

Micropolluants

Etude réalisée sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV)



Stratégie d'évaluation pour les micropolluants de sources non ponctuelles

Auteurs

Irene Wittmer, Christian Stamm, Heinz Singer	Département de chimie de l'environnement, Eawag
Marion Junghans	Centre suisse d'écotoxicologie appliquée Eawag/EPFL

Conseillers techniques et scientifiques

Christian Leu	Division Eaux, Section qualité des eaux, Office fédéral de l'environnement (OFEV)
Christian Balsiger	Abteilung Gewässerschutz Amt für Wasser, Energie und Luft Kanton Zürich (AWEL)
Claudia Büche	Syngenta Crop Protection
Heinz Ehmann	Amt für Umwelt Kanton Thurgau (AfU)
Marin Huser	Amt für Umweltschutz und Energie des Kantons Basel-Landschaft (AUE)
Philippe Vioget	Etat de Vaud, Dép. Sécurité et Environnement (DSE) Service des eaux, sols et assainissement (SESA)
Ueli Ochsenbein	Laboratoire de la protection des eaux et du sol, Office des eaux et des déchets, Canton de Berne
Katja Knauer	Office fédéral de l'agriculture
Gabriela Hüsler	Division Protection de l'air et produits chimiques, Section Produits chimiques industriels, Office fédéral de l'environnement (OFEV)
Roland Ritter	Division Protection de l'air et produits chimiques, Section Biocides et produits phytosanitaires, Office fédéral de l'environnement (OFEV)
Michael Schärer	Division Eaux, Section qualité des eaux de surface, Office fédéral de l'environnement (OFEV)
Christian Götz	Envilab AG, bureau d'études
Inge Werner	Centre suisse d'écotoxicologie appliquée Eawag/EPFL

Clause de non-responsabilité

Le contenu de ce rapport n'engage que la responsabilité de ses auteurs et ne reflète pas la pensée de tous les conseillers scientifiques et techniques qui ont contribué à l'étude.

Traduction

Laurence Frauenlob

Waldkirch, Allemagne laurence.frauenlob@t-online.de

Tous nos remerciements à

Christoph Moschet (Eawag) , Nicole Munz (OFEV), Ivo Strahm (Eawag), Manuel Kunz (OFEV), Anita Wittmer (Eawag), Jürg Sinniger (AWEL), Pius Niederhauser (AWEL), Cornelia Kienle (Centre Ecotox), Sarah von Arb (Centre Ecotox), Roger Gauch (Centre Ecotox), Karen Duis (ECT), Robert Kase (Centre Ecotox), Ian Henning Clausen (Agence danoise de l'environnement), Els Smit (RIVM) et Paul Whitehouse (Environment Agency UK) pour leurs précieuses contributions et commentaires relatifs au rapport.

Contacts

Irene Wittmer, irene.wittmer@eawag.ch,

Marion Junghans, marion.junghans@oekotoxzentrum.ch

Christian Stamm , [christian.stamm @eawag.ch](mailto:christian.stamm@eawag.ch)

Citation

Wittmer, I., M. Junghans, H. Singer et C. Stamm (2014), « Micropolluants – Stratégie d'évaluation pour les micropolluants organiques de sources non ponctuelles ». Etude réalisée sur mandat de l'OFEV. Eawag, Dübendorf

