

PLUS DE 100 PESTICIDES DANS LES COURS D'EAU

UNE FORTE POLLUTION DES COURS D'EAU SUISSES RÉVÉLÉE PAR LE PROGRAMME NAWA SPE

Dans un projet commun de l'Eawag, de l'OFEV et de 5 cantons (AG, SO, TG, VD et ZH), la quasi-totalité des substances actives polaires de produits biocides et phytosanitaires, soit près de 300 composés, ont été recherchées dans cinq rivières de moyenne dimension. Au total, 104 pesticides différents, en majorité des phytosanitaires, ont été détectés. Dans 78% des échantillons, la concentration cumulée de ces polluants était supérieure à 1000 ng/l. Le seuil fixé par l'OEaux et les critères de qualité environnementale n'étaient pas respectés pour, respectivement, 31 et 19 pesticides.

Irene Wittmer*, Christoph Moschet, Jelena Simovic, Heinz Singer, Christian Stamm, Juliane Hollender, Eawag
Marion Junghans, Centre Ecotox Eawag-EPFL; Christian Leu, OFEV

ZUSAMMENFASSUNG

ÜBER 100 PESTIZIDE IN FLIESSGEWÄSSERN – PROGRAMM NAWA SPEZ ZEIGT HOHE PESTIZID-BELASTUNG DER SCHWEIZER FLIESSGEWÄSSER

Die Erfassung der Pestizidbelastung ist für den Gewässerschutz wichtig und wird heute durch viele Kantone regelmässig durchgeführt. Aufgrund der Vielzahl an zugelassenen Wirkstoffen (ca. 500) und ständiger Änderungen bei der Zulassung und auf dem Markt ist es für die Routineanalytik oft schwierig zu entscheiden, welche Substanzen gemessen werden sollen. Bei jeder getroffenen Auswahl stellt sich anschliessend die Frage, wie viele Substanzen man in realen Proben verpasst hat. Die von der Eawag in Zusammenarbeit mit fünf Kantonen im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) durchgeführte Studie hat sich zum Ziel gesetzt, die Vielfalt der Pestizide in belasteten Fließgewässern im Schweizer Mittelland mithilfe eines fast vollständigen Pestizid-Screenings zu erfassen.

Dazu wurden im Rahmen des ersten NAWA-SPEZ-(Nationalen Beobachtung Oberflächengewässerqualität)-Programms in fünf Fließgewässern mit Einzugsgebieten (EZG) von 35 bis 150 km² Grösse und unterschiedlicher Landnutzung (Landwirtschaft und Siedlung) zwischen März und Juli 2012 je neun zeitproportionale Zweiwochenmischproben genommen. Das umfassende Pestizid-Screening wurde mittels Flüssigchromatographie gekoppelt an hochauflösende Massenspektrometrie durchgeführt.

INTRODUCTION

De par leur fonction et leurs propriétés chimiques, les pesticides – qui regroupent les produits phytosanitaires (PPS) et les produits biocides – sont des substances biologiquement actives qui peuvent donc causer des dommages aux organismes aquatiques s'ils sont rejetés dans leur environnement ([1], par ex.). Dans une optique de protection des eaux, le contrôle de la pollution par les pesticides est donc une priorité et il est régulièrement effectué par de nombreux cantons depuis plusieurs années [2]. La difficulté de cette surveillance réside cependant dans la multitude des substances actives autorisées pouvant donc théoriquement être émises dans le milieu aquatique. Entre 2005 et 2011, la Suisse comptait chaque année en moyenne près de 340 substances actives phytosanitaires autorisées [3] et environ 370 biocides notifiés¹ [4], 150 substances étant homologuées aussi bien pour les usages biocides que phytosanitaires. Dans ce qui

¹ La liste des substances actives notifiées a été établie pour les produits biocides dans le cadre d'un programme européen. Chaque substance active notifiée est réévaluée. Au terme de l'évaluation, les examinateurs décident si le composé peut figurer ou non dans les listes positives (listes I / IA de l'ordonnance) correspondant aux différents types de produits.

*Contact: irene.wittmer@eawag.ch

suit, ces 150 composés sont qualifiés de doublement homologués. En Suisse, près de 500 substances actives de pesticides sont donc autorisées. Pour les cours d'eau, les plus préoccupantes sont les substances organiques polaires de synthèse.

La liste des substances actives autorisées évolue constamment, ce qui augmente la difficulté de l'évaluation du degré de pollution de l'eau par les multiples pesticides mis en circulation. Depuis 2005, l'autorisation de mise sur le marché a été retirée à près de 100 composés phytosanitaires (dont plusieurs herbicides importants de la famille des triazines) et octroyée à près de 70 nouvelles substances (dont des insecticides néonicotinoïdes). En complément des fluctuations du marché, ces modifications peuvent se traduire par une variation incessante des émissions et donc de la nature de la pollution des eaux. L'objectif de la présente étude était d'effectuer le premier relevé des concentrations de la quasi-totalité des pesticides potentiellement présents dans les eaux de surface et donc d'établir le premier état des lieux pratiquement exhaustif de la pollution de cours d'eau suisses de moyenne dimension par les pesticides. Trois grandes questions se sont alors posées:

- Lesquelles des quelque 500 substances actives autorisées retrouve-t-on actuellement dans les cours d'eau de moyenne dimension?
- Quelle est la provenance des pesticides détectés?
- Comment apprécier la qualité de l'eau des rivières moyennes à partir du relevé quasi exhaustif de leurs teneurs en PPS et en biocides?

Les résultats devraient également permettre d'identifier, de manière empirique, les composés qu'il serait pertinent de continuer à contrôler régulièrement et ceux qui devraient être retirés des programmes de surveillance.

Pour répondre à ces questions, des prélèvements ont été effectués dans cinq cours d'eau moyens (d'ordre 4 ou 5 dans le système de *Strahler*, cf. [2]) dont la nature de l'utilisation du sol dans le bassin versant laissait supposer l'emploi d'une grande diversité de produits phytosanitaires et biocides. Les échantillons d'eau ont été analysés de façon à détecter la quasi-totalité des pesticides organiques polaires de synthèse. Une telle exhaustivité est aujourd'hui rendue possible par des

techniques d'analyse ultra-performantes (chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution en tandem) [5].

L'étude s'inscrit dans le cadre de l'observation nationale des eaux de surface (*NAWA*) effectuée de façon coordonnée par la Confédération et les cantons [6]. Cette observation se base sur deux approches complémentaires: le programme d'observation de longue durée, *NAWA TREND*, qui repose sur un réseau de 111 stations de mesure des paramètres chimiques et biologiques classiques, et le programme *NAWA SPE* dédié aux observations spécifiques, qui permet de traiter des questions particulières de façon détaillée. Les résultats présentés ici ont été obtenus en 2012 dans le cadre du premier programme *NAWA SPE* mis en place.

MÉTHODE

CHOIX DES SITES D'ÉTUDE

Les sites d'étude ont été choisis parmi les 111 stations du réseau de *NAWA TREND*. Les paramètres suivants ont été examinés pour identifier les sites susceptibles de présenter une grande diversité de polluants différents:

- taille du bassin versant de la station
- nature et intensité de l'utilisation du sol dans le bassin versant
- distribution géographique des sites sur le territoire suisse

La taille du bassin versant a été limitée à une fourchette de 35 à 150 km². Dans les bassins plus petits, les applications de pesticides effectuées par un petit nombre d'agriculteurs auraient un poids trop important et la diversité des polluants s'en trouverait limitée. Sur les 111 stations du réseau *NAWA TREND*, 43 présentaient un bassin versant répondant à notre critère de taille [6].

