

## SULFATES – n° CAS : 14808-79-8

### VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE – EAUX DOUCES DE SURFACE

#### EAU DOUCE

Moyenne Annuelle dans l'eau :

$$\text{VGE}_{\text{EAU-DOUCE}} = 28^{(1)} \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$$

$$56^{(2)} \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$$

fondée sur la proposition de norme de qualité pour la protection des organismes aquatiques

(1) classe 1 de dureté  $\leq 50$  mg CaCO<sub>3</sub>/L.

(2) classe 2 de dureté  $> 50$  mg CaCO<sub>3</sub>/L et  $\leq 100$  mg CaCO<sub>3</sub>/L.

Pour les sulfates, seules les normes de qualité pour la protection des organismes aquatiques et pour la protection de la santé humaine vis-à-vis de la consommation d'eau de boisson ont été déterminées. La norme de qualité la plus faible parmi elles correspond à la norme de qualité pour la protection des organismes aquatiques. C'est donc cette valeur qui est retenue par l'INERIS comme Valeur Guide Environnementale (VGE) pour les sulfates dans les eaux douces de surface. Elle correspond à une valeur en-deçà de laquelle au moins 95 % des espèces aquatiques seront protégées et est définie pour 2 classes de dureté : la VGE est de 28 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L pour les eaux dont la dureté ne dépasse pas 50 mg CaCO<sub>3</sub>/L et de 56 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L pour les eaux dont la dureté est comprise entre 50 mg CaCO<sub>3</sub>/L et moins de 100 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Aucune proposition robuste de VGE ne peut être faite pour les eaux dont la dureté serait supérieure à cette valeur de 100 mg CaCO<sub>3</sub>/L.

Les ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) sont naturellement largement distribués dans l'environnement aquatique et représentent la forme oxydée la plus stable du soufre dans des conditions oxygènes (CCREM, 1987). Le soufre et l'oxygène sont des constituants essentiels des cellules vivantes végétales et animales. On retrouve le soufre dans 4 acides aminés (e.g. cystéine, méthionine) et donc dans de très nombreuses protéines ; il est également le constituant de certaines vitamines, de sulfolipides, et d'esters de sulfate (Howarth et Stewart, 1992) et est impliqué dans des processus de détoxification chez certains animaux (Purves *et al.*, 1992).

Comme les ions sulfates sont essentiels aux organismes vivants, leurs concentrations intracellulaires et extracellulaires sont activement régulées, mais des concentrations élevées dans les milieux aquatiques peuvent provoquer des effets néfastes chez les végétaux et les animaux, et notamment perturber l'osmorégulation des organismes (déséquilibre osmotique du sodium), avec pour conséquence des effets sur la survie, la croissance et / ou la reproduction des individus et populations.

La distribution des ions sulfates dans les milieux aquatiques varie en fonction de nombreux paramètres (température, oxygène dissous, concentrations en ions chlorures, dureté, etc.). Le principe des tests d'écotoxicité qui sont menés pour l'établissement de Valeurs Guides Environnementales (VGE) selon la méthodologie européenne de détermination des normes de qualité environnementale classiquement appliquée par l'INERIS pour la détermination des VGE (E.C., 2018), repose sur l'exposition des organismes à différentes concentrations de la substance d'intérêt, ici l'ion sulfate. Les milieux nutritifs utilisés lors de ces tests contiennent des concentrations en divers cations (e.g.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) et anions (e.g.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) utiles au bon fonctionnement physiologique et varient selon les espèces biologiques testées. Faire varier la concentration en ions afin d'en étudier les conséquences n'est donc pas aussi aisé que cela peut l'être pour d'autres espèces chimiques qui n'entrent pas en compte dans les éléments nutritifs et les processus homéostatiques des êtres vivants (Goodfellow *et al.*, 2000).

Dans la mesure où, parmi les facteurs influençant la toxicité des ions sulfates, la dureté semble être le plus crucial, il a été décidé de proposer une Valeur Guide Environnementale (VGE) basée sur des données de toxicité issues de tests réalisés avec exposition à des sels de sulfates et tenant compte de ce paramètre de dureté (exprimé en concentrations en  $\text{CaCO}_3$  par unité de volume d'eau).

## IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE

Le terme « sulfates » désigne l'ensemble des sels que forme l'anion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) avec certains atomes chargés positivement, ou cations, tels que l'ion sodium ( $\text{Na}^+$ ), l'ion potassium ( $\text{K}^+$ ), l'ion magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et l'ion calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

Toutes les formes de sulfates sont très solubles dans l'eau, se dissocient facilement, et tendent à persister dans l'eau sous leur formes ioniques (par exemple  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  pour la dissociation du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) une fois dissous dans l'eau. Par conséquent, l'élément correspondant aux « sulfates » mesurés dans les cours d'eau et plans d'eau par les Agences de l'Eau en France est l'ion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

**La Valeur Guide Environnementale proposée dans ce document, bien que basée sur des concentrations issues de tests réalisés après exposition des organismes vivants au sulfate de sodium (cf. infra), s'applique à tous les sulfates. Elle est exprimée en  $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ .**

<b>Substances chimiques et Numéros CAS</b>	Sulfates, notamment $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ et $\text{MgSO}_4$ )		
	S	Atome de soufre	7704-34-9
	$\text{SO}_4^{2-}$	Anion sulfate	14808-79-8
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Sulfate de sodium	7778-18-9
	$\text{K}_2\text{SO}_4$	Sulfate de potassium	7778-80-5
	$\text{CaSO}_4$	Sulfate de calcium	7778-18-9 (anhydre) 10101-41-4 (dihydrate)
	$\text{MgSO}_4$	Sulfate de magnésium	7487-88-9 (anhydre)
<b>Structure moléculaire</b>	Exemple : $(\text{Na}^+)_2$ $\text{SO}_4^{2-}$		

**EVALUATIONS EXISTANTES ET INFORMATIONS REGLEMENTAIRES**

<b>Evaluations existantes</b>	Pas d'évaluation réglementaire connue		
<b>Phrases de risque et classification</b>	Non inclus à l'Annexe VI du Règlement (CE) No 1272/2008 (C.E., 2008)		
<b>Effets endocriniens</b>	Les sulfates ne sont pas cités dans la stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens (E.C., 2004) ni dans le rapport d'étude de la DG ENV sur la mise à jour de la liste prioritaire des perturbateurs endocriniens à faible tonnage (Petersen <i>et al.</i> , 2007).		
<b>Critères PBT / POP</b>	Les sulfates ne sont pas cités dans les listes PBT/vPvB <sup>1</sup> (C.E., 2006) ou POP <sup>2</sup> (PNUE, 2001).		
<b>Normes de qualité existantes</b>	<u>Norme de qualité pour la protection des organismes aquatiques :</u>		
	- <u>British Columbia (BCME, 2013; BCME, 2018)</u>		
	Dureté de l'eau (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Norme (en mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L)	
	Eau de dureté moyenne (31 – 75)	128	
	Eau de dureté moyenne à élevée (76 – 180)	218	
	Eau très dure (181 – 250)	309	
> 250	429		
<i>Valeurs basées sur des données d'écotoxicité chronique sur poissons</i>			
- <u>IOWA (Iowa Department of Natural Resources, 2009) en mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L :</u>			
<b>Chlorures (mg Cl<sup>-</sup>/L)</b>	< 5	5 à < 25	25 à 500
<b>Dureté (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>			
< 100	500	500	500
100 – 500	500	0,65 x {-57,478 + 5,79 x [dureté] + 54,163 [chlorures]}	0,65 x {-1276,7 + 5,508 x [dureté] + 1,457 [chlorures]}
> 500	500	2 000	2 000
<i>Valeurs basées uniquement sur des données d'écotoxicité aiguë sur invertébrés</i>			
<u>Norme de qualité pour la protection de la santé humaine via la consommation d'eau potable :</u>			
- Union Européenne : 250 mg/L (C.E., 1998)			
<b>Mesure de restriction</b>	-		
<b>Substance(s) associée(s)</b>	-		

<sup>1</sup> Les PBT sont des substances persistantes, bioaccumulables et toxiques et les vPvB sont des substances très persistantes et très bioaccumulables. Les critères utilisés pour la classification des PBT sont ceux fixés par l'Annexe XIII du règlement n° 1907/2006 (REACH).

