

# État de la contamination des eaux de consommation humaine : présentation d'une approche globale\*

CHRISTOPHE ROSIN<sup>1</sup>

JEAN-SÉBASTIEN PY<sup>1</sup>

NICOLE RIMLINGER<sup>1</sup>

CHRISTELLE PALLEZ<sup>1</sup>

ADELINE COLIN<sup>1</sup>

GWENN VO VAN REGNAULT<sup>2</sup>

JEAN-FRANÇOIS MUNOZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Anses  
Laboratoire d'hydrologie  
de Nancy  
40, rue Lionnois  
54000 Nancy  
France  
<christophe.rosin@  
anses.fr>  
<jean-sebastien.py@  
anses.fr>  
<rimlingernicole@  
yahoo.fr>  
<christelle.pallez@  
anses.fr>  
<adeline.colin@anses.fr>  
<jean-francois.munoz@  
anses.fr>

<sup>2</sup> Anses, DER  
Unité d'évaluation des  
risques liés à l'eau  
14, rue Pierre-et-Marie-  
Curie  
94701 Maisons-Alfort  
cedex  
France  
<gwenn.vovanregnault  
@anses.fr>

**Tirés à part :**  
C. Rosin

**Résumé.** L'occurrence de 44 médicaments humains et vétérinaires a été étudiée dans les ressources en eaux brutes et les eaux de distribution publique. Une campagne d'échantillonnage de 285 sites a été réalisée entre 2009 et 2010 sur l'ensemble des départements français ; deux tiers des échantillons étant des eaux produites à partir d'eaux d'origine souterraine et un tiers à partir d'eaux d'origine superficielle. Dans les eaux traitées, 19 molécules ont été détectées au moins une fois, dont 14 à des teneurs supérieures à la limite de quantification. Soixante-quinze pour cent des échantillons ne contiennent aucune molécule quantifiable et, pour les 25 % d'échantillons positifs, les analyses révèlent généralement la présence simultanée d'une à quatre molécules. Les molécules les plus fréquemment détectées sont l'époxy-carbamazépine, la carbamazépine, l'oxazépam et l'hydroxybupropifène. Les niveaux de concentration des molécules sont généralement faibles avec plus de 90 % des échantillons présentant une concentration cumulée inférieure à 25 ng/L. Trente-cinq pour cent des eaux brutes superficielles et 70 % des eaux brutes souterraines ne renferment aucune molécule à des teneurs supérieures à la limite de quantification. Trente molécules ont été détectées au moins une fois, dont 16 à des teneurs supérieures à la limite de quantification. Les eaux brutes présentent généralement un plus grand nombre de molécules que les eaux traitées. Les concentrations cumulées en eaux brutes superficielles sont généralement supérieures à celles des eaux brutes souterraines.

**Mots clés :** analyses d'eaux ; eaux destinées à la consommation humaine ; résidus de médicaments ; campagne nationale

## Abstract

### **Assessing contamination in drinking water: a global approach**

*The presence of 44 human and veterinary pharmaceuticals was studied in samples of raw and treated water from public water systems: 2/3 from groundwater and 1/3 from surface water. In treated water, 19 pharmaceuticals were detected at least once, 14 of them at levels above the limit of quantification. Some 75% of the treated water samples did not contain any of the studied pharmaceuticals. In the other 25%, we quantified from 1 to 4 pharmaceuticals. The substances detected most often (caffeine excepted) are epoxy-carbamazepin, carbamazepin, oxazepam, and hydroxybupropfen. For 90% of these samples, concentrations totaled less than 25 ng/L. In the raw water samples, about 35% of surface water and 70% of groundwater contained no pharmaceuticals. In these raw water samples, 30 substances were detected at least once, 16 of them at levels above the limit of quantification. Raw water generally contained more pharmaceuticals than treated water. Cumulative concentrations in raw surface water were generally higher than in raw groundwater.*

**Key words:** water analysis ; drinking water ; drug residues ; national screening programme.

\* Cet article est déjà paru dans *ERS* : Rosin C, Py JS, Rimlinger N, et al. Campagne nationale d'analyse des résidus de médicaments dans les eaux de consommation : aboutissement d'une démarche globale. *Environ Risque Sante* 2012 ; 11 : 287-93. doi : 10.1684/ers.2012.0550.

