec) : PNEC sédiment marin	
1208	isoproturon	Herbicide	48-88	1560	pas de données disponibles	70,2	2,8-8,1.10e-06	1,46E-05	2,5	139	3,6	42	x			0,3 µg/L : PNEC eau marine (= VGE eau marine)	
1506	glyphosate = glyphosate EN	Herbicide	69	stable	non facilement biodégradable	10 500 (pH = 2)	1,31E-05	2,10E-07	-3,2	884-60000	0,52	non précisé	x		x	5,6 µg/L - VGE eau marine 0,3 mg/kg (poids sec) : PNEC sédiment marin	
1212	2,4 - MPCA (+sels)	Herbicide	25,4 (produit de dégradation 4-chloro-2-methylphenol)	MCPA sous forme de sels se dissocie rapidement (temps de l'ordre de la minute) pour donner la forme acide	non facilement biodégradable	630 - 293900	0,0027-0,2	5,50E-05	-0,71	10-157	11	non précisé	x			0,05 µg/L - VGE eau marine	
1395	molybdène	Fertilisant	non applicable	non applicable	non précisé	non précisé	non précisé	non précisé	0,23 (non validé)	13,22 (non validé)	3,162	non précisé	x			12700 µg/L (1) - PNEC eau douce (value in ECHA dossier considered more reasonable due to the range of natural back ground concentrations)	
1383	zinc	Fertilisant	non applicable	non applicable	non applicable : composé inorganique	insoluble	31 (à 450°C)	non précisé	non applicable : composé inorganique	13,22 (non validé)	3,162	non précisé	x	(suivi dans le ROCCH)		10,9 µg/L (1) : PNEC eau douce 6,1 µg/L (1) : PNEC eau marine (ECHA) 7,8 µg/L PNEC eau marine (PSC)	