<sup>2</sup> Les Polluants Organiques Persistants (POP) sont des substances persistantes (aux dégradations biotiques et abiotiques), fortement liposolubles (et donc fortement bioaccumulables), et volatiles (et peuvent donc être transportées sur de longues distances et être retrouvée de façon ubiquitaire dans l'environnement). Les critères utilisés pour la classification POP sont ceux fixés par l'Annexe 5 de la Convention de Stockholm placée sous l'égide du PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement).

## **PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT (PERSISTANCE, DISTRIBUTION)**

	Valeurs	Source
<b>Poids moléculaire [g/mol]</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 96,06	OECD, 2003a; OECD, 2003b; OECD, 2005a; OECD, 2005b; OECD, 2007; OECD, 2010
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 142,04	
	CaSO <sub>4</sub> 136,1	
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 174,3	
	MgSO <sub>4</sub> 120,37	
<b>Hydrosolubilité [mg/L]</b>	Toutes les formes de sulfates sont très solubles dans l'eau	
	Hydrosolubilité à 20°C	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 161 000 – 190 000	OECD, 2003a; OECD, 2003b; OECD, 2005a; OECD, 2005b; OECD, 2007; OECD, 2010
	CaSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> 2 050	
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 120 000	
MgSO <sub>4</sub> 357 000 à 25°C		
<b>Pression de vapeur [Pa]</b>	Non significatif / non pertinent, compte tenu de la nature et de la très grande hydrosolubilité des sulfates dans l'eau.	
<b>Constante de Henry [Pa.m<sup>3</sup>/mol]</b>		
<b>Log du coefficient de partage Octanol-eau (log Kow)</b>		
<b>Coefficient de partage carbone organique-eau (Koc) [L/kg]</b>		
<b>Constante de dissociation (pKa)</b>		

Toutes les formes de sulfates sont très solubles dans l'eau, se dissocient facilement, et tendent à persister dans l'eau sous leur formes ioniques (par exemple Na<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pour la dissociation du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> une fois dissous dans l'eau), et l'ion sulfate, très mobile dans l'eau, n'est pas susceptible d'être soumis à des réactions chimiques. C'est pourquoi il ne subit aucun phénomène de biodégradation, de précipitation ou de dissipation significatif vers d'autres compartiments (atmosphérique, sédimentaire, biote). Ses capacités de bioconcentration par voie passive, de bioaccumulation et de bioamplification sont par conséquent négligeables (OECD, 2003a; OECD, 2003b; OECD, 2005a; OECD, 2005b; OECD, 2007; OECD, 2010).

## ECOTOXICITE ET TOXICITE

### ORGANISMES AQUATIQUES

#### ECOTOXICITÉ

##### Influence des différents sels sur la toxicité des sulfates (CCME, 2011)

La toxicité des sels de sulfates pour les organismes aquatiques diffère significativement en fonction du sel considéré, et donc du cation accompagnant l'anion sulfate. Les tests réalisés avec les sels de sulfate les plus connus ( $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$  et  $Na_2SO_4$ ) démontrent que (i)  $K_2SO_4$  est le sel de sulfate le plus toxique, devant  $MgSO_4$ , alors que  $Na_2SO_4$  est le moins toxique et qu'aucune  $LC_{50}$  n'a pu être produite pour  $CaSO_4$  (cf. Tableau 1 ci-dessous), et que (ii) la toxicité de  $K_2SO_4$  et  $MgSO_4$  serait plutôt due aux cations, quand celle de  $Na_2SO_4$  serait plutôt due à l'anion sulfate. Compte tenu de ces observations, il est plus pertinent d'étudier la toxicité des sulfates sur la base de test effectué avec exposition au  $Na_2SO_4$ . C'est par ailleurs le sel de sulfates pour lequel les données sont les plus nombreuses, c'est pourquoi seul le jeu de données  $Na_2SO_4$  a été reporté ci-après dans l'évaluation pour la détermination de la VGE.

*Tableau 1 – Toxicité relative des sels de sulfates de potassium, de magnésium, de calcium et de sodium pour les organismes d'eau douce, exprimées en mg d'ion sulfates par litre d'eau (Source : Mount et al., 1997).*

Organismes	Durée (h)	Critère d'effet	LC <sub>50</sub> de divers sels de $SO_4^{2-}$ (mg C $SO_4^{2-}$ /L)			
			$K_2SO_4$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	$Na_2SO_4$
Poisson - <i>Pimephales promelas</i>	96	CL <sub>50</sub>	680	2 820	> 1 970	7 960
Crustacés – <i>Daphnia magna</i>	48	CL <sub>50</sub>	720	1 820	> 1 970	4 580
Crustacés – <i>Ceriodaphnia dubia</i>	48	CL <sub>50</sub>	< 680	1 770	> 1 910	3 080

##### Mode d'action (Holland et al., 2011)

Les organismes d'eau douce possèdent généralement des concentrations internes de sels qui sont élevées en comparaison à celles du milieu aquatique les environnant. On dit qu'ils sont hyperosmotiques. Par conséquent, ils excrètent constamment de l'eau afin de maintenir l'équilibre, et perdent ainsi des solutés (Schmidt-Nielsen, 1998). Les organismes d'eau douce doivent donc continuellement prélever des ions dans le milieu les environnant afin de contrecarrer cette perte (Boisen et al., 2003). Bien que certains organismes soient capables d'une certaine tolérance vis-à-vis de fortes variations de la salinité (espèces euryhalines), la plupart sont sténohalines, c'est-à-dire qu'elles ne tolèrent que de faibles variations de salinité (Schmidt-Nielsen, 1998). Par conséquent, les modifications de la salinité sont susceptibles d'affecter la capacité d'osmorégulation des organismes, ce qui peut avoir des effets néfastes sur l'équilibre endocrinien ou la consommation en oxygène des organismes par exemple.

## COMPARAISON DES VALEURS SEUILS DISPONIBLES ET DÉMARCHE PROPOSÉE

Une comparaison des valeurs seuils existantes pour les sulfates dans les eaux douces de surface a été réalisée. Il existe au moins 2 valeurs seuils pour la protection des organismes aquatiques vis-à-vis de l'exposition aux sulfates dans les eaux douces de surface (cf. section EVALUATIONS EXISTANTES et INFORMATIONS REGLEMENTAIRES).

Les valeurs seuils proposées par l'IOWA (Iowa Department of Natural Resources, 2009) dépendent de la concentration en chlorures du milieu et de sa dureté. Elles nécessitent donc de connaître ces paramètres sur le site échantillonné afin de pouvoir comparer la concentration en sulfates à la valeur seuil correspondante. C'est une difficulté technique qui n'est pas insurmontable. En revanche, même si la démarche globale est recevable et que certains des principes qui s'y rattachent (prise en considération des facteurs influençant significativement la toxicité des sels de sulfates) sont applicables pour la détermination d'une valeur seuil française, les données sous-jacentes devraient être reconsidérées. En effet, les équations proposées pour l'établissement de ces valeurs seuils sont basées uniquement sur des données d'écotoxicité aiguë sur invertébrés, ce qui n'est pas conforme aux exigences européennes nécessitant 3 niveaux trophiques (algues, invertébrés crustacés, poissons). Ces valeurs seuils ne sont donc pas directement utilisables pour l'établissement d'une valeur seuil pour les sulfates en eaux de surface en France en 2019.

