



---

**Campagne nationale de mesures de l'occurrence de  
polluants émergents dans les eaux destinées  
à la consommation humaine :**  
**Haloacétonitriles, Trihalométhanes iodés, Halocétones, Chloropicrine  
Alkylphénols, Bisphénols**

---

**Demande : Programme de travail des laboratoires 2011 – 2012  
Convention G2799**

**Saisine 2011-SA-0357**

**RAPPORT  
d'appui scientifique et technique**

**Septembre 2018**

## Mots clés

---

Eau de consommation humaine, Campagne nationale d'occurrence, Haloacétonitriles, Trihalométhanes iodés, Haloacétones, Chloropicrine, Alkylphénols, Bisphénols

Drinking water, National screening programme, Haloacetonitriles, Iodinated trihalomethanes, Haloacetones, Chloropicrin, Alkylphenols, Bisphenols

## Préambule

---

Les valeurs réglementaires ou les valeurs guides citées dans ce rapport correspondent à un état de l'art de la bibliographie scientifique et réglementaire identifiée à la date de parution de ce rapport. Elles sont utilisées à titre d'élément de positionnement des résultats et la mise en regard des résultats et des valeurs ainsi identifiées ne constitue pas une évaluation de risque sanitaire de l'agence.

## Présentation des intervenants

### **PARTICIPATION ANSES - LABORATOIRE D'HYDROLOGIE DE NANCY**

---

#### **Coordination scientifique**

Mr Xavier DAUCHY – Responsable de l'unité chimie des eaux – Anses

Mr Christophe ROSIN – Adjoint au responsable de l'unité chimie des eaux – Anses

#### **Contribution scientifique**

Mme Marie-Christelle CLAVOS – Technicienne chimie – Anses

Mme Adeline COLIN – Technicienne chimie – Anses

Mme Anaïs GIBAUD – Ingénieur chimie - Anses

Mme Caroline HOLLARD – Technicienne chimie – Anses

Mr Eric JOULIN – Ingénieur chimie – Anses

Mr Jean-François MUNOZ – Directeur LHN - Anses

Mr Christophe ROSIN – Adjoint au responsable de l'unité chimie des eaux – Anses

Mme Véronique SAGRES – Technicienne chimie – Anses

#### **Secrétariat administratif**

Mme Sophie MARCHAL-MAUER – Documentaliste – Anses

## SOMMAIRE

Présentation des intervenants .....	3
Synthèse .....	6
Sigles et abréviations .....	8
Liste des tableaux .....	10
Liste des figures .....	11
<b>1 Contexte, objet et modalités de réalisation des travaux.....</b>	<b>13</b>
1.1 Contexte et objet de la demande.....	13
1.2 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	14
1.2.1 Présentation des familles étudiées .....	14
1.2.1.1 Alkylphénols et bisphénols .....	14
1.2.1.1.1 Usages et structures chimiques .....	14
1.2.1.1.2 Leur devenir dans l'environnement .....	15
1.2.1.1.3 Toxicité et réglementation .....	17
1.2.1.2 Sous-produits de désinfection .....	18
1.2.1.2.1 Structures chimiques .....	18
1.2.1.2.2 Origine et occurrence .....	20
1.2.1.2.3 Toxicité et réglementation .....	23
1.2.2 Stratégie d'échantillonnage.....	23
1.2.3 Matériel et méthode .....	25
1.2.3.1 Alkylphenols et bisphenols .....	25
1.2.3.2 Sous-produits de désinfection .....	29
<b>2 Résultats.....</b>	<b>30</b>
2.1 Alkylphénols et bisphénols .....	30
2.1.1 Cas des eaux brutes .....	30
2.1.2 Cas des eaux traitées .....	39
2.1.3 Campagne de confirmation.....	45
2.1.3.1 Interprétation des points à confirmer .....	45
2.1.3.2 Investigations supplémentaires autour de certains points .....	46
2.2 Sous-produits de désinfection .....	47
2.2.1 Molécules détectées .....	47
2.2.1.1 Haloacétonitriles (HAN) .....	48
2.2.1.2 Trihalométhanes iodés (i-THM) .....	49
2.2.1.3 Halocétones (HC) et chloropicrine.....	50
2.2.2 Variables explicatives et relations entre les paramètres .....	51
2.2.2.1 L'origine de l'eau .....	51
2.2.2.2 Le Carbone Organique Total (COT) .....	53
2.2.2.3 La température .....	54
2.2.2.4 Les teneurs en ammonium dans les ressources .....	55
2.2.2.5 La conductivité .....	56
2.2.2.6 Corrélations entre les sous produits de désinfection .....	56
2.2.2.7 Comparaison des niveaux de concentration.....	59
<b>3 Conclusions et perspectives .....</b>	<b>60</b>
<b>4 Bibliographie.....</b>	<b>62</b>

<b>4.1 Publications.....</b>	<b>62</b>
<b>4.2 Normes.....</b>	<b>68</b>
<b>4.3 Législation et réglementation.....</b>	<b>68</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>70</b>
<b>Annexe 1 : Page de garde instruction DGS/EA4/2011/229 .....</b>	<b>71</b>
<b>Annexe 2 : Suivi des actualisations du rapport .....</b>	<b>72</b>

## Synthèse

Dans le cadre d'un programme d'actions, la Direction Générale de la Santé (DGS) a confié à l'Anses (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) et à son Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN), la réalisation de campagnes exceptionnelles d'analyses de polluants émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine. Ce rapport décrit les campagnes réalisées en 2011 - 2012 sur les composés alkylphénols et bisphénols ainsi que sur certaines familles de sous-produits de désinfection non réglementés (haloacétonitriles (HAN), trihalométhanes iodés (ITHM), haloacétones (HC), chloropicrine). Le plan d'échantillonnage a été élaboré de façon à répondre à des objectifs de représentativité et notamment celle d'avoir, avec un minimum d'échantillons, des ouvrages dont le débit cumulé de production représentait environ 20% de la production nationale d'eau potable. Leur étude a permis de disposer de données d'exposition pour l'homme via la consommation d'eau du robinet.

### ► Alkylphénols et bisphénols

L'étude a été menée en deux étapes, sur les couples d'échantillons eau brute/eau traitée. Une première campagne (octobre 2011 à mai 2012) avait pour objectif de caractériser la présence de ces substances au plan national. La seconde campagne (mai 2013) avait pour objectif de vérifier la contamination des sites de la première campagne et d'étudier de possibles fluctuations temporelles.

Au cours de la première campagne, 291 échantillons d'eaux brutes (ressources) et 292 échantillons d'eaux traitées ont été analysés.

La méthode analytique, développée en chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem, a permis de quantifier 15 molécules appartenant aux familles des alkylphénols et bisphénols avec des limites de quantification (LQ) allant de 25 ng/L à 250 ng/L.

De cette enquête nationale, il ressort que :

- Les trois composés les plus fréquemment retrouvés, eaux brutes et eaux traitées confondues, sont le bisphénol A (BPA), le 4-nonylphénol (4-NP) et le nonylphénoxy-carboxylate (NP1EC),
- 18% des échantillons d'eau brute analysés présentaient une teneur en alkylphénols et/ou bisphénols supérieure à leur limite de quantification,
- 3% des échantillons d'eau traitée analysés présentaient une teneur en alkylphénols et/ou bisphénols supérieure à leur limite de quantification,
- Hormis deux échantillons, il n'a pas été quantifié plus d'une molécule par échantillon,
- La concentration maximale cumulée en alkylphénols et bisphénols est de 1380 ng/L pour un échantillon d'eau brute,
- Le composé retrouvé en plus forte concentration dans les eaux brutes est le BPA, avec des teneurs dépassant les 1000 ng/L,
- Le composé retrouvé en plus forte concentration dans les eaux traitées est le 4-NP, avec une teneur maximale de 505 ng/L.

### ► Sous-produits de désinfection

Douze molécules ont pu être dosées avec des limites de quantification allant de 0,1 à 0,5 µg/L : 4 haloacétonitriles (HAN), 5 trihalométhanes iodés (i-THM), 2 halocétones (HC) et la chloropicrine.

297 échantillons d'eaux brutes (ressources) et 299 échantillons d'eaux traitées ont été analysés.

Les résultats permettent de tirer les enseignements suivants à l'échelle nationale :

- Concernant la qualité des ressources en eau utilisée pour la production d'eau potable (eau brute) :
  - Environ 5% présentent des teneurs en HAN supérieures à la limite de quantification,
  - Des halocétones ont été quantifiées dans moins de 1 % des échantillons,
  - Sur les 12 molécules recherchées, seul le trichloroacétonitrile (TCAN) n'a jamais été détecté.
- Concernant les eaux traitées :
  - Des HAN ont été quantifiées dans plus de la moitié des échantillons,
  - Les iTHM et les halocétones ont été quantifiées respectivement dans 19 et 22 % des échantillons,
  - Les teneurs en sous-produits de désinfection sont liées à l'origine de l'eau (eau d'origine souterraine ou superficielle) et certaines caractéristiques de l'eau tels que température, conductivité, carbone organique total (COT).

## Sigles et abréviations

4-NP : 4-Nonylphénol

4nNP : 4n-Nonylphénol (isomère linéaire du 4-NP)

4nOP : 4n-Octylphénol (isomère linéaire du 4-OP)

4tertOP : 4-tert-Octylphénol

4tertBP : 4-tert-Butylphénol

AGLAE : Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement

Anses : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire Alimentation-Environnement-Travail

AP : Alkylphénols

APnEC : Alkylphénoxy-carboxylates

APnEO : Alkylphénols éthoxylates

ARS : Agence Régionale de Santé

BADGE : Bisphénol A diglycidyl ether

BCAN : Bromochloroacétonitrile

BDIM : Bromodiodométhane

BFDGE : Bisphénol F diglycidyl ether

BP : Bisphénols

BPA : Bisphénol A

BPF : Bisphénol F

CAP : Captage

CBIM : Chlorobromoiodométhane

CDIM : Chlorodiodométhane

COT : Carbone Organique Total

CV : Coefficient de Variation

DBAN : Dibromoacétonitrile

DBIM : Dibromoiodométhane

DCAN : Dichloroacétonitrile

DCIM : Dichloroiodométhane

DICM : Diiodochlorométhane

DGS : Direction Générale de la Santé

DT-ARS : Délégation Territoriale-Agence Régionale de Santé

EB : Eau brute

EDCH : Eau destinée à la consommation humaine  
EFSA : European Food Safety Agency  
ESO : Eau souterraine  
ESU : Eau superficielle  
ET : Eau traitée  
EUP : Eau Ultra-Pure  
HAA : Acides acétiques halogénés  
HAN : Haloacétonitrile  
HC : Halocétones  
HESI : Heated ElectroSpray Ionization  
I-THM : Trihalométhanes iodés  
LC-MS/MS : Chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem  
LD : Limite de détection  
LHN : Laboratoire d'Hydrologie de Nancy  
LQ : Limite de quantification  
MRM : Multiple Reaction Monitoring  
NF : Norme française  
NM : Non mesuré  
NP : Nonylphénol  
NPnEO : Nonylphénols ethoxylates  
NP1EO : Nonylphénol monoéthoxylate  
NP2EO : Nonylphénol diéthoxylate  
NP3EO : Nonylphénol triéthoxylate  
NP1EC : Nonylphénoxy-carboxylate  
NQE-CMA : Norme de qualité environnementale – Concentration maximale admissible  
NQE-MA : Norme de qualité environnementale moyenne annuelle  
OMS : Organisation Mondiale de la Santé  
OP : Octylphénol  
OPnEC : Octylphénols ethoxylates  
OP1EC : Octylphénoxy-carboxylate  
OP1EO : Octylphénol monoéthoxylate  
OP2EO : Octylphénol diéthoxylate  
PC : Polycarbonate  
SPD : Sous produits de désinfection

SPE : Extraction sur phase solide

SPME GC MS : Micro extraction en phase solide analyse par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

TCAN : Trichloroacétonitrile

TDI : Tolerable Daily Intake

Tr : Temps de rétention

TSQ : Triple Stage Quadrupole

TTP : Station de TraiTement Production

UDI : Unité de Distribution

UE : Union Européenne

US-EPA : Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Acronymes et formules chimiques des composés étudiés .....	15
Tableau 2 : Nom, acronyme, numéro de CAS, formules et coefficient de partage octanol-eau (log Kow) des HAN étudiés .....	18
Tableau 3 : Nom, acronyme, numéro de CAS, formules et coefficient de partage octanol-eau (log Kow) des i-THM étudiés .....	19
Tableau 4 : Nom, acronyme, numéro de CAS, formules et coefficient de partage octanol-eau (log Kow) des HC étudiées et de la chloropicrine .....	20
Tableau 5 : Synthèse, issue de la littérature, des niveaux de concentrations des SPD et de leur abondance en fonction du désinfectant utilisé .....	22
Tableau 6 : Seuils organoleptiques pour les i-THM .....	23
Tableau 7 : Conditions opératoires LC-MSMS pour l'analyse des alkylphénols et bisphénols étudiés .....	25
Tableau 8 : Conditions analytiques pour chaque alkylphénol et bisphénol étudié .....	26
Tableau 9 : Rendements (%) et CV selon le type d'eau pour 11 composés étudiés .....	29
Tableau 10 : Conditions opératoires pour le prélèvement et l'analyse des SDP étudiés .....	29
Tableau 11 : Résumé des résultats obtenus dans les échantillons d'eaux brutes (alkylphénols et bisphénols) .....	31
Tableau 12 : Concentrations (ng/L) des composés quantifiés dans les 51 échantillons d'eaux brutes (alkylphénols et bisphénols) .....	35
Tableau 13 : Comparaison de données obtenues dans les eaux brutes (alkylphénols et bisphénols) .....	37
Tableau 14 : Nombre d'échantillons et pourcentage de détection pour chaque composé mesuré en fonction de l'origine de l'eau et de sa teneur (alkylphénols et bisphénols) .....	39
Tableau 15 : Résumé des résultats obtenus dans les échantillons d'eaux traitées (alkylphénols et bisphénols) .....	40
Tableau 16 : Comparaison de données obtenues dans les eaux traitées (alkylphénols et bisphénols) .....	43
Tableau 17 : Taux de confirmation entre la première et la seconde campagne (alkylphénols et bisphénols) .....	45
Tableau 18 : Nombre de prélèvements supérieurs à la LQ et étendue (ng/L) observés lors de la seconde campagne (alkylphénols et bisphénols) .....	46
Tableau 19 : Fréquence de quantification, médiane, teneur maximale et percentile 95 des différentes molécules étudiées (sous-produits de désinfection) .....	47
Tableau 20 : Probabilités de quantifier d'autres HAN selon 4 indicateurs en eaux traitées .....	58
Tableau 21 : Probabilités de quantifier d'autres i-THM selon 5 indicateurs en eaux traitées .....	58
Tableau 22 : Présence concomitante de HAN et d'autres SPD .....	58
Tableau 23 : Coefficients de corrélation entre familles de SPD en eau traitée .....	59
Tableau 24 : Moyenne, médiane, percentile 95 et teneur maximale pour les différents SPD en eau traitée .....	59

## Liste des figures

Figure 1 : Schéma synthétique de dégradation des APnEO (Lardy-Fontan 2008) .....	16
--	----

Figure 2 : Répartition (nombre et pourcentage) des échantillons d'eau selon l'origine de l'eau : cas des alkylphénols .....	24
Figure 3 : Carte des points de prélèvements des échantillons d'eaux brutes, représentés par un triangle, pour lesquels au moins un composé a été quantifié (alkylphénols et bisphénols) .....	33
Figure 4 : Carte détaillée des sites de prélèvements des échantillons d'eaux brutes autour de Paris, pour lesquels au moins un composé a été quantifié (alkylphénols et bisphénols) .....	33
Figure 5 : Comparaison des eaux brutes et des eaux traitées (en nombre d'échantillons) pour lesquelles la concentration des composés était supérieure à la limite de détection (alkylphénols et bisphénols) .....	41
Figure 6 : Fréquence de quantification des HAN étudiés, en ressources et dans les eaux traitées, selon l'origine de l'eau .....	49
Figure 7 : Fréquence de quantification des i-THM étudiés, en ressources et dans les eaux traitées, selon l'origine de l'eau .....	50
Figure 8 : Fréquence de quantification des HC étudiées et de la chloropicrine, en ressources et dans les eaux traitées, selon l'origine de l'eau .....	50
Figure 9 : Fréquence de quantification des différentes familles de SPD étudiées selon l'origine de l'eau (ESO/ESU) et le type d'eau (ressource ou eau traitée) .....	52
Figure 10 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, des différentes familles de SPD étudiées suivant les teneurs en COT en eau traitée et selon l'origine de l'eau .....	53
Figure 11 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, des différentes familles de SPD étudiées en fonction de la température de l'eau traitée et selon l'origine de l'eau .....	54
Figure 12 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, du DCAN et du 1,1-DCP en fonction de la température de l'eau traitée et selon l'origine de l'eau .....	55
Figure 13 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, des différentes familles de SPD étudiées en fonction de la teneur en ammonium dans la ressource et selon l'origine de l'eau .....	55
Figure 14 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, des familles de SPD étudiées en fonction de la conductivité .....	56
Figure 15 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, des SPD étudiés en fonction des teneurs en THM dans les eaux traitées .....	57
Figure 16 : Corrélation entre les 4 THM réglementés et les HAN .....	57

# 1 Contexte, objet et modalités de réalisation des travaux

## 1.1 Contexte et objet de la demande

Dans le cadre de ses missions de référence, le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) de l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire Alimentation-Environnement-Travail (Anses) contribue à renforcer la connaissance de la qualité sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine à travers des campagnes nationales d'occurrence sur des substances émergentes. Ces substances, pour la plupart, ne sont pas réglementées et ne disposent pas de limite de qualité fixée ; elles ne sont donc pas recherchées dans le contrôle sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH). Ces campagnes permettent ainsi de disposer de données d'occurrence pour l'évaluation de l'exposition de l'Homme à ces substances via les EDCH.

La liste des substances recherchées a été élaborée par le LHN en concertation avec la Direction Générale de la Santé (DGS) et les instances d'expertises au sein de l'Anses, elle tient compte des problématiques spécifiques aux EDCH :

- ▶ la présence dans les ressources de contaminants chimiques, tels que les médicaments vétérinaires et humaines, les perfluorates, les perchlorates, les alkyl-phénols, les phtalates et le chrome VI.
- ▶ les interactions et la production de sous-produits liés à la désinfection de l'eau : nitrosamines, hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés et acides haloacétiques.
- ▶ la migration et les interactions à partir des matériaux au contact de l'eau : chlorure de vinyle monomère et bisphénol A.

Ces campagnes nationales d'occurrence couvrent l'ensemble du territoire national avec les DOM et sont conduites en collaboration avec les Agences régionales de santé (ARS) et la DGS.

La stratégie d'échantillonnage repose sur les objectifs suivants :

- ▶ réaliser une couverture nationale avec des prélèvements réalisés dans chaque département y compris les départements d'Outre-mer,
- ▶ être représentatif d'une proportion importante du débit national (20 à 25%) en réalisant un prélèvement sur l'ouvrage de plus fort débit de chaque département,
- ▶ intégrer un point d'intérêt proposé par les ARS en fonction de la vulnérabilité des sites.
- ▶ ajouter un point de prélèvement choisi aléatoirement dans chaque département afin de ne pas se focaliser exclusivement sur des sites vulnérables ou d'intérêt.

Les analyses portent sur la ressource (eau brute) et sur l'eau traitée. Le LHN a développé ou adapté les méthodes d'analyses en appliquant le référentiel de validation NF T 90-210.

Une campagne nationale portant sur différents contaminants émergents s'est déroulée entre octobre 2011 et mai 2012, et les résultats présentés dans ce rapport portent sur quinze composés de la famille des alkylphénols – bisphénols ainsi que douze sous-produits de désinfection non réglementés.

## 1.2 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

### 1.2.1 Présentation des familles étudiées

#### 1.2.1.1 Alkylphénols et bisphénols

Toutes les formules chimiques et les numéros CAS des composés étudiés de cette famille sont indiqués dans le Tableau 1.

##### 1.2.1.1.1 Usages et structures chimiques

###### ► Bisphénols

Le Bisphénol A (BPA) est utilisé pour la synthèse du polycarbonate (PC), de plastiques et de résines époxy. Il est également utilisé dans d'autres applications industrielles, telles que les retardateurs de flamme, la synthèse de certains papiers, en tant qu'additif de polymères, etc.

Concernant le contact entre l'eau et des matériaux à base de BPA, le PC est utilisé principalement pour la fabrication des bonbonnes d'eau. Les résines époxy sont quant à elles utilisées comme vernis de revêtement de la surface interne de couvercles, capsules ou contenants métalliques (boîtes de conserve, canettes...) et pour la réhabilitation de certains réservoirs et canalisations d'eau potable.

Le BPA est formé par la réaction de 2 unités phénol et une unité acétone.

Les résines époxy sont généralement synthétisées à partir du Bisphénol A diglycidyl éther (BADGE), issu de la réaction entre le BPA et l'épichlorhydrine.

Il existe des produits apparentés comme le bisphénol F (BPF) formé par substitution des deux groupements CH<sub>3</sub> par des atomes d'hydrogène. De façon similaire, il existe du Bisphénol F diglycidyl éther (BFDGE) (Jordakova et al. 2003).

###### ► Alkylphénols

Les alkylphénols éthoxylates (APnEO) sont de puissants détergents et produits de nettoyage industriels ou domestiques. Ils entrent également dans la formulation de produits phytosanitaires. Leur structure chimique est caractérisé par un nombre (*n*) d'unité éthoxylate (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) greffé sur le noyau phénolique, via la fonction -OH. La formation de la chaîne éthoxylate provient de la réaction des alkylphénols (AP) avec l'oxyde d'éthylène. Les APnEO disponibles commercialement ne sont jamais purs, mais des mélanges pouvant contenir de 6 à 20 groupements éthoxylates (Staples et al. 2008).

Les APnEO les plus utilisés dans les usages commerciaux sont les nonylphénols éthoxylates (NPnEO), qui représentent environ 80 % du marché, et les octylphénols éthoxylates (OPnEO), qui représentent la majorité des 20 % restants (McAdam et al. 2011, White et al. 1994, CCME 2002).

Les AP, tels que les nonylphénols et octylphénols, sont utilisés pour la synthèse des APnEO, mais aussi pour la production de plastiques, résines phénoliques et additifs (US-EPA 2009). Ils sont caractérisés par la présence d'un groupement phénolique, sur lequel est greffée une chaîne alkyle sur la position para du phénol. Les deux principaux représentants sont le nonylphénol (NP) et l'octylphénol (OP).

Dans les applications industrielles, le groupement nonyl du NP est situé majoritairement (90-95 %) en position para sur le noyau benzénique et exclusivement ramifié (Staples et al. 2008, Bécue and Nguyen 2005). Pour la suite de cette étude, la désignation 4-NP sera donc dédiée au mélange d'isomères ramifiés de nonylphénols.

L'OP est utilisé en plus faible quantité que le NP, principalement pour la production de résines phénoliques (Staples et al. 2008). Seul, le 4-tert-octylphénol (4tertOP) intervient en usage industriel (Bécue and Nguyen 2005) et est donc susceptible de se retrouver dans l'environnement.

A noter que leurs isomères linéaires (4nNP et 4nOP), substitués également en position para, sont absents des mélanges commerciaux, car non utilisés dans l'industrie (Staples et al. 2008).

En complément de ces composés, d'autres molécules apparentées ont également fait l'objet de cette étude. Ainsi, le 4-tert-butylphénol (4tertBP), utilisé pour la synthèse de résines, en tant qu'additif dans les huiles ou comme antioxydant dans les adhésifs, les savons et les plastiques, a également été recherché, en raison notamment de sa fréquente détection dans les études environnementales (Gasperi et al. 2007).

La dernière sous-famille étudiée est celle des alkylphénoxy-carboxylates (APnEC) qui provient de l'oxydation de la fonction -OH des APnEO.