Pour citer cet article : Rosin C, Py JS, Rimlinger N, Pallez C, Colin A, Vo Van Regnault G, Munoz JF. État de la contamination des eaux de consommation humaine : présentation d'une approche globale. *Environ Risque Sante* 2018 ; 17(S1) : 15-21. doi : 10.1684/ers.2017.1069

La présence des résidus de médicaments dans les eaux de consommation constitue une préoccupation importante pour la communauté scientifique et les pouvoirs publics. Plus de 3 000 principes actifs à usage humain et 300 à usage vétérinaire sont actuellement disponibles sur le marché français. Ces molécules se caractérisent par une très grande diversité de structures chimiques.

Lorsque les molécules utilisées à des fins thérapeutiques ou diagnostiques ne sont pas totalement dégradées dans l'organisme, elles sont excrétées principalement dans les selles et les urines sous leur forme initiale ou sous la forme d'un ou de plusieurs métabolites. Ces résidus de médicaments humains ou vétérinaires peuvent être rejetés dans le milieu naturel à travers les stations d'épuration et les effluents hospitaliers, mais également le lessivage des sols et l'aquaculture pour les médicaments vétérinaires.

Les niveaux de concentration dans les eaux naturelles varient selon la stabilité chimique, la biodégradabilité, les caractéristiques physicochimiques des molécules et les performances des stations d'épuration. Depuis 1993, quelques travaux portant sur les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) mettent en évidence des teneurs des composés et des concentrations variables à des concentrations variant du ng/L au µg/L.

L'objectif de cette étude est de dresser un état des lieux des teneurs en médicaments dans les EDCH françaises, afin de disposer de données relatives à la contamination des EDCH nécessaires aux travaux d'évaluation des risques sanitaires. La liste des molécules recherchées a été issue des travaux de hiérarchisation réalisés en 2008 [1]. Cette hiérarchisation, réalisée par classe thérapeutique, est basée sur les quantités consommées, l'activité biologique des molécules et leur solubilité.

## Échantillonnage

Tous les départements ont pu faire l'objet d'un échantillonnage grâce à une étroite collaboration des Agences régionales de santé (ARS), de la Délégation territoriale-ARS (DT-ARS) et des laboratoires agréés au titre du contrôle sanitaire des eaux. Pour les eaux brutes, 285 échantillons ont été analysés : deux tiers de ces échantillons sont d'origine souterraine et un tiers d'origine superficielle. Les eaux traitées correspondant à ces eaux brutes représentent, en termes de débit d'eaux distribuées, 24 % de la population de l'ensemble du territoire national. Py et al. [2] ont examiné en détail la stratégie d'échantillonnage aboutissant à ce niveau de représentativité.

La notion d'eau traitée correspond à l'eau produite telle que mise en distribution ; dans certains cas, ces eaux sont délivrées sans aucun traitement.

Quatre-vingts pour cent des échantillons parviennent au laboratoire le lendemain du prélèvement et 95 % dans les deux jours. Le délai maximal d'acheminement est de cinq jours.

## Analyses

Toutes les molécules ont été analysées par une méthode multirésidus par extraction sur phase solide et analyse par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (HPLC-MSMS), le gadolinium a été analysé par couplage torche à plasma-spectrométrie de masse (ICP-MS).

Le *tableau 1* résume les principales conditions opératoires pour la méthode HPLC-MSMS.

Parmi les 75 molécules issues des travaux de hiérarchisation, 44 molécules ont pu être dosées, soit les deux tiers (*tableau 2*).

Les compromis analytiques inhérents à la mise en œuvre d'une méthode multirésidus induisent une sensibilité moindre pour certains composés, notamment pour les hormones retenues (limite de quantification plus élevée).