La méthodologie employée par le Ministère en charge de l'Environnement de la Colombie Britannique (BCME, 2013; BCME, 2018) diffère de celle employée par l'IOWA en cela qu'elle se focalise sur un seul facteur affectant de la toxicité des sulfates : la dureté du milieu. La combinaison de plusieurs modèles a été utilisée afin de vérifier l'hypothèse que la variabilité des concentrations toxiques en sulfates est dépendante de la dureté du milieu. L'outil utilisé (Akaike Information Criteria, AIC) mesure le compromis entre le coefficient de détermination du modèle (model fit), c'est-à-dire la compatibilité des courbes dose-réponse avec les données observées, et la complexité du modèle (model complexity), c'est-à-dire le nombre de paramètres nécessaire à la description des courbes. L'AIC permet d'évaluer le poids relatif de chacun des modèles par rapport aux données observées, le poids des modèles étant ensuite utilisé pour estimer des valeurs seuils. Cette démarche a été appliquée sur des données d'écotoxicité (survie et croissance) sur plusieurs espèces pour lesquelles des essais avaient été réalisés à divers niveaux de dureté. L'évaluation statistique des données a révélé que bien que certaines courbes dose-réponses démontrent une toxicité des sulfates dépendante de la dureté (poissons et amphibiens), ce n'est pas le cas de toutes (invertébrés, dont crustacés cladocères et rotifères). Enfin, aucune relation ne peut être établie qui permette de déduire la toxicité pour une espèce à partir de celle d'une autre.

Pour toutes les études pour lesquelles des données d'écotoxicité (LC<sub>10</sub>, LC<sub>25</sub>, ou LC<sub>50</sub>) étaient disponibles, des estimations des valeurs par le modèle ont été recalculées (moyenne pondérée des estimations des modèles individuels et de la variation entre les modèles).

Sur la base de ces données recalculées par les modèles, les auteurs ont considéré qu'*Oncorhynchus mykiss* était l'espèce la plus sensible lors d'un test sur les stades précoces de la vie (ELS) de 21 jours qui démontre une réduction de la toxicité des ions sulfates avec l'augmentation des niveaux de dureté entre 6 mg CaCO<sub>3</sub> /L et 250 mg CaCO<sub>3</sub> /L. Ce sont les LC<sub>20</sub> issues de ce test sur *Oncorhynchus mykiss* à différents niveaux de dureté qui ont été utilisées comme valeur seuil, après application d'un facteur de sécurité de 2.

S'il est vrai que cette espèce est celle qui démontre la meilleure corrélation entre augmentation de la dureté et diminution de la toxicité des sulfates, il est à noter que la comparaison des EC<sub>10</sub> (et non des EC<sub>20</sub>, comme dans le document du BCME) entre organismes démontre une plus grande sensibilité du micro-crustacé *Ceriodaphnia dubia* pour ce qui est des effets sur la reproduction. Les valeurs seuils proposées par le BCME ne sont donc pas non plus jugées directement utilisables pour l'établissement d'une valeur seuil pour les sulfates en eaux de surface en France en 2019.

Les normes de qualité proposées par l'IOWA (Iowa Department of Natural Resources, 2009) et la Colombie Britannique (BCME, 2013; BCME, 2018) pour la protection des organismes aquatiques d'eau douce vis-à-vis de l'exposition aux ions sulfates insistent sur l'influence de la dureté (pour l'IOWA et le BCME), et de la concentration en ions chlorures (pour le BCME). Dans certaines études, la corrélation négative entre dureté du milieu d'exposition et toxicité des ions sulfates est en effet assez évidente, comme pour une mousse aquatique (*F. antipyretica*), certains crustacés (*C. dubia* et *H. azteca*) et pour des espèces de poissons (*P. promelas*, *O. mykiss*). Néanmoins, cette corrélation n'est pas établie pour plusieurs autres espèces parmi lesquelles des algues (*P. subcapitata*), des rotifères (*B. calyciflorus*) et des amphibiens (*P. regilla*). Elphick *et al.* (2011) émettent l'hypothèse de différences physiologiques entre les organismes. Par exemple, les variations de dureté n'affecteraient pas l'accumulation cellulaire des sulfates chez les algues pour la production d'acides aminés soufrés comme la méthionine et la cystéine (Deane et O'Brien, 1975), car ils sont par ailleurs déjà régulés activement par l'intermédiaire de récepteurs membranaires. *A contrario*, les poissons seraient plus affectés par les variations de salinité car les échanges osmotiques se font par diffusion passive au travers des canaux ioniques dans les branchies. Ainsi, l'augmentation de la dureté, et donc de la force ionique du milieu, pourrait diminuer la toxicité des sulfates chez le poisson du fait d'une entrée en compétition des ions pour le passage à travers les canaux ioniques ou d'effets des ions calcium sur la perméabilité membranaire (Penttinen *et al.*, 1998). Si la plausibilité de l'influence de phénomènes physiologiques est grande, elle est certainement seulement l'un des facteurs influençant la toxicité des ions sulfates. En effet, même si plusieurs études ont en effet démontré que la toxicité des ions sulfates peut varier pour une même espèce biologique et une même concentration d'exposition au sulfate de sodium en fonction de la dureté de l'eau (Davies, 2007; Elphick *et al.*, 2011; Soucek, 2007; Wang *et al.*, 2016), il a également été démontré que d'autres paramètres tels que la balance ionique globale du milieu (Wang *et al.*, 2016) et notamment la concentration en ions chlorures (Soucek, 2007) et calcium (Davies et Hall, 2007) pouvaient faire varier fortement la toxicité des ions sulfates.

Le jeu de données collecté dans le cadre du présent document a été complété autant que possible sur la base des rapports déjà rédigé par l'IOWA et la Colombie Britannique et mis à jour avec des données d'écotoxicité chronique publiées depuis 2013. Bien que consistant, ce jeu de données n'est pas assez complet pour évaluer l'influence de chacun des facteurs influençant la toxicité. La dureté est celui d'entre eux qui est le plus étudié, mais il manque des données pour pouvoir évaluer les effets des autres paramètres comme la balance ionique, avec les concentrations en ions calcium, magnésium, potassium, sodium et chlorures, mais aussi le ratio des ions calcium et magnésium, dont certaines études ont démontré qu'il avait une influence sur la toxicité des sulfates (Davies, 2002; Soucek, 2007; Wang *et al.*, 2016).

Compte tenu des divergences des méthodologies comparées ci-dessus et des jeux de données sous-jacents dans les rapports correspondants pour l'IOWA (norme basée sur des données d'écotoxicité aiguë sur invertébrés) et la Colombie Britannique (norme basée sur des données d'écotoxicité chronique sur poissons, alors que de plus faibles données chroniques sont fournies dans le rapport pour la reproduction invertébrés), il a été décidé de **baser l'établissement de la norme de qualité pour la protection des organismes aquatiques vis-à-vis de l'exposition aux sulfates sur un jeu de données qui combine l'ensemble des données d'écotoxicité utilisées par l'IOWA et le BCME. Ce jeu de données a ensuite été complété avec des données d'écotoxicité chronique plus récentes qui n'étaient pas encore disponibles en 2013 (Wang *et al.*, 2016). Ensuite, la méthode d'extrapolation statistique (SSD) telle que recommandée dans le guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2018) a été appliquée, avec des propositions qui tiennent compte de la dureté du milieu d'exposition.**

## NORMES DE QUALITÉ POUR LA COLONNE D'EAU

Dans un tableau figurant en Annexe, sont reportés pour chaque espèce, tous les résultats des tests d'écotoxicité considérés comme pertinents et fiables par l'IOWA (Iowa Department of Natural Resources, 2009) et la Colombie Britannique (BCME, 2013; BCME, 2018) dans leurs évaluations, ainsi que les résultats d'une étude publiée en 2016 et évaluée par l'INERIS (Wang *et al.*, 2016).