Table des matières

Résumé.....	7
1 Introduction.....	8
1.1 Contexte	8
1.2 Objectifs.....	8
1.3 Cadre juridique	9
2 Les micropolluants de sources non ponctuelles dans les eaux de surface suisses.....	13
2.1 Sources et groupes de substances	14
2.2 Voies de rejet et dynamique des concentrations.....	19
2.3 Interprétation des données collectées en Suisse sur les pesticides	24
2.4 Influence de la stratégie de prélèvements.....	30
2.5 Impact sur les organismes aquatiques - écotoxicologie.....	33
2.6 Rejets diffus de micropolluants : quelques conclusions	39
3 Sélection de substances représentatives de la micropollution diffuse des eaux en Suisse	40
3.1 Objectif de la sélection	40
3.2 Vue d'ensemble de la démarche de sélection des substances	41
3.3 Définition des principaux groupes de substances intervenant dans la pollution diffuse	43
3.4 Méthode de classification et de sélection des produits phytosanitaires et biocides	43
3.5 Résultats : Sélection de micropolluants représentatifs de la Suisse.....	50
3.6 Méthodes d'analyse de traces.....	68
3.7 Discussion et perspectives – Sélection des polluants.....	70
4 Stratégie d'investigation : Rejets diffus	72
4.1 Sélection des sites d'étude – Identification des cours d'eau potentiellement contaminés....	72
4.2 Stratégie de prélèvement – Etude des cours d'eau potentiellement contaminés	75
4.3 Sélection des composés.....	81
5 Evaluation de la qualité de l'eau	83
5.1 Evaluation par substance à partir des critères de qualité environnementale.....	83
5.2 Toxicité des mélanges.....	96
5.3 Evaluation à l'aide de bioessais ou biomonitoring.....	96
6 Glossaire	99
7 Références bibliographiques.....	100

Annexes

Annexe A Informations sur les composés

Annexe B Détermination des critères de qualité environnementale

Annexe C Prédiction de la présence des polluants

Annexe D Base de données

Annexe E Listes de composés pour les cultures spéciales

Annexe F Liste de questions à considérer lors de la préparation et de la réalisation des études

Annexe G Références des annexes

Résumé

Les émissions diffuses de micropolluants dans les cours d'eau peuvent provoquer des pics de pollution dépassant aussi bien les seuils réglementaires que les valeurs fixées pour les critères de qualité environnementale. Si ce phénomène affecte surtout les ruisseaux, il n'épargne pas non plus les rivières plus importantes. Le présent rapport propose une démarche et des recommandations pratiques pour l'évaluation de l'état des cours d'eau en fonction de la micropollution diffuse à laquelle ils sont exposés. Il est structuré de la façon suivante :

1. Introduction et présentation des objectifs et du cadre légal de l'évaluation de la micropollution diffuse des eaux de surface.
2. Bases théoriques concernant les rejets diffus de micropolluants dans les cours d'eau.
3. Stratégie de sélection de substances représentatives de la micropollution diffuse des eaux suisses et proposition d'une liste de 48 micropolluants spécifiques de sources non ponctuelles.
4. Stratégie d'investigation de la micropollution diffuse (sélection des sites d'étude et stratégie d'échantillonnage).
5. Interprétation des résultats d'analyse sur la base de critères de qualité environnementale.

Les pages suivantes proposent un résumé des chapitres 2 à 5.

Chapitre 2 Bases théoriques : Ce chapitre livre des informations de base sur les différentes sources de pollution, les voies de rejet des polluants, l'influence du mode d'échantillonnage sur les résultats et les aspects écotoxicologiques de la micropollution. Ces bases sont indispensables à la compréhension des chapitres consécutifs (3-5).

Les principales sources de pollution diffuse sont l'agriculture, l'habitat urbain et les voies de communication et, dans une moindre mesure, les décharges d'ordures ménagères, les activités aquatiques (navigation) et les dépôts atmosphériques. Une analyse de l'utilisation du sol sur le Plateau suisse a révélé que la grande majorité des cours d'eau étaient susceptibles de recevoir une grande diversité de micropolluants émis de façon diffuse. Les principaux groupes de substances impliqués dans la pollution diffuse sont les produits phytosanitaires, les biocides et les métaux lourds.

Les principales voies de rejets diffus sont le lessivage des surfaces traitées, le drainage des sols, l'entraînement par le vent lors des pulvérisations, la collecte des eaux pluviales, le débordement des réseaux unitaires d'assainissement par les déversoirs d'orage et l'évacuation des eaux de voirie. La plupart des rejets varient fortement dans le temps étant donné que les micropolluants sont généralement mobilisés et transportés à la faveur des pluies. En plus du fait que les émissions sont réparties sur de longues distances, cette dynamique rend l'étude de la pollution souvent difficile.

L'analyse des données déjà disponibles sur la présence de pesticides dans le milieu aquatique a montré que les cours d'eau de petite à moyenne dimension, en particulier, présentaient plusieurs fois par an d'importants pics de concentration dus à des émissions diffuses.