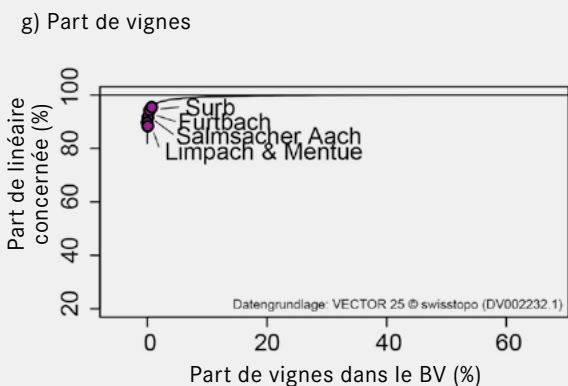
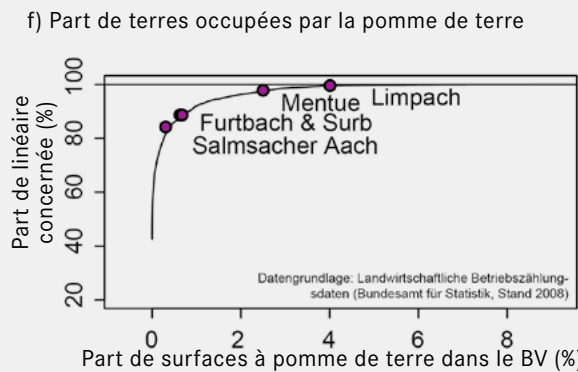
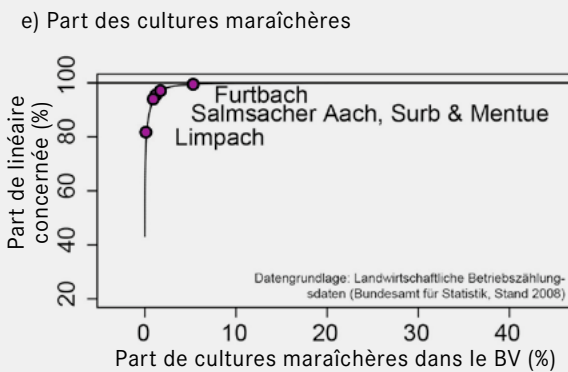
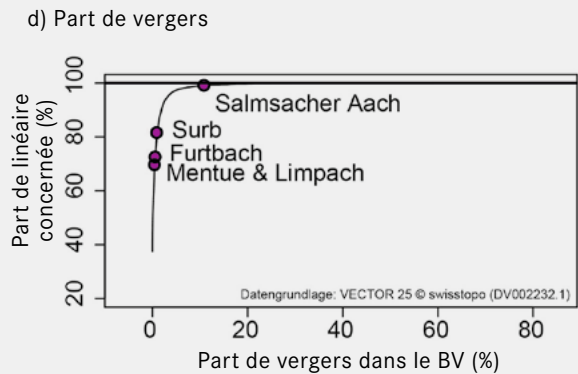
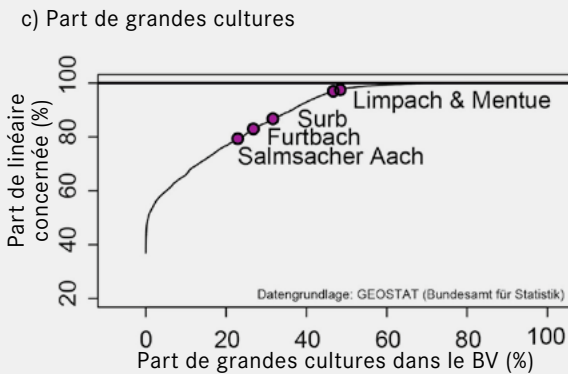
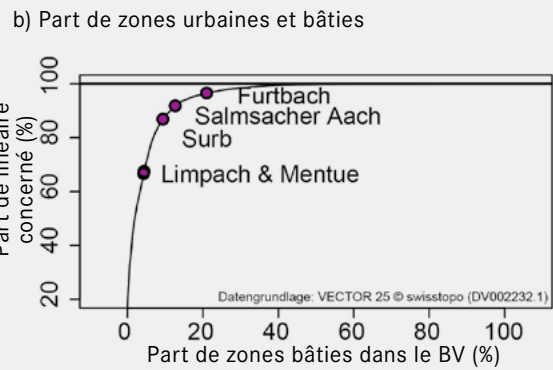
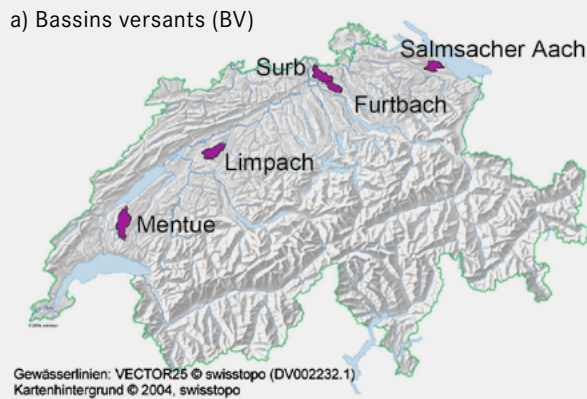
Dans un deuxième temps, l'utilisation du sol dans les bassins des 43 stations issues de la première sélection a été examinée. L'objectif de cette analyse était d'identifier les bassins versants présentant la plus forte proportion de surfaces occupées par les cultures agricoles dominantes et par les zones bâties. Les surfaces agricoles devaient être largement occupées par les grandes cultures de plein champ, c'est-à-dire le blé, le maïs, le colza et la betterave sucrière. D'un autre côté, les bassins versants devaient également comporter des zones dédiées à

des cultures spéciales fortes consommatrices de pesticides comme les cultures fruitières, maraîchères et viticoles et la pomme de terre [7, 8]. Ces cultures spéciales occupent en général des surfaces plus faibles que les grandes cultures. Enfin, les cours d'eau entrant en considération devaient accueillir des proportions différentes d'effluents d'épuration (entre 0 et 90% de leur débit à l'étiage). Pour rendre compte des différences régionales d'utilisation des produits phytosanitaires, les sites ont été sélectionnés à différents endroits du Plateau suisse.

En raison des ressources disponibles pour l'étude, le nombre de sites devait être limité à cinq. Les cours d'eau sélectionnés étaient la Salmsacher Aach (TG), le Furtbach (ZH), la Surb (AG), le Limpach (SO) et la Mentue (VD) (*fig. 1a*). Couvrant entre 38 et 105 km² de surface, leurs bassins versants remplissent les conditions fixées pour l'utilisation du sol et le taux de dilution des effluents d'épuration dans les rivières. Par rapport à la totalité des tronçons de cours d'eau moyens (d'ordre 3 à 6) situés dans la moitié la plus basse de la Suisse (moins de 1080 m d'altitude) [9], les bassins versants des cinq stations sélectionnées présentent une forte proportion de grandes cultures et de surfaces urbanisées ainsi qu'une légère surreprésentation des cultures spéciales (une à deux par bassin) (*fig. 1b-g*). Le bassin de la Salmsacher Aach se caractérise par l'absence de STEP en amont de la station de mesure, de sorte que la rivière ne renferme pas d'effluents d'épuration. À l'inverse, le Furtbach en contient une très forte proportion en situation d'étiage. Du fait de notre sélection, les sites d'étude sont représentatifs des bassins versants urbanisés du Plateau suisse fortement sollicités par l'agriculture intensive. Vue la diversité des utilisations de pesticides ainsi représentées, les cours d'eau étudiés devaient présenter une grande variété de substances différentes.

PRÉLÈVEMENTS

C'est principalement pendant les pluies que les produits phytosanitaires et la plupart des biocides sont transférés dans le milieu aquatique et que les concentrations les plus élevées sont enregistrées dans les cours d'eau ([10] par ex.). Dans le cas des PPS, ces rejets se font à un rythme saisonnier calqué sur celui des applications respectives [11]. Pour déterminer le degré moyen de pollu-



Distribution cumulée du linéaire des cours d'eau suisses de moyenne dimension (35–150 km²) situés à moins de 1080 m d'altitude en fonction de la part de terres occupées par une certaine forme d'utilisation du sol dans le BV

- Site d'étude

L'axe des x indique le pourcentage de terres occupées par la forme d'utilisation du sol considérée dans le bassin versant L'axe des y indique le pourcentage de linéaire dont le bassin versant présente une part de terres occupée par la forme d'utilisation du sol considérée inférieure ou égale à celle indiquée en abscisse. Exemple : Grandes cultures/Surb : environ 15% du linéaire de moyenne dimension de la moitié la plus basse de la Suisse (moins de 1080 m d'altitude) sont alimentés par un BV comportant plus de grandes cultures que celui de la Surb.

Fig. 1 a) Bassins versants des cinq stations de mesure sélectionnées. b–g) Distribution cumulée du linéaire des cours d'eau de moyenne dimension (d'ordre 3–6) en fonction du pourcentage de terres occupées par une certaine forme d'utilisation du sol dans le bassin versant (BV) b) Pourcentage de surfaces bâties, c) Pourcentage de grandes cultures, d) Pourcentage de vergers, e) Pourcentage de cultures maraîchères, f) Pourcentage de terres occupées par la pomme de terre, g) Pourcentage de vignes

a) Einzugsgebiete (EZG) der fünf ausgewählten Messstellen. b–g) Kumulative Landnutzungsanteile in den EZG der Fließstrecken aller mittelgrossen Fließgewässer (FLOZ 3–6) b) kumulative Siedlungsflächenanteile, c) kumulative Ackerlandflächenanteile, d) kumulative Obstflächenanteile, e) kumulative Gemüseanteile, f) kumulative Kartoffelanteile, g) kumulative Rebenanteile

tion des cinq cours d'eau, neuf échantillons composites asservis au temps ont été prélevés dans la phase aqueuse sur deux semaines respectivement, de début mars à fin juillet 2012, pendant la principale période d'application des produits phytosanitaires. Les échantillons unitaires ont été prélevés toutes les 60 minutes (excepté dans le Furtbach où le pas de temps était de 10 minutes). Des échantillons composites ont parallèlement été prélevés de façon hebdomadaire par les cantons et conservés au frais par leurs services. Ils ont été envoyés une fois par mois à l'Eawag où ils ont été rassemblés en échantillons de 14 jours puis stockés à -20°C jusqu'à leur analyse. Les prélèvements ont dû être suspendus pendant quelques jours en mars à la Salmsacher Aach et en avril au Limpach en raison d'une défection de l'échantillonneur respectif.

L'objectif de l'étude était de caractériser l'exposition chronique moyenne pour le plus grand nombre possible de pesticides. Le prélèvement continu d'échantillons moyennés sur deux semaines garantit la prise en compte de toutes les pluies survenues pendant la période d'application et donc la détection des principales immissions de pesticides dans les cours d'eau. La méthode choisie permet donc d'appréhender une très grande variété de substances. Plusieurs études ont montré

que les concentrations maximales pouvant apparaître pendant plusieurs heures dans les cours d'eau étaient beaucoup plus élevées que les teneurs mesurées dans les échantillons composites de quinze jours ([12, 13] par ex.). Cette pollution aiguë n'était cependant pas l'objet de la présente étude.

La stratégie de prélèvements choisie (phase aqueuse, échantillonnage moyenné sur deux semaines) imposait certaines limites: a) les substances présentant une demi-vie dans l'eau de moins de sept jours peuvent être déjà considérablement dégradées dans l'échantillonneur (même si une réfrigération est assurée), b) les composés qui se lient aux particules solides ne peuvent pas être dosés puisque seule la phase liquide est analysée.