En se basant sur ce jeu de données, un nouveau jeu de données est établi incluant 11 espèces et 8 taxons (algues, macrophytes, rotifères, mollusques, crustacés, insectes, poissons et amphibiens) représentant ainsi divers modes de vie et de nutrition. L'étendue des EC<sub>10</sub> ainsi obtenue est très importante, avec la valeur la plus faible obtenue pour une espèce de mousse aquatique d'eau douce de 53 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L et des EC<sub>10</sub> maximales obtenues pour le chironome qui seraient supérieures à 3223 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L (pas d'effet à la plus forte concentration testée).

Une évaluation supplémentaire a été effectuée par l'INERIS afin de qualifier certaines données prises en compte par le BCME et qui n'étaient pas utilisables en tant que telles pour la détermination de la norme de qualité pour la protection des organismes aquatiques selon la méthodologie européenne (E.C., 2018). En particulier, des EC<sub>10</sub> ont été préférentiellement utilisées dans un certain nombre de cas où elles avaient été écartées au profit de NOEC ou d'EC<sub>20</sub>; ces EC<sub>10</sub> ont été utilisées pour l'établissement de la SSD.

Les éléments d'information collectés dans la littérature indiquent une corrélation négative fréquente entre toxicité des ions sulfates et dureté du milieu. Même si cette observation ne peut être confirmée avec les données collectées dans ce présent travail que pour *P. subcapitata* et *O. mykiss*, il semble préférable d'établir une SSD tenant compte de la dureté. Ainsi, des classes de dureté ont été établies sur la base de la distribution des données d'écotoxicité en fonction de la dureté de l'eau (Figure 1). Celles-ci figurent dans le Tableau 2 et sont ainsi reportées dans le Tableau 3 ci-dessous qui regroupe les données validées pour l'établissement des distributions de sensibilité des espèces (SSD).

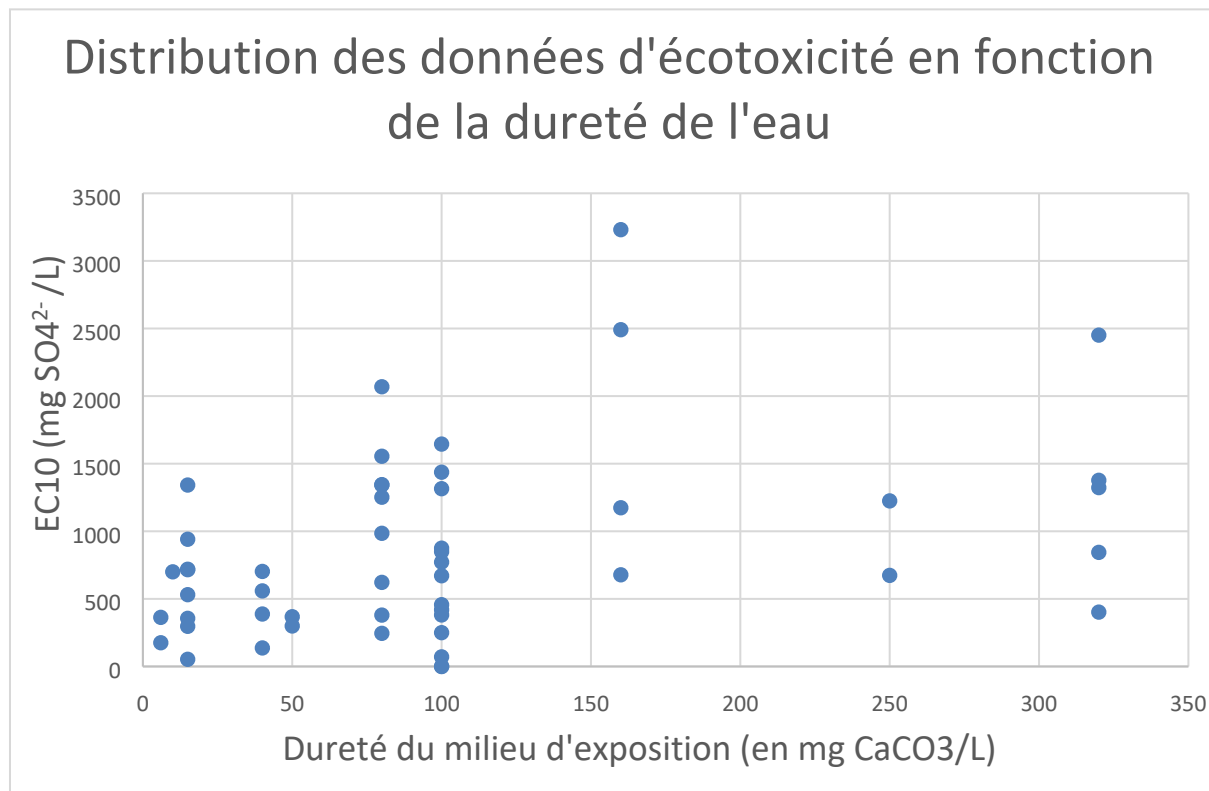


Figure 1 – Distribution des données d'écotoxicité des ions sulfates (EC<sub>10</sub> en mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L) en fonction de la dureté de l'eau (en mg CaCO<sub>3</sub>/L)



Tableau 2 – Classes de dureté définies selon la répartition des données d'écotoxicité chronique disponibles (cf. Figure 1)

Classes de dureté	Concentrations en carbonates (mg CaCO <sub>3</sub> /L)
Classe 1	≤ 50
Classe 2	> 50 – ≤ 100
Classe 3	> 100 – ≤ 200
Classe 4	> 200 – ≤ 300
Classe 5	> 300

Tableau 3 – Données d'écotoxicité chronique sélectionnées pour la construction de la SSD. Les données sont classées, au sein de chaque classe de dureté, par dureté croissante du milieu testé puis par EC<sub>10</sub> croissante. Chaque couleur représente un taxon différent (Algues, Macrophytes, Rotifères, Mollusques, Crustacés, Insectes, Poissons, Amphibiens).

#Hardness	Water Hardness (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	#	Conc. EC <sub>10</sub> (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L)	Taxa	Species (latin)	Endpoint
1	6	1	175,4	Fish	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	EMB MOR
1	10	2	700	Algae	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	GRO
1	15	3	53	Macrophytes	<i>Fontinalis antipyretica</i>	GRO
1	15	4	719	Amphibians	<i>Pseudacris regilla</i>	MOR
1	15	5	941	Fish	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	EMB DVP
1	40	6	137	Crustaceans	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	REP
1	40	7	388	Fish	<i>Pimephales promelas</i>	GRO
1	40	8	703	Rotifers	<i>Brachionus calyciflorus</i>	REP
2	80	1	245	Rotifers	<i>Brachionus calyciflorus</i>	REP
2	80		380	Crustaceans	<i>Hyalella azteca</i>	GRO
2	80	2	622	Crustaceans	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	REP
2	80	3	985	Amphibians	<i>Pseudacris regilla</i>	MOR
2	80	4	1345	Algae	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	GRO
2	100	5	71	Fish	<i>Pimephales promelas</i>	GRO
2	100	6	381	Molluscs	<i>Lampsilis abrupta</i>	GRO
2	100	7	419,2	Fish	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	EMB MOR
2	100	8	671	Insects	<i>Chironomus dilutus</i>	GRO
2	100	9	849	Crustaceans	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	REP
3	160	1	678	Rotifers	<i>Brachionus calyciflorus</i>	REP
3	160	2	1174	Crustaceans	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	REP
3	160	3	2491	Fish	<i>Pimephales promelas</i>	GRO
4	250	1	673,7	Fish	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	EMB MOR
5	320	1	402	Crustaceans	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	REP
5	320	2	844	Rotifers	<i>Brachionus calyciflorus</i>	REP
5	320	3	1323	Fish	<i>Pimephales promelas</i>	GRO
5	320	4	1377	Algae	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	GRO

Compte tenu du nombre de données disponibles, une courbe de distribution de sensibilité des espèces (SSD) a été réalisée pour les classes de dureté 1 et 2 seulement (données en nombres insuffisants pour les autres classes de dureté).