Code Sandre	Substances	Usage	Dégradation dans l'eau			Solubilité (mg/L)	Pression de vapeur (Pa)	Constante de Henry (Pa.m3/mol)	Log (Kow)	Koc (L/kg)	BCF	Persistance Eau douce (T1/2 en j)	Matrice pertinente			Seuils	
			Photolyse T1/2 en J	Hydrolyse T1/2 en J	Biodégradation								Eau	Mollusque	Sédiment	VGE mollusques	PNEC chronique (Portail Substances Chimiques ou référence précisée)
Liste 2																	
1396	baryum		non applicable	non applicable	réagit violemment avec l'eau	réagit violemment avec l'eau	1	non précisé	0,23	13,22	100	non précisé	x				60 µg/L PNEC eau douce
1392	cuivre		non applicable	non applicable	non applicable : composé inorganique	insoluble	pas de données disponibles	non applicable : composé inorganique	non applicable : composé inorganique	non applicable : composé inorganique	13-950	non précisé	x	(suivi dans le ROCCH)			0,8 µg/L PNEC eau marine
1384	vanadium		non applicable	non applicable	insoluble	insoluble	3,12	non précisé	0,23 (non validé)	13,22 (non validé)	2-560 (selon niveau trophique)	non précisé	x	(suivi dans le ROCCH)			2,5 µg/L PNEC eau douce
1369	arsenic		la photolyse n'est pas un processus important pour les composés inorganiques de l'arsenic.	l'arsenic dans l'eau est susceptible de subir de complexes transformations sujettes aux conditions du milieu (pH, conditions oxydo-réductrices).	non pertinent	insoluble	pas de données disponibles	non précisé	0,68 (non validé)	13,22 (non validé)	100 retenu (cf fiche VGE Ineris)	non précisé	x	poisson pour (santé humaine via consommation de produit de la pêche)			1,37 µg/L PNEC eau marine
1361	uranium		non applicable	non applicable	insoluble	insoluble	négligeable	non précisé	0,23 (non validé)	13,22 (non validé)	1-30 (selon niveau trophique)	non précisé					0,3 µg/L PNEC eau douce
1385	sélénium		non applicable	non applicable	non précisé	insoluble	0,1	non précisé	0,24 (non validé)	13,22 (non validé)	3,162 (non validé)	non précisé					
1386	nickel		non applicable	non applicable	non précisé	faible	133 (à 1810 °C)	non précisé	-0,57 (non validé)	13,22 (non validé)	3,162 (non validé)	non précisé		(suivi dans le ROCCH)			1,7 µg/L : PNEC eau douce
1108	atrazine déséthyl = atrazine déséthyl EN		lente avec création d'un métabolite hydroxylé, l'hydroxydeséthylatrazine	lente 70 à 100 j	non précisé	3200	12,44.e-03	1,55E-04	1,51 (non validé)	24-3000	1	non précisé	x				0,03 µg/L : PNEC eau douce (Dulio & Andres, 2014) - absence de données, aucune valeur guide ne peut être déterminée (Ineris, Fiche VGE en cours d'élaboration)
1373	titane		non précisé	non précisé	insoluble	insoluble	non précisé	non précisé	0,23 (non validé)	13,22 (non validé)	3,162 (non validé)	non précisé					2 µg/L : PNEC eau douce
1376	antimoine		pas d'information disponible	Antimoine principalement dissous dans l'eau sous les degrés d'oxydation Sb(III) et Sb (V)	non applicable	insoluble	non applicable	non applicable	non applicable	non applicable	Données très variables 16000 (huître) 40 (poissons marins)	non précisé			x	24,3 µg/kg biote (fondée sur la proposition de norme de qualité pour la santé humaine via la consommation de produits de la pêche)	11,3 µg/L PNEC eau marine 2240 µg/kg (poids sec) : PNEC sédiment marin
1907	AMPA = AMPA EN	métabolite du glyphosate et phosphonates	pas d'information disponible	de 12h à 7 semaines	Après 100 j, il reste entre 1 et 4% d'AMPA dans l'eau et entre 20 à 32 % dans les sédiments.	1.10e+06	0,0168	1,27.10e-10	-2,17	1160-24800	3,162 (non validé)	non précisé	x				0,45 µg/L : PNEC eau marine (= VGE eau marine)
1389	chrome		non applicable	non applicable	non précisé	insoluble	non précisé	non précisé	0,23 (non validé)	13,22 (non validé)	3,162 (non validé)	non précisé	x	(suivi dans le ROCCH)	X		
1379	cobalt		non applicable	non applicable	insoluble non applicable composé inorganique	insoluble	0	non précisé	0,23 (non validé) - non applicable	13,22 (non validé)	2,16 - 15	non précisé					0,1 µg/L PNEC eau marine
1524	phénanthrène		non précisé	non précisé	non biodégradable	1,2	0,091	2,9-3,98	4,57	4,18	210-28145	non précisé		X (suivi dans le ROCCH)			0,1 µg/L PNEC eau marine (1) 1µg/kg P.H. : PNEC bivalves marin - DK (1)
1109	atrazine-déisopropyl		lente avec création d'un métabolite hydroxylé, l'hydroxydesisopropylatrazine	non précisé	pas de données disponibles	670	non précisé	1,52.e-5	1,15	128-142	pas de données mais probablement faible	non précisé	x				absence de données, aucune valeur guide ne peut être déterminée (Ineris, Fiche VGE en cours d'élaboration)

2.3. Choix des points de suivi

Au regard des positions des sites choisis pour suivre les concentrations en pesticide sur certains secteurs conchylicoles de la Charente Maritimes, il apparaît que les principaux exutoires (potentiellement soumis à une pression en pesticides d'origine agricole ou urbaine et se déversant directement dans les Pertuis Charentais) soient pris en compte.

Pour deux d'entre eux, correspondant aux fleuves de la Sèvre Niortaise et de la Charente, un suivi des masses d'eau en amont des zones conchylicoles est prévu.

Pour chaque source potentielle de contamination considérée (BV de la Sèvre Niortaise, de la Charente, de la Seudre et de ses affluents (marais de la Seudre), du marais de Brouage et certaines masses d'eau influencées par des centres urbains (cas de la zone sud de l'agglomération rochelaise et de la commune d'Aytré)), des secteurs conchylicoles ont été choisis pour en étudier l'impact sur des moules ou des huîtres vis-à-vis des pesticides.

Sur les secteurs de l'estuaire de la Seudre et du centre du bassin de Marennes-Oléron, une intensification du maillage d'échantillonnage est prévue : ce dispositif devrait ainsi permettre de mieux appréhender l'origine d'éventuelles sources de contamination par les pesticides.