SUBSTANCES RECHERCHÉES

Pour les phytosanitaires, parmi les quelque 450 substances actives autorisées au moins temporairement entre 2005 et 2011, tous les composés polaires ($\log K_{ow} < 5$) organiques de synthèse ayant figuré au moins un an dans la liste des produits vendus publiée par l'OFAG entre 2008 et 2010, soit un total de 220, ont été pris en compte [14] (tab. 1). Du côté des biocides, sur les quelque 370 substances actives notifiées, tous les composés polaires ($\log K_{ow} < 5$) organiques de synthèse ayant été intégrés dans au moins un produit en-

registré en Suisse et présentant une certaine stabilité dans l'eau ($DT_{50} > 1$ jour) ont été étudiés, soit 109 au total. Les composés cationiques tels que les ammoniums quaternaires, qui s'adsorbent très facilement sur les particules solides, n'ont pas été considérés.

ANALYSE

Tous les échantillons d'eau ont été concentrés d'un facteur 1000 par extraction en phase solide (SPE, cartouche mixte de phase inverse, échangeurs d'anions et de cations), puis analysés par chromatographie liquide (HPLC) couplée à la spectrométrie de masse haute résolution en tandem après ionisation électrospray (ESI; *QExactive*, *Thermo Scientific*; voir détails dans [5] et [15]). Cette méthode permet la concentration et l'ionisation générale des composés organiques polaires, quelles que soient leurs propriétés physico-chimiques, et une séparation et une détection hautement spécifiques des substances. Pour 80% des composés pour lesquels des solutions de référence étaient déjà disponibles (soit plus de 100 substances), une limite de quantification de moins de 5 ng/l a pu être atteinte (screening ciblé ou *target screening*).

L'avantage de la spectrométrie de masse haute résolution est de permettre, en plus du screening ciblé effectué à partir de solutions standard disponibles pour les composés à doser, de rechercher des substances de façon ciblée en fonction de leur masse moléculaire sans disposer de matériel de référence (analyse de substances suspectées ou *suspect screening*). *Moschet et al.* [15] ont démontré que cette dernière approche était très efficace pour la recherche des pesticides. Une fois que des composés suspectés ont été détectés, ils peuvent être clairement identifiés et quantifiés à une date ultérieure à l'aide d'une solution de référence acquise a posteriori dans le commerce. Dans la présente étude, les pesticides pour lesquels aucun matériel de référence n'était disponible ont été recherchés sur la base de leur masse. 25 d'entre eux ont été détectés puis identifiés à l'aide de références ultérieurement acquises à cet effet.

La combinaison de screening ciblé et de *suspect screening* que nous avons employée nous a permis de doser 91% des 220 PPS polaire organiques de synthèse et 81% des 109 biocides polaires organiques de synthèse recherchés (tab. 1). Au nombre des pesticides que la méthode

	Produits phytosanitaires				Biocides		
	Herbicides	Fongicides	Insecticides	Total	Pourcentage	Total	Pourcentage
Substances actives homologuées	–	–	–	469¹	–	372²	–
Substances considérées³	105	73	42	220	100%	109	100%
Quantifiables	99	70	31	200	91%	88	81%
Quantifiables target screening ⁴	63	33	17	113	51%	27	25%
Quantifiables suspect screening	36	37	14	87	40%	61	56%
Non quantifiables	6	3	11	20	9%	21	19%

¹ Substances actives phytosanitaires autorisées au moins temporairement entre 2005 et 2011. Environ 340 composés chimiques sont actuellement homologués pour les usages phytosanitaires.

² Figurant sur la liste des substances actives biocides notifiées en 2011.

³ Produits phytosanitaires: nombre de composés polaires organiques de synthèse vendus (sont donc exclus les composés inorganiques et/ou d'origine naturelle) à l'exclusion des substances apolaires à forte capacité de sorption ($\log K_{ow} > 5$); Biocides: composés polaires organiques de synthèse enregistrés dans au moins un produit, à l'exclusion des substances apolaires à forte capacité de sorption ($\log K_{ow} > 5$), des ammoniums quaternaires et des composés rapidement dégradables ($DT_{50} < 1$ jour).

⁴ Les substances détectées dans le suspect screening qui ont ensuite été quantifiées grâce à une solution de référence acquise ultérieurement ont été comptabilisées dans les résultats du screening ciblé (target screening).

Tab. 1 Nombre et types de pesticides analysés (phytosanitaires et biocides). Les substances actives doublement homologuées (usages biocides et phytopharmaceutiques) sont indiquées deux fois

Anzahl und Art der untersuchten Pestizide (Pflanzenschutzmittel und Biozide). Alle Wirkstoffe mit Doppelzulassung als Pflanzenschutzmittel und Biozid sind doppelt aufgeführt

n'a pas permis d'appréhender figurent notamment les insecticides très toxiques, à forte capacité d'adsorption, de la famille des pyréthri-noïdes et les composés qui, comme le glyphosate, nécessitent des techniques d'analyse spécifiques. En raison de leur forte capacité à se lier aux particules solides, les pyréthri-noïdes ne sont pas susceptibles d'être présents en forte concentration dans la phase aqueuse; leur toxicité est cependant telle que ces concentrations, aussi faibles soient-elles, peuvent être supérieures aux valeurs fixées pour les critères de qualité environnementale correspondants. Le glyphosate, en revanche, peut être présent à des teneurs élevées, équivalentes à celles d'autres herbicides; suite à sa faible écotoxicité, il devrait cependant être d'une importance mineure pour la présente évaluation écotoxicologique de la qualité de l'eau. En complément des pesticides natifs, 123 produits de transformation, ou métabolites, ont été recherchés dans le cadre de notre screening.

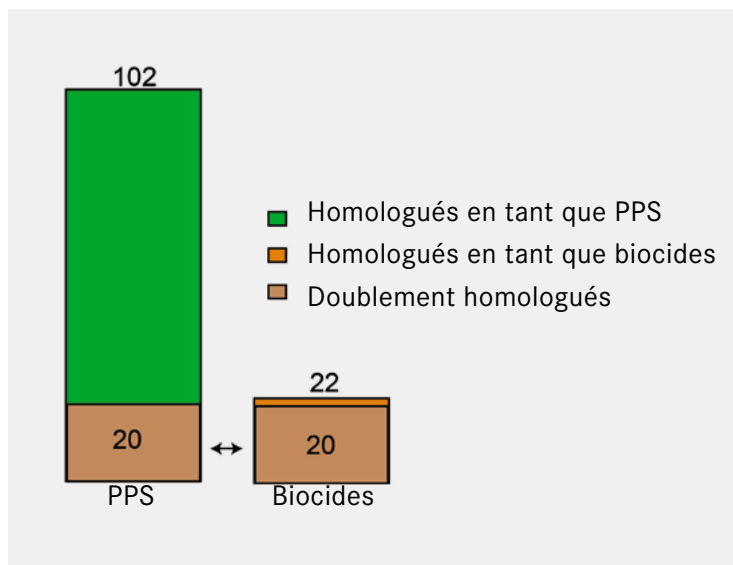


Fig. 2 Nombre de produits phytosanitaires et biocides mis en évidence dans la recherche générale des pesticides

Anzahl nachgewiesener Pflanzenschutzmittel und Biozide in der umfassenden Pestiziduntersuchung

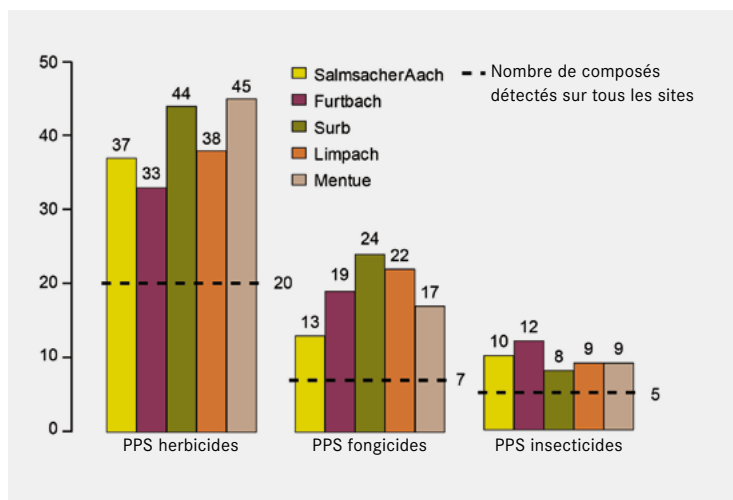


Fig. 3 Nombre d'herbicides, de fongicides et d'insecticides par station d'étude (substances actives purement phytosanitaires et doublement homologuées)

Anzahl gefundener Herbizide, Fungizide und Insektizide pro Untersuchungsstation (als PSM zugelassene sowie doppelt zugelassene Wirkstoffe)

CRITÈRES D'ÉVALUATION ÉCOTOXICOLOGIQUE

Pour l'évaluation du risque, des critères de qualité environnementale déterminés selon la méthode utilisée en application de la directive européenne cadre sur l'eau [16] ont servi de référence. Étant donné que, dans notre étude, les concentrations considérées étaient des teneurs moyennées sur deux semaines, l'évaluation a été effectuée avec le critère de qualité déterminé pour les expositions chroniques (CQC). Des valeurs pour de tels critères ont été proposées par le centre Ecotox pour de nombreux pesticides [17]. Pour les substances ne disposant pas encore de telles valeurs de référence, les CQC calculées selon la même méthode dans d'autres pays ont été utilisées. En l'absence totale de critère de qualité environnementale, une valeur *ad hoc* a été déterminée à partir des tests effectués dans le cadre de la procédure d'autorisation.