La normalité est acceptée pour l'ensemble des 3 tests appliqués (Anderson-Darling, Kolmogorov-Smirnov et Cramer von Mises) quel que soit le degré de significativité exigé (de 0,01, 0,25, 0,05 et 0,1) pour les 2 jeux de données correspondants aux classes 1 et 2 de dureté.

Les courbes de distribution de sensibilité des espèces (SSD) ainsi obtenues sont présentées ci-après dans la Figure 2 et la Figure 3.

SSD Graph Sulfate concentrations for Soft Surface Waters ( $\leq 50$  mg CaCO<sub>3</sub>/L)

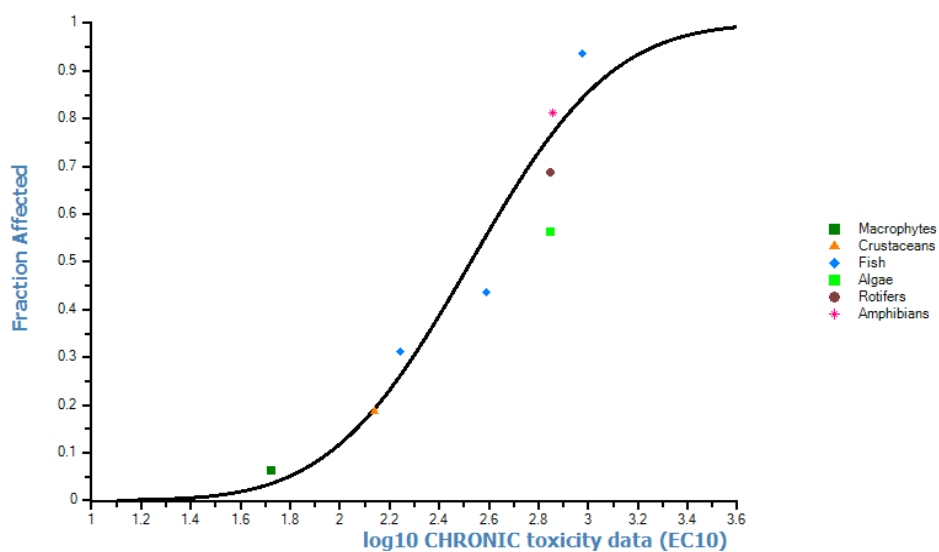


Figure 2 – Distribution de la sensibilité aux sulfates (mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L) des espèces aquatiques établies sur la base des données d'écotoxicité chronique pour la classe de dureté 1 ( $\leq 50$  mg CaCO<sub>3</sub>/L).

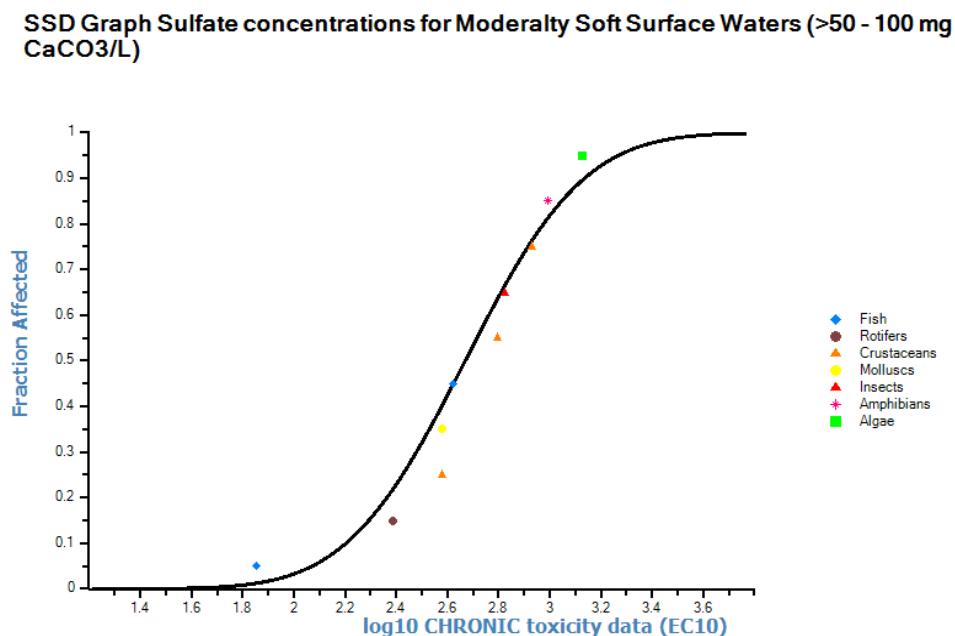


Figure 3 – Distribution de la sensibilité aux sulfates (mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L) des espèces aquatiques établies sur la base des données d'écotoxicité chronique pour la classe de dureté 2 (50 à ≤ 100 mg CaCO<sub>3</sub>/L).

Sur la base de ces données, les valeurs suivantes ont été calculées comme concentrations affectant 5 % de la population (HC<sub>5</sub>, pour Hazardous Concentration 5 %) :

HC<sub>5</sub> – classe 1 = 57 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L, avec l'intervalle de confiance suivant : IC (5 – 95 %) = [12 ; 125].

HC<sub>5</sub> – classe 2 = 112 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L, avec l'intervalle de confiance suivant : IC (5 – 95 %) = [40 ; 199].

• **Calcul de la moyenne annuelle pour l'eau douce (AA-QS<sub>water\_eco</sub>) :**

Les normes de qualité pour les organismes de la colonne d'eau sont calculées conformément aux recommandations du guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2018). Lorsqu'un nombre suffisant de données d'écotoxicité est disponible (10 NOEC ou EC<sub>10</sub> au minimum, représentant au moins 8 groupes taxonomiques différents), elles peuvent être obtenues en divisant la concentration à laquelle seulement 5 % des espèces sont affectées (HC<sub>5</sub> déterminée à partir de la SSD établie sur la base des valeurs de NOEC ou d'EC<sub>10</sub> valides) par un facteur d'extrapolation (AF, Assessment Factor), compris entre 1 et 5.

La valeur de ce facteur d'extrapolation dépend du nombre et du type de tests pour lesquels des résultats valides sont disponibles. Les règles détaillées pour le choix des facteurs sont données dans le guide technique européen (E.C., 2018) et le choix réalisé pour les sulfates est argumenté ci-après.

Le facteur d'extrapolation maximal de 5 à appliquer sur la HC<sub>5</sub>, utilisé par défaut, peut être diminué dans le cas où des éléments peuvent permettre de faire régresser l'incertitude résiduelle sur la valeur de HC<sub>5</sub>. Ces éléments sont analysés ci-dessous pour le cas des données d'écotoxicité chronique des sulfates :

- connaissance du mode d'action : le mode d'action des sulfates est assez bien décrit. Les sulfates jouent un rôle fondamental dans le maintien de l'équilibre ionique chez les organismes vivants. C'est un élément essentiel à ce processus, mais il est également démontré que des variations des concentrations en sulfates peuvent perturber ces processus d'osmorégulation – notamment chez les organismes aquatiques – et ainsi provoquer des effets adverses (cf. supra).