**Tableau 1 : Acronymes et formules chimiques des composés étudiés**

Composés	Acronyme	Formule chimique	N° CAS
<b>Alkylphénols polyéthoxylates</b>	<b>APnEO</b>	$C_pH_{2p+1} - C_6H_4 - (OC_2H_4)_n - OH$	
<b>Nonylphénols éthoxylates</b>	<b>NPnEO</b>	$C_9H_{19} - C_6H_4 - (OC_2H_4)_n - OH$	
Nonylphenol 1-éthoxylate	NP1EO	$C_9H_{19} - C_6H_4 - (OC_2H_4) - OH$	104-35-8
Nonylphenol 2-éthoxylate	NP2EO	$C_9H_{19} - C_6H_4 - (OC_2H_4)_2 - OH$	20427-84-3
<b>Octylphénols éthoxylates</b>	<b>OPnEO</b>	$C_8H_{17} - C_6H_4 - (OC_2H_4)_n - OH$	
Octylphenol 1-éthoxylate	OP1EO	$C_8H_{17} - C_6H_4 - (OC_2H_4) - OH$	51437-89-9
Octylphenol 2-éthoxylate	OP2EO	$C_8H_{17} - C_6H_4 - (OC_2H_4)_2 - OH$	51437-90-2
<b>Alkylphénols éthoxycarboxylates</b>	<b>APnEC</b>	$C_pH_{2p+1} - C_6H_4 - (OC_2H_4)_{n-1} - OCH_2COOH$	
<b>Nonylphénols éthoxycarboxylates</b>	<b>NPnEC</b>	$C_9H_{19} - C_6H_4 - (OC_2H_4)_{n-1} - OCH_2COOH$	
Nonylphenol 1-carboxylique acid	NP1EC	$C_9H_{19} - C_6H_4 - OCH_2COOH$	3115-49-9
<b>Octylphénols éthoxycarboxylates</b>	<b>OPnEC</b>	$C_8H_{17} - C_6H_4 - (OC_2H_4)_{n-1} - OCH_2COOH$	
Octylphenol 1-carboxylique acid	OP1EC	$C_8H_{17} - C_6H_4 - OCH_2COOH$	15234-85-2
<b>Alkylphénols</b>	<b>AP</b>	$C_pH_{2p+1} - C_6H_4 - OH$	
Nonylphenol	4-NP	$C_9H_{19} - C_6H_4 - OH$	84582-15-3
Nonylphenol linéaire	4nNP	$C_9H_{19} - C_6H_4 - OH$	104-40-5
4-tert-Octylphenol	4tertOP	$C_8H_{17} - C_6H_4 - OH$	140-66-9
Octylphenol linéaire	4nOP	$C_8H_{17} - C_6H_4 - OH$	1806-26-4
4-tert-butylphenol	4tertBP	$C_4H_9 - C_6H_4 - OH$	98-54-4
<b>Bisphénols</b>	<b>BP</b>		
Bisphenol A	BPA	$HO - C_6H_4 - C(CH_3)_2 - C_6H_4 - OH$	80-05-7
Bisphenol F	BPF	$HO - C_6H_4 - C(H)_2 - C_6H_4 - OH$	620-92-8
Bisphénol A Diglycidyl Ether	BADGE	$C_2H_3O - CH_2 - O - C_6H_4 - C(CH_3)_2 - C_6H_4 - O - CH_2 - C_2H_3O$	1675-54-3
Bisphénol F Diglycidyl Ether	BFDGE	$C_2H_3O - CH_2 - O - C_6H_4 - C(H)_2 - C_6H_4 - O - CH_2 - C_2H_3O$	2095-03-6

### 1.2.1.1.2 Leur devenir dans l'environnement

Le devenir de ces composés dans l'environnement a fait l'objet de nombreuses publications (Giger et al. 2009, Staples et al. 2008).

La biodégradation semble être une voie de dégradation importante des APnEO. En fonction des conditions, différents processus de dégradation ont été proposés :

► En condition aérobie :

Les APnEO subissent une succession d'étapes entraînant des pertes d'unités éthoxylates et des transformations en acides alkylphénoxy-éthoxyacétiques ou alkylphénoxy-carboxylates (APnEC), comme les NP et OP monoéthoxy-carboxylates (NP1EC et OP1EC) (Hayashi et al. 2005, Jonkers, Knepper, and De Voogt 2001).

► En condition anaérobie :

Les APnEO subissent des réductions successives de la longueur de la chaîne éthoxylate, aboutissant à la formation d'APnEO à courtes chaînes, comme les NP et OP mono- et di-éthoxylates (NP1EO, OP1EO, NP2EO et OP2EO) (Chang, Yu, and Yuan 2004).

Mais quel que soient les conditions, les voies de dégradation conduisent toutes à la production d'AP. Certains de leurs isomères pourraient à leur tour être dégradés par des souches bactériennes (Giger et al. 2009).

La Figure 1 reprend le schéma de dégradation des APnEO.

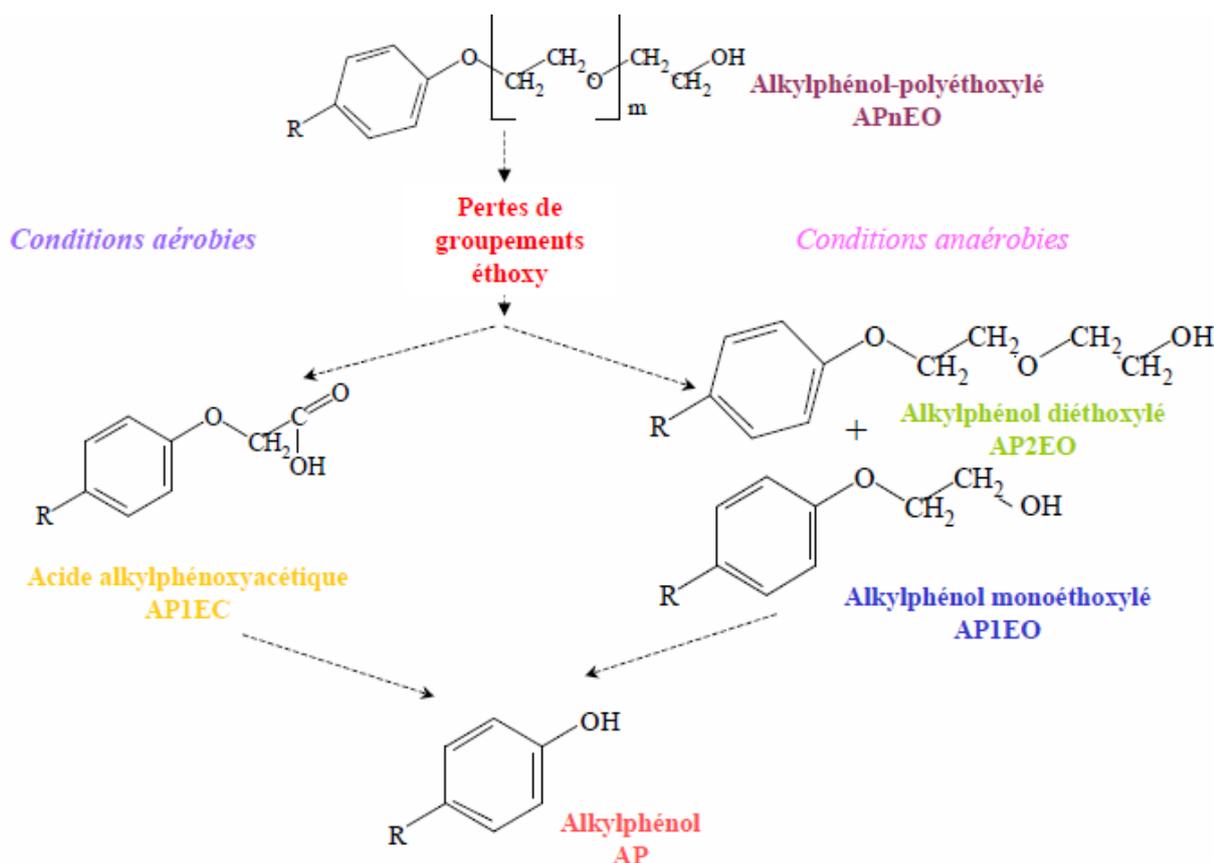


Figure 1 : Schéma synthétique de dégradation des APnEO (Lardy-Fontan 2008)

Tous ces sous-produits de dégradation sont plus persistants dans l'environnement que les produits de départ ; ils ont été souvent détectés dans les ressources en eaux et effluents d'Europe, d'Amérique du Nord et d'Asie (Berryman et al. 2004, Gasperi et al. 2007, Heemken et al. 2001, Jonkers et al. 2009, Stachel et al. 2003, Zhang et al. 2009).

La contamination par AP, APnEO et APnEC dans l'environnement est d'origine anthropique : rejets des eaux usées industrielles et municipales (De Voogt, De Beer, and Van Wielen 1997, Jonkers et al. 2009) eaux de ruissellement des sols contaminées par des pesticides produits à base d'AP ou APnEO et/ou par l'épandage des boues d'épuration sur des terrains agricoles (Cai et al. 2012). Une fois dans l'environnement, les AP et APnEO ont tendance à s'adsorber sur les sédiments. Des mesures dans des tissus et des fluides biologiques (urines, laits maternels) ont montré qu'il existe une exposition humaine aux AP et APnEO (Ademollo et al. 2008, Ferrara et al. 2011, Xiao et al. 2011). Les possibles voies d'exposition sont l'eau potable et les aliments contaminés (Guenther et al. 2002, Lu et al. 2007, Raecker et al. 2011) ainsi que le contact avec des produits et détergents (Brooke et al. 2005).

La libération du BPA issu du polycarbonate et des résines époxy est accentuée sous l'action de la chaleur. On peut ainsi le retrouver dans les aliments ou les boissons (Kubwabo et al. 2009). Il a été détecté dans de nombreuses ressources en eau (Barnes et al. 2008, Duong et al. 2010, Focazio et al. 2008, Jonkers et al. 2009, Ra et al. 2011, Sanchez-Avila et al. 2009) et lixiviats de décharge (Kawagoshi et al. 2003, Kurata and Ono 2008, Yamamoto et al. 2001). Malgré une demi-vie estimée inférieure à 25 jours dans l'environnement (Patterson et al. 2011, Patterson et al. 2010), le BPA a été fréquemment détecté dans les prélèvements biologiques humains (Li et al. 2011, Liao and Kannan 2012), indiquant une exposition continue aux différentes sources de BPA.

Comme les AP, le BPA aurait tendance à réagir rapidement au contact du chlore pour former des sous-produits chlorés (Gallard, Leclercq, and Croué 2004, Bourgin et al. 2013, Fan et al. 2013).

#### 1.2.1.1.3 Toxicité et réglementation

Le BPA a été très médiatisé en raison de son utilisation dans la fabrication des biberons en polycarbonate et de sa migration vers le lait, en même temps que ses effets sanitaires néfastes étaient de moins en moins contestés (ANSES 2018).

La loi française n° 2010-729 du 30 juin 2010 (2010) tend à suspendre la commercialisation de tout conditionnement comportant du bisphénol A et destiné à recevoir des produits alimentaires, et la loi n° 2012-1442 du 24 décembre 2012 (2012) vise à la suspension de la fabrication, de l'importation, de l'exportation et de la mise sur le marché de tout conditionnement à vocation alimentaire contenant du bisphénol A.

A ce jour, il n'existe pas de valeurs réglementaires nationales concernant les alkylphénols ou les bisphénols dans l'eau potable. Toutefois, les nonylphénols sont classés comme substances dangereuses prioritaires dans le cadre de la Directive Eau de l'Union européenne (2000).

Il existe cependant des normes de qualité environnementale moyenne annuelles (NQE-MA) fixées par la directive 2008/105/CE du 16/12/2008 (2008) à 300 ng/L pour le 4-NP et à 100 ng/L pour le 4tertOP, dans les eaux de surfaces. La Concentration Maximale Admissible (NQE-CMA) s'élève à 2 000 ng/L pour le 4-NP.

L'Agence Européenne de Sécurité Alimentaire (EFSA) a fixé, en 2012, une Dose Journalière Tolérable (TDI) à 50 µg/kg de poids corporel/jour pour le BPA (EFSA 2012). Cette valeur a été révisée en 2015 et abaissée à 4 µg/kg de poids corporel/jour (EFSA 2015).

### 1.2.1.2 Sous-produits de désinfection

Entre 600 et 700 sous-produits de désinfection (SPD) ont été répertoriés dans la littérature {Krasner, 2006 #58}, mais seuls quelques-uns sont réglementés et régulièrement surveillés en France dans les EDCH, c'est le cas des Trihalométhanes (THM), bromates, et chlorites.

Les SPD recherchés dans le cadre de cette étude sont :

- 4 haloacétonitriles (HAN) (tableau 2),
- 5 trihalométhanes iodés (i-THM) (tableau 3),
- 2 halocétones (HC) (tableau 4),
- la chloropicrine.

Ils présentent un intérêt croissant en raison de leur génotoxicité et/ou de leur fréquente détection dans le cadre de travaux de recherche sur les eaux de consommation. Ces molécules ne sont, quant à elles, pas réglementées mais certaines d'entre elles font l'objet de valeurs guide de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ou de valeurs réglementaires de l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US-EPA).

#### 1.2.1.2.1 Structures chimiques

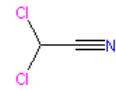
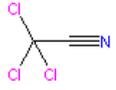
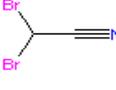
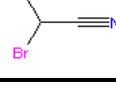
##### ► Haloacétonitriles (HAN)

Les HAN sont des acétonitriles ( $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ ) où un atome d'hydrogène (H) est substitué par un composé halogéné. Ce sont également des composés polaires ( $\log Kow < 2,1$ ).

Ces SPD sont généralement moins abondants que les THM et les acides acétiques halogénés (HAA). Ils sont habituellement formés immédiatement lors de la désinfection de l'eau, mais se décomposent rapidement lors des réactions d'hydrolyse ou de réactions avec des désinfectants. Ces composés peuvent aussi être des produits de réaction d'autres sous-produits de désinfection, tels que les THM et les HAA.

Les HAN sont des substances de faible masse molaire, de 110 g/mol pour le dichloroacétonitrile (DCAN) à 198,8 g/mol pour le dibromoacétonitrile (DBAN) comme précisé dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : Nom, acronyme, numéro de CAS, formules et coefficient de partage octanol-eau ( $\log Kow$ ) des HAN étudiés**

Molécules	Acronymes	N° CAS	Formules brutes	Formules développées	$\log Kow$
Dichloroacétonitrile	DCAN	3018-12-0	$\text{CHCl}_2\text{CN}$		0,29
Trichloroacétonitrile	TCAN	545-06-2	$\text{CCl}_3\text{CN}$		2,09
Dibromoacétonitrile	DBAN	3252-43-5	$\text{CHBr}_2\text{CN}$		0,47
Bromochloroacétonitrile	BCAN	83463-62-1	$\text{CHBrClCN}$		0,821

##### ► Trihalométhanes iodés(i-THM)

Les i-THM sont des composés chimiques dans lesquels trois des quatre atomes d'hydrogène du méthane sont remplacés par des atomes d'halogènes et dont au moins un de ces atomes est un atome d'iode (Tableau 3).

Les i-THM sont à l'origine de problèmes de goût et d'odeur de médicament, ils sont généralement plus toxiques que les THM bromés et chlorés (Association scientifique et technique pour l'eau et 2010).

La formation des i-THM dépend du temps de contact lors de l'étape de chloration et des teneurs en iodure (Criquet et al. 2012).

**Tableau 3 : Nom, acronyme, numéro de CAS, formules et coefficient de partage octanol-eau (log Kow) des i-THM étudiés**

Molécules	Acronymes	N° CAS	Formules brutes	Formules développées	Log Kow
Dichloroiodométhane	DCIM	594-04-7	CHCl <sub>2</sub> I		2,03
Bromochloroiodométhane	CBIM	74-97-5	CHBrClI		1,41
Dibromoiodométhane	DBIM	593-94-2	CHBr <sub>2</sub> I		2,55
Chlorodiiodométhane	CDIM	638-73-3	CHClI <sub>2</sub>		2,53
Bromodiiodométhane	BDIM	557-95-9	CHBrI <sub>2</sub>		5,75

#### ► Halocétones (HC) et Chloropicrine

Les HC sont des composés chimiques pour lesquels des atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes d'halogène dans la molécule d'acétone (CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub>). Ces composés sont formés par réaction entre le chlore et les précurseurs organiques présents dans l'eau mais sont rapidement hydrolysés (Lekkas 2003). Les concentrations détectées sont généralement inférieures à 10 µg/L.

La chloropicrine, ou trichloronitrométhane, est un composé dont les atomes d'hydrogène du nitrométhane (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) sont substitués par des atomes de chlore. C'est également une substance active de pesticide présentant un effet fongicide. Elle est formée par réaction entre le chlore et les acides humiques et les acides aminés ou avec les nitrophénols. Cette substance a également été utilisée en tant que gaz de combat pendant la première guerre mondiale ou encore comme produit de préservation du bois de charpente (<http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pest/part/consultations/rev2010-12/chloropic-fra.php>). Sa formation augmente en présence de nitrates. Elle est la plus répandue des halonitrométhanés (Richardson 2011).

Les trois composés étudiés dans le cadre de cette étude sont présentés dans le Tableau 4.

**Tableau 4 : Nom, acronyme, numéro de CAS, formules et coefficient de partage octanol-eau (log Kow) des HC étudiées et de la chloropicrine**

Molécules	Acronymes	N° CAS	Formules brutes	Formules développées	log Kow
Chloropicrine	TCNM	76-06-2	$\text{CCl}_3\text{NO}_2$		2,09
1,1-Dichloropropanone	1,1-DCP	513-88-2	$\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$		0,2
1,1,1-Trichloropropanone	1,1,1-TCP	918-00-3	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$		1,12

### 1.2.1.2.2 Origine et occurrence

Le mécanisme de formation des SPD est complexe et fait l'objet de nombreux travaux. Les SPD sont généralement formés au niveau des usines de production d'eau potable par réaction de la matière organique avec l'oxydant résiduel.

Des études ont permis d'identifier les principaux facteurs intervenants dans la formation des SPD : la matière organique, les ions bromure, le chlore libre, le pH, la température et le temps de contact. La matière organique naturelle est source de nombreux précurseurs de SPD. Ce sont surtout les substances humiques, caractérisées par une odeur importante (présence de cycles aromatiques), qui représentent la fraction la plus réactive lors de la formation des SPD. Les mécanismes réactionnels qui peuvent se produire entre la matière organique et le chlore libre sont de types addition, substitution et oxydation (Montiel 1980).

La présence de chloropicrine dans les eaux naturelles peut également être liée à son usage dans le domaine phytopharmaceutique.

#### ► Les haloacétonitriles (HAN)

En général, une augmentation de température ou une diminution de pH entraîne une élévation des niveaux de concentration des HAN. Les niveaux de bromures présents dans l'eau auront un impact direct sur la spéciation des formes halogénées. Le DCAN est de loin, l'espèce la plus rencontrée dans l'eau potable (Kim et al. 2003).

Le TCAN et le DCAN ont des concentrations qui augmentent de façon significative en période estivale. En revanche, les teneurs en HAN bromés varient peu en fonction des saisons. Le temps de contact a également un rôle sur l'abondance des HAN avec une augmentation du bromochloroacétonitrile (BCAN) pour les longs temps de contact avec le désinfectant (Yang, Guo, and Lee 2013).

Selon Richardson, les concentrations en HAN en eaux traitées s'étendent de non détecté à 41 µg/L et les niveaux de concentration de ceux-ci représentent environ 10% des niveaux des quatre THM réglementés (Richardson 2011).

En Ecosse, le DCAN a été détecté en eaux traitées à des concentrations allant de 1,4 à 3,1 µg/L alors que les niveaux de concentration des 4 HAN (TCAN, DBAN, DCAN, BCAN) atteignent 4,1 µg/L (Goslan et al. 2009).

En Australie, ces 4 HAN ont été quantifiés dans des eaux de consommation à une teneur de 36 µg/L, valeur exceptionnellement haute en raison d'un niveau élevé en bromure et en matière

organique. Dans ces mêmes eaux, c'est toujours le DCAN qui a été principalement retrouvé (Bond et al. 2011).

En Corée du Sud, des concentrations allant de 10,3 à 33,6 µg/L en HAN totaux ont été détectées dans les eaux de la rivière Nackdong, eaux très polluées par les rejets industriels et domestiques. Le DCAN, quant à lui, a été retrouvé à des teneurs allant de 1,8 à 6,7 µg/L (Kim et al. 2003).

Au Canada, le DCAN a été détecté dans des eaux désinfectées au chlore à des concentrations de 0,4 à 3,2 µg/L et de <0,1 à 3 µg/L dans des eaux traitées au chlore et chloramines, alors que le TCAN et le DBAN n'ont pas été retrouvés dans ces eaux. Le BCAN est retrouvé à des concentrations toujours inférieures à 0,3 µg/L quelque soit le traitement appliqué (Lebel, Benoit, and Williams 1996).

Toujours au Canada, le TCAN a été décelé à une teneur de 0,08 µg/L et le BCAN à 0,04 µg/L dans les réseaux de distribution d'eaux d'origine superficielle traitées au chlore et dioxyde de chlore ou chlore avec pré-ozonation (Aranda-Rodriguez et al. 2008).

En Chine, le DCAN a été détecté à une teneur de 2 µg/L dans des eaux d'origine superficielle traitées au bioxyde de chlore et à 0,9 µg/L avec un traitement au bioxyde de chlore avec chlore ou chloramines (Yang, Guo, and Lee 2013).

Au Québec, dans des eaux de surface désinfectées au chlore, les acétonitriles dihalogénés ont été retrouvés à des concentrations de 2 µg/L, tandis que sur le même type d'eaux avec ce même oxydant dans l'Illinois, leurs concentrations s'élevaient à 19,2 µg/L. Il est aussi montré que ces composés sont présents plus abondamment lorsqu'une pré-ozonation a lieu (Hua and Reckhow 2007).

#### ► Les trihalométhanes iodés (i-THM)

Les i-THM sont des SPD moins rencontrés que les HAA et les THM, mais plus toxiques que les THM chlorés ou bromés (Richardson et al. 2008, Woo et al. 2002).

En général, une augmentation du temps de contact ou de la concentration en chlore diminue la formation de i-THM. En revanche, l'ammonium, les chloramines, les ions iodure ainsi que les pH acides entraînent une augmentation des niveaux de concentration des i-THM.

Les i-THM peuvent également être liés à des rejets générés en imagerie médicale avec une faible élimination des produits iodés par les stations d'épuration (Duirk et al. 2011).

Les niveaux d'ions bromure présents dans l'eau ont, eux aussi, un impact direct sur la formation des i-THM. En effet, lorsque la teneur en bromure augmente, ce sont les iodates, beaucoup moins toxiques, qui vont être préférentiellement formés par rapport aux i-THM (Criquet et al. 2012).

D'après la littérature, les i-THM sont retrouvés dans les eaux de consommation à des niveaux de concentration assez faibles allant du ng/L au µg/L. Le CBIM et le DCIM apparaissent comme espèces majoritaires. Des teneurs maximales respectives de 10,2 µg/L et 7,9 µg/L ont été mesurées aux Etats-Unis et au Canada (Richardson et al. 2008) (Goslan et al. 2009).

En Espagne, dans des eaux ayant subi une pré-chloration, le DCIM, le BCIM et le DBIM sont retrouvés à des concentrations respectives de 0,1 µg/L, 0,2 µg/L et 0,1 µg/L. Dans ces mêmes eaux après filtration sur sable, ces mêmes molécules sont détectées respectivement à 0,2 µg/L, 0,6 µg/L et 0,2 µg/L et une molécule supplémentaire est retrouvée à 0,1 µg/L : le chlorodiodométhane (CDIM). Dans ces eaux, après ozonation, seuls le CBIM et le DBIM sont détectés à des teneurs respectives de 0,2 µg/L et 0,1 µg/L. Aucune des molécules n'est retrouvée après filtration sur charbon actif, ni dans le système de distribution (Cancho et al. 2000).

En Ecosse, dans les eaux traitées, le DCIM a généralement été retrouvé à des concentrations plus élevées que le CBIM : 3,7 µg/L (Goslan et al. 2009).

### ► Les halocétones (HC) et la chloropicrine

Selon Richardson, la 1,1-DCP est retrouvée à des concentrations allant de moins de 0,5 µg/L à 10 µg/L tandis que la 1,1,1-TCP est détectée à des concentrations allant de < 0,5 µg/L jusqu'à 17 µg/L (Richardson 2011).

En Ecosse, la chloropicrine (ou TCNM) a été retrouvée à des concentrations maximales de 1,1 µg/L dans des eaux traitées au chlore et aux chloramines (Goslan et al. 2009).

En Australie, la chloropicrine a été retrouvée à des niveaux de concentration allant de 0,4 à 7,6 µg/L dans des eaux de consommation (Bond et al. 2011, Hua and Reckhow 2007).

Au Canada, dans des eaux traitées au chlore et chloramine ou ozone et chlore, la chloropicrine et des chlorocétones ont été détectées à des teneurs inférieures à 3 µg/L (Lebel, Benoit, and Williams 1996). Toujours au Canada, dans des eaux traitées d'origine superficielle, la chloropicrine a été détectée à des niveaux de concentrations allant de 0,03 à 0,52 µg/L, et la 1,1,1-TCP à des teneurs allant de 0,44 à 5,3 µg/L dans les réseaux de distribution avec des traitements au chlore et dioxyde de chlore ou chlore (Aranda-Rodriguez et al. 2008).

En Grèce, des teneurs en 1,1-DCP et en 1,1,1-TCP allant respectivement de 0,4 à 7,7 µg/L et de 0,05 à 1,8 µg/L ont été quantifiées dans les réseaux de distribution (Golfinopoulos and Nikolaou 2005).