## Résultats et discussion

Le *tableau 2* présente de façon décroissante les fréquences de détection et de quantification par molécule en eaux brutes et en eaux traitées. Sur les 44 molécules recherchées :

- en eaux brutes : 30 molécules ont été détectées au moins une fois, dont 16 à des concentrations supérieures à la limite de quantification avec des niveaux de concentrations variant de 1 à 443 ng/L (paracétamol) ;
- en eaux traitées : 19 molécules ont été détectées au moins une fois, dont 14 à des concentrations supérieures à la limite de quantification avec des niveaux de concentrations variant de 1 à 102 ng/L (acide salicylique).

Les molécules les plus fréquemment détectées sont dans les eaux brutes, la carbamazépine, l'oxazépam, le paracétamol et l'époxy-carbamazépine, et dans les eaux traitées, l'époxy-carbamazépine, la carbamazépine, l'oxazépam et l'hydroxybuprofène. L'oxazépam, retrouvé fréquemment dans les eaux brutes et les eaux traitées, est à la fois une molécule-mère et un métabolite de benzodiazépines.

Ces résultats sont conformes à ceux issus de la littérature et d'autres campagnes d'analyses [3].

Les fréquences relatives des différentes molécules varient en fonction de la nature de l'eau. Ainsi, dans les eaux traitées, les métabolites sont plus fréquemment détectés que dans les eaux brutes (époxy-carbamazépine,

**Tableau 1.** Conditions opératoires pour la méthode chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (HPLC-MSMS).

Table 1. Operating conditions for HPLC-MSMS analysis.

Étapes	Conditions opératoires
Prélèvement des échantillons	Flacons en verre brun contenant du thiosulfate de sodium
Extraction	j + 1 à j + 2 : extraction sur phase solide avec cartouche SPE OASIS HLB <sup>®</sup> Extraction à deux pH (pH2 et pH7) Élution : méthanol Reprise : mélange eau/méthanol
Analyse	HPLC : colonnes Hypersil Gold <sup>®</sup> et X-terra <sup>®</sup> Phase mobile : eau/méthanol (+0,1 % d'acide formique en ESI+) Mode d'ionisation : électrospray positif (ESI+) et électrospray négatif (ESI-)
Contrôle qualité	Blancs d'extraction et d'injection Dopage des eaux brutes (ESU et ESO) et des eaux traitées (ESU) Étalon interne d'extraction : kétoprofène D3 (ESI+) et traceurs d'injection caféine C13 (ESI+) et ibuprofène D3 (ESI-) Confirmation des échantillons positifs sur plusieurs transitions (rapport d'abondance relative) lorsque cela est possible

HPLC-MSMS : chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem ; ESI+ : *Positive Electro Spray Ionisation* ; ESU : eau de surface ; ESO : eau souterraine.

hydroxyibuprofène). La caféine, qui représente un marqueur de l'activité anthropique domestique plutôt qu'un résidu de médicament, est présente dans une eau brute sur deux et dans une eau traitée sur quatre (principalement dans les eaux d'origine superficielle).

Les molécules retrouvées dans les eaux brutes et les eaux traitées sont sensiblement les mêmes. Néanmoins, quelques spécificités sont observées :

- les eaux brutes superficielles présentent des fréquences de détection de molécules plus importantes que les eaux brutes souterraines ;
- en revanche, le nombre de molécules détectées dans les eaux traitées d'origine souterraine ou superficielle est sensiblement le même.

Les figures 1A et B représentent le nombre de molécules quantifiées dans les échantillons réalisés sur les eaux brutes et sur les eaux traitées en fonction de la nature de l'eau. Ces graphiques mettent en évidence les éléments suivants :

- les eaux brutes présentent généralement un plus grand nombre de molécules que les eaux traitées ;
- 35 % des eaux brutes superficielles et 70 % des eaux brutes souterraines ne présentent aucune molécule à des teneurs supérieures à la limite de quantification ;
- aucune molécule n'a été quantifiée pour 78 % des eaux traitées. Quinze pour cent des échantillons d'eaux traitées contiennent une molécule et 7 % en contiennent plus d'une.

