

Des eaux usées à l'eau du robinet : occurrence et concentrations en polluants émergents dans différents compartiments environnementaux – cas de l'Espagne

Période : septembre 2011 à décembre 2011

Laëtitia THEUNIS

Université de Liège (Belgique) – Département de Biologie, Écologie et Évolution – Laboratoire d'Écologie animale et d'Écotoxicologie – Liège

Mots clés : Eau potable, Eau de surface, Médicament, Pollution

Plus de 3000 médicaments sont actuellement disponibles légalement sur le marché de l'Union européenne. Plus de 160 molécules pharmacologiquement actives, présentes à des concentrations allant du ng/L au µg/L, ont été inventoriées de par le monde, dans des échantillons d'eau entrant dans les stations d'épuration, d'eau de surface et d'eau destinée à la consommation humaine. Ces résultats ont permis à de nombreux scientifiques de mettre l'accent sur l'efficacité des processus de traitement des eaux usées pour éliminer ces contaminants émergents (Kümmerer, 2009). En effet, les organismes aquatiques, mais également les êtres humains, courent un risque potentiel d'être exposés de façon chronique à un mélange complexe de médicaments observés à des concentrations pouvant aller jusqu'à l'ordre du ng/L.

Malgré une 29^e place mondiale liée à sa démographie, l'Espagne se situe au 8^e rang mondial en termes de prescription pharmaceutique, équivalente à des dépenses chiffrées à 14 109 euros en 2008 (Varcarel *et al.*, 2011).

Dans ce contexte, la première étude analysée a pour but de déterminer la présence de 33 composés pharmaceutiques parmi les plus consommés dans des échantillons prélevés en des points spécifiques sur les principaux cours d'eau madrilènes, ainsi que dans des échantillons d'eau potable provenant du robinet d'habitations situées dans la zone métropolitaine de Madrid. L'évaluation du risque environnemental sur les eaux de surface en utilisant les coefficients de risque (CR⁽¹⁾) est ici également présentée. Basé sur les directives de l'Agence européenne des Médicaments (EMA⁽²⁾), le CR est le rapport entre la Concentration Environnementale Mesurée (MEC⁽³⁾) et le PNEC⁽⁴⁾ (Predicted No-Effect Concentration), lui-même divisé par un facteur d'incertitude pertinent.

La seconde étude verra l'analyse d'eaux usées, d'eaux à la sortie de la station d'épuration, d'eaux de surface et d'eaux du robinet, et la recherche de 53 polluants représentatifs de différentes classes de polluants émergents, dont les médicaments.

Occurrence et concentrations de composés pharmaceutiques dans les eaux de surface et le réseau d'eau potable à Madrid

Valcárcel Y, González Alonso S, Rodríguez-Gil JL, Gil A, Catalá M. Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. *Chemosphere*. 2011; 84: 1336-1348.

Résumé

En Espagne, une grande partie du réseau d'eau potable est alimentée par de l'eau pompée dans les cours d'eau et traitée ensuite en vue de sa potabilisation. Toutefois, il est à craindre une efficacité assez relative pour l'élimination des contaminants émergents, tels les médicaments. Or, il est à noter une forte consommation de produits pharmaceutiques dans ce pays.

Ainsi, les auteurs ont recherché la présence de 33 composés pharmaceutiques, choisis en fonction de la présence d'un intérêt environnemental et sanitaire, d'une forte consommation et des techniques de détection disponibles. L'échantillonnage des eaux de surface a eu lieu en octobre 2007 sur les cinq principaux cours

d'eau madrilènes (la Jarama, la Manzanares, la Guadarrama, le Henares et le Tagus). Les prélèvements d'eau potable, dans des bâtiments publics et des résidences privées de la zone métropolitaine de Madrid, se sont également déroulés en octobre 2007. Les analyses ont été réalisées par chromatographie liquide à haute pression, couplée à un spectromètre de masse en tandem (HPLC-MS/MS⁽⁵⁾).

Vingt-cinq composés pharmaceutiques et métabolites ont été détectés dans les échantillons d'eau de surface prélevés en aval de la sortie des 10 principales stations d'épuration de Madrid. La caféine, la paraxantrine, la nicotine, la cotinine et la carbamazépine ont été retrouvées dans tous les échantillons, et avec les plus fortes concentrations (respectivement 1898 ng/L, 1772,5 ng/L, 527,5 ng/L, 496,5 ng/L et 455,5 ng/L). Pour la première fois en Espagne, les auteurs ont détecté la présence d'ifosfamide (immunosuppresseur utilisé en chimiothérapie).