En Chine, la 1,1-DCP a été détectée à des concentrations allant de 0,4 à 1 µg/L dans des eaux traitées au dioxyde de chlore (Yang, Guo, and Lee 2013).

La chloropicrine et la 1,1,1-TCP ont des niveaux de concentration plus élevés en été qu'en hiver et lorsque le temps de contact avec le désinfectant est long, alors que la 1,1-DCP est davantage formée avec des températures froides et lorsque les teneurs en chlore libre sont élevées (Mercier Shanks, Sérodes, and Rodriguez 2013).

En Corée du Sud, la chloropicrine n'a été détectée dans aucune des eaux de surface analysées alors que les chlorocétones ont toujours été retrouvées à des teneurs s'étendant de 0,7 à 23 µg/L (Kim et al. 2003).

Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** synthétise l'évolution des différents SPD en fonction de la température, du pH et de l'oxydant utilisé.

**Tableau 5 : Synthèse, issue de la littérature, des niveaux de concentrations des SPD et de leur abondance en fonction du désinfectant utilisé**

	Molécules	Occurrence (Eaux de consommation)	Valeurs guide  OMS (µg/L)	Hausse pH	Hausse température	Oxydants utilisés			
						Cl <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> Cl	ClO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
HAN	DCAN	***	20	Diminution	Diminution	+	+++	+	+
	TCAN	***							
	DBAN	**	70						
	BCAN	****							
i-THM	DCIM	*****							
	CBIM	***							
	DBIM	***		Diminution	Élévation	++	+	++	+++

	CDIM	*****					avec NH <sub>2</sub> Cl
	BDIM	**					
HC	1,1-DCP	***	Diminution	+++	≈	+++	+++
	1,1,1-TCP	***	Élévation				
	Chloropicrine	***	Élévation	≈	≈		++ avec NH <sub>2</sub> Cl ou Cl <sub>2</sub>

### 1.2.1.2.3 Toxicité et réglementation

La communauté scientifique étudie les SPD depuis plus de 50 ans mais ne s'intéresse à leurs propriétés cancérigènes que depuis quelques décennies (Nissinen et al. 2002).

L'US-EPA a classé le DCAN dans le groupe C (cancérigène possible pour l'homme).

Il n'existe aucune réglementation française ou européenne, que ce soit pour les eaux brutes ou les eaux potables pour les HAN, la chloropicrine, les HC ou encore les i-THM. L'OMS recommande une valeur guide en DBAN dans l'eau destinée à la consommation humaine de 70 µg/L et de 20 µg/L pour le DCAN (OMS, « Guidelines for Drinking-Water quality », 2011) (Tableau 5).

Les i-THM peuvent être à l'origine d'odeurs et de saveurs dans l'eau de consommation avec des seuils variables décrits dans le Tableau 6 (Cancho et al. 2000).

Tableau 6 : Seuils organoleptiques pour les i-THM

i-THM	Seuil de perception organoleptique (µg/L)
Dichloriodométhane (DCIM)	8
Chlorobromiodométhane (CBIM)	8,4
Dibromiodométhane (DBIM)	6,4
Chlorodiodométhane (CDIM)	1,1
Bromodiodométhane (BDIM)	0,8

### 1.2.2 Stratégie d'échantillonnage

Les principales modalités de mise en œuvre de cette campagne sont exposées dans l'instruction N°DGS/EA4/2011/229 du 14 juin 2011 (2011) relative aux campagnes nationales de mesures du chlorure de vinyle monomère et des alkylphénols, nitrosamines, acides haloacétiques, haloacétonitriles, trihalométhanes iodés dans les eaux destinées à la consommation humaine.

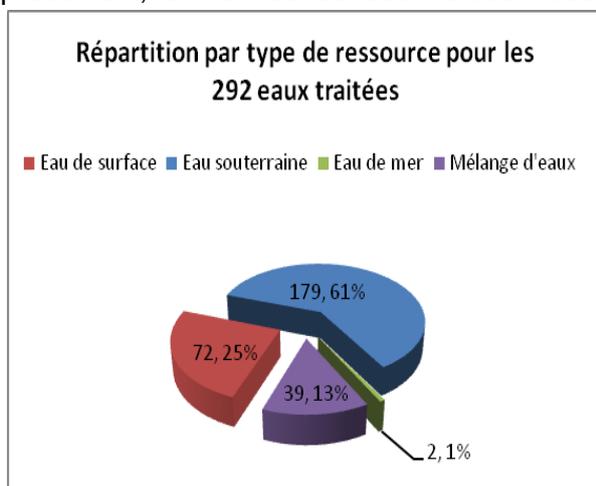
Ainsi, la campagne de prélèvement a été réalisée d'octobre 2011 à mai 2012. Tous les départements (à l'exception de Mayotte) ont pu faire l'objet d'un échantillonnage grâce à une étroite collaboration avec les ARS. Cette étude a été conduite sur environ 300 sites, pour lesquels

les couples eau brute/eau traitée ont été prélevés et analysés, équitablement répartis sur le territoire français et alimentant environ 25 % de la population.

Les objectifs de cet échantillonnage étaient :

- de réaliser une couverture nationale avec des prélèvements réalisés dans chaque département y compris les départements d'Outre-mer,
- d'être représentatif d'une proportion importante du débit national (20 à 25 %) en réalisant un prélèvement sur l'ouvrage de plus fort débit de chaque département,
- d'intégrer un point d'intérêt proposé par les ARS et retenu en fonction de sa vulnérabilité et/ou de la proximité d'activités pouvant rejeter ces composés,
- de ne pas se focaliser exclusivement sur des sites vulnérables ou d'intérêt, d'où l'ajout d'un point de prélèvement sélectionné aléatoirement dans chaque département.

Conformément à la stratégie d'échantillonnage, 2/3 des échantillons d'eaux brutes sont d'origine souterraine et 1/3 d'origine superficielle. Les eaux traitées correspondant à ces eaux brutes représentent, en termes de débit d'eaux distribuées, 1/4 du débit total délivré sur le territoire national.



En définitive, près de 300 couples ressources / eaux traitées ont été analysés, pour chaque famille de composés. Parmi ceux-ci et pour chaque département, 1/3 correspond à des points d'intérêt (sélectionnés par la délégation territoriale de l'ARS), 1/3 correspond au plus gros débit de chaque département et 1/3 correspond à des points sélectionnés de façon aléatoire.

Les stratégies d'échantillonnage étaient très semblables pour les deux familles de composés et ne se distinguaient que par les critères de choix des points d'intérêt. Des informations plus

détaillées sur les échantillons sont présentées à titre d'exemple dans la Figure 2 pour les alkylphénols.

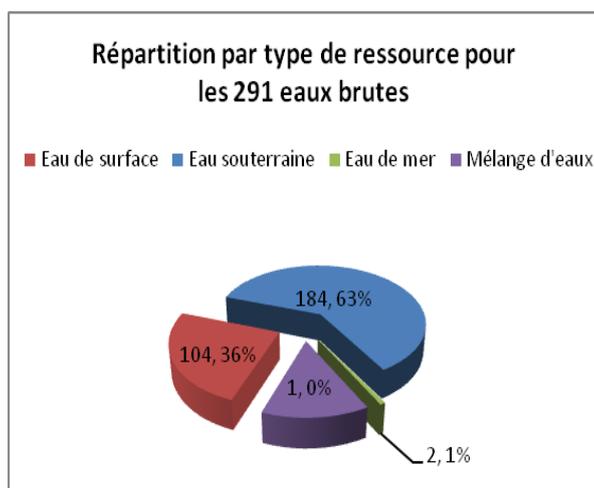


Figure 2 : Répartition (nombre et pourcentage) des échantillons d'eau selon l'origine de l'eau : cas des alkylphénols

### 1.2.3 Matériel et méthode

#### 1.2.3.1 Alkylphenols et bisphenols

L'ensemble des paramètres instrumentaux de la méthode d'analyse est décrit dans la publication de Colin et al (Colin et al. 2014).

#### ► Conditions opératoires

Les composés étudiés ont été déterminés en utilisant une méthode d'extraction en phase solide (SPE) « on-line » et une chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse (LC-MS/MS). Ce couplage est composé d'un passeur combipal CTC (ThermoScientific, France), de deux pompes Accela (ThermoScientific, France) (Accela 600Pump pour le chargement de l'échantillon et Accela 1250Pump pour l'élution des composés et leur séparation sur la colonne analytique) et d'un spectromètre de masse TSQ Vantage (ThermoScientific, France) équipé d'une sonde HESI (Heated ElectroSpray Ionization).

Deux injections ont été réalisées pour chaque échantillon : une en mode d'ionisation HESI- ([M-H]<sup>-</sup>) et une en mode d'ionisation HESI+ ([M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>).

Le Tableau 7 résume les principales conditions opératoires de la méthode.

**Tableau 7 : Conditions opératoires LC-MSMS pour l'analyse des alkylphénols et bisphénols étudiés**

Etapes	Conditions opératoires	
	HESI-	HESI+
<b>Prélèvement</b>	Tube 40 mL en verre brun avec thiosulfate de sodium à 80 mg/L	Bouteille 250 mL en verre brun avec thiosulfate de sodium à 80 mg/L
<b>Extraction « on line » (avec centrifugation préalable pour les eaux brutes si matières en suspension)</b>	Colonne <i>Hypersil Gold aQ 20*2,1mm, 12µm</i> (ThermoScientific, France) ; Volume d'injection = 4 mL	
<b>Analyse (colonne analytique, phase mobile et mode d'ionisation)</b>	<i>Kinetex PFP 2,6µm 50*2,1mm</i> (Phenomenex, USA) Eau/Acétonitrile (0,02 mM acétate d'ammonium) [M-H] <sup>-</sup>	<i>Kinetex C18 2,6µm 50*2,1mm</i> (Phenomenex, USA) Eau/Methanol (2 mM acétate d'ammonium) [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
<b>Contrôles qualité</b>	Blancs d'Eau Ultra-Pure Point de contrôle injecté tous les 15 échantillons Dopage systématique de tous les échantillons en milieu de gamme Etalons internes Confirmation des échantillons positifs sur une 2 <sup>ème</sup> transition (rapport d'abondance relative)	

Le Tableau 8 résume les conditions analytiques pour chaque composé chimique étudié.

**Tableau 8 : Conditions analytiques pour chaque alkylphénol et bisphénol étudié**

Composé	MRM	Tr (min)	LQ (ng/L)	Domaine d'étalonnage (ng/L)	Mode d'ionisation	Type d'étalonnage
BPA	227 → 212 <sup>a</sup> 227 → 133 <sup>b</sup>	4,8	25	10-1000	HESI-	Externe
BADGE	358 → 191 <sup>a</sup> 358 → 135 <sup>b</sup>	8,5	25	10-1000	HESI+	Externe
BPF	199 → 105 <sup>a</sup> 199 → 93 <sup>b</sup>	4,4	25	10-1000	HESI-	Externe
BFDGE	330 → 163 <sup>a</sup> 330 → 189 <sup>b</sup>	8,1	25	10-1000	HESI+	Externe
4-NP	219 → 133 <sup>a</sup> 219 → 117 <sup>b</sup>	7,8	100	25-1000	HESI-	Interne (NP-6C <sup>13</sup> )
4nNP	219 → 106 <sup>a</sup>	8,5	250	100-1000	HESI-	Interne (NP-6C <sup>13</sup> )
4tertOP	205 → 133 <sup>a</sup> 205 → 117 <sup>b</sup>	7,3	50	25-1000	HESI-	Interne (4tertOP-6C <sup>13</sup> )
4nOP	205 → 106 <sup>a</sup>	7,9	250	100-1000	HESI-	Interne (4tertOP-6C <sup>13</sup> )
4tertBP	149 → 133 <sup>a</sup> 149 → 117 <sup>b</sup>	5,2	100	50-1000	HESI-	Interne (4tertBP-D13)
NP1EC	277 → 219 <sup>a</sup> 277 → 133 <sup>b</sup>	5,6	25	10-1000	HESI-	Interne (NP1EC-D2)
OP1EC	263 → 205 <sup>a</sup> 263 → 106 <sup>b</sup>	6,1	25	10-1000	HESI-	Interne (NP1EC-D2)
OP1EO	268 → 113 <sup>a</sup> 268 → 57 <sup>b</sup>	9,2	50	25-1000	HESI+	Interne (OP1EO-6C <sup>13</sup> )
OP2EO	312 → 183 <sup>a</sup> 312 → 57 <sup>b</sup>	9,3	25	10-1000	HESI+	Interne (NP2EO-6C <sup>13</sup> )
NP1EO	282 → 127 <sup>a</sup> 282 → 85 <sup>b</sup>	9,5	100	50-1000	HESI+	Interne (OP1EO-6C <sup>13</sup> )
NP2EO	326 → 183 <sup>a</sup> 326 → 121 <sup>b</sup>	9,6	25	10-1000	HESI+	Interne (NP2EO-6C <sup>13</sup> )
NP-6C <sup>13</sup>	225 → 139	7,8	-	-	HESI-	
4tertOP-6C <sup>13</sup>	211 → 139	7,3	-	-	HESI-	
4tertBP-D13	162 → 142	5,2	-	-	HESI-	
NP1EC-D2	279 → 219	5,6	-	-	HESI-	
OP1EO-6C <sup>13</sup>	274 → 113	9,2	-	-	HESI+	
NP2EO-6C <sup>13</sup>	332 → 189	9,6	-	-	HESI+	

MRM : multiple reaction monitoring (parent → ion fils) <sup>a</sup> transition de quantification, <sup>b</sup> transition de qualification ; Tr : temps de rétention ; LQ: limite de quantification.

### ► Validation de méthode

La méthode a été validée suivant la norme NF T 90-210 (Qualité de l'eau-Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire) (AFNOR 2009) dans deux types de matrice (eau de surface et eau traitée). Le niveau de performance atteint est fonction des molécules. Les limites de quantification (LQ) obtenues par composé sont données dans le Tableau 8.

La LQ a été vérifiée à chaque série analytique et correspondait au 2<sup>ème</sup> point de la droite d'étalonnage. La calibration a été réalisée en mode quadratique et le coefficient de corrélation ( $r^2$ ) obtenu devait systématiquement être supérieur à 0,98.

La limite de détection (LD) pour les composés est définie comme le tiers de LQ (ISO/TS 13530 Qualité de l'eau - Lignes directrices pour le contrôle de qualité analytique pour l'analyse chimique et physicochimique de l'eau) (ISO 2009).

Pour s'assurer de la fiabilité des résultats, des étalons internes ont été utilisés pour la quantification des composés recherchés. Les concentrations et rendements obtenus ont été comparés dans les 2 modes d'étalonnage (interne et externe) et la quantification des composés en étalonnage interne s'est révélée plus adaptée pour tous les composés sauf pour les bisphénols. En effet, l'utilisation du BPA-D16 n'a pas apporté satisfaction et il n'a été conservé dans la méthode qu'à titre qualitatif (suivi des unités d'aire). L'étalon interne utilisé pour chaque composé est indiqué dans le Tableau 8.

La méthode a été éprouvée lors de la participation à quatre essais inter-laboratoires organisés par l'Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement (AGLAE) (avril 2011, février 2012, février et septembre 2013) sur 4 molécules (4-NP, 4nNP, 4tertOP et 4tertBP). Les résultats obtenus ont été conformes aux exigences de l'essai inter laboratoire ( $-2 < Z\text{-score} < +2$ ). Cependant, l'importance des coefficients de variation interlaboratoires (supérieurs à 30 %), montre bien que, même à des niveaux de concentration élevés (de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$ ), l'analyse de ces molécules reste difficile.

### ► Contrôle des blancs

Des précautions particulières ont été prises à toutes les étapes analytiques (échantillonnage et analyse) pour éviter tout contact avec des matériaux susceptibles de contenir les composés étudiés.

L'absence de contamination des flacons de prélèvement a été vérifiée en les remplissant d'Eau Ultra-Pure (EUP) et en les traitant comme des échantillons classiques.

Pour éviter les contaminations croisées après une extraction, la boucle d'injection et la cartouche d'extraction sont rincées à 2mL/min pendant 3,6min avec 98 % du solvant utilisé (méthanol ou acétonitrile selon le mode d'ionisation), avant d'être reconditionnées dans la proportion initiale de phase mobile pour le chargement de l'échantillon suivant.

Des blancs EUP sont injectés toutes les 2 analyses (après l'échantillon et son dopé) pour éviter le phénomène de contamination croisée.

Pour une séquence analytique, une dégradation de la LQ initiale était appliquée, si la contamination des EUP de cette série se situait au-dessus de la LD du composé. Ce fût le cas pour le 4-NP, par exemple.

### ► Performance de la méthode

Malgré le grand nombre de publications parues sur l'analyse de ces composés, leur détermination n'est pas aisée (Berryman et al. 2004, Houde, DeBlois, and Berryman 2002, Stackelberg et al. 2007) et un certain nombre de difficultés analytiques (interférences, pollutions...) a été rencontré au cours de cette campagne.

Ainsi, pour valider l'intégralité d'une série analytique, un point de contrôle a été injecté tous les 15 échantillons environ et à la fin de la séquence. La série analytique était considérée comme exploitable, si la concentration de ce standard ne dérivait pas de plus de 20 % pour chaque composé.

De plus, pour s'affranchir d'éventuels effets matrices et s'assurer de la bonne récupération des composés dans l'eau, chaque échantillon a été systématiquement dopé en milieu de gamme (500 ng/L) pour l'ensemble des molécules. Ce rendement a été utilisé pour corriger le résultat brut, lorsqu'il s'écartait des bornes [80 % ; 120 %].

Le Tableau 9 reprend les rendements moyens obtenus et les coefficients de variabilité (CV) pour 11 composés étudiés dans les eaux brutes et eaux traitées. Il faut noter que ces rendements représentent la moyenne obtenue sur près de 300 échantillons, aux matrices différentes, et sur une période de 8 mois (conditions élevées de reproductibilité).

Globalement, les rendements obtenus dans les eaux brutes, pour les composés analysés en HESI-, sont compris entre 90 et 121 %, avec des CV ne dépassant pas les 36 %. Dans les eaux traitées, aucun composé ne possède un CV dépassant les 31 %, avec des taux de récupération compris entre 93 et 123 %. Des CV plus élevés ont été observés pour les composés linéaires (4nOP et 4nNP). Ces 2 composés sont particulièrement difficiles à doser en raison de leur faible sensibilité (LQ les plus élevées à 250 ng/L) et d'une quantification restreinte à une seule transition (pas de rapports d'ions possible), entraînant ainsi une variabilité importante (>50 %). Pour l'ensemble de ces raisons, ces 2 composés ne sont rendus qu'à titre qualitatif.

Les rendements obtenus pour les composés analysés en HESI+ sont du même ordre de grandeur, sauf pour les octylphénols éthoxylates (OPnEO) (jusqu'à 150 %). Ces composés présentent également de forts CV ( $\pm 43-54$  %). On peut ainsi penser que la détermination de ces 2 composés (OP1EO et OP2EO) est surévaluée en raison d'un phénomène d'exaltation dans la source d'ionisation, induit par la co-élution de composés présents dans l'échantillon. On peut également douter de l'efficacité des étalons internes utilisés (OP1EO-6C<sup>13</sup> pour OP1EO et NP2EO-6C<sup>13</sup> pour OP2EO) pour corriger correctement le résultat des éventuels effets matriciels. Les comportements de ces 2 molécules marquées ne semblent pas correspondre à ceux des analytes. Malgré ces incertitudes et une possible surestimation du résultat, les résultats pour l'OP1EO et l'OP2EO ont été rendus, car ils ont été rarement détectés et jamais quantifiés.

Toujours dans ce mode d'ionisation, à l'instar du mode HESI-, il n'a pas été observé de différence sur les rendements et les CV entre les eaux brutes et les eaux traitées.

Les dérivés des bisphénols (BFDGE et BADGE) ont présenté un très faible taux de récupération (autour de 20 %). Ces faibles rendements ont été reliés à la grande instabilité dans le temps de ces composés dans l'eau (demi-vie de l'ordre de 2 jours en présence de thiosulfate de sodium). C'est pour cette raison que ces 2 composés ont également été rendus à titre qualitatif.

Tableau 9 : Rendements (%) et CV selon le type d'eau pour 11 composés étudiés

Type d'eau	NP1EO	NP2EO	OP1EO	OP2EO	BPA	BPF	4-NP	4tertOP	4tertBP	NP1EC	OP1EC
Eau traitée	80±26	111±48	141±45	146±51	123±30	105±20	93±31	107±13	100±6	111±12	108±15
Eau brute	73±22	106±45	140±43	152±54	121±33	102±26	91±30	106±14	101±7	109±12	90±36

### 1.2.3.2 Sous-produits de désinfection

Les HAN, i-THM, halocétones et chloropicrine ont pu être analysés au cours d'une même séquence analytique par micro extraction en phase solide et analyse par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (SPME GC/MS).

Le Tableau 10 résume les principales conditions opératoires pour la détermination de ces différentes espèces.

Tableau 10 : Conditions opératoires pour le prélèvement et l'analyse des SDP étudiés

Étapes	HAN – i-THM – HC – chloropicrine SPME – GCMS
Prélèvement	Vials ambrés 40 ml sans espace de tête
Stabilisation	HAN : NH <sub>4</sub> Cl 100 mg/L acidifié (2 gouttes H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 96 % par vial de 40 ml) iTHM : Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> acidifié (2 gouttes H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 96 % par vial de 40 ml) Temps de conservation maximal : 5 jours.
Extraction	Ajout de sel 3,75 g NaCl / 20 ml Mode HS : Fibre Carboxen-PDMS
Dérivation	/
Analyse	GC MS impact électronique Domaine d'étalonnage iTHM 0,1 à 1 µg/L HAN, HAK, chloropicrine : 0,5 à 5 µg/L THM 1 à 10 µg/L
Contrôle qualité	Blanc d'injection Pour chaque site : dopage (EB ou ET) et correction par rendement de dopage de l'échantillon Suivi des solutions de contrôle par carte de contrôle Etalon interne 1,3Cl-benzène

Ces méthodes ont été validées selon la norme NF T 90-210 (2009) et les limites de quantification ont été vérifiées en eau superficielle et eaux traitées (déchlorées).

L'iodoforme n'a pu être dosé lors de cette campagne en raison d'un défaut de robustesse de la méthode.

## 2 Résultats

### 2.1 Alkylphénols et bisphénols

Les résultats des eaux brutes et des eaux traitées n'ont pas été comparés site par site en raison de la large répartition géographique de la campagne de prélèvements (couverture nationale) et des limites inhérentes à la procédure d'échantillonnage (pas d'analyses systématiques de toutes les ressources fournissant un même réseau d'eau potable, manque d'informations sur les types de traitement utilisés pour les sites de production d'eau traitée, échantillonnage instantané sans prise en compte du temps de séjour de l'eau dans le réseau et la station de traitement). Les résultats ont ainsi été interprétés à l'échelle nationale, cette interprétation s'appuie donc sur un grand nombre de données.

Cette démarche a permis d'observer des tendances, certaines étant en accord avec celles mentionnées dans de précédentes études et d'autres nécessitant de nouvelles investigations en vue de confirmation.

Par ailleurs, les résultats des composés 4nNP, 4nOP, BADGE et BFDGE ne seront pas présentés dans ce rapport, puisque ces composés ont été rendus à titre qualitatif pour les raisons évoquées plus haut (cf paragraphe 1.2.3.1.).

On rappelle que la notion de « traces » correspond au résultat d'une molécule détectée entre la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ), niveau de concentration si faible que la sûreté statistique ne permet pas de rendre un résultat chiffré.

#### 2.1.1 Cas des eaux brutes

L'étude portait sur des réseaux d'eau potable alimentés par des eaux souterraines et superficielles. Compte tenu de la stratégie d'échantillonnage mise en place, les échantillons d'eau souterraine étaient majoritaires, représentant 63 % des 291 échantillons d'eaux brutes prélevés.

Aucun composé n'a été détecté dans 171 échantillons (59 %).

Dans 69 échantillons (24 %), au moins un composé a été détecté au niveau de traces.

Dans 51 échantillons (17 %), au moins un composé a été détecté à une concentration supérieure à la LQ. Environ la moitié de ces 51 échantillons (28, soit 55 %) contenait également au moins un autre composé à l'état de traces.

Un résumé des résultats obtenus est présenté dans le Tableau 11, en fonction des molécules et des types d'eau. Des informations plus détaillées sur les niveaux de concentrations dans les 51 échantillons d'eaux brutes contaminés sont indiquées dans le Tableau 12.

Les plages de concentrations pour les molécules les plus fréquemment détectées étaient <25-1430 ng/L (BPA), <100-605 ng/L (4-NP), <25-615 ng/L (NP1EC) et <25-40 ng/L (NP2EO).

