



Méthodes

Occurrence du gadolinium anthropique dans les eaux destinées à la consommation humaine

J.-S. Py(1), A. Garnier(1), G. Vo Van Regnault(2), J.-F. Munoz(1)

(1) Anses, Laboratoire d'hydrologie de Nancy

(2) Anses, Direction de l'évaluation des risques



D'octobre 2009 à juin 2010, le laboratoire d'hydrologie de Nancy de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses, France) a mis en œuvre une étude visant à déterminer la fréquence et le niveau de concentration en gadolinium anthropique dans les eaux brutes et les eaux traitées de 285 sites français. L'étude a porté sur une liste de 45 substances réparties en 11 familles pharmaceutiques, médicaments humains et vétérinaires parmi lesquels on retrouve la famille des produits de contraste qui comprend notamment le gadolinium. La campagne de prélèvements et d'analyses a permis de définir l'occurrence du gadolinium dans les eaux destinées à la consommation humaine et les ressources en eaux brutes, mais également de faire un lien avec la présence d'autres traceurs anthropiques dans les eaux, comme le bore et la caféine.

De nombreuses études nationales et internationales ont mis en évidence la présence à l'état de traces dans l'eau des rivières de médicaments pouvant entraîner des effets biologiques sur les écosystèmes. En France, des campagnes exploratoires de mesure de la contamination des ressources d'origines superficielle et souterraine, utilisées pour la production d'eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) dans trois bassins hydrographiques (Seine-Normandie, Adour-Garonne et Rhône-Méditerranée-Corse) ont montré la présence de 20 substances actives sur 141 sites répartis sur ces bassins. Dans ce contexte, la direction générale de la santé a mandaté l'Anses pour réaliser une étude nationale sur la présence de résidus de médicaments dans l'eau de consommation (eau brute et eau traitée). Cette étude s'inscrit dans différents plans et coordinations nationales: Plans Nationaux Santé Environnement 2004-2008 (dit PNSE 1), 2009-2013 (PNSE 2) et « Grenelle de l'Environnement ».

Dans le cadre de cette campagne nationale d'occurrence, l'Anses a sélectionné une liste de 76 substances appartenant à 11 familles pharmaceutiques et mis en œuvre une stratégie d'échantillonnage (Py *et al.*, 2009), afin d'analyser ces substances dans environ 300 couples d'eaux brutes et d'eaux traitées en sortie de station de potabilisation prélevés sur l'ensemble du territoire français et dans les départements d'Outre-mer (DOM), ce qui permet de couvrir environ 25 % de la population. Un des objectifs de l'étude est de déterminer la fréquence et le niveau de concentration en gadolinium anthropique dans ces échantillons.

Le gadolinium appartient à la famille des lanthanides, qui compose le groupe des terres rares avec le scandium et l'yttrium. Les lanthanides sont la plupart du temps présents dans les minerais et les argiles, mais également dans les eaux d'origines souterraine et superficielle dont les teneurs sont fonctions du régime hydrique. La pluviométrie et la nature des sols permettent à l'eau de percoler et d'extraire les éléments chimiques du sol. Le gadolinium est donc naturellement présent dans l'eau et l'environnement.

Le gadolinium trouve des applications industrielles dans la fabrication d'alliages pour lesquels il permet d'améliorer la dureté et les propriétés de transformation, dans la fabrication de

tubes cathodiques grâce à ses propriétés de phosphorescence, et, plus récemment, dans la fabrication de réfrigérateurs. Il présente également des propriétés paramagnétiques du fait de ses sept électrons dépareillés. Il est donc fréquemment utilisé comme produit de contraste en imagerie médicale. En raison des effets toxiques de l'ion Gd^{3+} libre qui entre en compétition avec le calcium dans le corps humain, les industries pharmaceutiques ont mis en œuvre dans les années 1980 un processus de chélation afin de permettre son utilisation pour un usage clinique. Actuellement, quatre polyaminocarboxylates de gadolinium (III) sont utilisés.