La stratégie spatiale d'échantillonnage apparaît adaptée pour répondre aux attentes, de : (1) réaliser un état des lieux de la contamination par les pesticides des secteurs conchylicoles considérés et (2) identifier des sources de dégradation (s'appuyant sur des secteurs préalablement considérés comme impactés).

Conclusion – recommandations

L'objectif visé par la mise en place d'un suivi pesticides et métaux au sein du programme conchylicole est d'acquérir des données en vue d'améliorer les connaissances. Le programme final proposé par la Charente maritime repose sur le suivi (coquillages) en milieu marin de 4 pesticides et de 5 métaux sur un certain nombre de points de suivi. L'expertise Ifremer est sollicitée sur trois aspects : le choix des substances, les matrices et les points de suivi.

Aussi, pour répondre à la question « quelles substances suivre (pesticides et métaux) ? », nous avons établi une démarche afin de cibler prioritairement les substances d'intérêt. Cette démarche consiste à croiser les substances utilisées en amont sur le bassin versant avec des listes de substances identifiées comme pertinentes au niveau national et européen (surveillance réglementaire et substances préconisées par le CEP au niveau national). Une liste de substances d'intérêt est ainsi constituée et elle est complétée par deux substances mises en évidence au travers d'études menées en Charente-Maritime.

Une fois cette liste de substances d'intérêt réalisée, les caractéristiques physico-chimiques des substances sont décrites, permettant de préciser les matrices les plus adaptées à la recherche de ces substances, notamment celles liées aux caractères hydrophile ou hydrophobe des substances. Le tableau 5 synthétise les substances pour lesquelles une acquisition des données apparaît pertinente au regard de la démarche décrite et précise les matrices recommandées.

La liste des substances fournie est basée sur les usages et les connaissances actuelles et vise à répondre à l'objectif affiché d'acquisition de données. Elle sera amenée à évoluer en fonction des connaissances sur les substances ou de l'évolution de l'objectif associé à cette acquisition de données.

Ainsi, aux 9 substances proposées par le département de Charente-Maritime, s'ajoutent plusieurs substances identifiées comme pertinentes, qu'elles soient issues de listes de substances définies au niveau national ou européen ou résultent de programme d'étude en Charente-Maritime.

Les matrices préconisées pour les pesticides sont différentes de celles proposées par le département de Charente-Maritime. Les substances : 1221 métolachlore, 1208 isotroturon, 1108 atrazine déséthyl, 1109 atrazine déisopropyl, sont à rechercher dans la matrice eau (marine) et non dans les mollusques.

Les experts de l'Ifremer reconnaissent que pour l'analyse des molécules hydrophobes, les matrices intégratrices présentent de nombreux avantages. Compte tenu des difficultés pour réaliser une bonne collecte d'échantillons pour des analyses de traces dans l'eau et de la faible représentativité spatiale et temporelle de ceux-ci, les mollusques filtreurs (moules et huîtres) ou le sédiment sont utilisés avantageusement comme indicateurs quantitatifs de contamination par de nombreux programmes de surveillance y compris dans le cadre de la convention OSPAR.

Ainsi, l'acquisition de données dans la matrice mollusque est appropriée pour : l'époxiconazole (code sandre : 1744), l'aclonifène (1688), le naphthalène (1517), le diflufénican (1814). *A noter que l'aclonifène fait partie des molécules prévues par la DCE dans le suivi de l'état chimique, le naphthalène fait partie des molécules suivies pour OSPAR.* Ces molécules bénéficient déjà d'un suivi dans le cadre du ROCCH aux fréquences prévues (annuelles pour OSPAR et triennale pour la DCE).

D'autres substances (notamment composés métalliques) doivent également être recherchées dans les mollusques, même si les seuils d'effet sont définis sur la matrice eau et non encore disponibles pour la matrice mollusques ; on se reportera donc aux seuils existants (OSPAR ...) voire à la comparaison avec

un site de référence réputé non impacté (et avec des mesures sur la même espèce) pour apprécier le niveau de qualité ou le degré d'exposition à un contaminant.

Le suivi directement dans la colonne d'eau sera réservé à des études ponctuelles avec des protocoles adaptés (quantité d'eau, matériel et protocoles permettant d'éviter les sources de contamination, recours à des laboratoires d'analyses très performants) si l'on souhaite une comparaison directe avec les seuils d'écotoxicité établis pour l'eau (PNEC eau marine existantes).