Tableau 11 : Résumé des résultats obtenus dans les échantillons d'eaux brutes (alkylphénols et bisphénols)

	Molécules	Origine de l'eau	n <sup>c</sup>	% LD <sup>d</sup> >	% LQ <sup>e</sup> >	Maximum (ng/L)	Moyenne (ng/L)	Médiane (ng/L)
Bisphénols	BPA	ESU <sup>a</sup>	107	19,6	6,5	1 275	14	< 9
		ESO <sup>b</sup>	184	11,4	6,0	1 430	19	< 9
	BPF	ESU	107	0,9	0	10	< 9	< 9
		ESO	184	1,6	0	20	< 9	< 9
Alkylphénols	4-NP	ESU	107	25,2	1,9	170	< 35	< 35
		ESO	184	14,7	4,3	605	< 35	< 35
	4tertOP	ESU	107	0	0	< 17	< 17	< 17
		ESO	184	1,1	0,5	130	< 17	< 17
	4tertBP	ESU	107	0,9	0,9	340	< 35	< 35
		ESO	184	0	0	< 35	< 35	< 35
	NP1EC	ESU	107	39,3	18,7	105	10	< 9
		ESO	184	6,5	1,6	615	< 9	< 9
	NP1EO	ESU	107	0,9	0	60	< 35	< 35
		ESO	184	0	0	< 35	< 35	< 35
	NP2EO	ESU	107	24,3	1,9	40	< 9	< 9
		ESO	184	1,6	0	15	< 9	< 9
	OP2EO	ESU	107	13,1	0	20	< 9	< 9
		ESO	184	1,1	0	10	< 9	< 9

<sup>a</sup> eau de surface (y compris mélange d'eaux et eau de mer), <sup>b</sup> eau souterraine, <sup>c</sup> nombre d'échantillons, <sup>d</sup> fréquence de détection, <sup>e</sup> fréquence de quantification

NB : OP1EC et OP1EO ne sont pas inclus dans ce tableau car jamais détectés.

Sur tous les sites échantillonnés, les composés BPF, NP1EO et OP2EO ont été rarement détectés, et seulement à l'état de traces. Les composés 4tertOP et 4tertBP, également rarement détectés, ont été néanmoins parfois quantifiés à des concentrations importantes (130 et 340 ng/L, respectivement).

Les composés OP1EC et OP1EO n'ont été détectés dans aucun échantillon. De façon générale, on retrouve plus de métabolites des nonylphénols (4-NP, NP1EC, NP1EO et NP2EO) que de métabolites des octylphénols (4tertOP, OP1EC, OP1EO et OP2EO) au cours de cette campagne. Ceci reflète bien la disproportion d'usage de ces deux catégories de produits dans les applications industrielles et commerciales (80 % pour les nonylphénols contre 20 % pour les octylphénols).

Ces résultats concordent avec des valeurs reportées dans de précédentes études sur des sites contaminés par une pollution diffuse. Notre étude n'a pas mis en évidence de sites sévèrement contaminés. A noter que les concentrations maximales pour le 4-NP, le 4tertOP et le NP1EC ont été relevées dans un même échantillon d'eau souterraine, appartenant à la catégorie de point de

prélèvement dite « aléatoire ». La teneur totale des composés déterminés dans cet échantillon, qui contenait également du BPA à un niveau quantifiable, était de 1 380 ng/L.

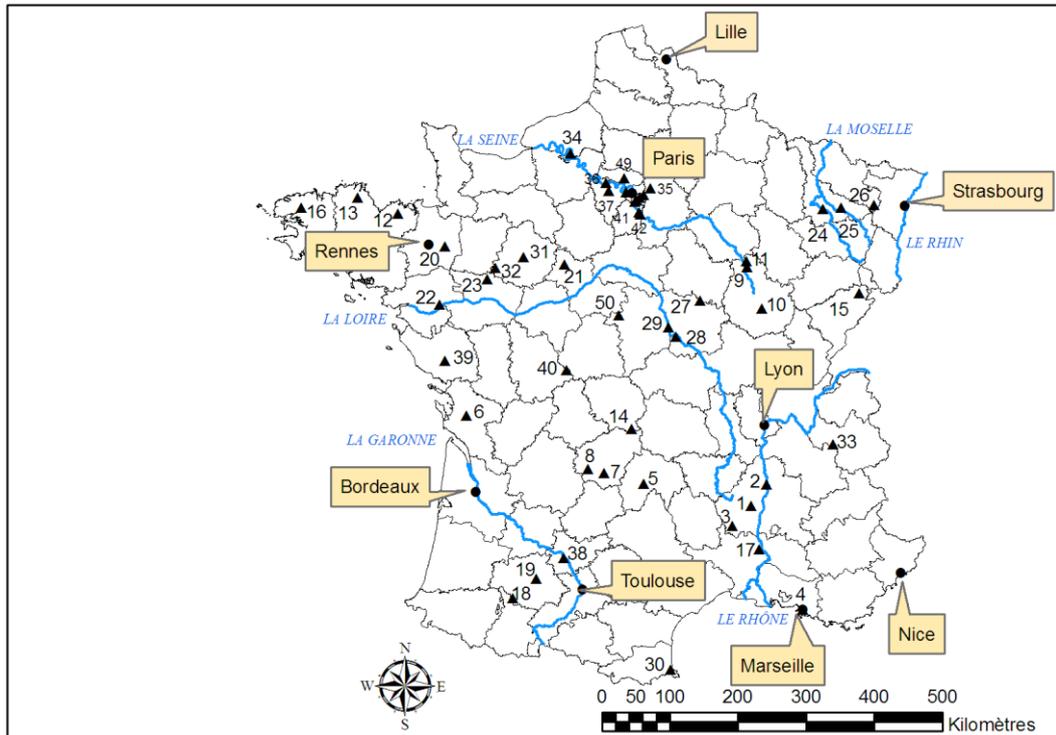
Nous avons comparé nos résultats à ceux de précédentes études (Kuch and Ballschmiter 2001, Focazio et al. 2008, Fromme et al. 2002, Kleywegt et al. 2011, Loos et al. 2009, Loos et al. 2010, Quednow and Püttmann 2008, Santhi et al. 2012, Benotti et al. 2009). Ces publications ont été sélectionnées pour 2 raisons :

- elles portaient sur un grand nombre d'échantillons (>50) et de sites (>25) situés principalement en Europe,
- elles ne faisaient pas de focus sur des sites à risques

Sur la base de ces critères, aucune comparaison n'a pu être établie pour les composés 4tertBP, OP1EC et NP1EO. Le Tableau 13 reprend les données de notre étude et de celles choisies pour comparaison. Aucune différence significative n'a été constatée sur la concentration médiane hormis pour NP1EC (Loos et al. 2009), alors que la comparaison du pourcentage d'échantillons supérieurs à la LD présente de fortes disparités, principalement dues à la faible valeur des LD dans certaines études (Santhi et al. 2012, Kleywegt et al. 2011, Kuch and Ballschmiter 2001, Fromme et al. 2002, Loos et al. 2010, Quednow and Püttmann 2008). Avec des LD similaires (Loos et al. 2009, Focazio et al. 2008, Quednow and Püttmann 2008), ces pourcentages sont comparables. Les deux études de Loos (2009 et 2010) ont présenté les plus fortes concentrations pour les composés, particulièrement pour 4-NP et NP1EC. Les différentes stratégies d'échantillonnage employées peuvent expliquer cet écart entre les résultats. A la différence de ces deux études, nos sites sont représentatifs de la qualité des ressources en eau potable et non d'une contamination généralisée des rivières.

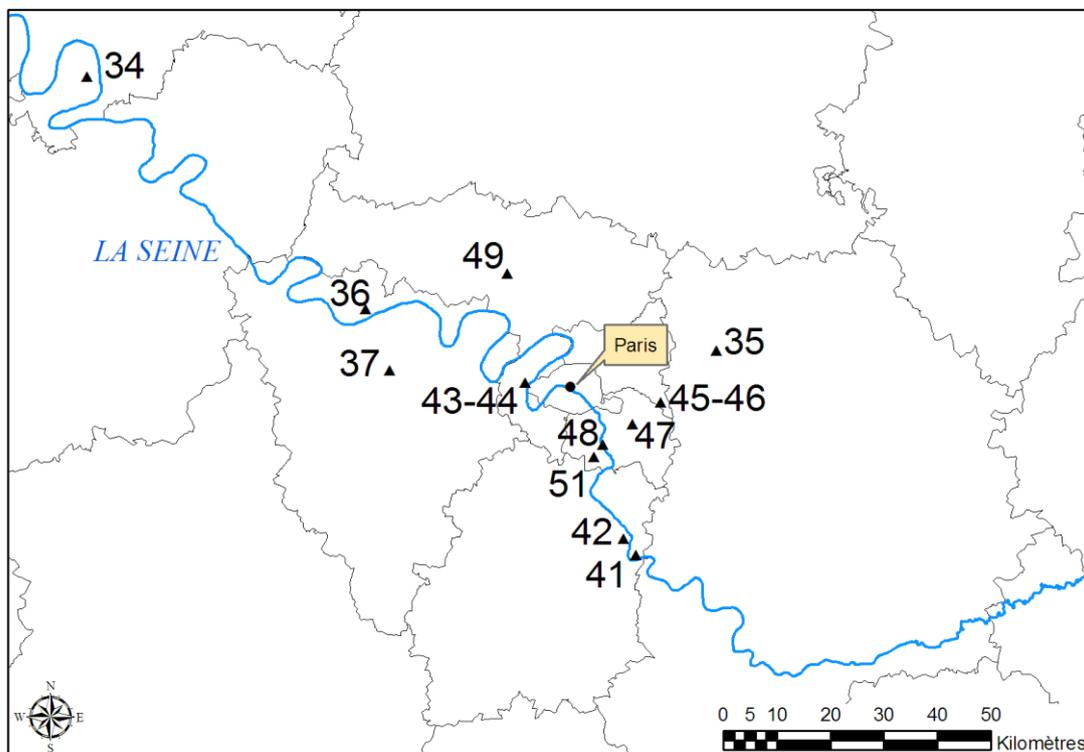
La distribution spatiale des ressources, pour lesquelles des composés ont été détectés, est présentée en Figure 3. Les 51 échantillons d'eaux brutes contaminés provenaient de 35 départements. Les régions montagneuses ou celles peu urbanisées sont moins touchées que les régions industrielles, traversées par les grands axes fluviaux. En effet, les départements autour de Paris (voir Figure 4), ainsi que ceux traversés par la Loire, le Rhône ou la Moselle, comptaient 26 des 35 départements présentant une contamination. L'origine anthropogénique de ces composés est donc clairement démontrée par la distribution spatiale des sites contaminés. De plus, 22 % des 92 échantillons d'eaux brutes, choisis en raison d'une contamination possible par des activités industrielles ou commerciales, renfermaient des composés à des niveaux quantifiables. Un plus faible pourcentage de quantification (15,5 %) a été observé dans les 200 autres échantillons sélectionnés sur d'autres bases (aléatoire ou plus gros débit du département).

Cependant, aucun lien n'a clairement été établi entre la densité de population d'un département et la présence ou la teneur des composés étudiés dans la ressource en eau. Cette absence de corrélation peut être due aux pollutions diffuses ou au transport des contaminants sur de longues distances à partir de sites industriels. Une ressource localisée dans un département à faible densité de population peut être contaminée par une production industrielle ou des usages commerciaux intensifs implantés dans un département situé en amont. La densité de population n'est donc pas toujours un bon indicateur dans le cas de contaminations diffuses ou de polluants persistants transportés sur de longues distances, particulièrement quand la densité d'échantillonnage (nombre de sites de prélèvements/km<sup>2</sup>) est très faible comme dans cette étude (moyenne de 0,4 sites/1 000 km<sup>2</sup>).



**Figure 3 : Carte des points de prélèvements des échantillons d’eaux brutes, représentés par un triangle, pour lesquels au moins un composé a été quantifié (alkylphénols et bisphénols)**

La Corse, la Guadeloupe, la Réunion, la Martinique et la Guyane ne sont pas représentées mais aucun composé n’y a été détecté au-dessus de leur limite de quantification.



**Figure 4 : Carte détaillée des sites de prélèvements des échantillons d’eaux brutes autour de Paris, pour lesquels au moins un composé a été quantifié (alkylphénols et bisphénols)**

Les fréquences de détection en eau souterraine et en eau de surface ont été comparées (Tableau 14). Les eaux d'origine superficielle apparaissent comme plus fragiles au regard des pourcentages de détection. Nous n'avons pas identifié les mêmes composés dans les 2 types de ressources. Les composés NP1EC, NP2EO et OP2EO ont été plus fréquemment détectés dans les eaux de surface, alors que BPA et 4-NP étaient répartis plus ou moins équitablement entre ces deux types d'eau. Les fréquences de détection de BPF, 4tertOP, 4tertBP et NP1EO étaient trop basses pour être interprétées. Le composé majoritairement présent dans l'eau de surface est le NP1EC (39,3 %). Les conditions aérobies de ce type d'eau peuvent expliquer cette forte présence puisqu'elles conduisent préférentiellement à la formation de ce métabolite (Jonkers, Knepper, and De Voogt 2001). En se basant sur cette même étude, la prédominance de NP2EO et OP2EO dans l'eau de surface est plus difficile à expliquer, ces composés étant décrits comme des métabolites mineurs en conditions aérobies (Jonkers, Knepper, and De Voogt 2001). Cependant, une autre étude (Hayashi et al. 2005) a montré que les mécanismes de dégradation des APnEO étaient fortement influencés par la présence ou l'absence de matière organique et par le type de matière organique donné aux micro-organismes. En outre, ces chercheurs ont identifié le NP2EO et le NP3EO comme des métabolites prédominant sans matière organique. Ces résultats confortent nos observations, puisque les échantillons d'eau de surface étaient peu chargés en matière organique (95<sup>ème</sup> percentile du Carbone Organique Total = 7,58 mg/L). De plus, d'autres études ont aussi détecté du NP2EO (Stackelberg et al. 2004, Loos, Wollgast, et al. 2007, Berryman et al. 2004, Hohenblum et al. 2004, Jonkers et al. 2009, Cladière et al. 2010) et OP2EO (Loos, Hanke, et al. 2007) dans l'eau de surface.

Comme indiqué dans le Tableau 11, les plus fortes concentrations pour 4-NP (605 ng/L), 4tertOP (130 ng/L) et NP1EC (615 ng/L) ont été observées dans des eaux souterraines, alors que les concentrations maximales pour le BPA étaient similaires pour les eaux souterraines et les eaux superficielles. Étonnamment, des fortes concentrations n'impliquaient pas toujours des fortes fréquences de détection. Dans les échantillons d'eaux superficielles, la plus forte concentration pour le 4tertBP était de 340 ng/L, alors que sa fréquence de détection était seulement de 0,9 %. En comparaison, la plus forte concentration de NP1EC, composé le plus quantifié dans les eaux superficielles (39,3 %), était de 105 ng/L. Ces résultats suggèrent que certaines rivières sont contaminées par des industries ou des sources diffuses situées en amont, où ces composés sont utilisés et rejetés dans l'environnement.

Aucune relation n'a été établie entre les données géologiques (par exemple profondeur de la prise d'eau, puits confinés ou non) et l'occurrence des composés dans les nappes d'eau souterraine. De plus, une forte contamination de plusieurs ressources en eau souterraine ne peut pas systématiquement s'expliquer par les activités industrielles ou un environnement urbain dense. Toutefois, les 4 ressources en eau souterraine les plus contaminées étaient localisées dans des aquifères karstiques ou des nappes alluviales, qui sont connus pour être les plus vulnérables.

Tableau 12 : Concentrations (ng/L) des composés quantifiés dans les 51 échantillons d'eaux brutes (alkylphénols et bisphénols)

N° site	Origine de l'eau	BPA	BPF	4-NP	4tertOP	4tertBP	NP1EC	OP1EC	NP1EO	NP2EO	OP1EO	OP2EO
1	ESU	155	Traces	Traces	<50	<100	<25	<25	<100	Traces	<50	<25
2	ESO	45	<25	Traces	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
3	ESO	1430	Traces	Traces	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
4	ESU	<25	n. m.	115	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	Traces
5	ESO	<25	n. m.	105	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	Traces
6	ESU	70	<25	<100	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
7	ESO	<25	<25	150	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
8	ESU	<25	<25	170	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
9	ESO	<25	<25	190	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
10	ESO	<25	<25	210	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
11	ESO	<25	<25	185	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
12	ESU	<25	<25	<100	<50	<100	<25	<25	<100	30	<50	Traces
13	ESU	<25	<25	<100	<50	<100	70	<25	<100	<25	<50	<25
14	ESO	250	<25	<100	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
15	ESU	<25	<25	<100	<50	<100	25	<25	<100	Traces	<50	<25
16	ESU	<25	<25	<100	<50	340	Traces	<25	<100	<25	<50	<25
17	ESO	250	<25	<100	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
18	ESU	60	<25	<100	<50	<100	<25	<25	<100	Traces	<50	<25
19	ESU	35	<25	<100	<50	<100	<25	<25	<100	Traces	<50	<25
20	ESU	<25	<25	<100	<50	<100	105	<25	<100	<25	<50	<25
21	ESO	35	<25	<100	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
22	ESU	80	<25	<1000	<50	<100	Traces	<25	<100	Traces	<50	<25
23	ESU	<25	<25	Traces	<50	<100	50	<25	<100	<25	<50	<25
24	ESU	60	<25	<100	<50	<100	Traces	<25	<100	<25	<50	<25
25	ESU	Traces	<25	<100	<50	<100	50	<25	<100	Traces	<50	<25

<b>26</b>	ESO	<b>50</b>	<25	<100	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
<b>27</b>	ESO	<b>325</b>	<25	Traces	<50	<100	<25	<25	<100	Traces	<50	<25
<b>28</b>	ESO	<b>35</b>	<25	Traces	<50	<100	<25	<25	<100	Traces	<50	<25
<b>29</b>	ESO	<b>90</b>	<25	Traces	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
<b>30</b>	ESO	<25	n. m.	<b>115</b>	<50	<100	<25	n. m.	<100	<25	<50	<25
<b>31</b>	ESU	Traces	<25	Traces	<50	<100	<b>30</b>	<25	<100	<b>40</b>	<50	<25
<b>32</b>	ESU	<25	<25	Traces	<50	<100	<b>35</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>33</b>	ESO	<b>40</b>	n. m.	<100	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
<b>34</b>	ESO	<25	<25	<100	<50	<100	<b>210</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>35</b>	ESU	<25	<25	Traces	<50	<100	<b>35</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>36</b>	ESO	<b>30</b>	<25	<b>605</b>	130	<100	<b>615</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>37</b>	ESO	<25	<25	<100	<50	<100	<b>55</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>38</b>	ESU	<25	<25	Traces	<50	<100	<b>25</b>	<25	<100	Traces	<50	<25
<b>39</b>	ESU	<b>1275</b>	<25	Traces	<50	<100	<25	<25	<100	Traces	<50	<25
<b>40</b>	ESO	Traces	<25	<b>100</b>	<50	<100	<25	<25	<100	<25	<50	<25
<b>41</b>	ESU	<25	<25	Traces	<50	<100	<b>25</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>42</b>	ESU	<25	<25	<100	<50	<100	<b>25</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>43</b>	ESU	<25	<25	<100	<50	<100	<b>45</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>44</b>	ESU	<25	<25	<100	<50	<100	<b>45</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>45</b>	ESU	<25	<25	<100	<50	<100	<b>30</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>46</b>	ESU	<25	<25	<100	<50	<100	<b>30</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>47</b>	ESU	<25	<25	<100	<50	<100	<b>35</b>	<25	<100	<25	<50	Traces
<b>48</b>	ESU	<25	<25	Traces	<50	<100	<b>25</b>	<25	<100	Traces	<50	<25
<b>49</b>	ESU	<25	<25	n. m.	<50	<100	<b>50</b>	<25	<100	<25	<50	<25
<b>50</b>	ESU	<25	<25	<100	<50	<100	<b>25</b>	<25	<100	<25	<50	Traces
<b>51</b>	ESU	Traces	<25	<100	<50	<100	<b>25</b>	<25	<100	<25	<50	<25

Tableau 13 : Comparaison de données obtenues dans les eaux brutes (alkylphénols et bisphénols)

Composés	Type d'eau	n <sup>a</sup>	% LOD <sup>b</sup>	>	Médiane (ng/L)	Etendue (ng/L)	Références
<b>BPA</b>	Ressources en eaux	291 (291 sites)	14,4	< 9	< 9	< 9 – 1430	Notre étude
	Eaux de rivière en Malaisie	57 (7 sites)	93	-	-	< 1,3 – 215	{Santhi, 2012 #602}
	Ressources en eaux (rivières et lacs) au Canada	125 (17 sites)	22	2,1	2,1	< 2 - 87	{Kleywegt, 2011 #303}
	Eaux de surface et souterraines aux USA	73 (73 sites)	9,5	-	-	< 200 – 1900	{Focazio, 2008 #291}
	Rivières et lacs en Allemagne	31 (27 sites)	100	3,8	3,8	0,5 - 14	{Kuch, 2001 #358}
	Rivières d'Europe	122 (122 sites)	34	< 5	< 5	< 5 - 323	{Loos, 2009 #86}
	Quatre réseaux fluviaux en Allemagne	227	13	< 20	< 20	< 20 – 1925	{Quednow, 2008 #704}
	Eaux souterraines Européennes	164 (164 sites)	39,6	< 1	< 1	< 1 – 2300	{Loos, 2010 #194}
<b>BPF</b>	Ressources en eaux	291 (291 sites)	1,4	< 9	< 9	< 9 - 20	Notre étude
	Eaux de surface en Allemagne	116	77	-	-	0,1 – 180	{Fromme, 2002 #330}
<b>4-NP</b>	Ressources en eaux	291 (291 sites)	18,6	< 35	< 35	< 35 - 605	Notre étude
	Rivières et lacs en Allemagne	31 (27 sites)	100	23	23	6,7 - 134	{Kuch, 2001 #358}
	Rivières d'Europe	122 (122 sites)	29	< 50	< 50	< 50 – 4490	{Loos, 2009 #86}
	Quatre réseaux fluviaux en Allemagne	227	44	< 10	< 10	< 10 - 770	{Quednow, 2008 #704}
	Eaux souterraines Européennes	164 (164 sites)	11	< 30	< 30	< 30 – 3850	{Loos, 2010 #194}
<b>4tertOP</b>	Ressources en eaux	291 (291 sites)	0,7	< 17	< 17	< 17 - 130	Notre étude
	Eaux de surface et souterraines aux USA	73 (73 sites)	8,1	-	-	< 200 – 1000 <sup>c</sup>	{Focazio, 2008 #291}
	Rivières et lacs en Allemagne	31 (27 sites)	100	3,8	3,8	0,8 - 54	{Kuch, 2001 #358}
	Rivières d'Europe	122 (122 sites)	9	< 10	< 10	< 10 - 557	{Loos, 2009 #86}
	Quatre réseaux fluviaux en Allemagne	227	69	30	30	< 10 - 420	{Quednow, 2008 #704}
	Eaux souterraines Européennes	164 (164 sites)	23,2	< 0,4	< 0,4	< 0,4 - 41	{Loos, 2010 #194}
<b>NP1EC</b>	Ressources en eaux	291 (291 sites)	18,6	< 9	< 9	< 9 - 615	Notre étude
	Rivières d'Europe	122 (122 sites)	97	233	233	< 2 – 7490	{Loos, 2009 #86}
	Eaux souterraines Européennes	164 (164 sites)	41,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5 – 11316	{Loos, 2010 #194}
<b>NP2EO</b>	Ressources en eaux	291 (291 sites)	10	< 9	< 9	< 9 - 40	Notre étude
	Eaux de surface et souterraines aux USA	73 (73 sites)	2,7	-	-	< 1000 – 5000 <sup>d</sup>	{Focazio, 2008 #291}

<b>OP1EO</b>	Ressources en eaux	291 (291 sites)	0	< 17	< 17	Notre étude
	Eaux de surface et souterraines aux USA	73 (73 sites)	0	-	< 200	{Focazio, 2008 #291}
<b>OP2EO</b>	Ressources en eaux	291 (291 sites)	5,5	< 9	< 9 - 34	Notre étude
	Eaux de surface et souterraines aux USA	73 (73 sites)	1,4	-	< 200 – 1000 <sup>c</sup>	{Focazio, 2008 #291}

<sup>a</sup> Nombre d'échantillons, <sup>b</sup> % > LOD: pourcentage d'échantillons supérieurs à la limite de détection, <sup>c</sup> cette valeur correspond à 5 fois la LOD et était définie comme la concentration limite de quantification, <sup>d</sup> valeur estimée bien qu'excédant la LOQ

**Tableau 14 : Nombre d'échantillons et pourcentage de détection pour chaque composé mesuré en fonction de l'origine de l'eau et de sa teneur (alkylphénols et bisphénols)**

Niveau	Origine de l'eau	BPA	BPF	4-NP	4tert OP	4tert BP	NP1EC	NP1EO	NP2EO	OP2EO
Traces <sup>a</sup>	ESO <sup>b</sup>	10	3	19	1	0	9	0	3	2
>LQ	ESO	11	0	8	1	0	3	0	0	0
Traces <sup>a</sup>	ESU <sup>c</sup>	14	1	25	0	0	22	1	24	14
>LQ	ESU	7	0	2	0	1	20	0	2	0
	ESO	11,4%	1,6%	14,7%	1,1%	0%	6,5%	0%	1,6%	1,1%
	ESU	19,6%	0,9%	25,2%	0%	0,9%	39,3%	0,9%	24,3%	13,1%

<sup>a</sup> Concentration comprise entre LD et LQ ; <sup>b</sup> Eau souterraine (184 échantillons) ; <sup>c</sup> Eau de surface (107 échantillons)

NB : OP1EC et OP1EO ne sont pas inclus dans ce tableau car jamais détectés ni quantifiés.