Les niveaux de concentration injectés lors d'un examen par imagerie par résonance magnétique (IRM) se situent entre 0,1 et 0,2 mmol/kg de poids corporel. Kümmerer *et al.*, 2000, ont montré que la concentration en gadolinium dans les urines peut alors atteindre 350 mg/L 24 heures après l'examen et 7 $\mu g/L$ après 39 jours. Möller *et al.*, 2002 ont étudié l'efficacité des stations d'épuration (STEP) sur le gadolinium présent dans la phase dissoute et les boues. Ils ont montré que le gadolinium anthropique n'est pas retenu dans les STEP et qu'il est encore présent à 90 % dans la phase dissoute. Knappe *et al.*, 2005, ont montré que cet élément est stable au moins pendant 6 mois dans des conditions naturelles en raison d'un passage à un état anionique. Il n'est donc ni adsorbé sur les surfaces de particules minérales ni sur les matières en suspension.

Sa fréquence d'utilisation en clinique, son passage et sa biopersistance dans les différents compartiments de l'environnement et en particulier l'eau, en font un bon traceur des résidus de médicaments et a conduit l'Anses à intégrer le Gadolinium dans la liste des 76 substances pharmaceutiques de cette étude.

Dans les échantillons environnementaux, comme les eaux, le gadolinium (Gd) pourra donc avoir deux origines: une origine naturelle et une origine anthropique. Il est essentiel dans notre étude de différencier le Gd d'origine géologique du Gd d'origine anthropique. Pour cela, il existe différentes méthodes: des méthodes analytiques séparatives comme le couplage d'une chromatographie liquide à une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire (ICP-MS), ou à l'aide de cartouche sélective. Mais également des



Méthodes

méthodes basées sur une comparaison du profil des terres rares qui permettent une analyse directe de l'échantillon par ICP-MS. Le choix de la méthode analytique a été fait en fonction du volume d'échantillons à analyser et de la simplicité/rapidité de mise en œuvre. Dans ces conditions, nous avons privilégié l'approche du profil des terres rares en raison du volume d'échantillonnage important (600 points répartis sur 5 mois), et de la simplicité de mise en œuvre de cette méthode. Cette méthode est basée sur la décroissance en fonction de la masse atomique de la répartition des terres rares, les terres rares légères étant plus abondantes que les terres rares lourdes. Les niveaux de concentration obtenus pour chaque terre rare sont normalisés selon des tables de répartition. En effet, pour normaliser les concentrations les géochimistes utilisent soit les météorites de chondrites, soit les shales (terme anglais servant à désigner une catégorie de roches sédimentaires formées d'éléments fins, pélites). Nous avons retenu d'utiliser la table des chondrites et une confirmation des résultats a été réalisée en normalisant les données avec les tables de PAAS (*Post Archean Australian Shales*) et de NASC (*North American Shale Composite*). Cette démarche a permis de conforter les données émises.

Occurrence du gadolinium anthropique dans les EDCH

Afin de déterminer la fréquence et le niveau de concentration en Gd anthropique dans les eaux brutes et les eaux traitées, nous avons dans un premier temps recherché la présence de gadolinium total (naturel et anthropique) dans nos prélèvements. Dans un second temps, nous avons soustrait la concentration estimée en gadolinium naturel pour en déduire la concentration supposée en gadolinium anthropique.

Le Tableau 1 met en évidence la fréquence de site présentant une concentration en gadolinium total (naturel + anthropique) supérieur à 10 ng/L et l'amplitude des concentrations pour les ressources en eaux brutes et en eaux traitées. Seulement 10 % des eaux traitées contiennent des niveaux de concentration en Gd compris entre 10 et 100 ng/L.

Tableau 1. Fréquence de sites positifs en Gd total et amplitude des concentrations pour les eaux brutes et eaux traitées

	Fréquence de sites présentant des résultats > LQ (10 ng/l) en Gd total	Amplitude des teneurs retrouvées (en ng/L)
Eaux brutes	45 %	[<10 - 387]
Eaux traitées	10 %	[<10 - 91]

L'estimation du niveau de concentration du gadolinium anthropique est basée sur la détection d'une anomalie par un calcul de vérification de la mesure du gadolinium (Gd*). La présence d'anomalie a été réalisée sur les sites présentant une concentration en gadolinium total supérieur à 10 ng/L. Le Gd* est déterminé en effectuant le rapport de la concentration mesurée normalisée de gadolinium et la concentration théorique normalisée. Dans le cas des études dans le domaine de l'eau, l'équation de l'anomalie est basée sur la concentration normalisée en samarium (Sm) et en terbium

(Tb). L'équation suivante permet de déterminer le Gd* qui identifiera la présence d'une anomalie ou non. Une anomalie est constatée lorsque le rapport de Gd* est supérieur ou égal à 1,5.