L'évaluation des stratégies d'échantillonnage envisageables (prélèvements ponctuels mensuels, échantillonnage moyenné, échantillonnage fractionné lors des pluies) a montré que le mode de prélèvement avait une grande influence sur les résultats de l'évaluation de la pollution diffuse. Il est ainsi très probable que la réalisation de prélèvements ponctuels mensuels conduise à une sous-estimation de la pollution des ruisseaux et petites rivières.

Les effets écotoxiques des émissions diffuses de micropolluants sur les organismes aquatiques peuvent difficilement être évalués dans leur globalité. La solution proposée ici, qui consiste à comparer les concentrations mesurées à des critères de qualité environnementale, constitue un compromis acceptable.

Chapitre 3 Sélection des composés : Ce chapitre présente une méthode de priorisation des micropolluants organiques de sources non ponctuelles et livre les résultats d'une sélection de composés pour la Suisse. Le travail s'est concentré sur les quelque 300 produits phytosanitaires et biocides actuellement autorisés en Suisse et a abouti à la sélection de 48 micropolluants spécifiques.

L'objectif du travail de priorisation était de sélectionner des composés représentatifs des principales sources de pollution diffuse qui soient (potentiellement) présents dans le milieu aquatique à des concentrations élevées ou susceptibles d'avoir un impact écotoxicologique. Il s'est basé pour cela sur les informations relatives au comportement des substances dans l'environnement, les concentrations mesurées dans le milieu aquatique, les critères de qualité environnementale et les données relatives aux domaines d'utilisation des composés.

Quarante-huit micropolluants organiques relativement stables dans l'eau ont ainsi été sélectionnés (durée de demi-vie dans l'eau > 1- 7 jours). La plupart d'entre eux appartiennent à la catégorie des pesticides (produits phytosanitaires et biocides) : 10 insecticides, 11 fongicides, 21 herbicides et, respectivement, un algicide, un bactéricide et un répulsif des insectes. Parmi ces pesticides, 31 sont uniquement homologués en tant que produits phytosanitaires, 4 uniquement en tant que biocides et 10 bénéficient d'une double homologation. A ces 44 composés sont venus s'ajouter deux produits de dégradation des pesticides et un médicament vétérinaire. La pertinence de la sélection a été vérifiée dans une étude expérimentale au cours de laquelle tous les produits phytosanitaires et biocides autorisés ont été dosés dans plusieurs échantillons d'eau.

Les métaux lourds sont, comme les micropolluants organiques, fortement impliqués dans la pollution diffuse des milieux aquatiques. L'Ordonnance sur la protection des eaux a fixé un seuil réglementaire pour sept d'entre eux. Parmi ceux qui peuvent provenir de sources non ponctuelles, le cuivre et le zinc sont les plus importants pour les cours d'eau. Ils doivent donc être également pris en compte dans les analyses.

Chapitre 4 Stratégie d'investigation : Ce chapitre décrit comment choisir les sites d'étude en fonction des objectifs poursuivis et propose une stratégie d'échantillonnage adaptée aux émissions diffuses de micropolluants.

Dans un premier temps, il est important de bien définir les objectifs de l'étude : Caractérisation générale de la pollution ? Etude d'une pollution sévère particulière ? Détermination des causes d'une pollution avérée ayant déjà entraîné des dysfonctionnements d'ordre biologique ? Dans ces trois cas, il est conseillé de commencer par une analyse de l'utilisation du sol dans les bassins de tous les sites d'étude entrant en ligne de compte pour évaluer leur représentativité pour la problématique étudiée en fonction de la présence éventuelle de sources agricoles ou urbaines de pollution diffuse. L'OFEV a développé plusieurs instruments qui peuvent être utilisés pour ce travail (GEWISS – online et GIS Layers). De manière générale, il est conseillé pour le choix des sites, de veiller à ce que le bassin comporte peu de forêts et de surfaces « improductives » et de privilégier l'étude de cours d'eau de petite à moyenne dimension.