RÉSULTATS

NOMBRE DE SUBSTANCES DÉTECTÉES

Le principal objectif de notre étude était de déterminer le nombre de pesticides pouvant être détectés dans les cours d'eau de moyenne dimension influencés par plusieurs formes d'occupation du sol. Au total, 104 PPS et biocides ont été identifiés dans les cinq sites d'étude, dont 82 produits purement phytosanitaires, 20 doublement homologués et seulement deux purement biocides (fig. 2). Ce constat indique que la majeure partie de la pollution aux pesticides est imputable aux substances actives homologuées pour les usages phytosanitaires.

Produits phytosanitaires

Les 102 substances actives phytosanitaires détectées représentent environ la moitié de tous les PPS polaires, organiques, de synthèse vendus en Suisse (tab. 1). Toutes stations confondues, ce groupe de polluants était dominé par les herbicides (54 substances), suivis par les fongicides (destinés à lutter contre les champignons et moisissures; 31 composés) et les insecticides (17 composés). Bien que les sites d'étude aient été choisis de façon à présenter une grande variété d'utilisations du sol, le nombre de PPS identifiés était sensiblement le même dans chacun d'entre eux (64–76 substances). Cette similitude n'était pas uniquement observée globalement, mais également dans le détail de chaque classe de PPS (fig. 3), la plus forte différence entre les sites ayant été mesurée chez les fongicides (13 substances dans la Salmsacher Aach contre 24 dans la Surb). Il est par ailleurs intéressant de constater que, toutes classes confondues, 32 phytosanitaires ont été détectés au moins une fois dans tous les sites (cf. *Distribution spatiale des substances*).

Biocides

Comme cela a déjà été indiqué, 20 des substances détectées bénéficiaient d'une double homologation en tant que biocide et produit phytosanitaire alors que 2 seulement étaient uniquement autorisées pour les usages biocides (la chlorométhylisothiazolinone [CMIT] et le N,N-diéthyl-3-méthylbenzamide [DEET]). Utilisée comme agent conservateur, la CMIT a été rarement détectée. En revanche, le DEET, répulsif contre les insectes, était fréquent sur tous les sites. La présence répétée du DEET à des concentrations assez élevées dans les cours d'eau suisses avait déjà été attestée par plusieurs études cantonales [2, 18–20]. Pour les biocides doublement homologués, il est impossible, dans le cadre de notre

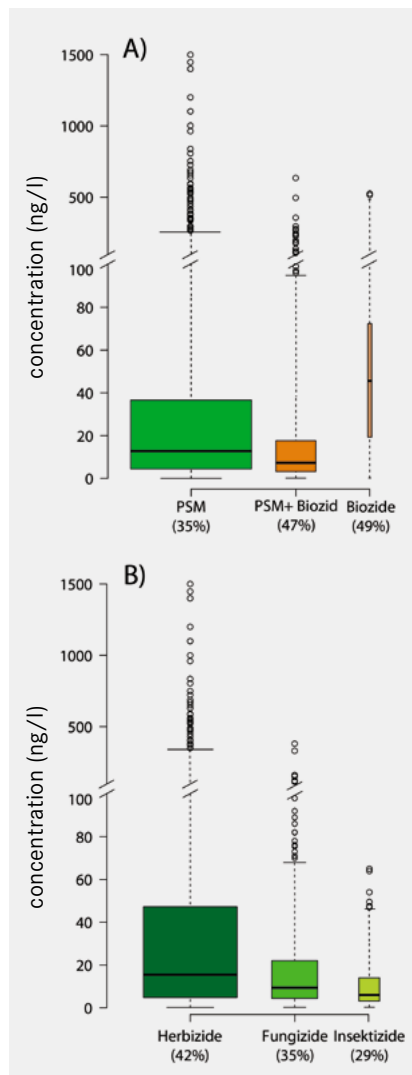


Fig. 4 Distribution des concentrations de toutes les détections positives réparties a) en produits phytosanitaires purs, substances doublement homologuées et biocides purs et b) en herbicides, fongicides et insecticides parmi les produits purement phytosanitaires et doublement homologués. La largeur des boîtes à moustaches est proportionnelle au nombre de détections positives. Les «moustaches» s'étendent du 5^e au 95^e centile des concentrations. Les pourcentages entre parenthèses indiquent la fréquence de détection correspondante

Konzentrationsverteilung aller Positivdetektionen aufgeteilt in a) reine Pflanzenschutzmittel (PSM), als PSM und Biozid zugelassene Wirkstoffe sowie reine Biozide, sowie b) PSM aufgeteilt in Herbizide, Fungizide und Insektizide (inkl. doppelt zugelassene Wirkstoffe). Die Breite der Boxplots sind proportional zur Anzahl Positiv-Detektionen. Die Whisker ziehen sich bis zum 5%il bzw. 95%il der Konzentrationen. Die Prozentzahlen in Klammern geben die Detektionshäufigkeit an

étude, d'identifier l'origine des émissions (agricole ou urbaine). Un examen plus détaillé de la situation serait nécessaire.

Produits de transformation

Sur les 123 métabolites recherchés, 40 ont été détectés au moins une fois (31 pour les PPS herbicides, 4 pour les PPS fongicides, 4 pour les PPS insecticides et 1 pour les biocides). De 15 à 25 produits de transformation ont été mis en évidence dans chaque échantillon. Des métabolites des chloroacétanilides (métolachlore ESA, métazachlore ESA, par ex.), de l'atrazine et de la chloridazone (tous des herbicides) et d'un fongicide, l'acide libre d'azoxystrobine, ont été détectés dans presque tous les échantillons. Dans 35% des échantillons, la concentration cumulée de tous les produits de transformation dépassait le seuil de 1 µg/l. Étant donné, cependant, que leur toxicité est généralement plus faible que celle des substances natives, les métabolites n'ont pas été pris en compte pour l'évaluation du risque écotoxicologique.

DOMAINES DE CONCENTRATION

Environ 38% des teneurs mesurées pour les 104 substances détectées au moins une fois étaient supérieures à la limite de quantification qui, comme cela a déjà été indiqué, est de l'ordre de 5 ng/l pour 80% des composés. 75% des valeurs supérieures à la limite de quantification étaient comprises entre 1 et 50 ng/l, 9% entre 50 et 100 ng/l et 9% excédaient

100 ng/l. Dans les échantillons moyennés bimensuels, des concentrations de plus de 1000 ng/l ont été ponctuellement mesurées pour de rares composés. Au total, 31 substances étaient présentes à des teneurs supérieures à 100 ng/l (21 PPS herbicides, 5 PPS fongicides, 2 biocides, 2 herbicides phytosanitaires et biocides, 1 insecticide phytosanitaire et biocide) tandis que trois herbicides uniquement phytosanitaires étaient détectés à des concentrations de plus de 1000 ng/l (la métamitronne, le propyzamide et le dicamba). Les deux composés purement biocides présentaient en moyenne des concentrations plus élevées que les 82 produits purement phytosanitaires mis en évidence (fig. 4a). Parmi les PPS (substances doublement homologuées comprises), les teneurs les plus fortes ont été mesurées chez les herbicides, suivis par les fongicides et les insecticides (fig. 4b). Le niveau de concentration était sensiblement le même sur tous les sites (75^e centile des concentrations correspondant aux détections positives de 34 ng/l en moyenne). Dans l'ensemble, les teneurs étaient un peu plus élevées dans les eaux du Furtbach (48 ng/l) et plus faibles dans celles de la Salmsacher Aach (23 ng/l).

DISTRIBUTION SPATIALE DES SUBSTANCES

SUBSTANCES UBIQUISTES

33 composés ont été détectés sur tous les sites (23 PPS purs, 9 doublement homologués)

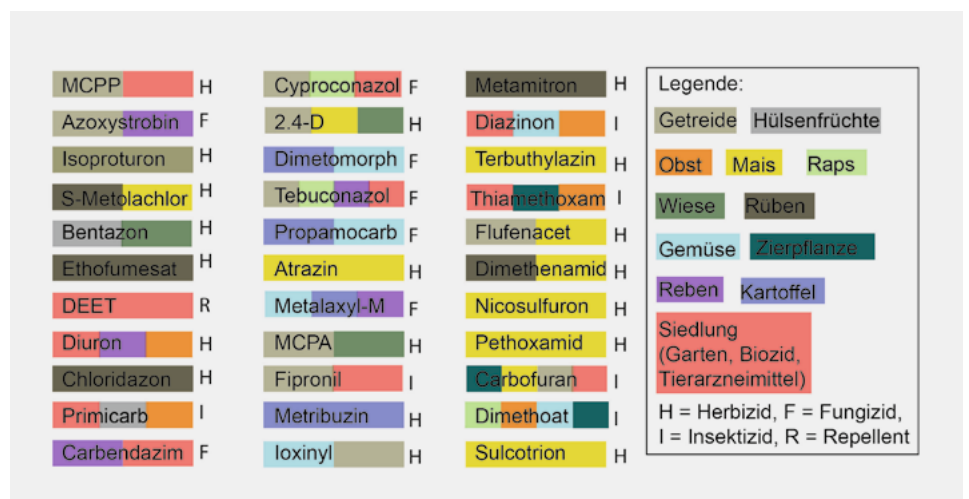


Fig. 5 Les 33 substances qui ont été détectées sur tous les sites ainsi que leurs principales utilisations. La détermination des cultures s'est basée sur des entretiens avec des experts et sur le résultat du dépouillement centralisé des indicateurs agro-environnementaux [21, 8, 22]

Die 33 Stoffe, die an allen Standorten gefunden wurden, sowie deren Hauptanwendungen. Zuordnung zu Kulturen basiert auf Experteninterviews sowie auf der Erhebung der Zentralen Agrarumweltindikatoren [21, 8, 22]

gués et 1 biocide pur). Sur la base du dépouillement centralisé des indicateurs agro-environnementaux effectué dans le cadre d'un projet de l'Agroscope à Tänikon [21], de l'avis d'experts agronomes et d'informations collectées dans la littérature [8, 22], les différentes cultures agricoles et utilisations urbaines correspondant à ces 33 composés ont été déterminées (fig. 5). Il apparaît nettement que ces substances «ubiquistes» ont une multitude d'applications agricoles et urbaines et peuvent donc être émises de multiples façons. Ce groupe comporte aussi bien des composés typiquement utilisés dans les grandes cultures comme les céréales ou le maïs que des substances plutôt employées dans les cultures spéciales comme les fruits, les légumes ou la vigne. Fait intéressant, seules quelques-unes de ces substances (9 sur 33) n'ont qu'un seul type d'utilisation. Il s'agit presque uniquement d'herbicides employés dans les grandes cultures (céréales, maïs, betterave). Dix des 33 composés détectés sur tous les sites peuvent avoir une origine urbaine significative (traitement phytosanitaire des jardins et espaces verts, biocides, produits vétérinaires). Les deux tiers restants ont très probablement une origine principalement agricole.