Les figures 2A et B présentent les niveaux de concentrations cumulées obtenus pour des eaux d'origines souterraine et superficielle. Il en ressort que :

- moins de 5 % des eaux traitées présentent une teneur cumulée supérieure à 100 ng/L (deux sites). Cette proportion est sensiblement identique pour les eaux

d'origines souterraine et superficielle. Les eaux traitées présentant des teneurs cumulées importantes sont généralement liées à des ressources (superficielles ou souterraines) soumises à des pressions anthropiques (informations recueillies à partir de questionnaires complétées par les DT-ARS) ;

- les concentrations cumulées mesurées en eaux brutes sont sensiblement plus importantes. Toutefois, la majorité des eaux présente une teneur cumulée en résidus de médicaments inférieure à 25 ng/L ;
- les concentrations cumulées en eaux brutes superficielles sont généralement supérieures à celles des eaux brutes souterraines.

Quelques analyses physicochimiques ont été réalisées au cours de cette campagne afin de rechercher un éventuel lien entre des indicateurs de la qualité de l'eau et la présence de résidus de médicaments. Des analyses de corrélation avec des paramètres, tels que le bore, l'ammonium et les orthophosphates, ne mettent pas en évidence de lien direct avec les teneurs en résidus de médicaments observées. Toutefois, les échantillons contenant une très faible teneur en carbone organique total (< 1 mg/L) présentent une fréquence d'échantillons positifs sensiblement plus faibles.

La taille des installations, représentée ici par le débit de production en m<sup>3</sup>/jour, est liée à la fréquence de résultats positifs et au nombre de molécules détectées dans les eaux brutes. En effet, les plus petites installations (< 100 m<sup>3</sup>/jour) ont une faible fréquence de résultats positifs (de l'ordre de 50 %) et un nombre de molécules détectées plus faible que pour les installations plus importantes subissant généralement une pression anthropique plus importante.

**Tableau 2.** Fréquence de détection et de quantification des différentes molécules dans les eaux brutes et traitées.

Table 2. Frequency of detection and quantification of pharmaceuticals in raw and treated water.

Molécules	Eaux brutes			Eaux traitées <sup>a</sup>		
	Fréquence de résultats quantifiables (> LQ) (%)	Fréquence de détection (> LD) (%)	Teneur maximale (ng/L)	Fréquence de résultats quantifiables (> LQ) (%)	Fréquence de détection (> LD) (%)	Teneur maximale (ng/L)
Oxazépam	18,7	27,1	161	4,0	7,2	91
Paracétamol	13,5	23,6	443	1,1	4,1	71
Carbamazépine	12,6	29,8	48	4,0	9,0	33
Époxycarbamazépine	11,3	20,8	8	7,6	14,8	6
Losartan	4,3	10,0	11	0	0,7	Traces
Gadolinium	2,8	2,8	19	1,4	1,4	12
Hydrochlorothiazide	2,6	8,1	48	0	0,7	Traces
Kétoprofène	1,8	3,9	258	0,4	0,4	36
Acide salicylique	1,6	2,1	57	1,0	1,0	102
Ramipril	1,5	7,4	31	0	0	
Hydroxyibuprofène	1,3	5,0	83	2,3	5,8	85
Diclofénac	1,1	2,6	16	0	0	
Ibuprofène	1,1	2,5	19	0	1,4	Traces
Naftidrofuryl	1,1	1,8	2	1,8	5,5	3
Sulfadimérazine	0,7	1,4	54,4	0	0	
Aténolol	0	4,8	Traces	0	0	
Danofloxacin	0	3,8	Traces	0,8	3,5	57
Ofloxacin	0	2,0	Traces	0,8	1,5	35
Érythromycine	0	1,7	Traces	0	0	
Lincomycine	0	1,4	Traces	0	0	
Amoxicilline	0	0,9	Traces	0	0	
Trimétazidine	0	0,8	Traces	0	0,4	Traces
Florfenicol	0	0,7	Traces	0	0,4	Traces
Ramiprilate	0	0,7	Traces	0	0	
Doxycycline	0	0,5	Traces	0	0	
Amlodipine	0	0,4	Traces	0	0	
Fluvoxamine	0	0,4	Traces	0	0	
Parconazole	0	0,4	Traces	0	0	
Tylosine	0	0,4	Traces	0,4	2,2	20
17β-estradiol	0	0		0,5	0,5	77
Altrénogest	0	0		0	0	
Ampicilline	0	0		0	0	
Clorsulon	0	0		0	0	
Cyclophosphamide	0	0		0	0	
Dicyclanil	0	0		0	0	
Estrone	0	0		0	0	
Furosémide	0	0		0	0	
Ifosfamide	0	0		0	0	
Lévamisol	0	0		0	0	
Lévonorgestrel	0	0		0	0	
Métrifonate	0	0		0	0	
Pravastatine	0	0		0	0	
Progestérone	0	0		0	0	
Ranitidine	0	0		0	0	