- qualité globale du jeu de données d'écotoxicité chronique et des critères d'effets couverts, diversité et représentativité des groupes taxonomiques couverts par le jeu de données : le jeu de données est relativement substantiel, avec 11 espèces représentées et 8 taxons (algues, macrophytes, rotifères, mollusques, crustacés, insectes, poissons et amphibiens) représentant ainsi divers modes de vie et de nutrition.
- incertitudes statistiques autour de l'estimation de la HC<sub>5</sub> : concernant la qualité de l'ajustement du jeu de données (« goodness of fit »), la normalité des 2 jeux de données log-transformées est acceptée pour l'ensemble des 3 tests appliqués (Anderson-Darling, Kolmogorov-Smirnov et Cramer von Mises) et ce, quel que soit le degré de significativité exigé (0,01, 0,25, 0,05 et 0,1) ; concernant l'étendue de l'intervalle de confiance autour de la valeur (12 – 125 mg/L, à 5 % de significativité, pour une valeur médiane de 57 mg/L pour la classe 1 de dureté ; 40 – 199 mg/L, à 5 % de significativité, pour une valeur médiane de 112 mg/L pour la classe 2 de dureté), il est considéré comme acceptable.
- comparaison entre les données de terrain ou les données de mésocosmes avec la HC<sub>5</sub> pour évaluer la cohérence entre les éléments de suivi de terrain et les données obtenues en laboratoire : aucune donnée de terrain avec des expositions chroniques n'a pu être collectée.

Il existe néanmoins des arguments qui sous-tendent la décision de ne pas trop abaisser ce facteur :

- Sans que le mécanisme d'action en soit expliqué par ailleurs, il a pu être démontré que certains stades précoces de développement des poissons étaient notamment plus sensibles lors de l'exposition au sulfate de sodium. C'est le cas d'*O. mykiss* (Taylor personal communication 2013, in BCME, 2013; BCME, 2018) et de *P. promelas* (Wang *et al.*, 2016). Les tests inclus pour *O. mykiss* dans le jeu de données pour la SSD pour la classe 1 de dureté figurent parmi les plus faibles données (EC<sub>10</sub> = 175,4 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L) mais ne correspondent pas aux tests sur les stades les plus sensibles (qui n'ont pas été testés et ne sont donc pas disponibles). Il est donc possible que les données les plus sensibles pour cette espèce ne soient pas incluses dans le jeu de données utilisé.
- Certains travaux de recherche ont démontré que des concentrations élevées en sulfates pourraient avoir des effets indirects sur les écosystèmes aquatiques en augmentant la disponibilité de l'élément phosphore et la probabilité d'engendrer ainsi des phénomènes d'eutrophisation ou, dans certains cas, de mobilisation du mercure (BCME, 2013).
- Comme discuté ci-avant, il a été démontré que la toxicité des ions sulfates dans les eaux douces de surface est dépendante de la dureté du milieu, mais également significativement dépendante de la balance ionique, ainsi que d'autres paramètres environnants (par exemple oxygène dissous). Or ceux-ci ne sont pas pris en compte dans la présente évaluation et n'ont pas été précisément étudiés, ce qui implique une incertitude supplémentaire.

Compte tenu de ces éléments et du fait que la proposition de norme de qualité prend en considération la dureté pour les eaux les plus douces, un facteur d'extrapolation de 2 est appliqué à la HC<sub>5</sub>, ce qui conduit au calcul d'AA-QS<sub>water\_eco</sub> suivant :

$$\begin{aligned} \text{AA-QS}_{\text{water\_eco}} - \text{classe 1} &= 57 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L} / 2, \quad \text{soit} \quad \mathbf{\text{AA-QS}_{\text{water\_eco}} - \text{classe 2} = 28 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}} \\ \text{AA-QS}_{\text{water\_eco}} - \text{classe 2} &= 112 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L} / 2, \quad \text{soit} \quad \mathbf{\text{AA-QS}_{\text{water\_eco}} - \text{classe 1} = 56 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}} \end{aligned}$$

Ces propositions de QS permettent de protéger l'espèce la plus sensible dans les eaux les plus douces d'après les données disponibles, la plus faible EC<sub>10</sub> étant de 53 mg Cl<sup>-</sup>/L pour la mousse aquatique *Fontinalis antipyretica*. Elle est donc retenue comme valeur seuil pour la protection des organismes aquatiques. Pour les classes de dureté supérieures à 100 mg/L, il n'est pas possible de déterminer une norme de qualité car le jeu de données est trop restreint.

Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau

Classes de dureté	Concentrations en carbonates (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Moyenne annuelle [AA-QS <sub>water_eco</sub> ] (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L)
Classe 1	≤ 50	28
Classe 2	> 50 – ≤ 100	56
Classe 3	> 100 – ≤ 200	Pas de valeur
Classe 4	> 200 – ≤ 300	Pas de valeur
Classe 5	> 300	Pas de valeur

**VALEUR GUIDE POUR LES ORGANISMES BENTHIQUES (QS<sub>SED</sub> ET QS<sub>SED-MARIN</sub>)**

Comme il a été expliqué ci-avant, du fait de leurs propriétés physico-chimiques, les sulfates sont très hydrosolubles.

Aussi, une valeur guide de qualité pour les organismes benthiques n'est pas jugée nécessaire.

**EMPOISONNEMENT SECONDAIRE**

Comme il a été expliqué ci-avant, du fait de leurs propriétés physico-chimiques, les sulfates sont très hydrosolubles et ne s'accumulent dans les matrices biologiques dans lesquelles ils sont régulés.

Aussi, il n'est pas jugé pertinent de définir une norme de qualité pour la protection des prédateurs supérieurs vis-à-vis de l'empoisonnement secondaire.

**SANTÉ HUMAINE**

Comme il a été expliqué ci-avant, du fait de leurs propriétés physico-chimiques, les sulfates sont très hydrosolubles et n'ont pas vocation à s'accumuler dans les matrices biologiques.

Aussi, il n'est pas jugé pertinent de définir une norme de qualité pour la protection de la santé humaine vis-à-vis de la consommation de produits de la pêche.

**NORME DE QUALITÉ POUR LA SANTÉ HUMAINE VIA L'EAU DE BOISSON (QS<sub>DW\_HH</sub>)**

En principe, lorsque des normes de qualité dans l'eau de boisson existent, soit dans la Directive 98/83/CE (C.E., 1998), soit déterminées par l'OMS, elles peuvent être adoptées. Les valeurs réglementaires de la Directive 98/83/CE doivent être privilégiées par rapport aux valeurs de l'OMS qui ne sont que de simples recommandations.

Il faut signaler que ces normes réglementaires ne sont pas nécessairement établies sur la base de critères (éco)toxicologiques (par exemple les normes pour les pesticides avaient été établies par rapport à la limite de quantification analytique de l'époque pour ce type de substance, soit 0,1 µg/L). Pour les sulfates, la Directive 98/83/CE fixe une valeur de 250 mg/L.

<b>Proposition de norme de qualité pour l'eau destinée à la production d'eau potable</b>	250	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L
--	-----	-------------------------------------

## PROPOSITION DE VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE (VGE) POUR LES EAUX DOUCES DE SURFACE

Elle est définie à partir de la valeur la plus protectrice parmi tous les compartiments étudiés.

OBJECTIFS DE PROTECTION INDIVIDUELS		Valeur	Unité
Organismes aquatiques (eau douce) Moyenne annuelle	AA-QS <sub>water_eco</sub>	28 <sup>(1)</sup> 56 <sup>(2)</sup>	mg Cl/L
Empoisonnement secondaire des prédateurs  valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS <sub>biota sec pois</sub> QS <sub>water_sp</sub> QS <sub>marine_sp</sub>	Non pertinent	
<b>Santé humaine via la consommation de produits de la pêche</b>  valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS <sub>biota hh</sub> QS <sub>water hh food</sub> QS <sub>marine hh food</sub>		
Santé humaine via l'eau destinée à la production d'eau potable	QS <sub>dw_hh</sub>	250	mg Cl/L

(1) classe 1 de dureté  $\leq 50$  mg CaCO<sub>3</sub>/L.

(2) classe 2 de dureté  $> 50$  mg CaCO<sub>3</sub>/L et  $\leq 100$  mg CaCO<sub>3</sub>/L.

Pour les sulfates, seules la norme de qualité pour la protection des organismes aquatiques et pour la protection de la santé humaine vis-à-vis de la consommation d'eau de boisson ont été déterminées. La norme de qualité la plus faible parmi elles correspond à la norme de qualité pour la protection des organismes aquatiques. C'est donc cette valeur de 28 ou 56 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L selon la dureté du milieu qui est retenue par l'INERIS comme Valeur Guide Environnementale (VGE) pour les sulfates dans les eaux douces de surface. Elle correspond à une valeur en-deçà de laquelle au moins 95 % des espèces aquatiques seront protégées.