SUBSTANCES À CARACTÈRE LOCALISÉ

En complément des substances ubiquistes, il est intéressant d'identifier celles qui n'apparaissent qu'à certains endroits. Cette spécificité géographique peut être due à une application limitée à certains sites ou à des différences régionales dans les habitudes d'utilisation. Dans ce qui suit, le terme de «substances à caractère localisé» s'appliquera aux douze composés qui ont été détectés sur deux sites au maximum mais dans plus d'un tiers des échantillons prélevés sur ces sites.² Il est frappant de constater que la moitié de ces pesticides étaient présents dans la Salsmacher Aach. Cette singularité peut s'expliquer par la représentation particulièrement élevée des vergers dans le bassin versant de cette rivière (fig. 1d) étant donné qu'à une exception près, toutes ces substances sont principalement utilisées dans les cultures fruitières. Le site présentant le plus grand nombre de substances à caractère localisé après la Salsmacher Aach est celui de la Mentue (5 composés détectés). Son bassin ne présente pas de particularités en matière d'occupation du sol, mais c'est le seul à se situer en Suisse francophone. Il est donc possible que des différences dans le choix des pesticides utilisés expliquent sa singularité.

DYNAMIQUE TEMPORELLE

Dans 78% des échantillons, la concentration cumulée des pesticides était supérieure à 1 µg/l (fig. 6). Curieusement, dans aucun des cinq sites, la somme des concentrations mesurées ne variait de plus d'un facteur 10 au cours de la période d'étude qui s'étalait de mars à juillet et aucune tendance évolutive n'a pu être observée pendant ce laps de temps. La concentration cumulée est souvent dominée par un petit nombre d'herbicides, ce qui pourrait expliquer un certain nivellement. D'un autre côté, les herbicides détectés à forte concentration au mois de mars n'étaient pas les mêmes que ceux qui contribuaient fortement à la pollution vers la fin de l'étude. En revanche, une certaine dynamique temporelle a été observée avec le nombre de composés détectés. De mars à juin, le nombre de pesticides est passé de 25 à 45 composés pour redescendre à 35 substances au mois de juillet.

APPRÉCIATION DE LA QUALITÉ DE L'EAU

Pour l'évaluation de la qualité de l'eau, les concentrations mesurées dans les échantillons composites bimensuels asservis au temps ont été comparées à deux types de références: d'une part, au seuil de 0,1 µg/l par substance fixé pour les pesticides par l'Ordonnance sur la protection des eaux [23] et d'autre part au critère de qualité déterminé pour les expositions chroniques (CQC) selon la méthode de l'UE pour la dérivation des normes de qualité environnementale [16]. Comme on l'a vu au chapitre *Domaines de concentration*, le seuil réglementaire de 0,1 µg/l a été dépassé pour 31 pesticides différents. Par ailleurs, 19 composés ont présenté des teneurs supérieures à celle de leur CQC dans au moins un échantillon (fig. 7). La plupart des substances pour lesquelles ce critère de qualité environnementale n'était pas respecté étaient des herbicides (13 sur 19) et des insecticides (4). Alors que le dépassement des deux types de normes coïncidait pour dix composés, les deux approches (seuil global ou seuil

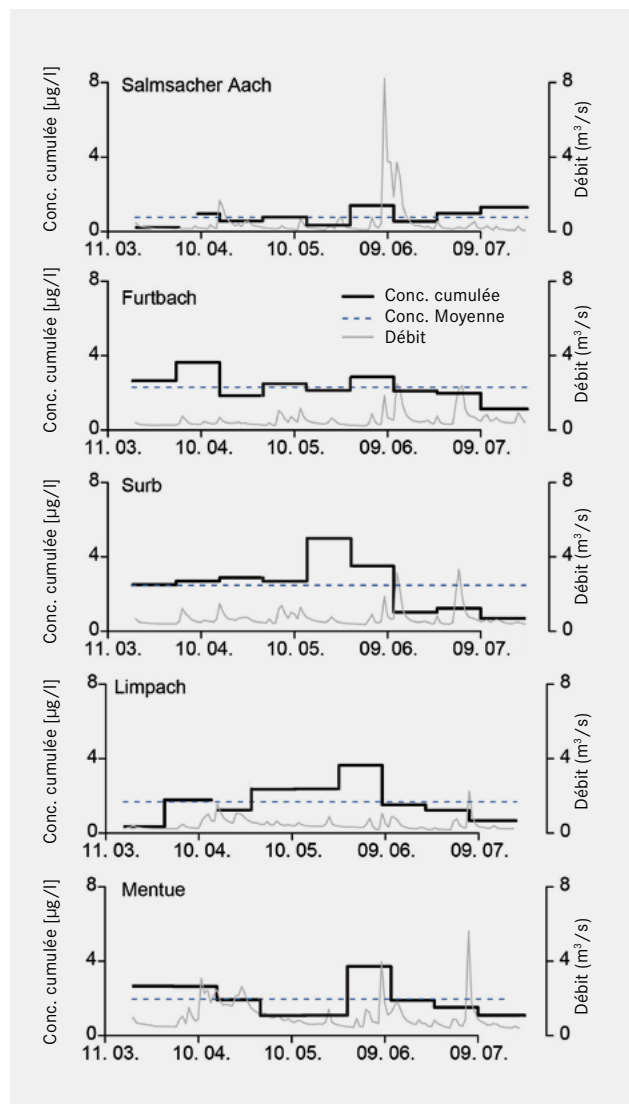


Fig. 6 Somme des concentrations de pesticides mesurées dans les échantillons composites prélevés sur deux semaines
Summe aller Pestizidkonzentrationen in den Zweiwochenmischproben

² Les douze composés à caractère localisés sont le benthialavicarbe isopropyl, le diméfuron, le méthoxyfénozide, le chlorotoluron, le fludioxonil, la fluoxastrobine, le myclobutanil, le pypéronyl butoxyde, le pyraclostrobine, la simazine, le tébufénozide et le terbacile.

d'écotoxicité) livraient souvent des conclusions différentes. Ainsi, 21 pesticides ont été détectés à des concentrations de plus de 0,1 µg/l alors que le critère de qualité environnementale était respecté et que leur présence pouvait donc être considérée comme acceptable d'un point de vue écotoxicologique. À l'inverse, neuf composés respectaient l'exigence de l'ordonnance mais dépassaient les seuils d'écotoxicité respectifs. Le nombre le plus faible de dépassements de la norme de qualité environnementale a été observé dans la Salmsacher Aach (pour 4 composés) et le plus fort dans la Surb (11 composés). La moitié des 19 pesticides pour lesquels le CQC n'était pas respecté dans au moins un échantillon étaient présents à des concentrations supérieures à sa valeur sur au moins deux sites. Deux substances, la terbuthylazine et le diuron, présentaient même un dépassement du seuil d'écotoxicité dans quatre des cinq rivières étudiées. Le *tableau 2* indique les CQC des composés pour lesquels au moins un dépassement

a été observé. Tous ces seuils ont été déterminés selon la méthode du facteur d'extrapolation dans laquelle la concentration sans effets prévisibles la plus faible obtenue au terme de tests de toxicité chronique est divisée par un facteur plus ou moins grand selon la fiabilité des données et le degré d'incertitude lié à la méthode. Le facteur 10 est le plus faible pouvant être utilisé; il suppose une très bonne base expérimentale. Étant donné que les teneurs mesurées dans les échantillons composites prélevés sur deux semaines sont nécessairement des concentrations moyennes, elles ne peuvent pas être réellement comparées aux critères de qualité déterminés pour les pollutions aiguës (CQA ou NQE-CMA) qui ne doivent en aucun cas être dépassés. Les pointes de concentration atteintes dans les cours d'eau pendant la période d'étude étaient certainement beaucoup plus élevées que les concentrations mesurées dans les échantillons composites. Pourtant, une comparaison de ces valeurs avec les CQA révèle que le

diazinon est présent à des teneurs supérieures à ce seuil d'écotoxicité aiguë - qui est dans son cas identique au CQC - dans huit échantillons. Il est très probable que d'autres dépassements du CQA seraient détectés si l'on procédait à une mesure des concentrations maximales puisque, pour près de la moitié des pesticides figurant dans le *tableau 2*, le CQA est moins de 10 fois supérieur au CQC et qu'un tel écart entre concentration moyennée sur 15 jours et concentration maximale n'a rien d'inhabituel dans les cours d'eau.