Equation 1. Equation permettant le calcul de l'anomalie du gadolinium (Gd*)

$$Gd^* = \frac{Gd_{meas_N}}{Gd_{nat_N}} = \frac{Gd_{meas_N}}{(Sm_N \times 0,33 + Tb_N \times 0,67)}$$

Avec :

- Gd_{meas_N} : concentration mesurée normalisée en Gd.
- Gd_{nat_N} : concentration naturelle ou « théorique » normalisée en Gd.
- Sm_N : concentration normalisée en Sm.
- Tb_N : concentration normalisée en Tb.

À partir de la valeur de Gd*, on détermine la concentration en gadolinium anthropique suivant l'équation 2. La limite de quantification a été estimée à 5 ng/L.

Equation 2. Equation permettant la détermination du Gadolinium anthropique

$$Gd_{anthropique} = Gd_{meas} - \frac{Gd_{meas}}{Gd^*}$$

Avec :

- Gd_{meas} : concentration mesurée normalisée en Gd.
- Gd^* : facteur d'anomalie du gadolinium.

Le Tableau 2 met en évidence la fréquence de gadolinium anthropique ayant un niveau de concentration supérieur à 5 ng/L, ainsi que les niveaux de concentration minimum et maximum dans les eaux brutes et les eaux traitées. La présence de gadolinium anthropique a été mise en évidence dans seulement 3 % des eaux brutes. Cette fréquence passe à 1,5 % dans les eaux traitées.

Tableau 2. Fréquence de gadolinium d'origine anthropique présentant une concentration en supérieure à 5 ng/L

	Fréquence de Gd anthropique > LQ (5 ng/l)	Amplitude des teneurs retrouvées (en ng/L)	Médiane
Eaux brutes	3 %	[9-19]	15 ng/L
Eaux traitées	1,5 %	[5-12]	7 ng/L

La Figure 1 présente la répartition des échantillons positifs en gadolinium anthropique en eau brute et en eau traitée et par type d'eau (eau superficielle et eau souterraine). Ainsi, le Gd anthropique est majoritaire dans les eaux superficielles puisqu'il est mesuré dans 65 % des échantillons d'eau superficielle brute et 100 % des eaux superficielles traitées. Les effectifs étant faibles, les données doivent être considérées comme informatives. Il faut également noter que l'échantillonnage comportait 2/3 des échantillons ayant une origine souterraine et 1/3 ayant une origine superficielle. La répartition des échantillons positifs dans l'eau traitée est inversée par rapport à l'échantillonnage.