**BIBLIOGRAPHIE**

- BCME (2013). Ambient Water Quality Guidelines For Sulphate. Technical Appendix. Update April 2013. British Columbia Ministry of the Environmen. pp. 55. [https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/water/waterquality/wqgs-wqos/approved-wqgs/bc\\_moe\\_wqg\\_sulphate.pdf](https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/water/waterquality/wqgs-wqos/approved-wqgs/bc_moe_wqg_sulphate.pdf).
- BCME (2018). British Columbia Approved Water Quality Guidelines: Aquatic Life, Wildlife & Agriculture. Summary Report. Ministry of the Environment & Climate Change Strategy. Water Protection & Sustainability Branch. March 2018. pp. 36. [https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/water/waterquality/wqgs-wqos/approved-wqgs/wqg\\_summary\\_aquaticlife\\_wildlife\\_agri.pdf](https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/water/waterquality/wqgs-wqos/approved-wqgs/wqg_summary_aquaticlife_wildlife_agri.pdf).
- C.E. (1998). Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, Journal Officiel L 330/32 du 5.12.1998. pp. 32-54.
- C.E. (2006). Règlement (CE) N° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) N° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) N° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission, JO L 396 du 30.12.2006. pp. p. 1–849.
- C.E. (2008). Règlement (CE) no 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006. pp.
- CCME (2011). Canadian Water Quality Guidelines : Chloride Ion. Scientific Criteria Document. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg. pp. 145+appendix.
- CCREM (1987). Canadian water quality guidelines. Canadian Council of Resource and Environment Ministers, Task Force on Water Quality Guidelines, Ottawa. pp.
- Davies T.D. (2002). Sulphate toxicity to freshwater organisms and molybdenum toxicity to rainbow trout (Oncorhynchus mykiss). Master's Thesis, Univ. of British Columbia.
- Davies T.D. (2007). "Sulphate toxicity to the aquatic moss, Fontinalis antipyretica." Chemosphere **66**(3): 444-451.
- Davies T.D. et Hall K.J. (2007). "Importance of calcium in modifying the acute toxicity of sodium sulphate to Hyalella azteca and Daphnia magna." Environmental Toxicology and Chemistry **26**(6): 1243-1247.
- Deane E.M. et O'Brien R.W. (1975). "Sulphate uptake and metabolism in the chrysomonad, Monochrysis lutheri." Archives of Microbiology **105**(1): 295-301.
- E.C. (2004). Commission staff working document on implementation of the Community Strategy for Endocrine Disrupters - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM(1999) 706). Reference : SEC(2004) 1372. European Commission, Brussels. pp.
- E.C. (2018). Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards - Guidance Document No. 27 - Updated version 2018. Document endorsed by EU Water Directors at their meeting in Sofia on 11-12 June 2018. pp. 134+Appendices. <https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d/library/ba6810cd-e611-4f72-9902-f0d8867a2a6b/details>.
- Elphick J.R., Davies M., Gilron G., Canaria E.C., Lo B. et Bailey H.C. (2011). "An aquatic toxicological evaluation of sulfate: The case for considering hardness as a modifying factor in setting water quality guidelines." Environmental Toxicology and Chemistry **30**(1): 247-253.
- Goodfellow W.L., Ausley L.W., Burton D.T., Denton D.L., Dorn P.B., Grothe D.R., Heber M.A., Norberg-King T.J. et Rodgers Jr. J.H. (2000). "Major ion toxicity in effluents: A review with permitting recommendations." Environmental Toxicology and Chemistry **19**(1): 175-182.
- Holland A.J., Gordon A.K. et Muller W.J. (2011). Osmoregulation in freshwater invertebrates in response to exposure to salt pollution. Report to the Water Research Commission. Unilever Centre for Environmental Water Quality, Institute for Water Research, Rhodes University, Grahamstown, South Africa., WRC Report No. 1585/1/10. March 2011. pp. 60. <http://www.wrc.org.za/wp-content/uploads/mdocs/1585.pdf>.

- Howarth R.W. et Stewart J.W.B. (1992). The interaction of sulphur with other element cycles in ecosystems. In: R.W. Howarth, J.W.B. Stewart et M.V. Ivanov (Eds.). Sulphur Cycling on the Continents, Chichester, UK, John Wiley. pp. 67-84.
- Iowa Department of Natural Resources (2009). Water Quality Standards Review: Chloride, Sulfate and Total Dissolved Solids. February 9, 2009 pp. 79.
- Mount D.R., Gulley D.D., Hockett J.R., Garrison T.D. et Evans J.M. (1997). "Statistical models to predict the toxicity of major ions to *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* and *Pimephales promelas* (fathead minnows)." Environmental Toxicology and Chemistry **16**(10): 2009-2019.
- OECD (2003a). SIDS Initial Assessment Profile for Calcium sulfate, dihydrate (CAS n°10101-41-4). pp. 2.
- OECD (2003b). SIDS Initial Assessment Report for Calcium sulfate, dihydrate (CAS n°10101-41-4). pp. 50.
- OECD (2005a). SIDS Initial Assessment Report for Sodium Sulfate (CAS n°7757-82-6). pp. 136. <https://hpvchemicals.oecd.org/ui/handler.axd?id=3ac5dc59-ed2c-410c-afa7-c1608b978d7f>.
- OECD (2005b). SIDS Initial Assessment Profile for Sodium sulfate (CAS 7757-82-6). pp. 2. <https://hpvchemicals.oecd.org/ui/handler.axd?id=7ffa18c7-5c4c-4766-91d7-5967b67aeba3>.
- OECD (2007). SIDS Initial Assessment Profile for potassium magnesium sulfate, calcium sulfate, potassium sulfate (CAS N°17855-14-0, 7778-80-5, 7778-18-9). pp. 3. <https://hpvchemicals.oecd.org/ui/handler.axd?id=e612e66b-12e1-40d6-83f2-055f4e279a25>.
- OECD (2010). SIDS Initial Assessment Profile for Magnesium sulfate (CAS N°7487-88-9). pp. 3. <https://hpvchemicals.oecd.org/UI/handler.axd?id=cf3498f0-a878-4f33-bd66-e49df3490b1c>.
- Penttinen S., Kostamo A. et Kukkonen J.V.K. (1998). "Combined effects of dissolved organic material and water hardness on toxicity of cadmium to *Daphnia magna*." Environmental Toxicology and Chemistry **17**(12): 2498-2503.
- Petersen G., Rasmussen D. et Gustavson K. (2007). Study on enhancing the Endocrine Disrupter priority list with a focus on low production volume chemicals. Report ENV.D.4/ETU/2005/0028r. DHI water & environment. 2007.06.04. pp. 252.
- PNUE (2001). Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants. pp. pp 47.
- Purves W.K., Orians G.H. et Heller H.C. (1992). Life: The Science of Biology, 3rd ed. Sunderland, MA, USA., Sinauer Associates.
- Soucek D.J. (2007). "Comparison of hardness- and chloride-regulated acute effects of sodium sulfate on two freshwater crustaceans." Environmental Toxicology and Chemistry **26**(4): 773-779.
- Verbruggen E.M.J., Moermond C.T.A., Janus J.A. et Lijzen J.P.A. (2008). Afleiding van milieurisicogrenzen voor chloride in oppervlaktewater, grondwater, bodem en waterbodem. RIVM, Bilthoven, The Netherlands. pp. 42+Annexes. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701075.pdf>.
- Wang N., Dorman R.A., Ingersoll C.G., Hardesty D.K., Brumbaugh W.G., Hammer E.J., Bauer C.R. et Mount D.R. (2016). "Acute and chronic toxicity of sodium sulfate to four freshwater organisms in water-only exposures." Environmental Toxicology and Chemistry **35**(1): 115-127.