PESTICIDES LES PLUS PRÉOCCUPANTS POUR LES COURS D'EAU

Pour identifier les pesticides les plus préoccupants pour les cours d'eau dans le screening effectué, les paramètres suivants ont été examinés:

- fréquence de détection
- concentrations maximales mesurées
- nombre de dépassements du seuil d'écotoxicité chronique (CQC)

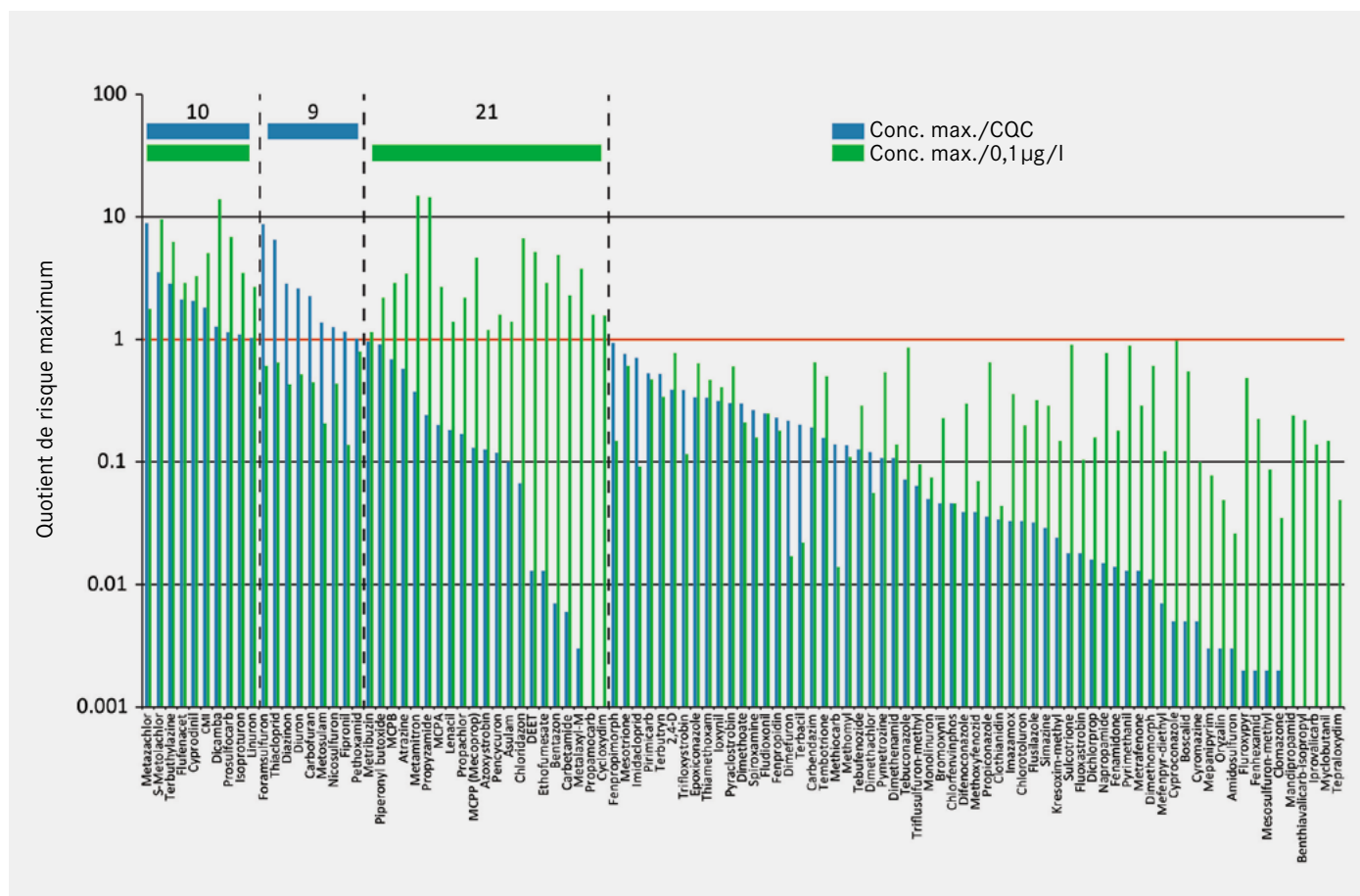


Fig. 7 Quotients de risque de toutes les substances détectées (présentés de façon logarithmique et par ordre décroissant). En bleu: Quotient de risque = valeur maximale mesurée/CQC. En vert: Quotient de risque = valeur maximale mesurée/seuil réglementaire de 0,1 µg/l. Les valeurs situées au-dessus de la ligne rouge désignent un dépassement du seuil respectif

Risikoquotienten aller detektierten Stoffe (logarithmisch aufgetragen und geordnet nach Grösse des Risikoquotienten). Blau: Risikoquotient = Max. Messwert/CQK. Grün: Risikoquotient = Max. Messwert/0,1 µg/L. Werte oberhalb der roten Linie bezeichnen eine Überschreitung des jeweiligen Wertes

Nom	Mode d'action	Nombre de dépassements du CQC	CQC (ng/l)	Facteur de sécurité utilisé	Rapport CQA / CQC	Source
Diuron	Herbicide	13	20	10	3	Centre Ecotox (2013) [17]
Métazachlore	Herbicide	12	20	10	35	INERIS (2013) [24]
S-Métolachlore	Herbicide	9	270	10	10	Slovénie [25]
Diazinon	Insecticide	8	15	10	1	Centre Ecotox (2013) [17]
Terbuthylazine	Herbicide	6	220	10	6	Centre Ecotox (2013) [17]
Thiaclopride	Insecticide	6	10	Non indiqué ¹	11	RIVM (2013) [26]
Carbofurane	Insecticide	4	20	10	Pas de CQA ³	INERIS (2013) [24]
Foramsulfurone	Herbicide	4	7	100 ²	Pas de CQA ³	Andersson et Kreuger (2011) [27]
Flufénacet	Herbicide	3	137	10	4	LAWA (2010) [28]
CMIT	Biocide	2	280	10	Pas de CQA ³	RIVM (2013) [26]
Métoprolol	Herbicide	2	15	10	5	Centre Ecotox ad hoc ⁴
Nicosulfuron	Herbicide	2	35	10	5	INERIS (2013) [24]

¹ Probablement facteur 100 appliqué à la CE50 d'un taxon d'insectes particulièrement sensibles pour lequel aucune donnée de toxicité chronique n'était disponible

² Appliqué à la CE50 d'un taxon végétal particulièrement sensible pour lequel aucune donnée de toxicité chronique n'était disponible

³ La source citée n'indique pas de norme de qualité environnementale pour les expositions de courte durée (CQA), mais uniquement pour les expositions chroniques (CQC)

⁴ Le CQC et le CQA ont été déterminés sans autres recherches à partir des données du dossier d'homologation de l'EFSA (Draft Assessment Report) datant de 2010. Non publié.

Tab. 2 Critères de qualité chroniques (CQC) des substances présentant plus d'un dépassement. Le rapport entre le critère de qualité aigu (CQA) et le CQC est également indiqué

Chronische Qualitätskriterien (CQK) der Stoffe mit mehr als einer Überschreitung. Zusätzlich ist noch das Verhältnis des akuten Qualitätskriteriums (AQK) zum CQK angegeben

Le tableau 3 présente les 20 composés les plus importants de chacun de ces trois points de vue. La fréquence de détection a été déterminée en ne tenant compte que des concentrations de plus de 5 ng/l pour éviter l'influence de la limite de quantification sur le nombre de détections et garantir une bonne comparabilité des substances entre elles. Les trois pesticides figurant en haut du tableau (le S-métolachlore, la terbuthylazine et l'isoproturon) comptaient parmi les 20 plus importants pour chacun des trois critères. 17 autres n'étaient prioritaires que dans deux des trois catégories. Sur les 36 composés retenus, 27 sont ou étaient homologués en tant que phytosanitaires, 7 en tant que phytosanitaire et en tant que biocide et 2 en tant que biocide uniquement. Il apparaît nettement que cette liste de composés préoccupants est dominée par les herbicides (24 substances) suivis par les fongicides (6 substances) et les insecticides (4 substances). Les insecticides doivent tous leur sélection au dépassement du seuil d'écotoxicité chronique tandis que les fongicides ont plutôt été choisis en raison de leur fréquence et que les herbicides répondaient souvent à plusieurs critères à la fois.

FRÉQUENCE DE DÉTECTION

Les pesticides le plus fréquemment détectés étaient, et de loin, le mécoprop et le S-métolachlore (dans plus de 95% des échantillons). Le mécoprop est un herbi-

cide utilisé pour de multiples applications dans les jardins et espaces verts, la culture des céréales mais aussi la protection des lés en bitume des toitures plates. Sa principale source d'émission n'est pas encore clairement déterminée à ce jour. Vu les quantités employées, il est cependant probable que chacun de ces trois domaines d'utilisation contribue substantiellement à la pollution. Le S-métolachlore, également un herbicide, est utilisé dans diverses cultures agricoles, principalement pour la betterave et le maïs, mais ne présente pas d'application urbaine connue.

CONCENTRATIONS MAXIMALES

Les vingt concentrations individuelles les plus élevées allaient de 270 à 1500 ng/l. Etant donné qu'il s'agit là de concentrations moyennes mesurées dans des échantillons composites prélevés sur deux semaines, les concentrations maximales atteintes dans les cours d'eau pendant la période d'étude étaient certainement encore plus élevées. À l'exception de trois composés (le DEET, la CMIT et le métalaxyl), tous les pesticides présents à forte concentration étaient des herbicides.