### 2.1.2 Cas des eaux traitées

Les échantillons représentaient la qualité de l'eau au robinet du consommateur plusieurs heures après son traitement à la station d'eau potable. Pendant cette campagne, 292 différents réseaux d'eau potable ont été analysés : 179 alimentés par des ressources en eaux souterraines, 75 alimentés par des ressources en eaux superficielles et 38 alimentés par un mélange d'eau provenant de diverses origines.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 15 :

- Dans 248 échantillons d'eau (85 %), aucun composé n'a été observé à un niveau dépassant sa LD.
- Pour 33 échantillons d'eau (11 %), au moins un composé a été détecté à un niveau de traces.
- Pour 11 échantillons d'eau (4 %), au moins un composé a été détecté à une concentration supérieure à sa LQ. Ces échantillons ne contenaient aucun autre composé à l'état de traces.
- Le BPA a été détecté à un niveau de traces dans 10 échantillons d'eau (environ 3,4 %), et a été quantifié dans 2 échantillons d'eau (rappel limite de quantification = 25 ng/L).

Les composés BPF, 4tertOP, 4tertBP, OP1EC, NP1EO, OP1EO et OP2EO n'ont jamais été détectés. Sur l'ensemble des sites échantillonnés, les composés BPA et NP1EC ont été rarement détectés et à de très faibles concentrations. Ces concentrations variaient de <9 à 50 (BPA) et de <9 à 35 ng/L (NP1EC). Le composé 4-NP a lui aussi été peu détecté, mais il l'a été parfois à de fortes concentrations (505 ng/L). Le composé NP2EO a seulement été détecté à l'état de traces.

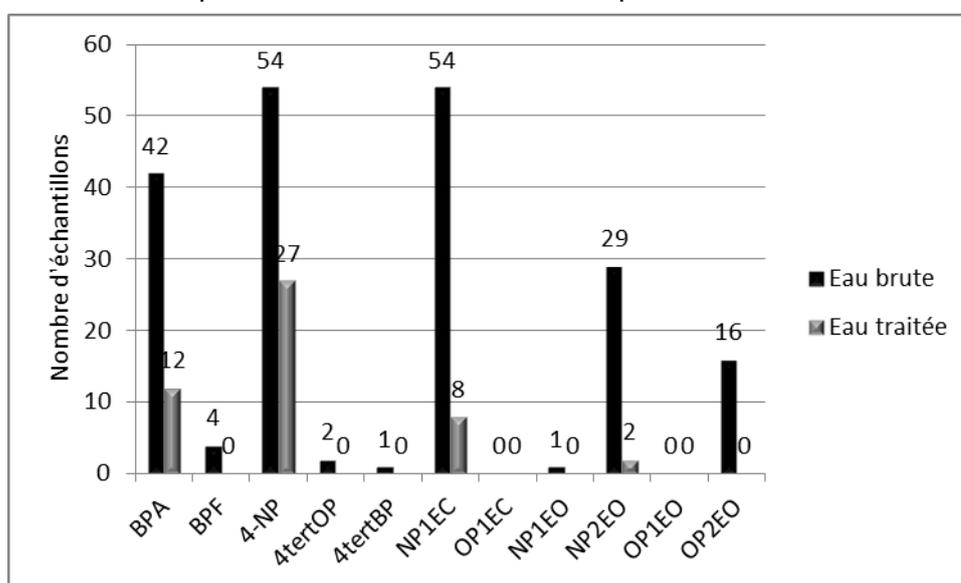
**Tableau 15 : Résumé des résultats obtenus dans les échantillons d'eaux traitées (alkylphénols et bisphénols)**

Molécules	Origine de l'eau	n <sup>d</sup>	% > LD <sup>e</sup>	% > LQ <sup>f</sup>	Maximum (ng/L)	Moyenne (ng/L)	Médiane (ng/L)
BPA	ESU <sup>a</sup>	75	2,7	1,4	25	< 9	< 9
	ESO <sup>b</sup>	179	5,0	0,6	50	< 9	< 9
	EMI <sup>c</sup>	38	2,6	0	9	< 9	< 9
4-NP	ESU	75	12,2	2,7	140	< 35	< 35
	ESO	179	8,9	2,8	505	< 35	< 35
	EMI	38	5,3	2,6	145	< 35	< 35
NP1EC	ESU	75	2,7	0	20	< 9	< 9
	ESO	179	2,8	0,6	35	< 9	< 9
	EMI	38	2,6	0	10	< 9	< 9
NP2EO	ESU	75	1,4	0	15	< 9	< 9
	ESO	179	0,6	0	10	< 9	< 9
	EMI	38	0	0	< 9	< 9	< 9

<sup>a</sup> eau de surface, <sup>b</sup> eau souterraine, <sup>c</sup> mélange d'eaux brutes, <sup>d</sup> nombre d'échantillons, <sup>e</sup> fréquence de détection, <sup>f</sup> fréquence de quantification,

NB : BPF, 4tertOP, 4tertBP, OP1EC, NP1EO, OP1EO et OP2EO ne sont pas inclus dans ce tableau car jamais détectés.

La répartition (nombre d'échantillons) entre eaux brutes et eaux traitées pour chaque composé dont la concentration dépasse la limite de détection est repris à la Figure 5. L'occurrence des molécules étudiées est plus forte dans les eaux brutes que dans les eaux traitées.



**Figure 5 : Comparaison des eaux brutes et des eaux traitées (en nombre d'échantillons) pour lesquelles la concentration des composés était supérieure à la limite de détection (alkylphénols et bisphénols)**

De plus, une comparaison des résultats a été effectuée sur la base des couples eau brute/eau traitée. Pour les 51 eaux brutes dans lesquelles au moins une molécule a été quantifiée, seules 6 eaux traitées présentaient encore des niveaux quantifiables. Ces différences de niveaux sont cohérentes avec de précédentes études et confirment bien la relative efficacité des filières de potabilisation, sur la base des substances analysées au cours de cette étude.

La chloration du BPA en milieu aqueux conduit à la formation de dérivés chlorés du BPA et d'autres métabolites (Fukazawa et al. 2002, Korshin, Kim, and Gan 2006, Yamamoto and Yasuhara 2002). Le chlore réagit aussi avec le 4-NP pour former des produits chlorés (Deborde et al. 2004, Hu, Xie, and Aizawa 2002, Petrovic, Diaz, et al. 2003). Une enquête menée à une usine de traitement d'eau potable (Stackelberg et al. 2007) confirme que la chloration diminue significativement les concentrations moyennes de 4-NP et BPA. Dans cette même étude, l'OP2EO n'était pas efficacement oxydé par le chlore libre. Les premières tentatives pour déterminer la présence des dérivés chlorés du BPA ou du 4-NP dans des eaux chlorées sont restés vaines (Dupuis et al. 2012, Petrovic, Diaz, et al. 2003). En 2013, la présence de tels composés dans des systèmes de distribution d'eau a été mise en évidence (Fan et al. 2013). Les courtes chaînes halogénées des APnEC sont les seuls sous-produits chlorés qui ont été identifiés dans l'eau traitée. Cependant, leurs concentrations dépassent rarement 20 ng/L (Petrovic, Diaz, et al. 2003, Petrovic, Barceló, et al. 2003). Bien que des études approfondies soient nécessaires pour confirmer l'occurrence des dérivés halogénés dans l'eau du robinet, ce point n'a pas fait l'objet de notre étude. Le 4-NP et le BPA peuvent également être rapidement oxydés par l'ozone (Deborde et al. 2005, Deborde et al. 2008, Ning et al. 2007). La clarification de l'eau diminue la concentration moyenne en OP2EO, mais est moins efficace pour le NP2EO et le 4-NP (Stackelberg et al. 2007). Globalement, il est donc important de noter que l'absence des composés dans l'eau du robinet n'implique pas nécessairement leur complète élimination. Le procédé de désinfection peut transformer ces composés parents en sous-produits inconnus.

Dans 5 échantillons d'eaux traitées, au moins une molécule a été quantifiée (2 avec du BPA et 3 avec du 4-NP), alors que leurs ressources en étaient exemptes. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

1/ Le réseau d'eau potable est peut être alimenté par d'autres ressources potentiellement contaminées et non prises en compte dans cette étude (mélange d'eau).

2/ La présence de 4-NP et de BPA peut s'expliquer par deux phénomènes différents :

- Pour le 4-NP : cela peut résulter de la transformation dans le réseau de distribution de NPnEO ( $n > 2$ ) qui n'ont pas été complètement éliminés lors du traitement. Dans cette étude comme dans d'autres, le manque de connaissances concernant les concentrations des APnEO à longues chaînes dans les eaux brutes ne permet pas de statuer sur l'efficacité des filières de potabilisation.
- Pour le BPA : cela peut être dû à l'absence de chlore libre (cas d'un des deux échantillons d'eau traitée contaminé par du BPA), à la dégradation des résines époxy utilisées parfois pour le revêtement des conduites ou à la migration à partir de tuyaux en PVC (Santhi et al. 2012, Yamamoto and Yasuhara 2000). Bien que le BPA se dégrade en présence de chlore, d'autres études ont également détecté ce composé présent conjointement avec du chlore libre (Kleywegt et al. 2011, Santhi et al. 2012). Cette présence peut être liée à une source de BPA (résines époxy, tuyaux en PVC) à proximité du point de prélèvement. Dans ces conditions, le chlore n'a peut-être pas eu assez de temps pour réagir avec le BPA qui a migré.

Nous avons comparé nos données avec de précédentes études (Benotti et al. 2009, Kleywegt et al. 2011, Kuch and Ballschmiter 2001, Li et al. 2010, Maggioni et al. 2012, Makris and Snyder 2010, Santhi et al. 2012). Le Tableau 16 fournit une comparaison des données. Celle-ci ne montre pas de différences significatives sur les concentrations médianes et l'étendue des concentrations, excepté pour une étude en Chine (Li et al. 2010), pour laquelle les niveaux de concentration en alkylphénols sont très élevés. Ces différences ne peuvent être expliquées en raison de l'absence d'informations sur les concentrations dans les eaux brutes et sur le type de traitement utilisé. Les autres études présentent systématiquement des fréquences de détection plus élevées, liées peut-être à leurs faibles limites de détection.

Tableau 16 : Comparaison de données obtenues dans les eaux traitées (alkylphénols et bisphénols)

Composés	Type d'eau	n <sup>a</sup>	% > LOD <sup>b</sup>	Médiane (ng/L)	Etendue (ng/L)	Références
<b>BPA</b>	Eau du robinet	291 (291 sites)	4,1	< 9	< 9 - 50	Notre étude
	Eau du robinet en Malaisie (même ressource avec traitement classique de l'eau)	30	100	-	3,5 – 59,8	{Santhi, 2012 #602}
	Eau du robinet aux USA (plusieurs ressources avec différents types de traitement d'eau)	15 (15 sites)	0	< 5	< 5	{Benotti, 2009 #722}
	Eau du robinet au Canada (plusieurs ressources avec différents types de traitement d'eau)	123 (17 sites)	12	0,14	< 2 - 99	{Kleywegt, 2011 #303}
	Eau du robinet en Allemagne (deux ressources différentes)	10	100	1,1	0,5 - 2	{Kuch, 2001 #358}
	Fontaines d'eau potable publiques en Italie	35 (35 sites)	29	< 0,73	< 0,73 - 102	{Maggioni, 2012 #675}
	Eau du robinet de 6 usines d'approvisionnement d'eau en Chine	12	92	42,5	< 0,7 - 317	{Li, 2010 #603}
	Eau du robinet en Chypre (deux ressources différentes)	2 (échantillons reconstitués)	50	5,3	< 5,3 - 65	{Makris, 2010 #307}
	<b>4-NP</b>	Eau du robinet	291 (291 sites)	9,3	< 35	< 35 - 505
Eau du robinet en Allemagne (deux ressources différentes)		10	100	6,6	2,5 - 16	{Kuch, 2001 #358}
Eau du robinet de 6 usines d'approvisionnement d'eau en Chine		12	100	327	186 – 1 160	{Li, 2010 #603}
Fontaines d'eau potable publiques en Italie		35 (35 sites)	23	< 7,7	< 7,7 - 84	{Maggioni, 2012 #675}

<b>4tertOP</b>	Eau du robinet	291 (291 sites)	0	< 17	< 17	Notre étude
	Eau du robinet en Allemagne (deux ressources différentes)	10	100	1,8	0,2 – 4,9	{Kuch, 2001 #358}

<sup>a</sup> Nombre d'échantillons, <sup>b</sup> % > LOD : pourcentage d'échantillons supérieur à la limite de détection

### 2.1.3 Campagne de confirmation

En raison du nombre relativement important de points de prélèvement pour lesquels au moins un composé a été quantifié, seuls les échantillons dont la teneur d'un composé dépassait 100 ng/L (valeur qui correspond à la LOQ la plus élevée pour les composés quantifiés) ont fait l'objet d'une campagne de confirmation. De ce fait, la campagne de confirmation a concerné 5 molécules (BPA, 4-NP, NP1EC, 4tertOP, 4tertBP).

Aucun composé dosé dans le mode HESI+ ne dépassant cette concentration, les points de prélèvements de la 2<sup>ème</sup> campagne ont été analysés uniquement dans le mode HESI-.

En tout, 49 échantillons d'eau ont été prélevés lors de cette campagne de confirmation :

- Points à confirmer : 21 couples EB/ET exactement constitués (soit 42 échantillons),
- Investigations supplémentaires : 7 échantillons supplémentaires pour tenter de mieux cerner l'origine d'une contamination (captages d'un mélange (CAP), sorties de stations de Traitement Production (TTP), autres points sur une unité de distribution (UDI)). Ces 7 échantillons d'eau ont été prélevés sur 4 sites.

#### 2.1.3.1 Interprétation des points à confirmer

Les taux de confirmation ont été calculés pour les 42 échantillons et les 5 molécules ayant fait l'objet de mesure (Tableau 17). Ces taux de confirmation correspondent au deux cas de figures suivants : les résultats de la première et de la deuxième campagne ont été tous les deux inférieurs à la LQ ou tous les deux supérieurs à la LQ de la molécule considérée. Au captage (CAP) ou en UDI, les taux de confirmation du 4tertOP, 4tertBP et NP1EC sont supérieurs ou égaux à 95%. Pour le BPA et le 4-NP surtout, ces taux sont plus faibles mais restent supérieurs à 50%. C'est pour le 4-NP qu'il a été constaté une plus forte variation des concentrations entre les 2 campagnes, suggérant de fortes variabilités des concentrations au cours du temps dans un même ouvrage ou réseau de distribution.

**Tableau 17 : Taux de confirmation entre la première et la seconde campagne (alkylphénols et bisphénols)**

Molécules	BPA		4-NP		4tertOP		4tertBP		NP1EC	
	CAP	UDI	CAP	UDI	CAP	UDI	CAP	UDI	CAP	UDI
Taux de confirmation (%)	70	95	55	64	100	100	95	100	95	100

**Les informations sur les points positifs de la campagne de confirmation sont rassemblées dans le**

Tableau 18. Une seule molécule (NP1EC) a été détectée dans une eau traitée, avec une concentration juste au-dessus de la LQ (25 ng/L). Des concentrations maximales plus fortes ont été observées dans les eaux brutes, de façon plus fréquente (7 échantillons) et pour 4 molécules. L'eau d'un captage contenait simultanément 3 molécules (4-NP, 4tertOP et NP1EC) à des concentrations respectives de 634, 94 et 557 ng/L. Ce résultat confirme celui obtenu lors de la première campagne, au cours de laquelle ce point de prélèvement était déjà apparu comme la ressource la plus contaminée de l'étude.

**Tableau 18 : Nombre de prélèvements supérieurs à la LQ et étendue (ng/L) observés lors de la seconde campagne (alkylphénols et bisphénols)**

Molécules	BPA		4-NP		4tertOP		4tertBP		NP1EC	
	CAP	UDI	CAP	UDI	CAP	UDI	CAP	UDI	CAP	UDI
Prélèvement										
Nombre total de prélèvements	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Nombre de prélèvements > LQ	5	0	1	0	1	0	0	0	2	1
Etendue (ng/L)	<25-532	<25	<100-634	<100	<50-94	<50	<100	<100	<25-557	<25-25

### 2.1.3.2 Investigations supplémentaires autour de certains points

Dans le cadre de ces investigations, 7 échantillons ont été prélevés sur 4 sites :

- Une UDI a été prélevée en complément d'une autre, car estimée plus représentative selon l'ARS. Lors de la première campagne, le 4-NP avait été retrouvé dans le captage et l'UDI à des concentrations de 212 et 152 ng/L, respectivement. Lors de la campagne de confirmation, les valeurs de 4-NP ont été inférieures à la LQ (100 ng/L) sur le captage, l'UDI initialement sélectionnée et celle estimée plus représentative par l'ARS.
- Deux UDI et une sortie de TTP ont été prélevées, suite à un résultat positif en 4-NP lors de la première campagne dans l'UDI uniquement (142 ng/L). Cette molécule n'a pas été quantifiée (< 100 ng/L) dans l'ensemble des points échantillonnés lors de la seconde campagne.
- Le deuxième captage alimentant une UDI a été prélevé, suite à des résultats positifs en NP1EC au niveau du premier captage et de l'UDI lors de la première campagne (209 et 34 ng/L, respectivement). Les résultats de la première campagne ont été confirmés lors de la seconde campagne (282 et 25 ng/L, respectivement) et le deuxième captage investigué s'est avéré lui aussi positif, mais en bien plus faible concentration (25 ng/L). Les proportions des deux captages dans l'alimentation de l'UDI sont variables dans le temps. La piste d'une contamination par un site industriel pollué situé à proximité des forages est envisagée par l'ARS.
- Une entrée et une sortie de TTP ont été prélevées sur le site pour lequel des résultats positifs en BPA, 4-NP, 4tertOP et NP1EC avaient été enregistrés dans l'un des 31 captages du champ captant lors de la première campagne. Les résultats sur le captage ont été confirmés lors de la seconde campagne. En entrée de TTP, du 4-NP et du NP1EC ont été encore quantifiés (219 et 216 ng/L, respectivement), mais à des concentrations moins forte que dans le captage analysé (effet de dilution par les autres captages du mélange, probablement pas ou moins contaminés). En sortie de TTP, plus aucun des composés analysés n'a été quantifié. La filière de traitement comporte des nombreuses étapes (coagulation, floculation, décantation, filtration sur sable, ozonation, chloration) qui ont pu retenir ou convertir les molécules présentes dans l'eau en entrée d'usine.

## 2.2 Sous-produits de désinfection

En raison de difficultés analytiques (interférences et effets matrices), il n'a pas été possible de rendre des résultats pour le TCAN pour 5 % des échantillons d'eau et pour le CBIM, le DBIM, le DCIM et le DBIM dans moins de 1% des échantillons d'eau.

Sur les 12 molécules recherchées, le nombre maximal de molécules quantifiées par échantillon est de 7 pour les eaux brutes (5 pour les eaux superficielles et 7 pour les eaux souterraines) et 10 pour les eaux traitées (8 pour les eaux d'origine souterraine et 10 pour les eaux d'origine superficielle). Les résultats supérieurs à la limite de quantification en eau brute (12 pour les HAN, 15 pour les i-THM, 4 pour les HC et 1 pour la CP) peuvent être liés dans certains cas à des chlorations à la crépine non signalées.

Aucune molécule n'a été quantifiée pour environ 35% des échantillons d'eaux traitées. Environ 23% des échantillons d'eaux traitées contiennent une seule molécule et 40% en contiennent plus d'une.

### 2.2.1 Molécules détectées

Le Tableau 20 présente les fréquences de quantification (> LQ) par molécule ainsi que les teneurs maximales rencontrées en eau brute et en eau traitée. La notion de traces correspond à une valeur obtenue comprise entre la limite de détection ( $LD = 1/3 LQ$ ) et la limite de quantification.

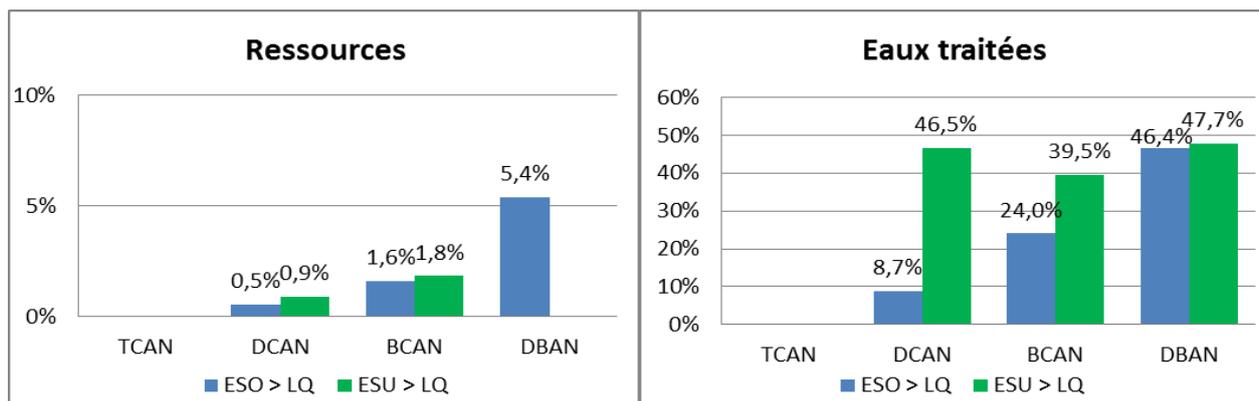
**Tableau 19 : Fréquence de quantification, médiane, teneur maximale et percentile 95 des différentes molécules étudiées (sous-produits de désinfection)**

Molécules	Ressources (eaux brutes)					Eaux traitées				
	LQ [ $\mu\text{g/l}$ ]	Fréquence de résultats quantifiables (> LQ)	Médiane [ $\mu\text{g/L}$ ]	Teneur maximale [ $\mu\text{g/l}$ ]	P95 [ $\mu\text{g/L}$ ]	Fréquence de résultats quantifiables (> LQ)	Médiane [ $\mu\text{g/L}$ ]	Teneur maximale [ $\mu\text{g/l}$ ]	P95 [ $\mu\text{g/L}$ ]	
HAN	TCAN	0,5	0,0%	0,00	Traces	0,00	0,0%	0,00	Traces	0,00
	DCAN	0,5	0,7%	1,61	2,06	2,01	21,4%	1,00	4,49	3,57
	BCAN	0,5	1,7%	0,56	1,15	1,04	30,1%	0,77	2,33	1,52
	DBAN	0,5	3,4%	1,00	1,52	1,38	49,7%	1,05	14,41	3,28
i-THM	DCIM	0,1	0,7%	0,25	0,35	0,34	10,0%	0,18	0,47	0,41
	CBIM	0,1	4,4%	0,29	1,34	0,92	11,7%	0,24	1,70	0,93
	DBIM	0,1	0,7%	0,22	0,34	0,33	8,0%	0,20	1,96	1,67
	DICM	0,1	0,3%	0,26	0,26	0,26	5,4%	0,20	3,19	1,05
	DBIM	0,1	1,0%	0,12	0,15	0,15	2,3%	0,35	2,71	2,07
HNM	Chloropicrine	0,5	0,3%	0,85	0,85	0,85	6,0%	0,77	1,49	1,38
HC	1,1-DCP	0,5	0,7%	0,86	0,93	0,93	15,1%	0,92	5,59	2,31
	1,1,1-TCP	0,5	1,0%	0,66	1,90	1,77	18,1%	1,12	9,68	4,45

### 2.2.1.1 Haloacétonitriles (HAN)

Sur les 4 molécules recherchées (Figure 6) :

- ▶ En ressource (eau brute) :
  - 3 molécules (DCAN, BCAN et DBAN) ont été analysées à des teneurs supérieures à la limite de quantification,
  - Le TCAN a été retrouvé à l'état de traces, il n'a jamais été quantifié.
- ▶ En eau traitée :
  - Toutes les molécules ont été détectées au moins une fois,
  - 3 molécules (DCAN, BCAN et DBAN) ont été analysées à des teneurs supérieures à la limite de quantification,
  - Le TCAN a été retrouvé à l'état de traces,
  - Aucun des deux HAN pris en compte par l'OMS (DCAN et DBAN) n'a été détecté à des concentrations supérieures aux valeurs guides (respectivement 20  $\mu\text{g/L}$  et 70  $\mu\text{g/L}$ ).