Le risque environnemental lié à cette contamination des masses d'eaux superficielles a été évalué en calculant les coefficients de risque (CR) sur base des plus basses valeurs de PNEC du réseau trophique des écosystèmes aquatiques (poisson, daphnie et

| Composés retrouvés dans les échantillons d'eau de surface | Groupe thérapeutique | Concentration médiane (ng/L) | Fréquence de détection parmi les 10 échantillons analysés (%) | Coefficient de Risque médian (CR) |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Caféine | stimulant | 1898 | 100 | 2,64 |
| Carbamazépine | anticonvulsivant | 455,5 | 100 | <1 |
| Clarithromycine | antibactérien | 235 | 100 | 5,11 |
| Cotinine | stimulant | 496,5 | 100 | <1 |
| Nicotine | stimulant | 527,5 | 100 | <1 |
| Paraxanthine | stimulant | 1772,5 | 100 | <1 |
| Ranitidine | antisécrétoire gastrique (de type anti-H2) | 396,5 | 100 | <1 |
| Sulfaméthoxazole | antibactérien | 326 | 100 | 2,53 |
| Triméthoprim | antibactérien | 424 | 100 | 4,71 |
| Venlafaxine | antidépresseur | 395,5 | 100 | <1 |
| Metronidazole | antibactérien | 1195,5 | 90 | <1 |
| Ofloxacine | antibactérien | 179 | 90 | <1 |
| Carbamazépine 10,11-époxyde | anticonvulsivant | 102,5 | 80 | <1 |
| Diazépam | anxiolytique | 12,5 | 80 | <1 |
| Erythromycine | antibactérien | 320,5 | 80 | <1 |
| Citalopram hydrobromide | antidépresseur | 54 | 70 | <1 |
| Salbutamol | bronchodilatateur | 16,5 | 70 | <1 |
| Azithromycine anhydre | antibactérien | 120 | 60 | 27,6 |
| Primidone | anticonvulsivant | 234,3 | 50 | <1 |

Composés détectés dans 10 à 20 % des échantillons :

Ciprofloxacine (antibactérien), Lansoprazole (antisécrétoire), Loratadine (antihistaminique), Omeprazole (antisécrétoire gastrique de type IPP), Famotidine (antisécrétoire gastrique de type anti-H2), Ifosfamide (immunosuppresseur).

| Composés retrouvés dans les échantillons d'eau du robinet | Groupe thérapeutique | Concentration médiane (ng/L) | Fréquence de détection parmi les 5 échantillons analysés (%) |
|-----------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Carbamazépine | anticonvulsivant | 4 | 60 |
| Caféine | stimulant | 30 | 100 |
| Cotinine | stimulant | 25 | 100 |
| Nicotine | stimulant | 36 | 60 |
| Venlafaxine | antidépresseur | < LD ⁽⁶⁾ | 20 |

algue) présents. Lorsque le CR est compris entre 1 et 10, cela indique l'existence probable d'un risque toxique environnemental modéré. C'est le cas pour les CR médians de la clarithromycine, le sulfaméthoxazole, le triméthoprim et la caféine. Un risque toxique environnemental élevé est révélé par un CR>10. Les auteurs ont calculé un CR médian de 27,6 pour l'azithromycine anhydre.

Sans présenter de CR médian>1, plusieurs molécules ont présenté de façon plus ponctuelle un CR de faible risque environnemental, compris entre 0,1 et 1, en au moins un point d'échantillonnage. C'est le cas pour l'erythromycine, la carbamazépine, la loratadine, la métronidazole, la paraxanthine, l'oméprazole, la ranitidine et la nicotine.

Afin d'évaluer le risque environnemental total dû aux composés pharmaceutiques présents dans l'échantillon, les auteurs additionnent les CR individuels de chaque molécule recherchée. Cette somme se révèle être supérieure à 10, en chacun des 10 points d'échantillonnage.