Méthodes

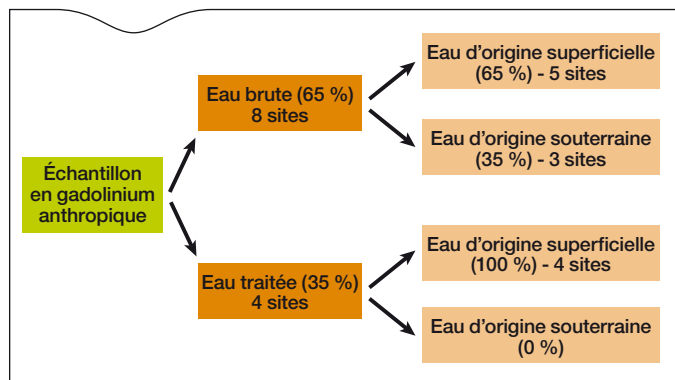


Figure 1. Répartition des échantillons positifs en Gd anthropique dans les eaux

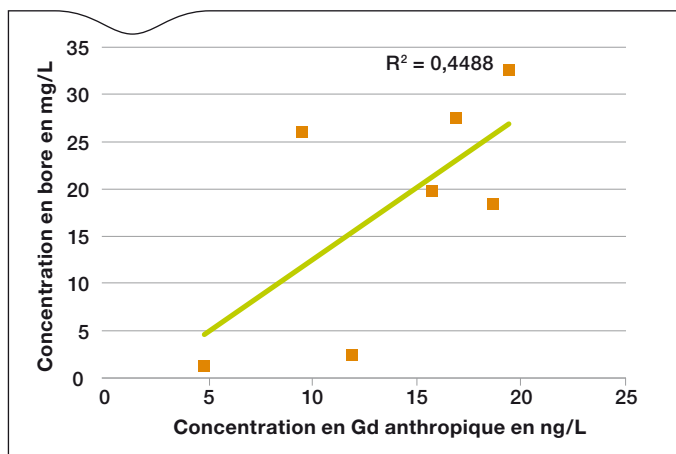


Figure 2. Concentration en Gd anthropique en fonction de la concentration en bore dans l'eau brute

Corrélation entre le Gd anthropique et deux traceurs anthropiques: la caféine et le bore

Nous avons également corrélié la présence et les niveaux de concentration en Gd anthropique à différents traceurs anthropiques. Deux marqueurs ont été pris en considération: la caféine et le bore. Le premier est un traceur d'activité humaine et le second un traceur d'effluents de station d'épuration dans les eaux souterraines et superficielles. Il est également considéré comme polluant dans la directive européenne sur l'eau potable avec une valeur limite de 1 mg/L. Il a été identifié en 1982 par le Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) comme indicateur d'impact des stations d'épuration en raison des rejets de produits lessiviels.

Les données obtenues mettent en évidence que dans 60 % des cas, la présence de Gd anthropique est corrélée avec la présence de caféine, en particulier dans les eaux d'origine superficielle. Pour le bore, le taux de corrélation est proche de 50 %. La Figure 2 présente les valeurs obtenues pour ce second marqueur.

Influence des rejets domestiques et/ou hospitaliers sur la présence de Gd anthropique

En complément de la partie analytique, un travail collaboratif avec les agences régionales de santé (ARS) a été réalisé à l'aide d'un questionnaire afin d'évaluer la présence de rejets d'origines anthropique, industrielle ou animale en amont des points de captages retenus pour cette étude. Ces informations ont ensuite été croisées avec les données analytiques ce qui a permis de mettre en évidence que 34 % des captages sont influencés par un rejet domestique de type assainissement collectif (STEP), et 7 % par des rejets hospitaliers. Les sites présentant un niveau de concentration supérieure à 5 ng/L en Gd anthropique sont principalement influencés par un STEP se situant à une distance comprise entre 5 et 10 km en amont du captage. Cette constatation ajoutée à l'étude de la corrélation avec un traceur anthropique comme le bore montre que le gadolinium peut être utilisé comme traceur de rejet d'eaux usées comme cela a été démontré par un autre laboratoire français en 2002 (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2002).

Efficacité du traitement de l'eau sur la diminution du Gd anthropique

Les données fournies dans le Tableau 2 présentent un abattement au sein de la filière de traitement d'environ 50 %. Néanmoins ces résultats doivent être interprétés avec précaution car la démarche n'est pas d'étudier spécifiquement l'efficacité des filières de traitement. En effet:

- le nombre d'échantillons positifs est relativement faible;
- un seul prélèvement a été réalisé par site sans prendre en compte l'effet piston, temps de séjour;
- dans 10 à 20 % des cas, les eaux traitées proviennent de plusieurs ressources en eau brute. Le contexte de l'étude n'a porté que sur un seul captage.

Le Tableau 3 met en évidence l'efficacité de la filière de traitement sur la diminution de la concentration en gadolinium anthropique. Deux sites présentent des concentrations en Gd anthropique plus élevées dans l'eau traitée que dans l'eau brute. La présence de plusieurs captages en amont de ces deux stations de traitements peut suggérer qu'un autre captage peut être à l'origine de cette « contamination ». Cette situation ne peut être vérifiée puisque l'étude a porté sur un seul captage. Cette « contamination » pourrait également provenir de masses d'eau différentes entre le prélèvement au niveau du captage et celle en sortie de filière de traitement.