**Figure 6 : Fréquence de quantification des HAN étudiés, en ressources et dans les eaux traitées, selon l'origine de l'eau**

Sur les 297 échantillons d'eaux brutes (ressources) analysés :

- 29 échantillons d'eau, soit 10%, contiennent un HAN à l'état de traces,
- 12 échantillons d'eau, soit 4%, contiennent au moins un HAN à une concentration supérieure à la limite de quantification. Parmi ces échantillons positifs, 10 proviennent d'eau d'origine souterraine (dont 3 sont chlorées à la crépine) et 2 sont d'origine superficielle.

Sur les 299 échantillons d'eaux traitées analysés :

- 37 échantillons d'eau, soit 12%, contiennent un seul haloacétonitrile à l'état de traces,
- 182 échantillons d'eau, soit 60%, contiennent au moins un haloacétonitrile à une concentration supérieure à la limite de quantification,

La présence d'HAN dans les ressources souterraines est probablement liée à un point de prélèvement en aval de l'étape de chloration (chloration au niveau de la crépine).

Les fréquences de quantification d'HAN sont plus élevées dans les eaux traitées d'origine superficielle que dans les eaux traitées d'origine souterraine, en particulier pour le DCAN. Les niveaux de concentration retrouvés sont généralement inférieurs à 15 µg/L. Ces niveaux de concentrations sont cohérents avec les valeurs relevées dans la littérature.

Dans cette étude, le DBAN apparait majoritairement tant dans les eaux traitées d'origine souterraine que superficielle alors que dans la littérature, c'est le DCAN qui est le plus fréquemment retrouvé, suivi par le BCAN.

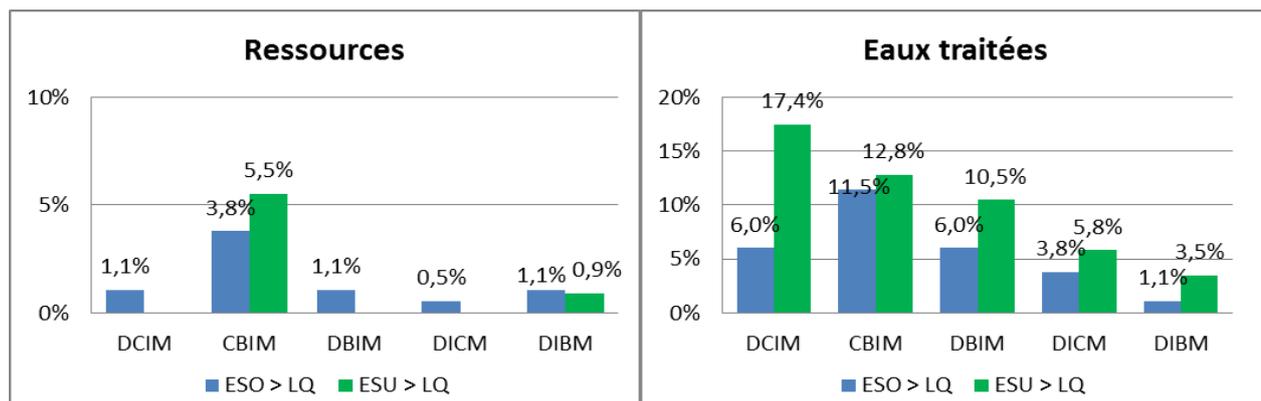
L'augmentation des fréquences de quantification des formes bromées (BCAN et DBAN) en eaux d'origine souterraine illustre l'impact potentiel d'une plus forte minéralisation des eaux souterraines associée à des teneurs en bromure supérieures aux eaux superficielles.

### 2.2.1.2 Trihalométhanes iodés (i-THM)

Sur les 5 molécules recherchées :

- Toutes les molécules ont été détectées au moins une fois et ont été retrouvées à des teneurs supérieures à la limite de quantification, en ressource et en eaux traitées ;
- Les molécules les plus fréquemment quantifiées, en ressource et en eaux traitées, sont (Figure 7) :
  - le Chlorobromiodométhane (CBIM),
  - le Dichloriodométhane (DCIM).

Ces mêmes molécules apparaissent majoritairement dans la littérature.



**Figure 7 : Fréquence de quantification des i-THM étudiés, en ressources et dans les eaux traitées, selon l'origine de l'eau**

Les niveaux de concentration retrouvés sont généralement inférieurs à 5 µg/L et sont conformes à ceux retrouvés dans la littérature

Les valeurs seuils organoleptiques déterminées par (Cancho et al. 2000) ont été dépassées 2 fois : le CDIM (seuil organoleptique à 1,1 µg/L) a été quantifié à 3,2 µg/L dans une eau traitée provenant d'un mélange d'eau et le BDIM (seuil organoleptique à 0,8 µg/L) a été quantifié à 2,7 µg/L dans une eau traitée d'origine superficielle.

Sur les 297 échantillons d'eaux brutes (ressources) analysés :

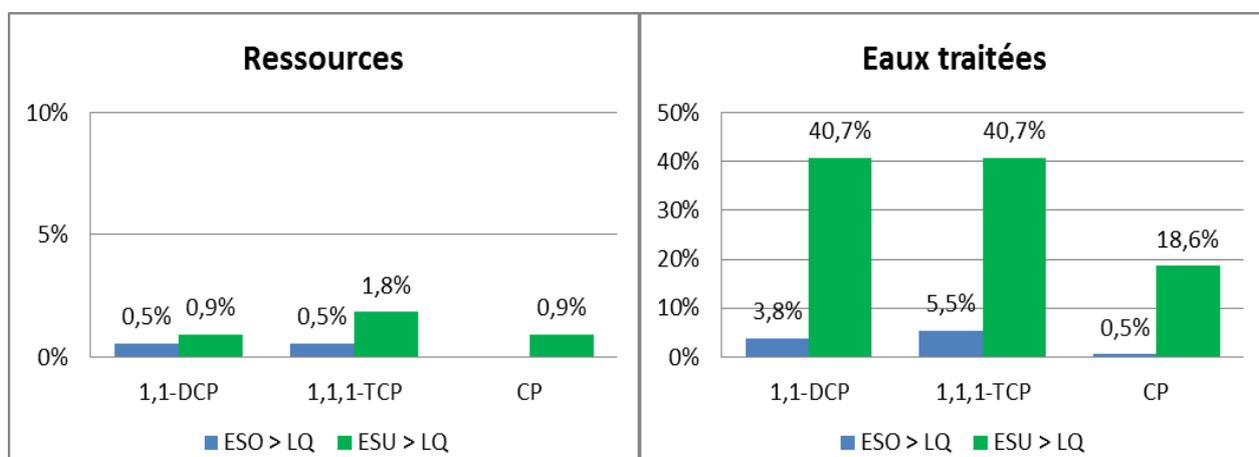
- 15 échantillons d'eau, soit 5%, contiennent au moins un i-THM à une concentration supérieure à la limite de quantification. Parmi ces échantillons positifs, 8 proviennent d'eau d'origine souterraine (dont 2 sont chlorées à la crépine) et 7 sont d'origine superficielle.

Sur les 299 échantillons d'eaux traitées analysés :

- 34 échantillons d'eau, soit 11%, contiennent un i-THM à l'état de traces,
- 56 échantillons d'eau, soit 19%, contiennent au moins un i-THM à une concentration supérieure à la limite de quantification.

### 2.2.1.3 Halocétones (HC) et chloropicrine

Les 3 molécules recherchées en ressource et dans les eaux traitées ont été détectées au moins une fois et ont été retrouvées à des teneurs supérieures à la limite de quantification (Figure 8).



**Figure 8 : Fréquence de quantification des HC étudiées et de la chloropicrine, en ressources et dans les eaux traitées, selon l'origine de l'eau**

Les niveaux de concentration retrouvés sont inférieurs à 10 µg/L comme ceux relevés dans la littérature.

Sur les 297 échantillons d'eaux brutes (ressources) analysés :

- 2 échantillons d'eau, soit moins de 1%, contiennent une HC à l'état de traces,
- 4 échantillons d'eau, soit 1%, contiennent au moins une HC à une concentration supérieure à la limite de quantification. Parmi ces échantillons positifs, 2 proviennent d'eau d'origine souterraine et 2 sont d'origine superficielle.
- La chloropicrine a été quantifiée dans un seul échantillon d'eau,
- 1 échantillon d'eau contient de la chloropicrine à une concentration supérieure à la limite de quantification dans une eau d'origine superficielle.

Sur les 299 échantillons d'eaux traitées analysés :

- 27 échantillons d'eau, soit 9%, contiennent une HC à l'état de traces,
- 66 échantillons d'eau, soit 22%, contiennent au moins une HC à une concentration supérieure à la limite de quantification,
- 18 échantillons d'eau, soit 6%, présentent des concentrations en chloropicrine supérieures à la limite de quantification,

## 2.2.2 Variables explicatives et relations entre les paramètres

Quelques analyses physico-chimiques ont été réalisées au cours de cette campagne afin de rechercher un éventuel lien entre les indicateurs de la qualité de l'eau et la présence de SPD. Les indicateurs suivants ont été étudiés :

- l'origine de l'eau,
- le COT représentant la charge organique globale de l'échantillon,
- la température,
- la présence d'ammonium susceptible de tracer, entre autres, une pression anthropique domestique (rejets de station d'épuration) ou agricole pouvant être à l'origine de chloramines contribuant à la formation de SPD,
- la conductivité jouant un rôle important dans la spéciation des formes halogénées.

### 2.2.2.1 L'origine de l'eau

Les eaux superficielles sont généralement plus riches en matière organique que les eaux souterraines et sont donc plus propices à la formation de SPD.

Les HAN ont été plus souvent quantifiés dans des eaux traitées d'origine superficielle que souterraine. Ainsi, plus de 73 % des échantillons d'eaux traitées d'origine superficielle présentent une teneur en HAN supérieure à la limite de quantification contre 52,5% pour les échantillons d'eaux traitées d'origine souterraine.

Les i-THM ont également été plus souvent quantifiés dans des eaux traitées d'origine superficielle, tout comme la chloropicrine et les halocétones qui semblent être fortement dépendantes de l'origine de l'eau (Figure 9).

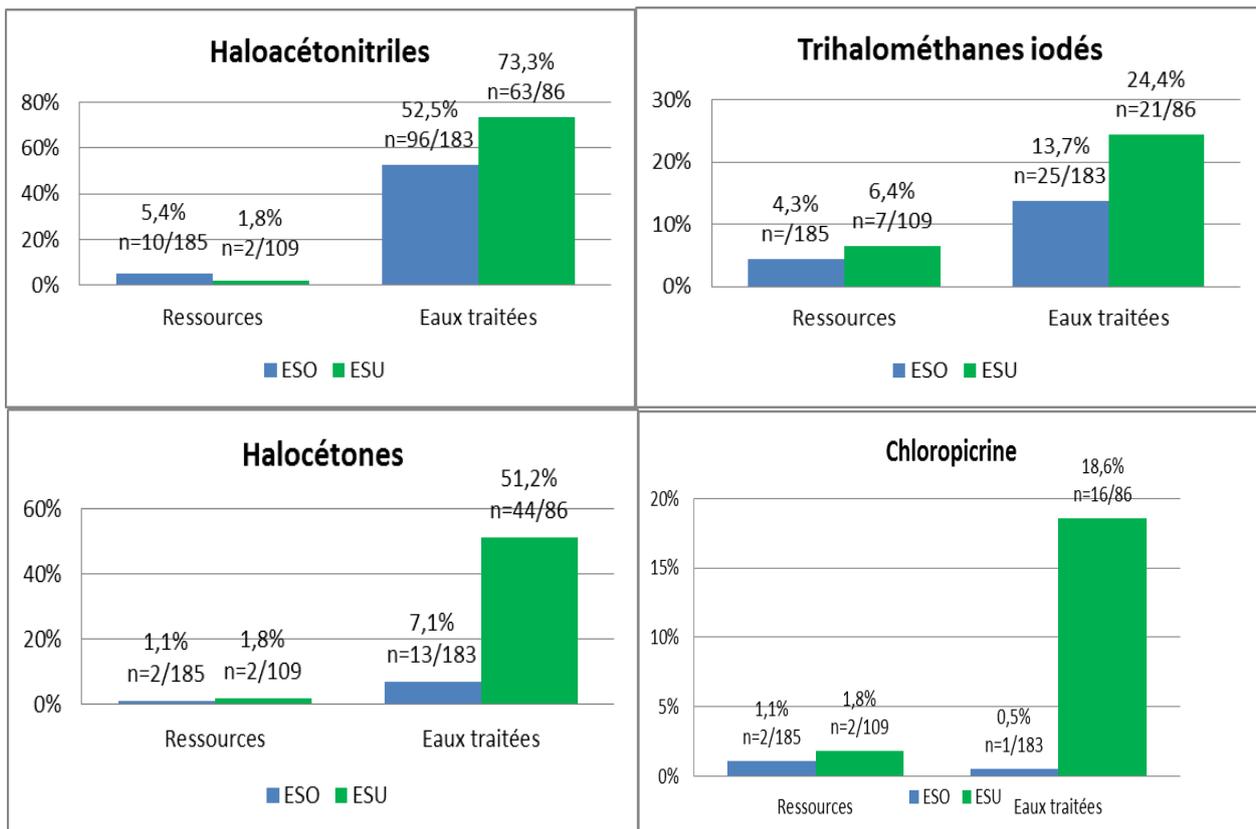


Figure 9 : Fréquence de quantification des différentes familles de SPD étudiées selon l'origine de l'eau (ESO/ESU) et le type d'eau (ressource ou eau traitée)

### 2.2.2.2 Le Carbone Organique Total (COT)

La fréquence de quantification des SPD est également fortement liée à la concentration en COT des eaux, ainsi, les sites présentant les valeurs les plus élevées en SPD sont aussi ceux qui présentent les plus fortes concentrations en COT (Figure 10). Il convient de noter que de plus faibles valeurs en COT sont généralement mesurées dans les eaux souterraines.

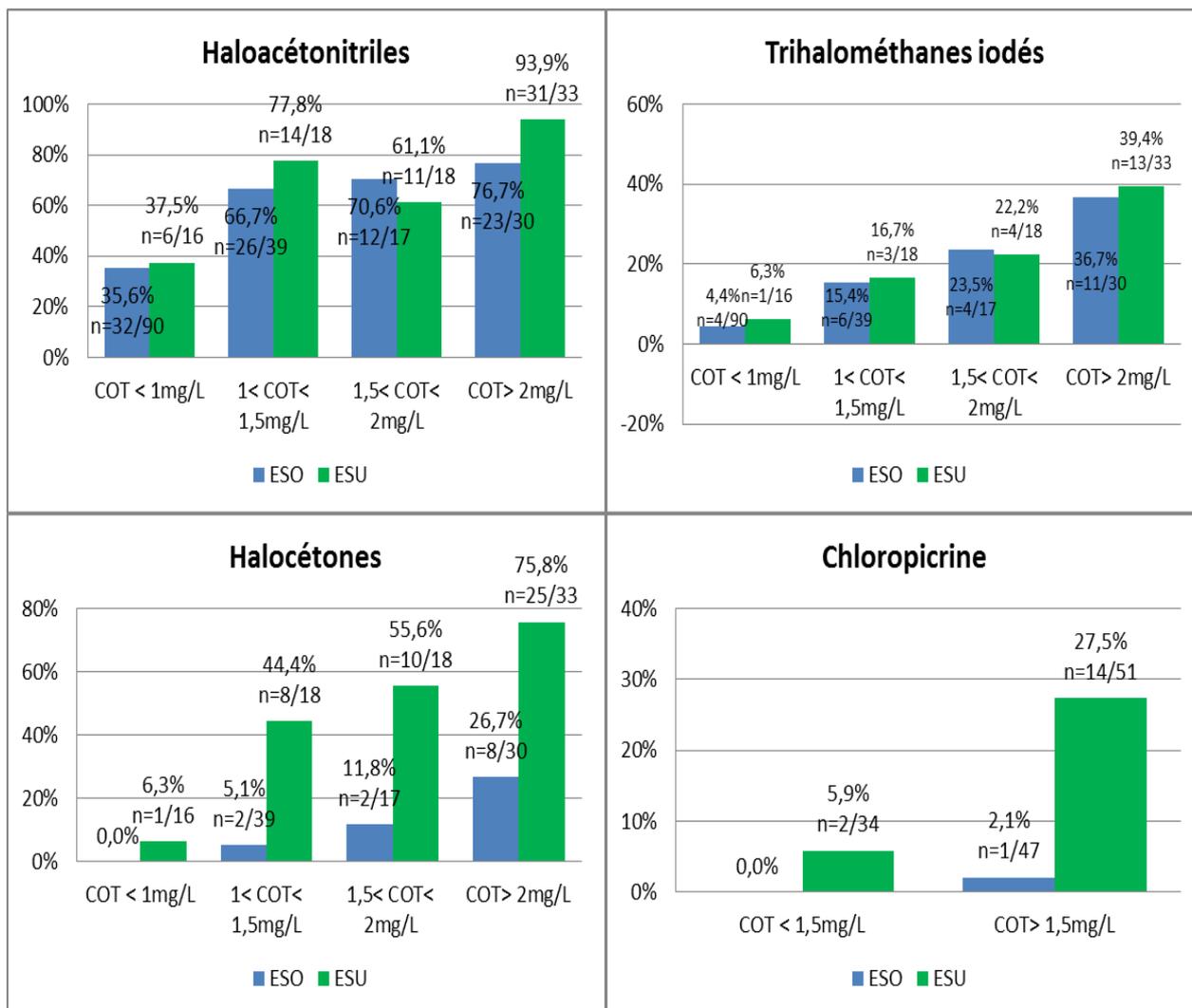


Figure 10 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, des différentes familles de SPD étudiées suivant les teneurs en COT en eau traitée et selon l'origine de l'eau

### 2.2.2.3 La température

La température ne constitue pas une variable explicative déterminante dans l'observation des teneurs en SPD. La Figure 8 illustre les différents niveaux de concentrations pour des eaux présentant des températures inférieures ou supérieures à 12°C (valeur fixée arbitrairement pour avoir deux classes de résultats de même effectif).

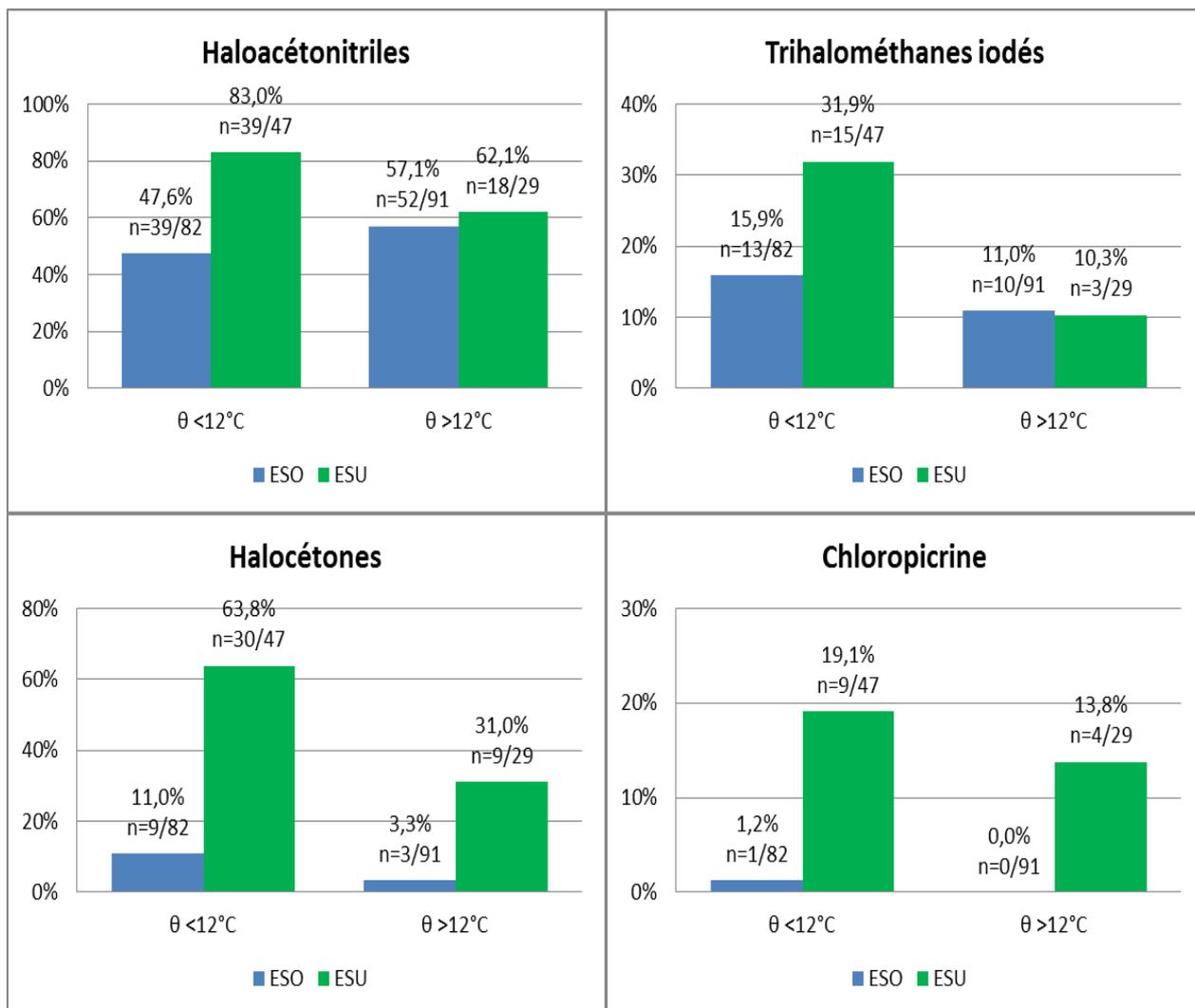


Figure 11 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, des différentes familles de SPD étudiées en fonction de la température de l'eau traitée et selon l'origine de l'eau

Les teneurs en HAN ne semblent pas être liées à la température comme évoqué dans la littérature.

Les niveaux de concentration en halocétone et en i-THM diminuent lorsque la température augmente. L'évolution de ces espèces en fonction de la température de l'eau est assez peu documentée. Toutefois, selon (Lebel, Benoit, and Williams 1996), une augmentation de température entraîne une diminution des teneurs en DCAN et en 1,1-DCP, comme c'est le cas dans cette étude (Figure 12).

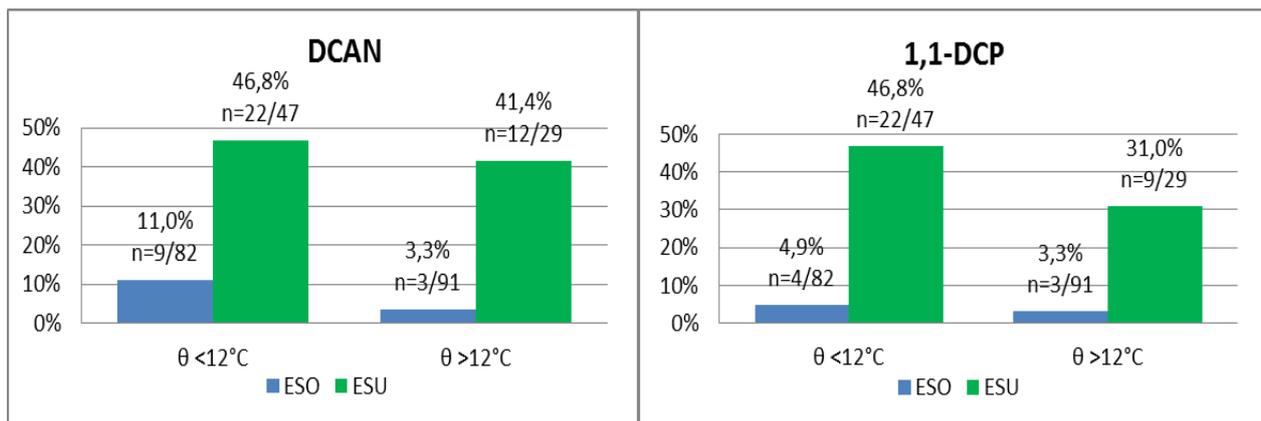


Figure 12 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, du DCAN et du 1,1-DCP en fonction de la température de l'eau traitée et selon l'origine de l'eau

### 2.2.2.4 Les teneurs en ammonium dans les ressources

La présence d'ammonium dans les ressources est susceptible de jouer un rôle dans la formation de SPD en raison de la formation de chloramines en présence de chlore. Cet oxydant n'est pas autorisé en France. Il contribue davantage à la formation d'HAN mais peut aussi participer à la formation des i-THM ou de chloropicrine lorsqu'il est associé à une pré-ozonation (Hua and Reckhow 2007, Bond et al. 2011). La Figure 13 représente la fréquence de quantification des SPD en fonction des teneurs en ammonium dans la ressource.