<sup>a</sup> Eau produite telle que mise en distribution ; dans certains cas, ces eaux sont délivrées sans aucun traitement.

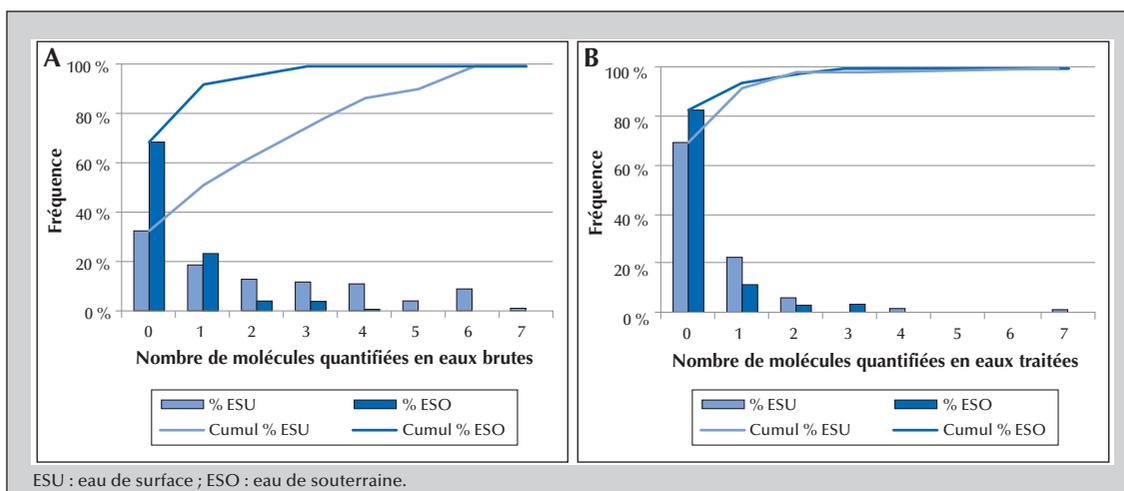


Figure 1. Nombre de molécules quantifiées en eaux brutes (A) et en eaux traitées (B) en fonction de l'origine de l'eau.

Figure 1. Number of molecules quantified in raw water (A) and in treated water (B) according to the type of water.

L'efficacité des différentes filières de potabilisation a été estimée à partir des échantillons présentant des teneurs cumulées en médicaments supérieures à 100 ng/L. Au total, ces résultats concernent 78 couples eaux brutes-eaux traitées. Ces données doivent être interprétées avec prudence puisque la finalité de cette démarche n'était pas d'étudier spécifiquement l'efficacité des filières de traitement et que certaines limites doivent être précisées : un seul prélèvement par filière et pas de prise en compte du temps de séjour de l'eau dans la station de traitement. Les résultats mettent en évidence un relativement bon abattement obtenu par simple désinfection qui peut s'expliquer par la faible stabilité de certaines molécules en présence de chlore et/ou la transformation des

molécules-mères en produits de dégradation et une efficacité supérieure pour des traitements plus poussés (70 à 80 %).

Un site présente sept molécules dans une eau traitée : il s'agit d'une eau d'origine superficielle soumise à des pressions anthropiques et en aval de rejets hospitaliers.