Le suivi des substances en eau marine comporte certaines complexités tant au niveau du prélèvement que des techniques analytiques qui sont à développer pour permettre une recherche de substances à l'état de trace. Dans un objectif d'acquisition de connaissance à moyen terme permettant d'évaluer « au plus vrai » la qualité des masses d'eau, le recours aux échantillonneurs passifs constitue un outil important, leur caractère intégratif temporel permettant d'obtenir des résultats exploitables. Ainsi, la note de synthèse Aquaref, (Miege et *al*, 2015), fait le point sur l'application des techniques d'échantillonnage passifs DGT et POCIS pour le prochain cycle de surveillance (2016-2021). **Il faut préciser que les fractions échantillonnées par les EIP (échantillonneurs intégratifs passifs) ne sont pas directement compatibles aujourd'hui avec les seuils (NQE) de la DCE.** Aussi, lorsque c'est possible, nous recommandons le recours aux échantillonneurs passifs (POCIS pour les composés hydrophiles et DGT pour certains contaminants métalliques) pour un suivi des niveaux de présence dans l'eau, indépendamment des seuils de qualité et ce **pour les substances sur lesquelles cet échantillonnage est adapté** (atrazine, isoproturon) (Miege et *al*, 2015).

Actuellement peu de laboratoires réalisent des analyses sur les échantillonneurs passifs.

On accordera une grande importance à la capacité du laboratoire à doser de faibles concentrations (faible LQ compatible avec les niveaux observés en milieu marin).

La stratégie spatiale d'échantillonnage apparaît quant à elle adaptée pour répondre aux attentes, de : (1) réaliser un état des lieux de la contamination par les pesticides des secteurs conchylicoles considérés et (2) identifier des sources de dégradation.

A noter que l'objectif 3, visant à "acquérir des données qualitatives dans la perspective de la mise en place de profils de vulnérabilité sur les secteurs conchylicoles", pourrait être enrichi d'une étude des effets biologiques des contaminants chimiques sur des huîtres et/ou des moules sur les zones les plus sensibles. Une méthode intégrée vient d'être publiée par Oskar (OSPAR, 2016).

Précisons enfin, que certaines substances font (ou ont fait) déjà l'objet d'un suivi sur les bivalves dans le cadre du ROCCH (en plus du plomb, du mercure et du cadmium) : le nickel (1386), le chrome (1389), le cuivre (1392), le vanadium (1384). On s'assurera de la complémentarité avec ces dispositifs existants en termes de points et de fréquence d'échantillonnage (molécules de la DCE suivies sur des points ROCCH tous les 3 ans). Les résultats de ces suivis sont diffusés au travers de différents supports :

- Atlas des résultats des suivis DCE par masse d'eau Adour Garonne :
http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/atlas_DCE/scripts/site/carte.php?map=AG
- Atlas des résultats des suivis DCE par masse d'eau Loire Bretagne :
http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/atlas_DCE/scripts/site/carte.php?map=LB
- Bulletin de la surveillance :
http://envlit.ifremer.fr/documents/bulletins/regionaux_de_la_surveillance

Tableau 5 : liste des substances identifiées par l'ARC Ifremer et matrice de suivi préconisée

Liste initiale proposée département Charente- Maritime	Substances identifiées suite à l'expertise ARC - Ifremer	
	Matrice bivalve (moule / huître)	Matrice eau
1221 métolachlore	1744 epoxiconazole	1221 métolachlore
1208 isoproturon	1688 aclonifène	1208 isoproturon
1108 atrazine déséthyl	*1517 naphthalène	1108 atrazine déséthyl
1109 atrazine déisopropyl	1814 diflufénican	1109 atrazine déisopropyl
		1480 dicamba
		1506 glyphosate
	Suivant objectif visé possibilité de suivre les métaux (prioritairement) :	1907 AMPA
1183 mercure	1183 mercure	1678 diméthénamide
1369 arsenic	1369 arsenic	1212 2,4 MPCA
1392 cuivre	1392 cuivre (huître)	1206 iprodione
1388 cadmium	1388 cadmium	1877 imidaclopride
1382 plomb	1382 plomb	

*En bleu : substance surveillée dans le cadre du ROCCH (fréquence annuelle ou triennale)

Annexe : Commentaires sur les substances extraits du rapport CEP substances pertinentes (Dulio et Andres, 2014) :

1221- Métolachlore - CAS n° 51218-45-2

Le métolachlore et ses métabolites (ESA et OXA) ont été quantifiés dans la campagne de mesure de 2012 dans les eaux de surface (6% des analyses dans les sédiments pour métolachlore et plus de 70% pour métolachlore ESA et OXA dans l'eau). NB: Le métolachlor est interdit comme herbicide. Le S-métolachlor (énantiomère) est encore autorisé mais la distinction n'est pas possible par une analyse classique. Donc il faudra suivre le S-métolachlor via l'analyse du métolachlor sans distinction entre les deux énantiomères.