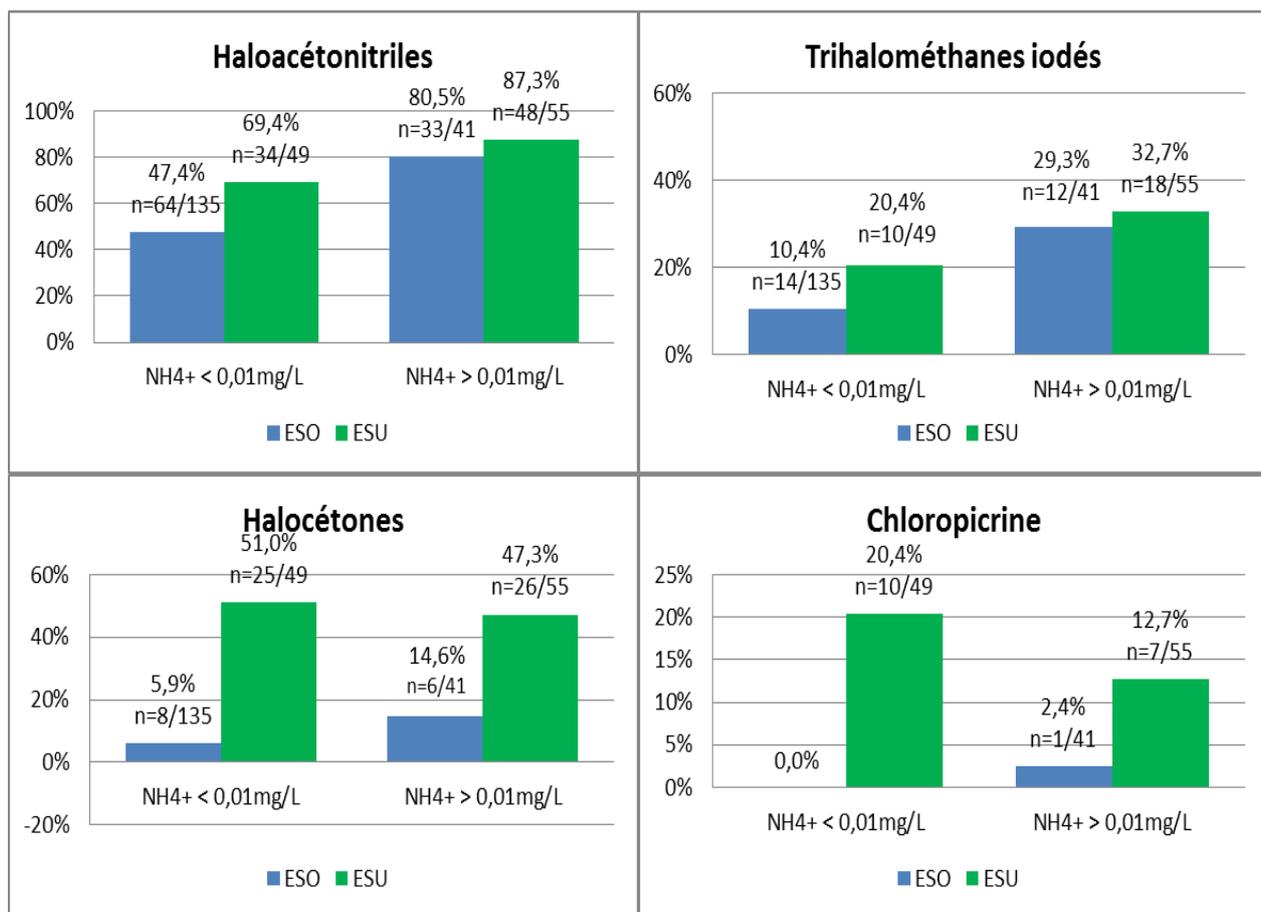


Figure 13 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, des différentes familles de SPD étudiées en fonction de la teneur en ammonium dans la ressource et selon l'origine de l'eau

Les HAN sont plus fréquemment quantifiées en eaux traitées lorsque les ressources présentent de l'ammonium. Ainsi, lorsque la ressource renferme de l'ammonium ( $>0,01\text{mg/L}$ ), le pourcentage d'échantillons positifs en HAN passe de 47,4% à 80,5% en eau traitée d'origine souterraine et de 69,4% à 87,3% en eau traitée d'origine superficielle. Ces résultats sont cohérents avec les informations disponibles dans la littérature qui indiquent que la formation des HAN est favorisée en présence de chloramines.

Les teneurs en chloropicrine dans les eaux traitées restent stables lorsque les concentrations en ammonium augmentent. Il en est de même pour les teneurs en halocétone en eau d'origine superficielle.

### 2.2.2.5 La conductivité

Les eaux présentant une conductivité élevée contiennent généralement des teneurs en chlorures et bromures plus élevées et sont donc susceptibles de former d'avantage d'espèces bromées parmi les SPD.

La Figure 14 présente la répartition des différentes familles de SPD étudiées en fonction de la conductivité des échantillons.

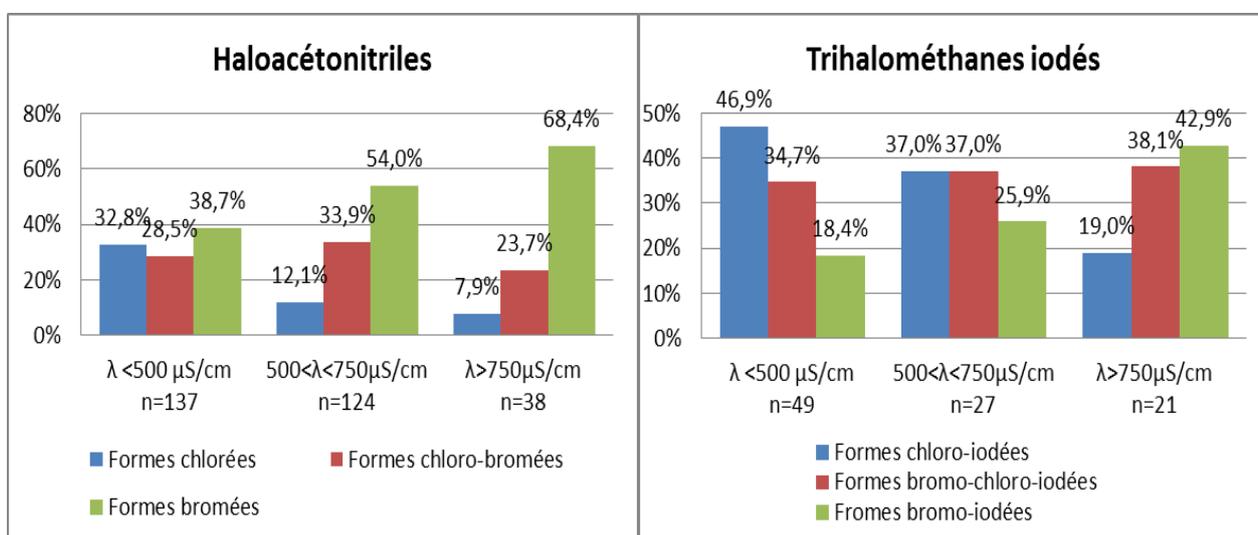


Figure 14 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, des familles de SPD étudiées en fonction de la conductivité

Les SPD bromés et iodés sont plus abondants lorsque la conductivité est supérieure à  $750 \mu\text{S/cm}$ , tandis que les SPD chlorés voient leur fréquence de quantification diminuer.

### 2.2.2.6 Corrélations entre les sous produits de désinfection

Sur les points de prélèvement de cette campagne, les analyses de plusieurs SPD ont été réalisées. Ainsi les concentrations en THM, i-THM, nitrosamines, HC, HAN et chloropicrine ont été mesurées.

#### En fonction des trihalométhanes

Il apparaît important d'étudier les éventuels liens, dans les eaux traitées, entre les quatre THM réglementés et ces familles de SPD, afin de savoir si les THM peuvent jouer le rôle d'indicateur des autres familles de SPD. Les concentrations maximales des HAN sont retrouvées lorsque celles des THM réglementés sont les plus élevées (Figure 15 et 16).

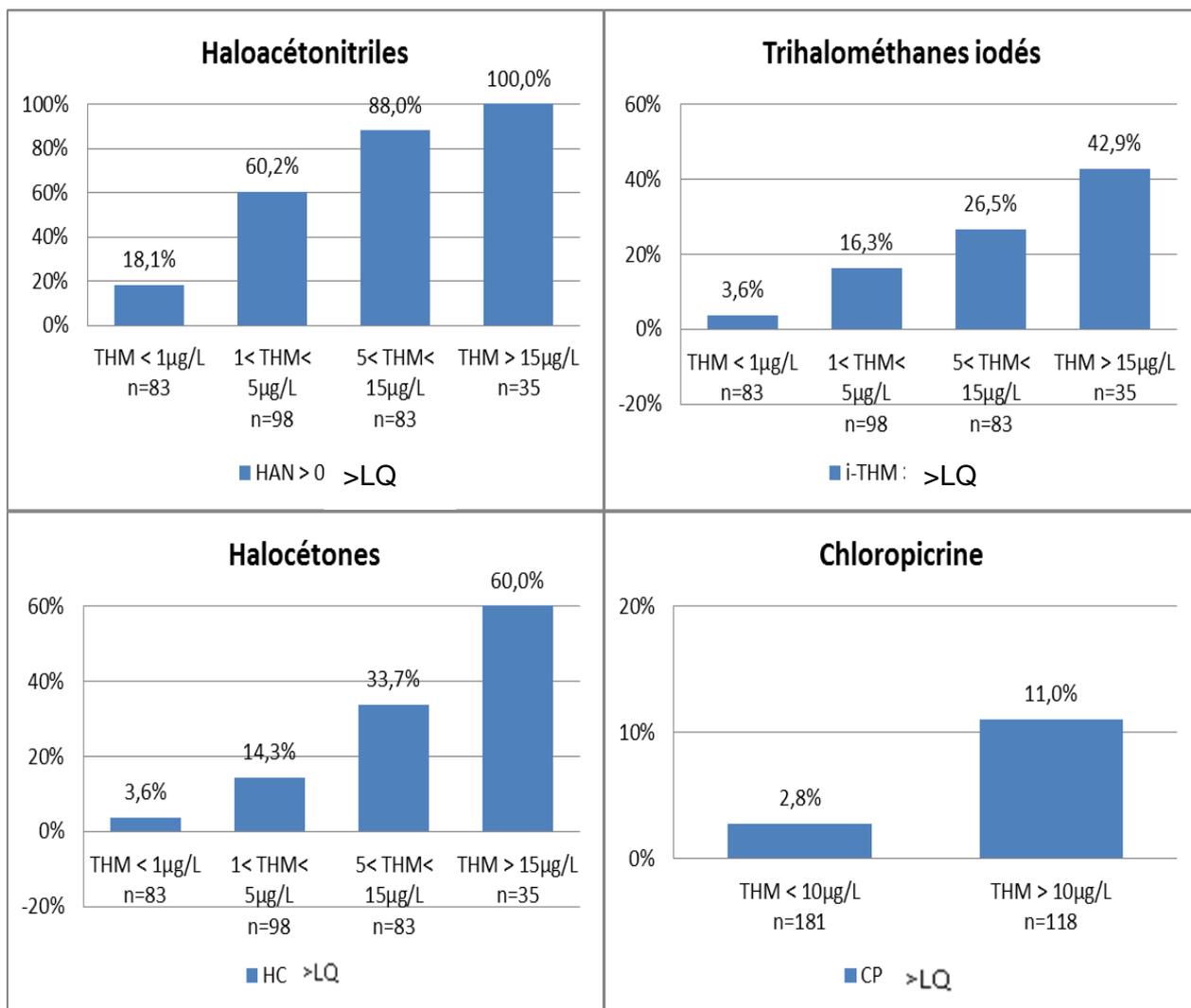


Figure 15 : Fréquences de quantification, dans les eaux traitées, des SPD étudiés en fonction des teneurs en THM dans les eaux traitées

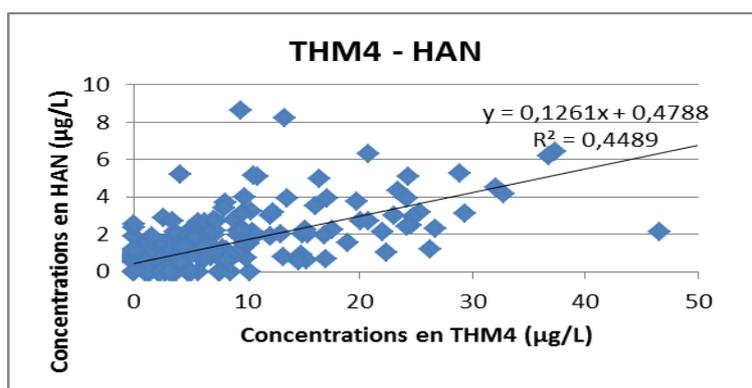


Figure 16 : Corrélation entre les 4 THM réglementés et les HAN

Pour l'ensemble des familles, on constate que le pourcentage d'échantillons où l'on a quantifié un SPD augmente de façon concomitante avec les concentrations en THM réglementés. La probabilité de quantifier un HAN lorsque les concentrations en THM réglementés sont supérieures à 15 µg/L est de 100%. Il existe une corrélation linéaire positive entre les concentrations en THM4 et les concentrations en HAN, en particulier pour les valeurs les plus élevées.

Les i-THM, la chloropicrine et les HC sont eux aussi plus fréquemment quantifiés lorsque la concentration en THM réglementés supérieure à 10 µg/L avec une tendance plus marquée pour les HC (fréquence de quantification multipliée par 16).

### Indicateurs intra-familles

A la lumière de ces premiers résultats, nous avons recherché un indicateur susceptible de prédire la présence des SPD de la même famille. Ce traceur sera jugé satisfaisant s'il est présent lorsque d'autres composés de la même famille ont été quantifiés et est absent lorsque ces mêmes composés n'ont pas été quantifiés. Les tableaux 20 et 21 présentent les taux de bonne prédiction entre plusieurs indicateurs pour les 2 familles suivantes : HAN et i-THM.

Tableau 20 : Probabilités de quantifier d'autres HAN selon 4 indicateurs en eaux traitées		Tableau 21 : Probabilités de quantifier d'autres i-THM selon 5 indicateurs en eaux traitées	
Autres HAN		Autres i-THM	
TCAN	36,8%	DCIM	87,0%
DCAN	55,5%	CBIM	90,0%
DBAN	63,9%	DBIM	88,6%
BCAN	66,6%	DICM	85,3%
		DIBM	83,3%

En ce qui concerne les HAN, le BCAN représente le mieux l'ensemble de cette famille avec 66,6% de bonne prédiction et le CBIM et le DBIM paraissent être les meilleurs indicateurs pour les i-THM avec 90% de prédiction satisfaisante. Ce sont donc ces 2 molécules (BCAN et CBIM) qui permettent davantage de tracer respectivement les autres composés de leur famille.

Il semble également important de rechercher, parmi ces différentes familles de molécules, un indicateur susceptible de prédire la présence des autres familles de SPD. Le Tableau 22 présente la robustesse des 4 catégories de molécules étudiées et croisent les résultats positifs et négatifs entre ces catégories de molécules.

**Tableau 22 : Présence concomitante de HAN et d'autres SPD**

Eau traitée	Autres SPD non quantifiés	Autres SPD quantifiés
HAN non quantifiés	19,4%	19,7%
HAN quantifiés	0,0%	60,9%
i-THM non quantifiés	19,4%	61,9%
i-THM quantifiés	0,7%	18,1%
HC non quantifiés	19,4%	58,5%
HC quantifiés	0,0%	22,1%
CP non quantifiée	19,4%	74,6%
CP quantifiée	0,0%	6,0%

Les HAN apparaissent comme étant les SPD qui tracent le mieux la présence des autres composés.

Le Tableau 23 indique la corrélation entre les différentes familles de SPD étudiées ainsi que les THM. La corrélation entre les THM et les HAN est ici la plus importante ( $r=0,67$ ). On peut aussi voir que les halocétone et la chloropicrine sont assez liées avec un coefficient de corrélation de 0,646. Tout comme les HAN et les i-THM avec un coefficient de corrélation de 0,61.

**Tableau 23 : Coefficients de corrélation entre familles de SPD en eau traitée**

Eau traitée	HAN	i-THM	HC	CP	THM
HAN	1				
i-THM	0,611	1			
HC	0,505	0,238	1		
CP	0,151	-0,233	0,646	1	
THM	0,670	0,281	0,488	0,300	1

#### 2.2.2.7 Comparaison des niveaux de concentration

Le Tableau 24 permet de synthétiser les valeurs caractéristiques des différentes familles de SPD étudiées. Les résultats sont exprimés en  $\mu\text{mol/L}$  afin de prendre en compte l'hétérogénéité des masses molaires des composés étudiés.

**Tableau 24 : Moyenne, médiane, percentile 95 et teneur maximale pour les différents SPD en eau traitée**

Eau traitée	THM	HAN	i-THM	HC	CP
Moyenne ( $\mu\text{mol/L}$ )	0,0388	0,0080	0,0005	0,0033	0,0003
Médiane ( $\mu\text{mol/L}$ )	0,0148	0,0043	0,0000	0,0000	0,0000
P95 ( $\mu\text{mol/L}$ )	0,1464	0,0306	0,0025	0,0195	0,0035
Valeur max. ( $\mu\text{mol/L}$ )	0,7046	0,0950	0,0149	0,1006	0,0091

Dans la littérature, les niveaux de concentrations des HAN atteignent environ 10% de ceux des THM (Bond et al. 2011). Les résultats obtenus dans cette étude sont légèrement supérieurs avec 20% environ des teneurs en THM.

### 3 Conclusions et perspectives

Les campagnes nationales d'analyse ont permis de disposer de données représentatives d'exposition de la population vis-à-vis des alkylphénols, des bisphénols, et SPD non réglementés (HAN, i-THM, HC et chloropicrine) dans les eaux destinées à la consommation humaine. La stratégie d'échantillonnage mise en oeuvre a permis de dresser un état des lieux relativement exhaustif tout en s'intéressant à des secteurs vulnérables en fonction des contaminants considérés.

Les résultats de ces campagnes nationales illustrent l'importance d'asseoir ces stratégies d'échantillonnages sur la connaissance locale de l'environnement des captages et de travailler en étroite collaboration avec les services locaux.

#### ► Concernant les alkylphénols et bisphénols

15 molécules ont pu être dosées avec des limites de quantification allant de 25 ng/L à 250 ng/L.

Sur les 292 échantillons d'eau traitée analysés, il n'a pas été quantifié plus d'une molécule par échantillon, et seuls 11 échantillons présentent un composé à une teneur supérieure à sa limite de quantification. Le 4-NP est le composé le plus souvent quantifié, et aussi celui retrouvé en plus forte concentration, avec une teneur maximale de 505 ng/L.

Cette étude n'a pas révélé de sites fortement contaminés, comme ceux reportés au Canada (Berryman et al. 2004) et en Chine (Li et al. 2010). En comparaison d'une étude similaire portant sur des acides perfluorés (Boiteux et al. 2012), on a trouvé globalement moins de composés de cette famille, notamment dans l'eau traitée. Les résultats de cette étude confirment néanmoins que la contamination environnementale liée à ces molécules est toujours mesurable, malgré le remplacement progressif dans les productions commerciales des composés de base des alkylphénols.

Le 1<sup>er</sup> février 2018, la commission européenne a publié une proposition de directive relative à la qualité des EDCH (révision de la directive 98/83/CE relative à la qualité des EDCH) (COMMISSION EUROPEENNE 2018). Le 4-NP et le BPA ont été inclus dans la proposition de la Commission européenne, associés aux valeurs : 300 ng/L pour le 4-NP et 10 ng/L pour le BPA. Au cours de la campagne nationale, la valeur guide du 4-NP n'a été dépassée que dans un seul cas (505 ng/L). Pour le BPA, la limite de quantification étant de 25 ng/L pour la campagne nationale, seules deux eaux distribuées présentaient des valeurs quantifiables (25 et 50 ng/L) et donc supérieures à la valeur guide proposée. Dix échantillons comportaient cependant des traces de BPA (entre 9 et 25 ng/L).

En se basant sur les résultats publiés, l'eau potable n'apparaît pas comme la source principale d'exposition aux composés étudiés. Cependant, les données de cette étude suggèrent que certaines étapes du procédé de traitement des eaux peuvent transformer les composés d'intérêt en dérivés halogénés. Certains de ces dérivés présenteraient un danger potentiel (García-Reyero et al. 2004, Riu et al. 2011). Des investigations complémentaires seraient nécessaires pour confirmer et quantifier l'occurrence de ces dérivés halogénés dans l'eau potable.

#### ► Concernant les sous-produits de désinfection

L'Organisation mondiale de la santé, dans ses recommandations relatives à la qualité de l'eau de boisson, rappelle qu'il est souhaitable de maintenir les concentrations en sous-produits de désinfection dans l'eau de boisson aussi bas que possible sans pour autant compromettre l'efficacité de la désinfection des eaux.

12 molécules ont pu être dosées avec des limites de quantification allant de 0,1 à 0,5 µg/L.

Sur les 299 échantillons d'eau traitée analysés, 60% présentent au moins un HAN, 19% au moins un i-THM, 22% au moins une HC et 6% de la chloropicrine à des teneurs supérieures aux limites de quantification.

Ces résultats permettent d'estimer l'exposition d'origine hydrique des consommateurs aux SPD (eau destinée à la consommation humaine).

Pour des raisons économiques et techniques, il est impossible de mesurer l'ensemble de ces composés. C'est pourquoi la recherche de molécules sentinelles semble être une bonne alternative.

La présence des THM réglementés apparaît être un indicateur pertinent de la présence des autres sous-produits de désinfection étudiés dans cette campagne nationale.

Ces résultats confirment également la nécessité de diminuer la présence de matière organique afin de limiter la formation de sous-produits de désinfection.

**Date de validation du rapport** : septembre 2018

## 4 Bibliographie

### 4.1 Publications

- Ademollo, N., F. Ferrara, M. Delise, F. Fabietti, and E. Funari. 2008. "Nonylphenol and octylphenol in human breast milk." *Environment International* 34 (7):984-987.
- ANSES. 2018. Usages et effets sanitaires du bisphénol A (BPA). En ligne <<https://www.anses.fr/fr/content/bisph%C3%A9nol>>, consulté le 23 avril 2018.
- Aranda-Rodriguez, R., B. Koudjonou, B. Jay, G. L. Lebel, and F. M. Benoit. 2008. "Disinfection by-products (DBPs) in drinking water from eight systems using chlorine dioxide." *Water Quality Research Journal of Canada* 43 (1):11-22.
- Association scientifique et technique pour l'eau et, l'environnement. 2010. Maîtrise de la qualité de l'eau dans les réseaux de distribution. Tome 2 Exploitation et maintenance du réseau. Tome 3 Surveillance de la qualité de l'eau. Ed. by Martine Vullierme-Ledard and Jean-Claude Joret. Paris: ASTEE.
- Barnes, K. K., D. W. Kolpin, E. T. Furlong, S. D. Zaugg, M. T. Meyer, and L. B. Barber. 2008. "A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater." *Science of The Total Environment* 402 (2-3):192-200.
- Bécue, A., and R. Nguyen. 2005. Etude de l'analyse des Alkylphénols. Paris : INERIS, 40 p.
- Benotti, Mark J., Rebecca A. Trenholm, Brett J. Vanderford, Janie C. Holady, Benjamin D. Stanford, and Shane A. Snyder. 2009. "Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water." *Environmental Science and Technology* 43 (3):597-603.
- Berryman, D., F. Houde, C. DeBlois, and M. O'Shea. 2004. "Nonylphenolic compounds in drinking and surface waters downstream of treated textile and pulp and paper effluents: A survey and preliminary assessment of their potential effects on public health and aquatic life." *Chemosphere* 56 (3):247-255.
- Boiteux, V., X. Dauchy, C. Rosin, and J. F. Munoz. 2012. "National Screening Study on 10 Perfluorinated Compounds in Raw and Treated Tap Water in France." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 63 (1):1-12.
- Bond, T., J. Huang, M. R. Templeton, and N. Graham. 2011. "Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water - A review." *Water Research* 45 (15):4341-4354.
- Bourgin, M., E. Bichon, J. P. Antignac, F. Monteau, G. Leroy, L. Barritaud, M. Chachignon, V. Ingrand, P. Roche, and B. Le Bizec. 2013. "Chlorination of bisphenol A: Non-targeted screening for the identification of transformation products and assessment of estrogenicity in generated water." *Chemosphere* 93 (11):2814-2822.
- Brooke, D., M. Crookes, I. Johnson, R. Mitchell, and C. Watts. 2005. Prioritisation of Alkylphenols for Environmental Risk Assessment: National Centre for Ecotoxicology and Hazardous Substances. Bristol, UK : Environment Agency, 80 p.
- Cai, Quan-Ying, Hui-Juan Huang, Huixiong Lü, Ce-Hui Mo, Jun Zhang, Qiao-Yun Zeng, Jun-Jian Tian, Yan-Wen Li, and Xiao-Lian Wu. 2012. "Occurrence of Nonylphenol and Nonylphenol Monoethoxylate in Soil and Vegetables from Vegetable Farms in the Pearl River Delta, South China." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 63 (1):22-28.
- Cancho, B., F. Ventura, M. Galceran, A. Diaz, and S. Ricart. 2000. "Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes." *Water Research* 34 (13):3380-3390.