Tableau 3. Efficacité du traitement de l'eau: diminution de la concentration en gadolinium anthropique après traitement (EB: eau brute; ET: eau traitée)

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5	Site 6	Site 7	Site 8	Site 9	Site 10
Efficacité de la filière de traitement (+ : fraction de 25 %)	+	++++	[EB]<[ET]	++++	++++	+++	++++	++++	[EB]<[ET]	++++



Méthodes

Conclusion et perspectives

Un des objectifs de l'étude était de déterminer la fréquence et le niveau de concentration en gadolinium anthropique dans 600 échantillons d'eau brute et d'eau traitée en sortie de station de potabilisation. Ce travail a permis de montrer que l'occurrence du gadolinium anthropique dans les EDCH est faible puisque le nombre de sites positifs ne représente que 3 % des eaux brutes analysées, soit 8 captages, et 1,5 % des eaux traitées, soit 4 unités de traitement.

La collaboration avec les ARS sur l'environnement des sites, couplée aux analyses complémentaires du laboratoire (en particulier le bore), ont mis en évidence que la présence de gadolinium anthropique peut être liée à la présence de stations d'épuration situées en amont des captages. Cette information va dans le sens de plusieurs études identifiant le Gd anthropique comme marqueur pseudo-naturel permettant de mettre en évidence la contamination de nappes phréatiques par les eaux résiduaires.

L'étude a également révélé une bonne efficacité des filières de traitement, puisque dans 75 % des cas, les eaux traitées présentent des résultats en gadolinium anthropique inférieur à la limite de quantification. Ces résultats doivent être confirmés en prenant en compte le temps de séjour et les mélanges de captage.

La littérature scientifique montre que les sources de gadolinium anthropique sont multiples et que les sources majoritaires en Gd anthropique dans les eaux usées sont les polyaminocarboxylates de gadolinium (III,) et en particulier l'acide gadopentétique ($Gd(DTPA)^2-$). Les autres applications ne véhiculant pas cette substance dans les eaux usées, ils ne génèrent pas d'anomalie de gadolinium dans les eaux. Cette information est confortée par des études prenant en compte la solubilité et l'absorption de ces formes de Gd anthropique sur la matière particulaire.

La méthodologie du laboratoire a porté sur la détection d'une anomalie des terres rares, on peut donc conclure que les teneurs présentes dans les EDCH sont exclusivement liées à un usage médical. La mise en œuvre d'une méthode séparative par couplage LC-ICP-MS permettrait de confirmer les origines du Gd anthropique dans les eaux. Une étude complémentaire sur les formes de polyaminocarboxylates pourrait avoir lieu car la littérature a montré le caractère macrocycle ou linéaire des produits de contraste contenant du gadolinium, qui ont des demi-vies allant de quelques minutes à quelques heures pour les complexes linéaires, tandis que les macrocycles peuvent atteindre des demi-vies de plusieurs années. L'utilisation de produit de contraste à caractère macrocycle se généralisant en raison d'une meilleure efficacité pour une quantité de produit injecté plus faible, on peut supposer que la rémanence de ces composés sera plus importante dans l'eau dans les années à venir.

Références bibliographiques

- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.-L., Othoniel, C. 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Wat. Res.* 36/4, pp. 1102-1105.
- JS.Py, C.Rosin, JF Munoz, 2009, Stratégie d'échantillonnage pour la campagne nationale de recherche des résidus de médicaments dans l'eau, bulletin épidémiologique N°34 de décembre 2009, p5 et 6
- Knappe, A., Möller, P., Dulski, P., Pekdeger, A., 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chemie des Erde Geochemistry* 65, 167-189.
- Kümmerer, K., Helmers, E., 2000. Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 573-577.
- Möller, P., Paces, T., Dulsky, P., Morteani, G., 2002. Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2387-2394.
- Rabiet, M, 2006, Contamination de la ressource en eau usées dans un bassin versant méditerranéen apport des éléments majeurs, traces et terres rares, 368p.