Les auteurs insistent sur l'aspect expérimental de cette méthode d'évaluation du risque environnemental, tant *via* les CR individuels que par l'exploitation scientifique de leur somme. Parmi les 33 composés pharmaceutiques recherchés dans les 5 échantillons madrilènes d'eau du robinet, cinq ont été détectés. Il s'agit, par ordre décroissant de concentration médiane de : la nicotine, la caféine, la cotinine, la carbamazépine et la venlafaxine. La cotinine et la caféine, indicateurs de la contamination

anthropique des eaux, ont été retrouvées dans chaque échantillon, à des concentrations comprises, respectivement de 15 à 75 ng/L, et 14 à 34 ng/L. La carbamazépine et la nicotine ont été mis en évidence dans 60 % des échantillons analysés. L'antidépresseur venlafaxine n'a été détecté que dans un seul échantillon. C'est la première fois que la présence de ce composé dans un échantillon d'eau du robinet est mentionnée dans la littérature.

Malgré un petit nombre d'échantillon analysé et des concentrations faibles, les auteurs mettent en évidence la problématique de la présence de ces contaminants pharmaceutiques dans l'eau du robinet.

Commentaire

Cette étude met en évidence la nécessité d'avoir un contrôle de la qualité de l'eau, en termes de teneur en composés pharmaceutiques, à différents maillons de la chaîne de l'eau : des eaux usées aux eaux de distribution, en passant par les eaux de surface. Elle montre également que la recherche et développement dans le domaine de l'évaluation du risque environnemental doivent être encouragés. L'effet cocktail est un sujet dans l'air du temps. La méthode expérimentale de détermination du risque environnemental, exploitant les coefficients de risque, proposée ici est prometteuse. Alors que l'approche unitaire a tout son sens, il faut émettre des réserves par rapport à la méthode de simple addition des CR unitaires pour évaluer le risque environnemental global. En effet, la mise en présence de certaines molécules entre elles peut induire des effets synergiques ou antagonistes. Afin d'éviter toute surestimation ou sous-estimation de ce risque environnemental, il est nécessaire de tenir compte, dans le calcul des CR, des possibles effets synergiques ou antagonistes des molécules entre elles, et ce *via* des PNEC affinis.

Il faut toutefois noter que, bien que certains polluants se retrouvent dans l'eau de consommation humaine, la population générale s'y trouve exposée à de faibles doses. Une exposition chronique à des concentrations très faibles n'est pas nécessairement corrélée avec un risque d'atteinte à la santé humaine.

La concentration en carbamazépine dans l'eau potable (4 ng/L), et celles de la caféine (35 ng/L), de la cotinine (25 ng/L) et de la nicotine (36 ng/L) sont assez similaires aux valeurs retrouvées dans la littérature (Kim *et al.*, 2007; Heberer *et al.*, 2004; Togola and Budzinski, 2008).

Concentration et occurrence de contaminants émergents dans les eaux usées, les eaux de surface et le réseau d'eau potable en Galice

Rodil R, Quintana JB, Concha-Graña E, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodríguez D. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere*. 2012; 86:1040-1049. Epub 2011 Dec 20.

Résumé

Un large programme de surveillance de la qualité des eaux usées, des eaux de surface et de l'eau de distribution a été réalisé en

Galice, dans le nord-ouest de l'Espagne. Il y a quatre campagnes d'échantillonnage, réparties sur chacune des saisons, entre novembre 2007 et septembre 2008.

Sur la base de l'intérêt scientifique et de la probabilité de présence dans le milieu aquatique, les auteurs ont recherché différentes classes de contaminants émergents : 15 médicaments, 19 organophosphorés/retardateurs de flamme/plastifiants, 6 herbicides largement utilisés, 4 insecticides couramment utilisés, 8 cosmétiques à filtres ultraviolet (UV) et le triclosan (principal bactéricide très utilisés dans les produits cosmétiques et connu pour son haut potentiel à former des produits de transformation plus toxiques que la molécule-mère).

Dans chacun des prélèvements, 53 composés chimiques ont été recherchés par une analyse en chromatographie liquide à haute pression, couplée à un spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS), après extraction en phase solide (SPE).