La méthode de prélèvement recommandée est l'échantillonnage moyenné sur quatorze jours asservi au temps. Entre toutes les stratégies étudiées, c'est en effet celle qui livre la meilleure appréciation de la pollution chronique pour une demande de travail raisonnable. L'analyse de ces échantillons livre des résultats qui peuvent être comparés aux valeurs fixées pour le critère de qualité environnementale relatif à la pollution chronique (CQC).

Chapitre 5 Evaluation de la qualité de l'eau : Ce chapitre présente une méthode d'appréciation de la qualité de l'eau basée sur une évaluation par substance reposant sur les critères de qualité environnementale définis pour chacune d'elles. Il aborde également brièvement l'évaluation de la toxicité des mélanges et l'utilisation des bioessais et du biomonitoring qui constituent des approches complémentaires très intéressantes.

Pour évaluer la qualité de l'eau, un quotient de risque (RQ) est calculé en faisant le rapport de la concentration du composé considéré dans un échantillon moyenné sur 14 jours asservi au temps (MEC) sur la valeur du critère de qualité en exposition chronique correspondant (CQC). Selon la valeur de ce rapport, la qualité de l'eau peut être jugée mauvaise ($RQ > 10$) ou au contraire très bonne ($RQ < 0,1$). Le système d'évaluation proposé ici repose sur les cinq classes d'état : « très bon », « bon », « moyen », « médiocre » et « mauvais ».

Les critères de qualité environnementale relatifs à la pollution chronique et aiguë (respectivement CQC (ou NQE-MA) et CQA (ou NQE-CMA)) déterminés pour les différents micropolluants sélectionnés dans le cadre de l'élaboration de ce système d'évaluation sont publiés sur le site du Centre Ecotox à la page

http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index_FR.

1 Introduction

1.1 Contexte

La contamination des écosystèmes aquatiques naturels par les composés traces organiques est un sujet de préoccupation croissant qui retient de plus en plus l'attention des politiques, des autorités et des chercheurs. De nombreuses études et campagnes de mesure ont non seulement confirmé leur présence dans de nombreux lacs et cours d'eau suisses (Munz et al. 2013, Ochsenbein et al. 2012, Auckenthaler et Huser 2012, Wittmer et al. 2014) mais aussi révélé que ces composés pouvaient nuire aux organismes aquatiques et menacer les ressources en eau potable à des concentrations de l'ordre du milliardième au millionième de gramme par litre (Ashauer 2012, Liess et Schulz 1999). En raison de ce domaine de concentration extrêmement faible, les composés traces organiques sont qualifiés de *micropolluants*. Dans ce rapport, ce terme englobera également les métaux lourds qui interviennent dans un domaine de concentration similaire.

Le système modulaire gradué suisse, qui propose des méthodes standardisées d'analyse et d'appréciation des cours d'eau, comporte déjà une partie Nutriments mais ne dispose pas encore de module consacré aux micropolluants. Dans le cadre du projet « Stratégie Micropoll » qui s'est achevé en 2011, l'Office fédéral de l'environnement (OFEV) a mis au point une stratégie de réduction des rejets de micropolluants en provenance des eaux usées domestiques. Un système d'évaluation de la qualité de l'eau axé sur les micropolluants organiques issus de l'assainissement communal a alors été élaboré (Götz et al. 2011). Pour compléter cette approche, le projet « Micropolluants émis de façon diffuse dans les eaux de surface » a été lancé en 2009. On entend alors par rejets diffus tous ceux qui ne proviennent pas des stations d'épuration.

Dans le cadre de ce deuxième projet, le présent système d'évaluation de la qualité des eaux en fonction des micropolluants de sources diffuses a été élaboré pour les milieux de surface par l'Eawag et le Centre suisse d'écotoxicologie appliquée en collaboration avec l'OFEV et les services cantonaux de la protection des eaux. La stratégie d'analyse et d'appréciation proposée ici s'est construite autour de la question suivante : « *Quel est le degré de contamination des eaux de surface par les rejets diffus ?* » Les analyses et relevés doivent livrer des résultats pouvant être comparés avec les critères de qualité écotoxicologiques. La stratégie d'investigation et d'évaluation proposée se concentre sur l'étude des polluants dans le compartiment eau ; elle vise donc tout particulièrement les composés mobiles dans le milieu aquatique. Le système d'évaluation comprend une méthode de diagnostic de la pollution, des indications pour les prélèvements et l'interprétation des résultats – y compris une liste de micropolluants représentatifs de la pollution diffuse des eaux suisses – et des propositions de critères écotoxicologiques de qualité environnementale permettant d'interpréter les concentrations mesurées pour ces composés spécifiques.