DÉPASSEMENTS DU SEUIL D'ÉCOTOXICITÉ CHRONIQUE

Le plus grand nombre de dépassements du seuil fixé pour les expositions de longue durée a été observé chez le diuron (dans 13 échantillons sur 45). Il

s'agit d'un produit biocide intervenant dans la protection de l'enveloppe des bâtiments, mais aussi d'un produit phytosanitaire utilisé dans des quantités équivalentes dans les cultures fruitières et viticoles [10, 29]. Un nombre élevé de dépassements a également été observé pour le métazachlore (12 échantillons, colza, maraîchage) ainsi que pour deux autres herbicides (le S-métolachlore et la terbuthylazine) et deux insecticides (le diazinon et le thiaclopride) qui en comptaient entre six et neuf. Le thiaclopride appartient à la famille assez récente des néonicotinoïdes. Le diazinon n'est plus autorisé à la vente en tant que produit phytosanitaire depuis le 31.7.2013 et s'est également vu retirer son homologation en tant que biocide; il est cependant encore utilisé dans le domaine vétérinaire dans des quantités indéterminées. La pollution par ce composé devrait donc baisser dans les années à venir; rien ne permet aujourd'hui de dire si elle disparaîtra totalement.

CONCLUSIONS

Dans le cadre du screening le plus complet de pesticides jamais effectué à l'échelle de la Suisse, près de 300 substances actives ont été recherchées, c'est-à-dire, à quelques exceptions près, tous les pesticides organiques polaires de synthèse enregistrés à l'heure actuelle. Dans les cinq cours d'eau de moyenne

dimension sélectionnés pour l'étude, une grande diversité d'entre eux ont été détectés. Au total, 104 pesticides différents ont été mis en évidence, dont 102 homologués en tant que produits phytosanitaires et 22 en tant que biocides (20 composés étaient

Nom	Application homologuée	Mode d'action	Limite de quantification (ng/l)	Fréquence de détection (pourcentage d'éch. > 5 ng/l)	Concentration maximale (ng/l)	Nombre de dépassements du CQC	Nombre de sites dans lesquels la substance a été détectée
S-Métolachlore	P	Herbicide	1	98%	960	9	5
Terbuthylazine	P BX	Herbicide	9	62%	630	6	5
Isoproturon	P B	Herbicide	1	67%	350	1	5
Diuron	P B	Herbicide	2	60%	52	13	5
Flufénacet	P	Herbicide	3	44%	290	3	5
CMIT	B	Bactéricide/Fongicide	8	9%	510	2	2
Prosulfocarbe	P	Herbicide	10	44%	690	1	4
Cyprodinil	P	Fongicide	5	38%	330	1	4
Linuron	P	Herbicide	9	38%	270	1	4
Dicamba	P	Herbicide	25	20%	1400	1	3
Mécoprop	P	Herbicide	1	98%	470	0	5
DEET	B	Répulsif	7	87%	520	0	5
Bentazone	P	Herbicide	1	80%	490	0	5
Ethofumesate	P	Herbicide	3	80%	290	0	5
MCPA	P	Herbicide	7	76%	270	0	5
Chloridazone	P	Herbicide	2	73%	670	0	5
Atrazine	PX	Herbicide	8	71%	350	0	5
Métalaxyl-M	P	Fongicide	1	64%	380	0	5
Métamitron	P	Herbicide	25	62%	1500	0	5
Propyzamide	P	Herbicide	1	60%	1450	0	4
Métazachlore	P	Herbicide	2	44%	180	12	4
Diazinon	PX BX MV	Insecticide	3	47%	43	8	5
Thiaclopride	P B	Insecticide	4	22%	65	6	4
Carbofurane	PX	Insecticide	10	22%	45	4	4
Foramsulfurone	P	Herbicide	2	9%	61	4	4
Nicosulfuron	P	Herbicide	1	38%	44	2	5
Métosulame	P	Herbicide	2	4%	21	2	1
Péthoxamide	P	Herbicide	1	24%	80	1	5
Fipronil	P B MV	Insecticide	1	2%	14	1	5
Azoxystrobine	P	Fongicide	1	76%	120	0	5
2,4-D	P	Herbicide	4	76%	78	0	5
Carbendazime	P B	Fongicide	5	69%	65	0	5
Diméthomorphe	P	Fongicide	2	62%	61	0	5
Cycloxydime	P	Herbicide	2	58%	160	0	4
Propamocarb	P	Fongicide	0,3	53%	160	0	5
MCPB	P	Herbicide	7	16%	290	0	3

Applications homologuées: P = homologué en tant que produit phytosanitaire [OPPh], B = notifié en tant que biocide [OPBio], MV = homologué en tant que médicament vétérinaire [OMédV], PX ou BX = homologué au moins un temps en tant que PPS ou que biocide entre 2005 et 2011, mais plus aujourd'hui.

Tab. 3 Liste des pesticides figurant parmi les 20 composés les plus souvent détectés et/ou parmi les 20 composés présentant les concentrations maximales les plus élevées et/ou parmi les 20 composés présentant le plus grand nombre de dépassements du seuil d'écotoxicité chronique (CQC). Les 20 substances les plus importantes dans chaque catégorie sont marquées en rouge. En outre, toutes les substances détectées dans les cinq sites à la fois sont marquées en incarnadin

Übersicht über die Pestizide, deren Messwerte zu den 20 meist detektierten und/oder zu den 20 mit den höchsten Konzentrationen und/oder zu den 20 mit den meisten Überschreitungen des chronischen Qualitätskriteriums (CQK) gehören. Die wichtigsten 20 in den jeweiligen Kategorien sind rot markiert. Zusätzlich sind alle Substanzen hellrot markiert, welche an allen fünf Standorten mindestens einmal gefunden wurden

doublément homologués). Chaque échantillon renfermait en moyenne un cocktail de 40 pesticides. La plupart des concentrations mesurées au-dessus du seuil de quantification étaient de l'ordre de 1 à 50 ng/l mais des teneurs de plus de 100 ng/l ont été observées à plusieurs reprises et la valeur de 1000 ng/l a même été dépassée occasionnellement. Ces concentrations sont très élevées, d'autant plus qu'elles ont été mesurées dans des échantillons moyennés sur deux semaines prélevés dans des rivières moyennes. De même, la concentration cumulée de tous les pesticides présents à un endroit était, elle aussi, très forte puisqu'elle dépassait 1000 ng/l dans 78% des échantillons. Ces chiffres sont d'autant plus impressionnants qu'ils représentent des concentrations moyennes et que les cinq cours d'eau considérés ont certainement subi des pointes de pollution beaucoup plus élevées au cours de la période d'étude. Il s'agissait d'autre part de cours d'eau moyens: les concentrations maximales atteintes dans les petits cours d'eau sont encore plus fortes.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement les laboratoires et services cantonaux de la protection des eaux pour leur contribution et en particulier: *Philippe Vioget* (Vaud), *Thilo Arlt* et *Hansjörg Ryser* (Soleure), *Arno Stöckli* et *Martin Märki* (Argovie), *Pius Niederhauser* et *Christian Balsiger* (Zurich) et *Heinz Ehmman* (Thurgovie). Un grand merci également à *Tobias Doppler* (Eawag) et à *Alessandro Piazzoli*, *Philipp Longrée* et *Sebastian Huntscha* (Eawag) pour leur aide précieuse dans le cadre des analyses et merci à *Laurence Frauenlob* (Waldkirch/D) qui a traduit cet article en Français.

Au total, des dépassements du seuil de concentration fixé par l'ordonnance sur la protection des eaux ont été constatés pour 31 pesticides et un non respect du critère de qualité environnementale déterminé pour les expositions chroniques pour 19 composés, des herbicides et des insecticides pour la plupart. Ces résultats montrent que tous les cours d'eau étudiés étaient fortement pollués par de nombreux pesticides pendant la période d'investigation qui se déroulait de mars à juillet et qu'il n'est pas exclu que ces contaminations aient un effet nocif sur les organismes qui les peuplent. Etant donné que, de par l'occupation du sol dans leur bassin versant, les sites choisis étaient représentatifs des cours d'eau de moyenne dimension du Plateau et des fonds de vallée suisses potentiellement exposés à une pollution moyenne à forte, de nombreux autres tronçons pourraient être dans la même situation que celle rencontrée dans notre étude. Selon la valeur de référence (globale ou écotoxicologique) utilisée pour l'appréciation de la qualité de l'eau, les pesticides incriminés ne sont pas toujours les mêmes. L'évaluation écotoxicologique permet d'identifier les substances qui, aux concentrations mesurées, présentent un risque toxicologique pour l'environnement aquatique. Cette appréciation est importante mais elle ne se suffit pas à elle-même dans la mesure où les cocktails de polluants, dont la toxicité est généralement supérieure à la toxicité individuelle la plus élevée, peuvent porter atteinte aux organismes aquatiques même lorsque le critère de qualité environnementale est respecté pour chacun de leurs composants. La multiplicité des pesticides détectés dans chacun des échantillons analysés indique clairement qu'à l'avenir, l'appréciation écotoxicologique ne pourra se passer d'une ana-

lyse de la toxicité des mélanges. Les résultats des évaluations substance par substance sont une bonne base pour ce type d'approches [30].