Sur un total de 53 composés chimiques, 19 d'entre eux ont été retrouvés dans les eaux usées à l'entrée des stations d'épuration, à des concentrations médianes supérieures à 0,1 µg/L. Parmi ceux-ci, l'acide salicylique (concentration médiane = 2,4 µg/L), l'ibuprofène (concentration médiane = 7,5 µg/L) et la benzophénone-4 cosmétique à filtre UV (BP-4) (concentration médiane égale à 2,1 µg/L) étaient présents aux concentrations les plus élevées. L'aténolol et le naproxène ont été quantifiés à, respectivement, 0,9 µg/L et 0,75 µg/L. De nombreux organophosphorés ont été détectés, dont des diesters ioniques. À la sortie de la station d'épuration de petite capacité, les auteurs ont détecté 11 composés chimiques parmi les 19 cités précédemment. Les processus de traitement épuratoires semblent donc insuffisamment efficaces pour l'élimination de ces 11 polluants. Il s'agit de composés pharmaceutiques (ibuprofène (264 ng/L), naproxène (109 ng/L), diclofénac (230 ng/L) et aténolol (511 ng/L)), d'organophosphorés et d'un cosmétique à filtre UV (BP-4). Ce dernier, présent à une concentration médiane égale à 1,2 µg/L, était le composé le plus concentré. Parmi les organophosphorés, les composés chlorés TCEP⁽⁷⁾ et TCPP⁽⁸⁾ ne sont pas du tout éliminés par le processus épuratoire, tandis que celui-ci fonctionne mais de façon insuffisante pour TnBP⁽⁹⁾ et TBEP⁽¹⁰⁾, ainsi que pour les organophosphorés diestériques, DPhP⁽¹¹⁾ et DEHP⁽¹²⁾.

Dans les eaux de surface et les 5 échantillons d'eau potable analysés, les organophosphorés ont majoritairement été retrouvés. Le TnBP est détecté à une concentration maximale de 148 ng/L. La concentration médiane du TCPP, organophosphoré chloré, est de 40 ng/L dans l'eau du robinet. Les composés pharmaceutiques (aténolol et carbamazépine) et les cosmétiques à filtre UV présentaient des concentrations inférieures à 10 ng/L dans les eaux de surface. Un échantillon d'eau du robinet a tout de même présenté une teneur en BP-4 de 62 ng/L.

Le triclosan a été détecté dans certains échantillons, mais à des teneurs inférieures à celles reprises dans la littérature scientifique. Les herbicides ont été détectés uniquement lors de la dernière campagne saisonnière, en accord avec l'application saisonnière de ces produits. Ils présentaient une concentration inférieure à 100 ng/L, limite maximale réglementaire pour la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine dans

l'Union européenne. Parmi les insecticides, le DEET⁽¹³⁾ semble être difficilement dégradé (60 %) dans les stations d'épuration, si bien qu'il a parfois été retrouvé dans les effluents, et même dans quelques échantillons d'eau de surface et du robinet, à des concentrations inférieures à 20 ng/L.

Commentaire

Cette étude est localisée mais traite de nombreux contaminants émergents, tels les médicaments, les organophosphorés et les cosmétiques. Les auteurs mettent en évidence la contamination par ces polluants émergents de chaque maillon de la chaîne de l'eau : des eaux à la sortie de station d'épuration aux eaux de surface et à l'eau de distribution.

L'eau du robinet n'est donc pas exempte de contaminants émergents. Ainsi, le TCP, un organophosphoré chloré, y a été retrouvé à une concentration médiane de 40 ng/L. Tandis que le cosmétique BP-4 y a été quantifié à 62 ng/L.

Bien que les familles de polluants émergents comme les organophosphorés, les cosmétiques ou les médicaments, se retrouvent dans l'eau potable, et que la population générale s'y trouve exposée, cela ne signifie pas pour autant qu'il y ait un risque d'atteinte à la santé humaine. En effet, ces composés pharmaceutiques sont présents à des concentrations très faibles. Il est nécessaire d'avoir plus de données toxicologiques pour être capable de déterminer si les concentrations citées ici sont, ou non, dangereuses pour la santé de l'Homme, *via* une exposition chronique à ces produits.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'Espagne est un pays dominé par une forte consommation de produits pharmaceutiques. Il est à craindre que celle-ci ait des répercussions sur la qualité de l'eau issue des stations d'épuration, et rejetée dans le milieu naturel. Une grande partie du réseau d'eau potable est alimentée par de l'eau pompée dans ces cours d'eau et traitée en vue de sa potabilisation.

Les études analysées ici pointent bien la problématique de la non-élimination des polluants émergents tout au long du trajet que prend l'eau, depuis son statut d'eaux usées à celui d'eau du robinet. Ainsi, ces contaminants se retrouvent à l'entrée et à la sortie des stations d'épuration, dans les eaux de surfaces, ainsi que dans l'eau du robinet destinée à la consommation humaine. Cette problématique semble concerner plusieurs groupes de contaminants émergents : les médicaments, mais aussi les organophosphorés/retardateurs de flamme/plastifiants, des herbicides, des insecticides, des cosmétiques à filtre UV...