Annexe – Données d'écotoxicité chroniques considérées comme pertinentes et robustes par le l'IOWA (Iowa Department of Natural Resources, 2009) et le Ministère en charge de l'Environnement de la Colombie Britannique (BCME, 2013 ; BCME, 2018) pour la détermination de normes de qualité pour la protection des organismes aquatiques vis-à-vis d'une exposition aux sulfates dans les eaux douces de surface.

Taxa	Species (latin)	Duratio n	Indic e	Endpoint	Measured parameter	#Hardne ss	Water Hardness (mg/L as CaCO3)	Concentrati ons EC <sub>10</sub> (mg SO4/L)	Ref
Fish	Oncorhynchus mykiss	21d	EC10	EMB MOR	Nb dead animals	1	6	175,4	Kennedy et al.
Fish	Oncorhynchus mykiss	30d	EC10	FRY MOR	Nb dead animals	1	6	363,2	Kennedy et al.
Algae	Pseudokirchneriella subcapitata	72h	EC10	GRO	Cell yield	1	10	700	Elphick et al 2011
Macrophytes	Fontinalis antipyretica	21d	EC10	GRO	chlorophyll content	1	15	53	Elphick et al 2011
Macrophytes	Fontinalis antipyretica	21d	EC10	GRO	length, dry weight	1	15	297	Elphick et al 2011
Fish	Oncorhynchus mykiss	31d	EC10	EMB/JUV DVP	Nb normally developed embryos	1	15	356	Elphick et al 2011
Macrophytes	Fontinalis antipyretica	21d	EC10	GRO	length, dry weight	1	15	531	Elphick et al 2011
Macrophytes	Fontinalis antipyretica	21d	EC10	GRO	chlorophyll content	1	15	716	Elphick et al 2011
Amphibians	Pseudacris regilla	21d	EC10	MOR	Nb dead animals	1	15	719	Elphick et al 2011
Fish	Oncorhynchus kisutch	10d	EC10	EMB DVP	Nb normally developed embryos	1	15	941	Elphick et al 2011
Amphibians	Pseudacris regilla	21d	EC10	GRO	Wet weight	1	15	1342	Elphick et al 2011
Crustaceans	Ceriodaphnia dubia	7+/- 1d	EC10	REP	Nb offspring	1	40	137	Elphick et al 2011
Fish	Pimephales promelas	7d	EC10	GRO	Dry weight	1	40	388	Elphick et al 2011
Fish	Pimephales promelas	7d	EC10	MOR	Nb dead animals	1	40	559	Elphick et al 2011

Taxa	Species (latin)	Duration	Indice	Endpoint	Measured parameter	#Hardness	Water Hardness (mg/L as CaCO3)	Concentrations EC <sub>10</sub> (mg SO <sub>4</sub> /L)	Ref
Rotifers	Brachionus calyciflorus	48h	EC10	REP	Intrinsic rate of population increase	1	40	703	Elphick et al 2011
Fish	Oncorhynchus mykiss	21d	EC10	EMB MOR	Nb dead animals	1	50	299,5	Kennedy et al.
Fish	Oncorhynchus mykiss	30d	EC10	FRY MOR	Nb dead animals	1	50	367,9	Kennedy et al.
Rotifers	Brachionus calyciflorus	48h	EC10	REP	Intrinsic rate of population increase	2	80	245	Elphick et al 2011
Crustaceans	Hyalella azteca	14d	EC10	GRO	Dry weight	2	80	380	Elphick et al 2011
Crustaceans	Ceriodaphnia dubia	7+/- 1d	EC10	REP	Nb offspring	2	80	622	Elphick et al 2011
Amphibians	Pseudacris regilla	21d	EC10	MOR	Nb dead animals	2	80	985	Elphick et al 2011
Amphibians	Pseudacris regilla	21d	EC10	GRO	Wet weight	2	80	1252	Elphick et al 2011
Fish	Pimephales promelas	7d	EC10	GRO	Dry weight	2	80	1342	Elphick et al 2011
Algae	Pseudokirchneriella subcapitata	72h	EC10	GRO	Cell yield	2	80	1345	Elphick et al 2011
Fish	Pimephales promelas	7d	EC10	MOR	Nb dead animals	2	80	1555	Elphick et al 2011
Crustaceans	Hyalella azteca	14d	EC10	MOR	Nb dead animals	2	80	2069	Elphick et al 2011
Fish	Pimephales promelas	34d	EC10	GRO	Biomass	2	100	71	Wang et al. 2016
Fish	Pimephales promelas	34d	LC10	MOR	Nb dead animals	2	100	250	Wang et al. 2016
Molluscs	Lampsilis abrupta	28d	EC10	GRO	Dry weight	2	100	381	Wang et al. 2016
Fish	Oncorhynchus mykiss	21d	EC10	EMB MOR	Nb dead animals	2	100	419,2	Kennedy et al.
Molluscs	Lampsilis abrupta	28d	EC10	GRO	Biomass	2	100	457	Wang et al. 2016
Insects	Chironomus dilutus	7d	EC10	GRO	Dry weight	2	100	671	Wang et al. 2016
Fish	Oncorhynchus mykiss	30d	EC10	FRY MOR	Nb dead animals	2	100	771,7	Kennedy et al.

Taxa	Species (latin)	Duration	Indice	Endpoint	Measured parameter	#Hardness	Water Hardness (mg/L as CaCO3)	Concentrations EC <sub>10</sub> (mg SO <sub>4</sub> /L)	Ref
Crustaceans	Ceriodaphnia dubia	7d	EC10	REP	Nb Young/female	2	100	849	Wang et al. 2016
Insects	Chironomus dilutus	7d	EC10	GRO	Biomass	2	100	875	Wang et al. 2016
Insects	Chironomus dilutus	41d	EC10	REP	Emergence time	2	100	1315	Wang et al. 2016
Crustaceans	Ceriodaphnia dubia	7d	LC10	MOR	Nb dead animals	2	100	1437	Wang et al. 2016
Molluscs	Lampsilis abrupta	28d	LC10	MOR	Nb dead animals	2	100	1645	Wang et al. 2016
Insects	Chironomus dilutus	7d	LC10	MOR	Nb dead animals	2	100	>3080	Wang et al. 2016
Insects	Chironomus dilutus	41d	LC10	MOR	Nb dead animals	2	100	>3223	Wang et al. 2016
Rotifers	Brachionus calyciflorus	48h	EC10	REP	Intrinsic rate of population increase	3	160	678	Elphick et al 2011
Crustaceans	Ceriodaphnia dubia	7+/- 1d	EC10	REP	Nb offspring	3	160	1174	Elphick et al 2011
Fish	Pimephales promelas	7d	EC10	GRO	Dry weight	3	160	2491	Elphick et al 2011
Fish	Pimephales promelas	7d	EC10	MOR	Nb dead animals	3	160	3231	Elphick et al 2011
Fish	Oncorhynchus mykiss	21d	EC10	EMB MOR	Nb dead animals	4	250	673,7	Kennedy et al.
Fish	Oncorhynchus mykiss	30d	EC10	FRY MOR	Nb dead animals	4	250	1224,7	Kennedy et al.
Crustaceans	Ceriodaphnia dubia	7+/- 1d	EC10	REP	Nb offspring	5	320	402	Elphick et al 2011
Rotifers	Brachionus calyciflorus	48h	EC10	REP	Intrinsic rate of population increase	5	320	844	Elphick et al 2011
Fish	Pimephales promelas	7d	EC10	GRO	Dry weight	5	320	1323	Elphick et al 2011
Algae	Pseudokirchneriella subcapitata	72h	EC10	GRO	Cell yield	5	320	1377	Elphick et al 2011
Fish	Pimephales promelas	7d	EC10	MOR	Nb dead animals	5	320	2451	Elphick et al 2011