Lors de cette étude nationale, des questionnaires ont été complétés par les DT-ARS afin de mieux connaître les filières de traitement mises en œuvre. Quatre catégories de filières ont ainsi été identifiées :

- simple désinfection (A1) ;
- traitement physicochimique simple (A2, par exemple filtration sur sable) ;
- traitement poussé incluant ozonation et charbon actif (A3) ;

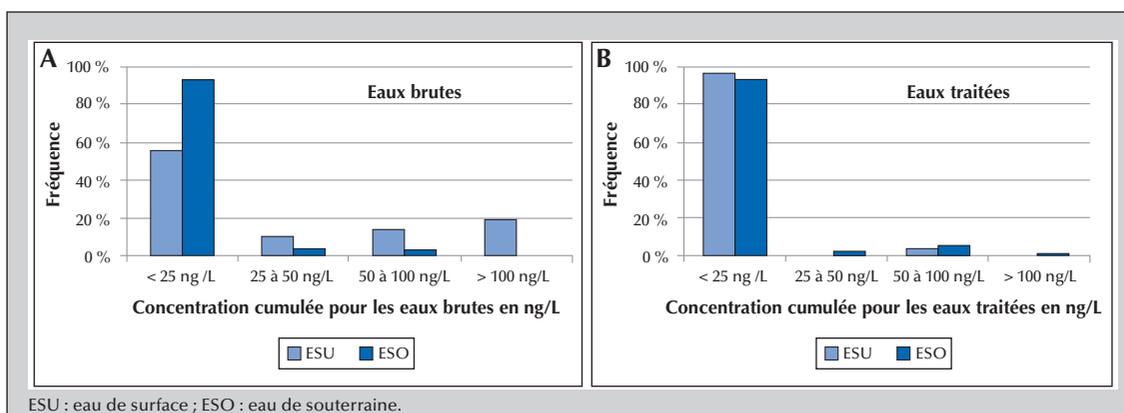
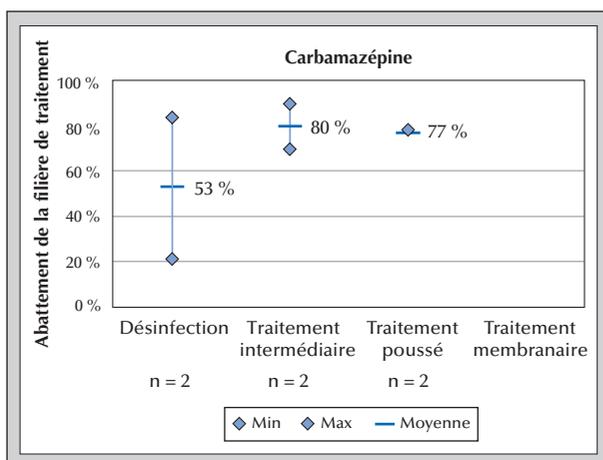


Figure 2. Niveaux de concentrations cumulées de résidus de médicaments dans les eaux brutes (A) et dans les eaux traitées (B).

Figure 2. Cumulative concentrations of pharmaceuticals in raw water (A) and in treated water (B).



**Figure 3.** Abattement minimum, maximum et moyen, en fonction de la filière de traitement pour la carbamazépine.

**Figure 3.** Minimum, maximum and mean removal of carbamazepin according to the water treatment plant.

– traitement membranaire (A3).

L'efficacité de ces différentes filières a été estimée à partir des échantillons présentant des teneurs cumulées en médicaments supérieures à 100 ng/L. Les résultats, présentés pour la carbamazépine (figure 3), mettent en évidence :

– un relativement bon abattement obtenu par simple désinfection qui peut s'expliquer par la faible stabilité de certaines molécules en présence de chlore et/ou la transformation des molécules-mères en produits de dégradation ;

– une efficacité de l'ordre de 75 à 80 % pour les traitements de filtration et les traitements poussés.

Dans cette campagne, la présence de la caféine (utilisée comme traceur de l'activité humaine domestique) et de carbamazépine (molécule du système nerveux central très rémanente dans l'environnement) a été testée comme indicateur pour prédire la présence de résidus de médicaments dans les eaux. De meilleurs résultats sont obtenus pour la carbamazépine avec un taux de prédiction satisfaisante de 77 % pour les eaux brutes et 88 % pour les eaux traitées.

L'ensemble des résultats de cette campagne est disponible sur le site internet de l'Anses [4].