Pour des raisons pratiques et financières, les analyses de routine effectuées pour surveiller la qualité de l'eau des rivières ne peuvent porter sur la totalité des pesticides organiques de synthèse en circulation actuellement. Les services cantonaux de la protection des eaux en contrôlent de 1 à 96, la plupart moins de 50 [2]. La question se pose donc de savoir quels composés doser en priorité pour obtenir une bonne évaluation de l'état de pollution des cours d'eau. L'étude quasiment exhaustive réalisée ici livre des informations précieuses pour une telle identification. En comparant la liste des pesticides détectés dans ce screening et celle des composés qui, de par leurs caractéristiques (quantités vendues, comportement dans l'environnement), sont théoriquement susceptibles de contribuer à la contamination des eaux de surface, il apparaît qu'une grande concordance existe et qu'il suffit de sélectionner 30 à 50 substances pour obtenir une bonne représentation de l'état de pollution (cf. Schéma d'évaluation au vu des micropolluants de sources non ponctuelles [31]). Pour la surveillance de la qualité des eaux, il est recommandé de contrôler une sélection de pesticides intervenant localement en complément des substances susceptibles d'apparaître dans toute la Suisse. La sélection nationale peut alors être modifiée en fonction des caractéristiques locales sur la base d'expertises ou d'informations concernant l'utilisation du sol et les quantités de pesticides employées dans le bassin étudié. Dans un grand nombre de cas, l'étude de 30 à 50 composés soigneusement sélectionnés livre une évaluation satisfaisante de la qualité des eaux [32]. Cette stratégie convient cependant mal aux petits bassins versants, notamment, dont la pollution peut être entièrement due à des pesticides rarement utilisés ne figurant donc pas sur les listes générales. Etant donné les progrès réalisés actuellement dans le domaine de l'analyse des traces en détection multi-composantes, l'intégration de screenings complets de pesticides aux contrôles de routine pourrait cependant bientôt devenir une réalité.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Liess, M.; Van der Ohe, P. (2005): Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. Environmental Toxicology and Chemistry 24 (4): 954-965*
- [2] *Munz, N.; Leu, C.; Wittmer, I. (2013): Pesticides dans les cours d'eau suisses - Aperçu de la situation à l'échelle nationale. Aqua & Gas 7/8: 78-87.*
- [3] *RS-916.20 (2010): Ordonnance sur les produits phytosanitaires*
- [4] *RS-813.12, Ordonnance sur les produits biocides OPBio.*
- [5] *Singer, H.; Ruff, M.; Hollender, J. (2012): Micropolluants: bientôt la fin de l'incognito? Eawag news 73*
- [6] *OFEV (2013): NAWA - Observation nationale de la qualité des eaux de surface. Cours d'eau. Série connaissance de l'environnement. 72 p.*
- [7] *Fliessbach, A.; Speiser, B. (2010): Beurteilung des Risikos von Pflanzenschutzmittelanwendungen in der Schweiz anhand von Indikatoren. FIBL Forschungsinstitut für biologischen Landbau, Frick*
- [8] *Moschet, C. (2011): Faktenblatt Insektizide und Fungizide aus landwirtschaftlichen Nutzflächen. Eawag, Dübendorf*
- [9] *Strahm, I., et al. (2013): Landnutzung entlang des Schweizer Gewässernetzes. Aqua & Gas 5: 36-44*
- [10] *Wittmer, I., et al. (2010): Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. Water Research 44: 2850-2862*

- [11] Singer, H., et al. (2006): Evaluation der Ökomassnahmen – Gewässer und Pestizide – Konzept- und Ergebnisbericht. Eawag, Editor
- [12] Leu, C., et al. (2004): Simultaneous assessment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment. *Environmental Science & Technology* 38: 3827–3834
- [13] Doppler, T., et al. (2012): Spatial variability of herbicide mobilisation and transport at catchment scale: insights from a field experiment. *Hydrology and Earth System Sciences*. 16: 1947–1967
- [14] OFAG (2010): Verkaufte Pflanzenschutzmittel Wirkstoffe 2008–2010; Kategorien von Anwendungsmengen. Bundesamt für Landwirtschaft. *Ventes de produits phytosanitaires entre 2008 et 2010; Classification des utilisations et quantités. Office fédéral de l'agriculture.*
- [15] Moschet, C., et al. (2013): Alleviating the Reference Standard Dilemma Using a Systematic Exact Mass Suspect Screening Approach with Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. 85: 10312–10320
- [16] European Commission (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) Technical Report – 2011 – 055 Guidance Document No. 27 Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards ISBN: 978-92-79-16228-2
- [17] Centre Ecotox (2013): Propositions de critères de qualité en exposition aiguë et chronique pour une série de substances pertinentes pour la Suisse. Disponibles sur: www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index_FR
- [18] AWEL (2010): Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Furtbach bei Würenlos, Glatt vor Rhein, Jonen nach ARA Zwillikon, Reppisch bei Dietikon in den Jahren 2007 bis 2009. Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Baudirektion Zürich.
- [19] AFU SG (2003): Pestizide in St. Galler Fliessgewässern und im Grundwasser. *Umwelt Facts 2*
- [20] Vonarburg, U. (2002): Pestizide in Aargauer Fliessgewässern. *Umwelt Aargau Nr. 18: 4–7*
- [21] Spycher, S.; Daniel, O. (2013): Agrarumweltindikator Einsatz von Pflanzenschutzmitteln – Auswertungen von Daten der Zentralen Auswertung Agrarumweltindikatoren (ZA-AU) der Jahre 2009–2010. Quelle: Agroscope ART, Datenquelle: Zentrale Auswertung ART Tänikon. Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil ACW
- [22] Krebs, R.; Hartmann, F.; Scherrer, D. (2008) Pflanzenschutzmittel im gewerblichen Gartenbau. Pilotstudie über die Anwendung. In *Umwelt-Wissen Nr. UW-08*, Bundesamt für Umwelt, Bern
- [23] RS-814.201 (1998): Ordonnance sur la protection des eaux, Switzerland
- [24] INERIS (2013): Propositions de valeurs de référence (NQE) pour la protection des organismes aquatiques contre une écotoxicité chronique (MA) ou aiguë (CMA). <http://www.ineris.fr/substances/fr/>
- [25] Slované, Summary report for S-metolachlor. ZZV Maribor – Institut za varstvo okolja
- [26] RIVM (2013): Propositions de valeurs de référence (NQE) pour la protection des organismes aquatiques contre une écotoxicité chronique (MA) ou aiguë (CMA). <http://www.rivm.nl/rvs/>
- [27] Andersson, M.; Kreuger, J. (2011): Preliminära riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten. Beräkning av riktvärden för 64 växtskyddsmedel som saknar svenska riktvärden
- [28] LAWA (2010): Stoffdatenblatt Flufenacet (142459-58-3) Stand: 15.03.2010. Erstellt von: AL-Luhnstedt
- [29] Burkhardt, M.; Dietschwiler, C. (2013): Mengenabschätzung von Bioziden in Schutzmitteln in der Schweiz – Bautenfarben und -putze (PA 7), Holz (PA 8), Mauerwerk (PA 10) und Antifouling (PA 21). Hochschule für Technik Rapperswil
- [30] Junghans, M.; Kunz, P.; Werner, I. (2013): Toxizität von Mischungen: Aktuelle, praxisorientierte Ansätze für die Beurteilung von Gewässerproben. *Aqua & Gas* 5: 54–61
- [31] Wittmer, I., et al. (à paraître prochainement en allemand et en français): Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen, Studie im Auftrag des BAFU/Micropolluants – Schéma d'évaluation de la qualité des eaux au vu des composés traces organiques de sources non ponctuelles. Eawag, Dübendorf
- [32] Moschet, C., et al. (2014): How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. *Environmental Science & Technology* 48:5423–5432, [dx.doi.org/10.1021/es500371t](https://doi.org/10.1021/es500371t).

> FORTSETZUNG DER ZUSAMMENFASSUNG

Insgesamt konnten 104 verschiedene Pestizide nachgewiesen werden. 82 Wirkstoffe waren ausschliesslich als Pflanzenschutzmittel (PSM), 2 waren nur als Biozid zugelassen, 20 Substanzen hatten eine Doppelzulassung als PSM und Biozid. Innerhalb der PSM dominierten anzahlmässig die Herbizide, gefolgt von den Fungiziden und Insektiziden. Im Schnitt konnten in jeder Probe 40 unterschiedliche Pestizide nachgewiesen werden. Die meisten Konzentrationen lagen zwischen 1 und 50 ng/l, zahlreiche Herbizide wurden aber auch in Konzentrationen von über 100 ng/l und wenige von über 1000 ng/l gemessen. Die Konzentrationssumme aller Pestizide war in 75% der Proben grösser als 1000 ng/l. Es gilt zu beachten, dass dies mittlere Konzentrationen über zwei Wochen in mittelgrossen Fliessgewässern sind. Die Maximalkonzentrationen in diesen und in kleineren Gewässern werden folglich um ein Vielfaches höher sein. Die numerische Anforderung der Gewässerschutzverordnung (100 ng/l) für einzelne Pestizide wurde von 31 Wirkstoffen überschritten; ökotoxikologisch basierte Qualitätskriterien wurden für 19 Wirkstoffe überschritten. In jedem Gebiet lagen im Schnitt 7 bis 8 Substanzen über ihrem ökotoxikologischen Qualitätskriterium. Die Untersuchung zeigte, dass mittelgrosse Gewässer über den gesamten Untersuchungszeitraum mit einer Vielzahl von Pestiziden belastet waren. Für eine korrekte Beurteilung der Wasserqualität ist es deshalb wichtig, eine möglichst grosse Anzahl von Substanzen analytisch erfassen zu können. Zukünftig sollten ökotoxikologische Methoden erarbeitet werden, die es erlauben, das Gesamtrisiko für alle gleichzeitig gemessenen Substanzen beurteilen zu können.