1678 – Dimethenamide – CAS n° 87674-68-8

Herbicide interdit en France. Quantifié dans 0,66% des analyses dans les eaux souterraines (campagne de mesure 2011). Les données AE 2007-2010 montrent une fréquence de quantification de 3,43 % dans l'eau et 0,5% dans les sédiments) avec dépassement de la PNEC dans 5% des sites pour la matrice eau (MEC95/PNEC = 7). En considération du risque de dépassement de la PNEC identifié et d'une fréquence de quantification > 1% la dimethenamide pourrait être suivi afin d'apprécier sur le moyen-long terme l'efficacité environnementale des mesures d'interdiction.

1480 - Dicamba – CAS n°1918-00-9- score de risque 0,71

Herbicide autorisé en France. Risque identifié dans la matrice eau avec une fréquence de quantification de l'ordre du 1% des analyses dans la matrice eau. Recommandé pour inclusion dans la liste des substances pertinentes à surveiller (Liste I).

1506 – Glyphosate – CAS n°1071-83-6 – score de risque : 1,72

Glyphosate et son métabolite principal - AMPA -sont recommandés comme substances pertinentes à surveiller en raison du large usage du glyphosate comme herbicide en remplacement de l'atrazine. Un dépassement de la PNEC (0,1 µg/L pour l'eau et 0,165 g/Kg dw pour les sédiments) est identifié pour les mesures dans l'eau et dans les sédiments (données AE 2007-2010).

1108 - Atrazine desethyl – CAS n°6190-65-4 - score de risque : 1,26

Métabolite de l'atrazine (interdite d'usage). Encore fréquemment quantifié dans les eaux de surface (données AE 2007-2010) et dans les eaux souterraines (36% des analyses dans la campagne de mesure 2011). La déséthyl atrazine et la déséthyl désopropyl atrazine (autres métabolites très stables et très polaires fréquemment détectés selon données agences de l'eau) méritent d'être suivi afin d'apprécier sur le moyen-long terme l'efficacité environnementale des mesures d'interdiction.