1.2 Objectifs

Ce rapport présente un système d'évaluation de la qualité des eaux de surface au vu de leur contamination par les micropolluants de sources diffuses mobiles dans le milieu aquatique. En se

référant à l'ordonnance sur la protection des eaux (OEaux), il présente un condensé des bases théoriques nécessaires à son application et livre des méthodes pratiques d'analyse et d'appréciation de la qualité de l'eau. Cette appréciation se réfère principalement aux objectifs écologiques de protection des écosystèmes (état de la faune et de la flore) formulés dans l'ordonnance sur la protection des eaux et équivalents à ceux de la directive cadre européenne sur l'eau (DCE) (Junghans et al. 2012). Les critères de qualité environnementale déterminés selon les principes de la DCE pour les expositions chroniques ou les pollutions aiguës (CQC/NQE-MA et CQA/NQE-CMA) sont donc en adéquation avec l'ordonnance suisse sur la protection des eaux (OEaux) et sont utilisés ici pour l'appréciation de la qualité de l'eau (voir également chapitre 1.3.2).

Ce système d'évaluation a été élaboré en partenariat avec les services cantonaux de la protection des eaux, l'industrie et les autorités fédérales. Il s'adresse aux autorités en charge de la protection des eaux, en particulier à l'échelon cantonal, ainsi qu'aux autres professionnels actifs dans ce domaine.

Il vient compléter le système d'évaluation de la qualité des eaux au vu des composés traces organiques issus de l'assainissement communal (Götz et al. 2011). Ces deux documents techniques serviront de base à une publication de l'Office fédéral de l'environnement à paraître dans la série Environnement pratique qui précisera les exigences formulées dans les textes de loi.

1.3 Cadre juridique

1.3.1 Loi et ordonnance sur la protection des eaux

La protection des eaux contre toute atteinte nuisible est inscrite à l'art. 1 de la loi sur la protection des eaux (LEaux, RS 814.20 1991). Cette loi vise notamment à

- a) préserver la santé des être humains, des animaux et des plantes et à
- b) garantir l'approvisionnement en eau potable et en eau d'usage industriel et à promouvoir un usage ménager de l'eau.

D'après l'art. 3 de la LEaux, chacun doit s'employer à empêcher toute atteinte nuisible aux eaux « en y mettant la diligence qu'exigent les circonstances ». D'autre part, l'art. 6 al. 1 précise qu'il est interdit d'introduire directement ou indirectement dans une eau des substances de nature à la polluer et que l'infiltration de telles substances est également interdite. Vu l'art. 9 de la LEaux, des exigences relatives à la qualité des eaux sont formulées à l'annexe 2 de l'ordonnance sur la protection des eaux (OEaux, RS 814.201 1998, annexe 2, ch. 12), notamment en ce qui concerne les métaux lourds, les nutriments et les pesticides organiques (biocides et produits phytosanitaires). Dans les exigences générales formulées dans cette même annexe 2, il est précisé que la qualité des eaux superficielles doit être telle que l'eau satisfasse, après un traitement adapté, aux exigences fixées dans la législation sur les denrées alimentaires (annexe 2, ch. 11, al. 1, let. c, OEaux) et qu'elle ne pollue pas les eaux du sous-sol en cas d'infiltration (annexe 2, ch. 11, al. 1, let. d, OEaux).

L'art. 47 de l'OEaux décrit la marche à suivre en cas de pollution des eaux, en particulier en cas de non respect des exigences chiffrées fixées dans l'annexe 2. Concrètement, l'autorité responsable doit alors caractériser la pollution et veiller à ce que des mesures adéquates soient prises.