- Canadian Council of Ministers of The Environment. 2002. Nonylphenol and its Ethoxylates. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Winnipeg : CCME, 8 p.
- Chang, B. V., C. H. Yu, and S. Y. Yuan. 2004. "Degradation of nonylphenol by anaerobic microorganisms from river sediment." *Chemosphere* 55 (4):493-500.
- Cladière, M., J. Gasperi, S. Gilbert, C. Lorgeoux, and B. Tassin. 2010. "Alkylphenol ethoxylates and bisphenol a in surface water within a heavily urbanized area, such as Paris." *WIT Transactions on Ecology and the Environment* 135:131-142.
- Colin, A. , C. Bach, C. Rosin, J. F. Munoz, and X. Dauchy. 2014. "Is Drinking Water a Major Route of Human Exposure to Alkylphenol and Bisphenol Contaminants in France?" *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 66:86-99.
- Criquet, J., S. Allard, E. Salhi, C. Joll, A. Heitz, and U. Von Gunten. 2012. "Influence des ions bromures sur la conversion de l'ion iodure en iodate lors de la chloration et réduction de la formation des composés organoïdes." Journées Information Eaux 2012, Poitiers (France), 25-27 septembre.
- De Voogt, P., K. De Beer, and F. D. Van Wielen. 1997. "Determination of alkylphenol ethoxylates in industrial and environmental samples." *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 16 (10):584-595.
- Deborde, M., S. Rabouan, J. P. Duguet, and B. Legube. 2005. "Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disrupters." *Environmental Science and Technology* 39 (16):6086-6092.
- Deborde, M., S. Rabouan, P. Mazellier, J. P. Duguet, and B. Legube. 2008. "Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution." *Water Research* 42 (16):4299-4308.
- Deborde, M., S. Rabouan, H. Gallard, and B. Legube. 2004. "Aqueous Chlorination Kinetics of Some Endocrine Disruptors." *Environmental Science and Technology* 38 (21):5577-5583.
- Duirk, S. E., C. Lindell, C. C. Cornelison, J. Kormos, T. A. Ternes, M. Attene-Ramos, J. Osiol, E. D. Wagner, M. J. Plewa, and S. D. Richardson. 2011. "Formation of Toxic Iodinated Disinfection By-Products from Compounds Used in Medical Imaging." *Environmental Science & Technology* 45 (16):6845-6854.
- Duong, C. N., J. S. Ra, J. Cho, S. D. Kim, H. K. Choi, J. H. Park, K. W. Kim, and E. Inam. 2010. "Estrogenic chemicals and estrogenicity in river waters of South Korea and seven Asian countries." *Chemosphere* 78 (3):286-293.
- Dupuis, A., V. Migeot, A. Cariot, M. Albouy-Llaty, B. Legube, and S. Rabouan. 2012. "Quantification of bisphenol A, 353-nonylphenol and their chlorinated derivatives in drinking water treatment plants." *Environmental Science and Pollution Research* 19(9):1-13.
- EFSA. 2012. EFSA advises on safety of Bisphenol A and confirms review of opinion in 2012. En ligne <<https://www.efsa.europa.eu/en/press/news/111201> >, consulté le 25 avril 2018.
- EFSA. 2015. Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. *EFSA Journal*, 13(1):3978.
- EUROPEAN COMMISSION. Review of the drinking water directive. En ligne <[http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/review\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/review_en.html)>, consulté le 27 avril 2018.
- Fan, Z., J. Hu, W. An, and M. Yang. 2013. "Detection and occurrence of chlorinated byproducts of bisphenol a, nonylphenol, and estrogens in drinking water of China: Comparison to the parent compounds." *Environmental Science and Technology* 47(19):10841-10850.
- Ferrara, F., N. Ademollo, M. Antonietta Orrù, L. Silvestroni, and E. Funari. 2011. "Alkylphenols in adipose tissues of Italian population." *Chemosphere* 82 (7):1044-1049.
- Focazio, M. J., D. W. Kolpin, K. K. Barnes, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, L. B. Barber, and M. E. Thurman. 2008. "A national reconnaissance for pharmaceuticals and other

- organic wastewater contaminants in the United States. II - Untreated drinking water sources." *Science of The Total Environment* 402 (2-3):201-216.
- Fromme, H., T. Kuchler, T. Otto, K. Pilz, J. Müller, and A. Wenzel. 2002. "Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment." *Water Research* 36 (6):1429-1438.
- Fukazawa, H., M. Watanabe, F. Shiraishi, H. Shiraishi, T. Shiozawa, H. Matsushita, and Y. Terao. 2002. "Formation of chlorinated derivatives of bisphenol A in waste paper recycling plants and their estrogenic activities." *Journal of Health Science* 48 (3):242-249.
- Gallard, H., A. Leclercq, and J. P. Croué. 2004. "Chlorination of bisphenol A: Kinetics and by-products formation." *Chemosphere* 56 (5):465-473.
- García-Reyero, N., V. Requena, M. Petrovic, B. Fischer, P. D. Hansen, A. Díaz, F. Ventura, D. Barceló, and B. Piña. 2004. "Estrogenic potential of halogenated derivatives of nonylphenol ethoxylates and carboxylates." *Environmental Toxicology and Chemistry* 23 (3):705-711.
- Gasperi, J., C. Lorgeoux, C. Gourlay, E. Kuhn, and R. Moilleron. 2007. Alkylphénols et hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux du bassin de l'Orge aval. Quantification et faisabilité du suivi de la contamination par échantillon passif. Paris : Centre d'Enseignement et de Recherche Eau Ville Environnement, 18 p.
- Giger, W., F. L. P. Gabriel, N. Jonkers, F. E. Wettstein, and H. P. E. Kohler. 2009. "Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: Field and laboratory studies." *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 367 (1904):3941-3963.
- Golfinopoulos, S. K., and A. D. Nikolaou. 2005. "Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece." *Desalination* 176 (1-3 SPEC. ISS.):13-24.
- Goslan, E. H., S. W. Krasner, M. Bower, S. A. Rocks, P. Holmes, L. S. Levy, and S. A. Parsons. 2009. "A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland." *Water Research* 43 (18):4698-4706.
- Guenther, K., V. Heinke, B. Thiele, E. Kleist, H. Prast, and T. Raecker. 2002. "Endocrine disrupting nonylphenols are ubiquitous in food." *Environmental Science and Technology* 36 (8):1676-1680.
- Hayashi, S., S. Saito, J. H. Kim, O. Nishimura, and R. Sudo. 2005. "Aerobic biodegradation behavior of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in the presence of organic matter." *Environmental Science and Technology* 39 (15):5626-5633.
- Heemken, O. P., H. Reincke, B. Stachel, and N. Theobald. 2001. "The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea." *Chemosphere* 45 (3):245-259.
- Hohenblum, P., O. Gans, W. Moche, S. Scharf, and G. Lorbeer. 2004. "Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria." *Science of the Total Environment* 333 (1-3):185-193.
- Houde, F., C. DeBlois, and D. Berryman. 2002. "Liquid chromatographic-tandem mass spectrometric determination of nonylphenol polyethoxylates and nonylphenol carboxylic acids in surface water." *Journal of Chromatography A* 961 (2):245-256.
- Hu, J. Y., G. H. Xie, and T. Aizawa. 2002. "Products of aqueous chlorination of 4-nonylphenol and their estrogenic activity." *Environmental Toxicology and Chemistry* 21 (10):2034-2039.
- Hua, G., and D. A. Reckhow. 2007. "Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants." *Water Research* 41 (8):1667-1678.
- Jonkers, N., T. P. Knepper, and P. De Voogt. 2001. "Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography - Electrospray tandem mass spectrometry." *Environmental Science and Technology* 35 (2):335-340.
- Jonkers, N., H. P. Kohler, A. Dammschauser, and W. Giger. 2009. "Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions." *Environmental Pollution* 157 (3):714-23.

- Jordakova, Ivana, Jaroslav Dobias, Michal Voldrich, and Jan Poustka. 2003. "Determination of bisphenol A, bisphenol F, bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether migrated from food cans using gas chromatography-mass spectrometry." *Czech J. Food Sci.* 21 (3):85-90.
- Kawagoshi, Y., Y. Fujita, I. Kishi, and I. Fukunaga. 2003. "Estrogenic chemicals and estrogenic activity in leachate from municipal waste landfill determined by yeast two-hybrid assay." *Journal of Environmental Monitoring* 5 (2):269-274.
- Kim, J., Y. Chung, D. Shin, M. Kim, Y. Lee, Y. Lim, and D. Lee. 2003. "Chlorination by-products in surface water treatment process." *Desalination* 151 (1):1-9.
- Kleywegt, S., V. Pileggi, P. Yang, C. Hao, X. Zhao, C. Rocks, S. Thach, P. Cheung, and B. Whitehead. 2011. "Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada - Occurrence and treatment efficiency." *Science of The Total Environment* 409 (8):1481-8.
- Korshin, G. V., J. Kim, and L. Gan. 2006. "Comparative study of reactions of endocrine disruptors bisphenol A and diethylstilbestrol in electrochemical treatment and chlorination." *Water Research* 40 (5):1070-1078.
- Krasner, Stuart W., Howard S. Weinberg, Susan D. Richardson, Salvador J. Pastor, Russell Chinn, Michael J. Scrimanti, Gretchen D. Onstad, and Alfred D. Thruston. 2006. "Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts." *Environmental Science & Technology* 40 (23):7175-7185.
- Kubwabo, C., I. Kosarac, B. Stewart, B. R. Gauthier, K. Lalonde, and P. J. Lalonde. 2009. "Migration of bisphenol A from plastic baby bottles, baby bottle liners and reusable polycarbonate drinking bottles." *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment* 26 (6):928-937.
- Kuch, H. M., and K. Ballschmiter. 2001. "Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range." *Environmental Science and Technology* 35 (15):3201-3206.
- Kurata, Y., and Y. Ono. 2008. "Occurrence of phenols in leachates from municipal solid waste landfill sites in Japan." *Journal of Material Cycles and Waste Management* 10 (2):144-152.
- Lardy-Fontan, S. 2008. "Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français : une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques." Thèse de doctorat en Chimie analytique et environnement. Bordeaux : Université Bordeaux 1, 483 p.
- Lebel, G. L., F. M. Benoit, and D. T. Williams. 1996. A One-Year Survey of Halogenated Disinfection By-Products in the Distribution System of Treatment Plants Using Three Different Disinfection Processes. *Chemosphere* 34 (11):2301-2317.
- Li, Xu, Guang-Guo Ying, Hao-Chang Su, Xiao-Bing Yang, and Li Wang. 2010. "Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles." *Environment International* 36 (6):557-562.
- Li, X., G. G. Ying, J. L. Liang Zhao, Z. F. Chen, H. J. Lai, and H. C. Su. 2011. "4-Nonylphenol, bisphenol-A and triclosan levels in human urine of children and students in China, and the effects of drinking these bottled materials on the levels." *Environment International* 37:81-86.
- Liao, C., and K. Kannan. 2012. "Determination of Free and Conjugated Forms of Bisphenol A in Human Urine and Serum by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry." *Environmental Science and Technology* 46 (9):5003-5009.
- Loos, R., B. M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, and G. Bidoglio. 2009. "EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters." *Environmental Pollution* 157 (2):561-568.

- Loos, R., G. Hanke, G. Umlauf, and S. J. Eisenreich. 2007. "LC-MS-MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters." *Chemosphere* 66 (4):690-699.
- Loos, R., G. Locoro, S. Comero, S. Contini, D. Schwesig, F. Werres, P. Balsaa, O. Gans, S. Weiss, L. Blaha, M. Bolchi, and B. M. Gawlik. 2010. "Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water." *Water Research* 44 (14):4115-4126.
- Loos, R., J. Wollgast, T. Huber, and G. Hanke. 2007. "Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387 (4):1469-1478.
- Lu, Y. Y., M. L. Chen, F. C. Sung, Wang Paulus Shyi-Gang, and I. F. Mao. 2007. "Daily intake of 4-nonylphenol in Taiwanese." *Environment International* 33 (7):903-910.
- Maggioni, S., P. Balaguer, C. Chiozzotto, and E. Benfenati. 2012. "Screening of endocrine-disrupting phenols, herbicides, steroid estrogens, and estrogenicity in drinking water from the waterworks of 35 Italian cities and from PET-bottled mineral water." *Environmental Science and Pollution Research*:1-12.
- Makris, K. C., and S. A. Snyder. 2010. "Screening of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in water supplies of Cyprus." *Water Science and Technology* 62 (11):2720-2728.
- McAdam, E. J., J. P. Bagnall, A. Soares, Y. K. K. Koh, T. Y. Chiu, M. D. Scrimshaw, J. N. Lester, and E. Cartmell. 2011. "Fate of alkylphenolic compounds during activated sludge treatment: Impact of loading and organic composition." *Environmental Science and Technology* 45 (1):248-254.
- Mercier Shanks, C., J. B. Sérodes, and M. J. Rodriguez. 2013. "Spatio-temporal variability of non-regulated disinfection by-products within a drinking water distribution network." *Water Research* 47 (9):3231-3243.
- Montiel, A. J. 1980. Les halométhanes dans l'eau : Formation et élimination. Paris : Compagnie industrielle de filtration et d'équipement, 261 p.
- Ning, B., N. Graham, Y. Zhang, M. Nakonechny, and M. G. El-Din. 2007. "Degradation of endocrine disrupting chemicals by ozone/AOPs." *Ozone: Science and Engineering* 29 (3):153-176.
- Nissinen, T. K., I. T. Miettinen, P. J. Martikainen, and T. Vartiainen. 2002. "Disinfection by-products in Finnish drinking waters." *Chemosphere* 48 (1):9-20.
- Organisation Mondiale de la Santé. 2017. Directives de qualité pour l'eau de boisson: Quatrième édition intégrant le premier additif. Genève : OMS, 564 p.
- Patterson, B. M., M. Shackleton, A. J. Furness, E. Bekele, J. Pearce, K. L. Linge, F. Buseti, T. Spadek, and S. Toze. 2011. "Behaviour and fate of nine recycled water trace organics during managed aquifer recharge in an aerobic aquifer." *Journal of Contaminant Hydrology* 122 (1-4):53-62.
- Patterson, B. M., M. Shackleton, A. J. Furness, J. Pearce, C. Descourvieres, K. L. Linge, F. Buseti, and T. Spadek. 2010. "Fate of nine recycled water trace organic contaminants and metal(loid)s during managed aquifer recharge into a anaerobic aquifer: Column studies." *Water Research* 44 (5):1471-1481.
- Petrovic, M., D. Barceló, A. Diaz, and F. Ventura. 2003. "Low nanogram per liter determination of halogenated nonylphenols, nonylphenol carboxylates, and their non-halogenated precursors in water and sludge by liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry." *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 14 (5):516-527.

- Petrovic, Mira, Alfredo Diaz, Francesc Ventura, and Damiá Barceló. 2003. "Occurrence and Removal of Estrogenic Short-Chain Ethoxy Nonylphenolic Compounds and Their Halogenated Derivatives during Drinking Water Production." *Environmental Science and Technology* 37 (19):4442-4448.
- Quednow, K., and W. Püttmann. 2008. "Endocrine disruptors in freshwater streams of Hesse, Germany: Changes in concentration levels in the time span from 2003 to 2005." *Environmental Pollution* 152 (2):476-483.
- Ra, J. S., Sun-Hong L., Jiho L., Hyun Young K., Byung J. L., Sang H. K., and Sang Don K.. 2011. "Occurrence of estrogenic chemicals in South Korean surface waters and municipal wastewaters." *Journal of Environmental Monitoring* 13 (1):101-109.
- Raecker, T., B. Thiele, R. M. Boehme, and K. Guenther. 2011. "Endocrine disrupting nonyl- and octylphenol in infant food in Germany: Considerable daily intake of nonylphenol for babies." *Chemosphere* 82 (11):1533-1540.
- Richardson, S. D. 2011. "Disinfection by-products : formation and occurrence in drinking water." In *The world's knowledge*. Paris : Elsevier, p. 110-136.
- Richardson, S. D., F. Fasano, J. J. Ellington, F. G. Crumley, K. M. Buettner, J. J. Evans, B. C. Blount, L. K. Silva, T. J. Waite, G. W. Luther, A. B. McKague, R. J. Miltner, E. D. Wagner, and M. J. Plewa. 2008. "Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water." *Environmental Science and Technology* 42 (22):8330-8338.
- Riu, Anne, Albane le Maire, Marina Grimaldi, Marc Audebert, Anne Hillenweck, William Bourguet, Patrick Balaguer, and Daniel Zalko. 2011. "Characterization of Novel Ligands of ER $\alpha$ , ER $\beta$ , and PPAR $\gamma$ : The Case of Halogenated Bisphenol A and Their Conjugated Metabolites." *Toxicological Sciences* 122 (2):372-382.
- Sanchez-Avila, J., J. Bonet, G. Velasco, and S. Lacorte. 2009. "Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant." *Science of The Total Environment* 407 (13):4157-4167.
- Santhi, V. A., N. Sakai, E. D. Ahmad, and A. M. Mustafa. 2012. "Occurrence of bisphenol A in surface water, drinking water and plasma from Malaysia with exposure assessment from consumption of drinking water." *Science of the Total Environment* 427–428 (0):332-338.
- Stachel, B., U. Ehrhorn, O. P. Heemken, P. Lepom, H. Reincke, G. Sawal, and N. Theobald. 2003. "Xenoestrogens in the River Elbe and its tributaries." *Environmental Pollution* 124 (3):497-507.
- Stackelberg, P. E., J. Gibs, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, and R. L. Lippincott. 2007. "Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds." *Science of The Total Environment* 377 (2-3):255-272.
- Stackelberg, P. E., E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, A. K. Henderson, and D. B. Reissman. 2004. "Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant." *Science of the Total Environment* 329 (1–3):99-113.
- Staples, C. A., G. M. Klecka, C. G. Naylor, and B. S. Losey. 2008. "C8- and C9-alkylphenols and ethoxylates: I. Identity, physical characterization, and biodegradation pathways analysis." *Human and Ecological Risk Assessment* 14 (5):1007-1024.
- Lekkas, T.D. 2003. "Occurrence and Regulation of Chlorination By-Products in Drinking Water." In Nikolaou A, Haloforms and Related Compounds in Drinking Water. Berlin : Springer, p. 193-214.
- Unites States Environmental Protection Agency. 2009. Screening-Level Hazard Characterization: Alkylphenols Category. Washington : US-EPA, 55 p.

- White, R., S. Jobling, S. A. Hoare, J. P. Sumpter, and M. G. Parker. 1994. "Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic." *Endocrinology* 135 (1):175-182.
- Woo, Y. T., D. Lai, J. L. McLain, M. K. Manibusan, and V. Dellarco. 2002. "Use of mechanism-based structure-activity relationships analysis in carcinogenic potential ranking for drinking water disinfection by-products." *Environmental Health Perspectives* 110 (SUPPL. 1):75-87.
- Xiao, J., B. Shao, X. Y. Wu, X. J. Sun, and Y. N. Wu. 2011. "A study on bisphenol A, nonylphenol, and octylphenol in human urine amples detected by SPE-UPLC-MS." *Biomedical and Environmental Sciences* 24 (1):40-46.
- Yamamoto, T., and A. Yasuhara. 2000. "Analytical chemistry for environmental and human health. Determination of bisphenol A migrated from polyvinyl chloride hoses by GC/MS." *Bunseki Kagaku* 49:443-447.
- Yamamoto, T., and A. Yasuhara. 2002. "Chlorination of bisphenol A in aqueous media: Formation of chlorinated bisphenol A congeners and degradation to chlorinated phenolic compounds." *Chemosphere* 46 (8):1215-1223.
- Yamamoto, T., A. Yasuhara, H. Shiraishi, and O. Nakasugi. 2001. "Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates." *Chemosphere* 42 (4):415-418.
- Yang, X., W. Guo, and W. Lee. 2013. "Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter." *Chemosphere* 91 (11):1477-1485.
- Zhang, Y. Z., Chang-Yuan T., Xian-Fang S., and Fa-Dong L.. 2009. "Behavior and fate of alkylphenols in surface water of the Jialu River, Henan Province, China." *Chemosphere* 77 (4):559-565.

## 4.2 Normes

- NF T90-210 (mai 2009). Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. AFNOR (indice de classement T90-210).
- ISO/TS 13530 (mars 2009). Qualité de l'eau - Lignes directrices pour le contrôle de qualité analytique pour l'analyse chimique et physicochimique de l'eau. ISO.

## 4.3 Législation et réglementation

- PARLEMENT EUROPEEN et CONSEIL DE L'UNION EUROPEENNE. Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Journal officiel de l'Union Européenne, n° L327, du 22 décembre 2000. En ligne < <http://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj>>.
- PARLEMENT EUROPEEN et CONSEIL DE L'UNION EUROPEENNE. Directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. Journal officiel de l'Union Européenne, n° L348, du 24 décembre 2008. En ligne < <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?qid=1536910354729&uri=CELEX:32008L0105>>.
- PREMIER MINISTRE. Loi n° 2010-729 du 30 juin 2010 tendant à suspendre la commercialisation de biberons produits à base de bisphénol A. Journal Officiel n° 0150, texte n° 1, du 1 juillet 2010. En ligne < <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000022414734&fastPos=1&fastReqId=891333370&categorieLien=id&oldAction=rechTexte>>

MINISTERE DU TRAVAIL, DE L'EMPLOI ET DE LA SANTE. Instruction DGS/EA4 n°2011-229 du 14 juin 2011 relative aux campagnes nationales de mesures du chlorure de vinyle monomère et des alkylphénols, nitrosamines, acides haloacétiques, haloacétonitriles, trihalométhanes iodés dans les eaux destinées à la consommation humaine.

PREMIER MINISTRE. Loi n° 2012-1442 du 24 décembre 2012 visant à la suspension de la fabrication, de l'importation, de l'exportation et de la mise sur le marché de tout conditionnement à vocation alimentaire contenant du bisphénol A. Journal Officiel, n° 0300, texte n° 2, du 26 décembre 2012. En ligne <  
<https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000026830015&fastPos=1&fastReqId=1908856709&categorieLien=id&oldAction=rechTexte>>

---

## **ANNEXES**

---

**Annexe 1 : Page de garde instruction DGS/EA4/2011/229**

Ministère du Travail, de l'Emploi et de la Santé

**SECRETARIAT D'ETAT A LA SANTE**

Direction générale de la santé  
Sous-direction « Prévention des risques  
liés à l'environnement et à l'alimentation »  
Bureau « Qualité des eaux »

Personnes chargées du dossier :

Mlle Béatrice JÉDOR

Mél : [beatrice.jedor@sante.gouv.fr](mailto:beatrice.jedor@sante.gouv.fr)

Mlle Bérengère LEDUNOIS

Mél : [berengere.ledunois@sante.gouv.fr](mailto:berengere.ledunois@sante.gouv.fr)

Tél. : 01 40 56 50 85

Fax : 01 40 56 50 58

Le Ministre du Travail, de l'Emploi et de  
la Santé

à

Mesdames et messieurs les Directeurs  
régionaux des Agences régionales de  
santé  
(pour mise en œuvre)

Mesdames et messieurs les préfets de  
région  
(pour information)

Mesdames et messieurs les préfets de  
département  
(pour information)

**INSTRUCTION N°DGS/EA4/2011/229 du 14 juin 2011** relative aux campagnes nationales de mesures du chlorure de vinyle monomère et des alkylphénols, nitrosamines, acides haloacétiques, haloacétonitriles, trihalométhanes iodés dans les eaux destinées à la consommation humaine

Date d'application : immédiate

Classement thématique : santé environnementale

Validée par le CNP le 1<sup>er</sup> juillet 2011 - Visa CNP 2011-169

**Résumé :**

La présente instruction a pour principaux objectifs de :

- présenter les modalités de mise en œuvre des campagnes de mesures du chlorure de vinyle monomère (CVM), des alkylphénols, nitrosamines, acides acétiques halogénés, haloacétonitriles et trihalométhanes iodés dans les eaux destinées à la consommation humaine par le laboratoire d'hydrologie de Nancy (LHN) de l'Agence nationale de sécurité sanitaire (Anses) en 2011 et 2012 ;
- préciser le rôle des Agences régionales de santé dans le cadre de cette mise en œuvre.