Documentation utilisée

- Abarnou A., Bocquene G., Champin M., Durand G., Gonzalez J.L., Le Moigne M., Masson J.C., Priou P., Tixier C., 2014. Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises. Rapport de l'étude prospective sur les contaminants émergents dans les eaux littorales de la métropole et des DOM. Ifremer, novembre 2014, 56 p.
- Auby I., Bocquene G., Quiniou F., Dreno J.P., 2007. Etat de la contamination du Bassin d'Arcachon par les insecticides et les herbicides sur la période 2005-2006. Impact Environnemental. Ifremer, DOP-LER / LER Arcachon, RST/LER/AR/07-003, mars 2007, 72 p.
- Burgeot T., Gagnaire B., Renault T., Haure J., Moraga D., David E., Boutet I., Sauriau P.G., Malet N., Bouchet V., Le Roux F., Lapègue S., Bouilly K., Le Moullac G., Arzul I., Knoery J., Quiniou F., Bacher C., Soletchnik P., (2007). Les risques associés au stress environnemental. In : Samain, F., Mc Combie, H. (Eds.), Mortalité estivale de l'huître creuse *Crassostrea gigas*. Défi MOREST Ed. Ifremer/Quae, pp. 95-139.
- Chiffolleau J.F., Claisse D., Cossa D., Fitch A., Gonzalez J.L., Guyot T., Michel P., Miramand P., Oger C., Petit F., 2001. La contamination métallique, Rapport du Programme Scientifique Seine Aval, Ifremer, 39 p.
- Commission Européenne, 2016. JRC science for policy report. Monitoring-based Exercise: Second Review of the Priority Substances list under the Framework Directive. Monitoring based exercise. En cours
- Dulio, V. & Andres S. (2013). Référentiel méthodologique pour la priorisation des micropolluants des milieux aquatiques - établi par le Comité d'Experts Priorisation (CEP). Rapport AQUAREF. Document final <http://www.aquaref.fr/referentiel-methodologique-priorisation-micropolluants-milieux-aquatiques>.
- Dulio V. & Andres S. (2014). Recommandations du CEP auprès du MEDDE pour la sélection des Substances Pertinentes à Surveiller dans les milieux aquatiques pour le second cycle de la DCE (2016-2021)- Rapport AQUAREF, novembre 2014 – 102 p.
- Freuze I., Jadas-Hecard A., Royer A., Communal P.-Y., 2007. Influence of complexation phenomena with multivalent cations on the analysis of glyphosate and aminomethyl phosphonic acid in water. Journal of chromatography A, 1175 (2007), 197-206.
- Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie, ONEMA, INERIS. Comité National d'Experts « Priorisation des polluants des milieux Aquatiques » Mandat 2016-2018. *Document en cours de finalisation. 07/2016*.
- Miege C., Mazzella N., Coquery M., Tixier C., Gonzalez J.L., Ghestem J.P., Togola A., 2015. Note sur l'application des techniques d'échantillonnage passif DGT et POCIS pour le prochain cycle de surveillance (2016-20121). Rapport final Aquaref-Ifremer, février 2015, 17p.
- OSPAR, 2016. Trial application of the OSPAR JAMP Integrated Guidelines for the integrated monitoring and Assessment of Contaminants. ISBN: 978-1-911458-08-1. 21p.
- Sire A., Amouroux I., 2016. Détermination de Valeurs Guides Environnementales (VGE) mollusques alternatives aux Normes de Qualité Environnementale (NQE) eau définies dans la DCE. Ifremer, RBE/BE/ARC/2016.01, janvier 2016, 81 p..

Stachowski-Haberkorn S., Guesdon S., Bechemin C., Chiffolleau J-F, Brach-Papa C., Soudant P., Beker B., Jadas-Hecart A. (2014). TOPHYAC. Tolérance des communautés phytoplanctoniques aux phytosanitaires dans le panache de la Charente. Programme Évaluation et réduction des risques liés à l'utilisation des Pesticides. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00300/41115/>

Soletchnik Patrick, Polsenaere Pierre, Le Moine Olivier, Guesdon Stephane, Bechemin Christian (2014). **Relations entre apports terrigènes et conchyliculture dans les Pertuis Charentais.** <http://archimer.ifremer.fr/doc/00248/35964/>.

Soletchnik Patrick, Bouchet Vincent, Malestroit Pascale, Seugnet Jean-Luc, Blouin Frederic, Radford-Knoery Joël, Burgeot Thierry, Sauriau Pierre-Guy (2005). **Mortalité de Crassostrea gigas dans le bassin de Marennes Oléron. Etude physico chimique du sédiment. Etude du modèle de mortalité "plat-table" de C. gigas dans le bassin de Marennes Oléron. Etude "Dynamo" du projet MOREST.** <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/3383/>

Textes réglementaires

Règlement CE n° 854/2004 du 29 avril 2004, fixe les règles spécifiques d'organisation des contrôles officiels concernant les produits d'origine animale destinés à la consommation humaine

Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement.

Arrêté du 17 décembre 2012 relatif à la définition du bon état écologique des eaux marines.

Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie, Direction de l'eau et de la biodiversité. Note technique du 20 janvier 2016 relative à la mise en œuvre de la liste de vigilance introduite dans la directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

Sites internet :

Aquaref – laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques - méthodes d'échantillonnage et d'analyse : <http://www.aquaref.fr/>

Atlas des résultats des suivis DCE par masse d'eau pour Adour - Garonne : http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/atlas_DCE/scripts/site/carte.php?map=AG

Atlas des résultats des suivis DCE par masse d'eau pour Loire - Bretagne : http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/atlas_DCE/scripts/site/carte.php?map=LB

Bulletin de la surveillance : http://envlit.ifremer.fr/documents/bulletins/regionaux_de_la_surveillance

Norman network - <http://www.norman-network.net/?q=node/19>

Portail des substances chimiques de l'Ineris, <http://www.ineris.fr/substances/fr/page/9>