L'outil d'évaluation du risque environnemental exploitant les coefficients de risque est prometteur, et permet d'ores et déjà de donner une idée du risque environnemental potentiel lié aux médicaments dans

les eaux de surface et d'effluents. Toutefois, cet outil est encore expérimental. Les PNEC ne tiennent pas compte des effets synergiques (ou antagonistes) possibles entre polluants environnementaux. Ainsi, afin d'évaluer le risque environnemental encouru, il est nécessaire d'affiner les PNEC utilisés.

La présence, entre autres, de composés pharmaceutiques dans l'eau destinée à la consommation humaine a initié de nombreuses réflexions scientifiques sur l'impact sanitaire d'une telle exposition chronique. Toutefois, la communauté scientifique ne s'accorde pas sur les possibles effets à court et long terme pour la population générale, liés à une exposition chronique à des faibles concentrations en composés médicamenteux. La recherche scientifique est nécessaire et urgente dans ce domaine.

Lexique

- (1) CR: coefficient de risque.
- (2) EMEA: European Medicines Agency = Agence européenne des médicaments.
- (3) MEC: Measured Environmental Concentration = Concentration environnementale mesurée.
- (4) PNEC: Predicted No-Effect Concentration = concentration estimée du médicament sélectionné, à laquelle il n'y a pas d'effet de toxicité aiguë.
- (5) LC-MS/MS: chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse en tandem.
- (6) LD: limite de détection.
- (7) TCEP: organophosphoré Tri(2-chloroethyl)phosphate.
- (8) TCP: organophosphoré Tri(chloropropyl)phosphate.
- (9) TnBP: organophosphoré Tri-n-butyl phosphate.
- (10) TBEP: organophosphoré Tributoxyethyl phosphate.
- (11) DPhP: organophosphoré Diphenylphosphate.
- (12) DEHP: organophosphoré Diethylhexyl phosphate.
- (13) DEET: insecticide N, N,-diethyl-m-toluamide.

Publications de référence

Heberer T, Mechlinski A, Fanck B *et al.* Field studies on the fate and transport of pharmaceutical residues in bank filtration. *Ground Water Monit Remediat.* 2004; 24: 70-77.

Jones OA, Lester JN, Voulvoulis N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends Biotechnol.* 2005; 23: 163-167.

Kim SD, Cho J, Kim IS *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* 2007; 41: 1013-1021.

Kümmerer K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use: present knowledge and future challenges. *J Environ Manage.* 2009; 8: 2354-2358.

Mompelat S, Le BB, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environ Int.* 2009; 35: 803–814.

Togola A, Budzinski H. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *J.Chromatogr A.* 2008; 1177 : 150–158.

Revue de la littérature

Stuart M, Lapworth D, Crane E et al. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci Total Environ.* 2011 In Press, Corrected Proof.

Touraud E, Roig B, Sumpter J et al. Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: Risk for humans? *Int J Hyg Envir Health.* 2011; 214: 437-441.

Autres publications identifiées

Houeto P, Carton A, Guerbet M et al. Assessment of the health risks related to the presence of drug residues in water for human consumption: Application to carbamazepine. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2011 In Press, Uncorrected Proof.

Les composés pharmaceutiques sont souvent détectés à des teneurs de l'ordre du ng/L dans le réseau d'eau de consommation. Évaluation du risque sanitaire. La carbamazépine et son métabolite ne semble pas générer un impact négatif sur la santé humaine.

Jin X, Peldszus S. Selection of representative emerging micropollutants for drinking water treatment studies: A systematic approach. *Sci Total Environ.* 2011, In Press, Corrected Proof.

Développement d'une méthode permettant de sélectionner les composés représentatifs de groupes de polluants émergents en vue de déterminer les effets des traitements de potabilisation sur la charge polluante.

da Silva B, Jelic A, López-Serna R et al. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. *Chemosphere.* 2011; 85: 1331-1339.

Occurrence de médicaments dans les eaux de surface de l'Ebro, fleuve espagnol. Étude de la distribution entre la phase liquide et la phase solide. Étude de la distribution géographique et des principales sources de contamination.

Mots clés utilisés pour la recherche bibliographique

Drinking water, Emerging pollutant, Pharmaceuticals, River, Surface water, Tap water.