## Conclusions et perspectives

Cette campagne nationale a permis de dresser un état des lieux des niveaux de concentration en résidus de médicaments avec un taux de couverture de 24 % de l'eau de consommation produite en France.

La confrontation de la liste des 44 molécules dosées par rapport aux 75 molécules d'intérêt de la liste prioritaire assure une bonne couverture pour la plupart des classes thérapeutiques. Cependant, des investigations complémentaires devraient être menées pour les anticancéreux, les anticoccidiens et les antiparasitaires. Il faut noter que de nombreuses molécules propriétaires, très largement utilisées, n'ont pas pu être analysées en raison des difficultés pour se procurer les standards.

Ces résultats permettront d'alimenter en données l'exposition des consommateurs aux résidus de médicaments via l'EDCH.

La comparabilité des données entre les différents laboratoires devrait progresser grâce à la multiplication des essais interlaboratoires et des travaux de normalisation qui devrait aboutir prochainement à la parution d'une norme analytique.

Il est difficile d'établir une typologie de sites présentant des teneurs importantes en résidus de médicaments. Néanmoins, les résultats de cette campagne montrent que les EDCH produites à partir d'eaux superficielles par des filières de potabilisation présentant de gros débits sont plus impactées.

Une prise en compte des métabolites apparaît également incontournable au regard de la métabolisation et de la dégradation dans l'environnement de nombreuses molécules.

Dans la mesure où il apparaît contraignant et coûteux de rechercher un grand nombre de molécules, une poursuite des investigations sur des molécules sentinelles ou des « traceurs » constitue un axe de travail important au regard de la diversité des molécules présentes sur le marché.

Enfin, le comportement de ces molécules en réseaux de distribution et leur réaction avec les oxydants de la désinfection constitueront une dernière étape afin d'appréhender de plus près l'exposition réelle de la population.

En termes d'évaluation des risques sanitaires, les travaux d'expertise relatifs aux résidus de médicaments vétérinaires retrouvés dans les EDCH lors de cette campagne ont fait l'objet de deux rapports [5, 6]. ■

## Remerciements et autres mentions

Les auteurs remercient le bureau EA4 de la Direction générale de la Santé pour le financement de cette étude depuis 2007 dans le cadre du Plan national Cancer 1, l'ANSM (ex-Afssaps) pour son soutien en 2009, ainsi que les ARS et leurs délégations territoriales sans lesquelles cette campagne d'échantillonnage n'aurait pu être réalisée.

Ce travail a été réalisé grâce à l'implication et aux efforts de l'ensemble du personnel du laboratoire

d'hydrologie de l'Anses et en particulier Marie-Christelle Clavos, Caroline Hollard, Alexandra Garnier et Cristina Bach. Enfin, les auteurs remercient les collègues des autres entités de l'Anses et, plus particulièrement, Pascale

Panetier (Unité d'évaluation des risques liés à l'eau) et Pascal Sanders (LERMVD).

**Liens d'intérêts :** les auteurs déclarent ne pas avoir de lien d'intérêt.

## Références

1. Afssa. *Hiérarchisation des résidus de médicaments d'intérêt pour l'analyse des ressources et des eaux traitées*. Maisons-Alfort : Afssa, 2008.
2. Py JS, Rosin C, Hollard C, et al. Stratégie d'échantillonnage pour la campagne nationale de recherche des résidus de médicaments dans l'eau. *Bull Epidemiol* 2009 ; 34 : 4-6.
3. Afssa. *Synthèse des résultats de campagnes d'analyses de résidus de médicaments dans les eaux effectuées par les DRASS dans trois bassins pilotes*. Maisons-Alfort : Afssa, 2009.
4. Anses. *Campagne nationale d'occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine. Ressources en eaux brutes et eaux traitées*. Maisons-Alfort : Anses, 2011.
5. Afssa. *Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : volet méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine*. Maisons-Alfort : Afssa, 2010.
6. Anses. *Avis et rapport de l'Anses relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : méthode générale et application à la carbamazépine et à la danofloxacin*. Maisons-Alfort : Anses, 2013.