L'annexe 2 de l'OEaux fixe des seuils définis sur la base de données écotoxicologiques pour le plomb, le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel, le mercure et le zinc. Deux valeurs, l'une correspondant à la concentration totale, l'autre au composé dissous, sont précisées pour chacun de ces métaux lourds. Le seuil déterminant est alors celui correspondant à l'état dissous. Si la valeur indiquée pour la concentration totale est respectée, on partira du principe que celle qui est fixée pour la concentration dissoute l'est aussi.

Pour les pesticides organiques, l'ordonnance fixe actuellement un seuil unique de 0,1 µg/l pour chaque substance. Sont cependant réservées les autres exigences fixées sur la base de l'appréciation des différentes substances dans le cadre des procédures d'autorisation. Jusqu'à présent, les résultats de ces évaluations individuelles n'ont pas été pris en compte par la loi et la valeur de 0,1 µg/l n'a été modifiée pour aucun des composés (voir également chapitre 1.3.2).

L'annexe 2 de l'OEaux ne comprend pas d'exigences générales ou chiffrées pour les autres micropolluants tels que les médicaments ou les substances de type hormonal. En 2009, le Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication (DETEC) a proposé un complément à l'ordonnance pour combler cette lacune.

L'exigence selon laquelle la qualité de l'eau doit être telle qu'elle ne contienne aucune substance susceptible de nuire aux communautés végétales, animales et microbiennes ou de compromettre les usages de l'eau et des milieux aquatiques implique qu'elle soit évaluée sur la base de critères relatifs à l'écotoxicité des polluants, c'est-à-dire à leurs effets sur les organismes et écosystèmes aquatiques. Un système d'évaluation basé sur ce principe a été élaboré pour les composés traces organiques issus de l'assainissement communal, autrement dit pour les médicaments, biocides, produits domestiques et autres micropolluants se déversant dans les lacs et cours d'eau par le biais des stations d'épuration (Götz et al. 2011). Pour les mêmes raisons, le système d'évaluation proposé dans ce rapport base son interprétation des concentrations de pesticides sur des critères de qualité écotoxicologiques qui divergent généralement du seuil général de 0,1 µg/l.

Les objectifs écologiques pour les eaux sont définis à l'annexe 1 de l'OEaux. Ils doivent être pris en compte pour toutes les mesures mises en œuvre dans le cadre de l'ordonnance.

D'après l'annexe 1, al. 3, la qualité de l'eau doit être telle que :

- b. l'eau, les matières en suspension et les sédiments ne contiennent pas de substances de synthèse persistantes;
- c. d'autres substances pouvant polluer les eaux et y aboutir par suite de l'activité humaine
 - ne s'accumulent pas dans les plantes, les animaux, les micro-organismes, les matières en suspension ou les sédiments,
 - n'aient pas d'effet néfaste sur les biocénoses ni sur l'utilisation des eaux,

- n'entravent pas les processus biologiques qui permettent aux végétaux et aux animaux de couvrir leurs besoins physiologiques fondamentaux, tels que les processus du métabolisme, la reproduction et le sens olfactif de l'orientation,
- n'aient que des concentrations pratiquement nulles lorsqu'elles ne sont pas présentes dans les eaux à l'état naturel.

1.3.2 Evaluation des effets en conformité avec le droit suisse

Pour se doter, en ce qui concerne les pesticides, de critères d'évaluation basés sur les effets des substances, le Centre Ecotox a effectué, en 2011, une comparaison des objectifs définis dans la loi suisse sur la protection des eaux, dans la directive cadre européenne sur l'eau et dans l'ordonnance suisse sur les produits phytosanitaires (OPPh) (Junghans et al. 2011). Cette étude comparative a montré que l'utilisation des normes de qualité environnementale (NQE, EQS en anglais) déterminées dans le cadre de l'exécution de la directive cadre sur l'eau (Technical Guidance Document for EQS = „TGD for EQS“, Perez et al. 2010) était compatible avec le droit suisse en matière de protection des eaux (Junghans et al. 2011).

Dans le cadre de l'évaluation des risques effectuée pour les demandes d'autorisation des produits phytosanitaires, des concentrations maximales acceptables (RAC) sont par ailleurs déterminées au terme d'une étude écotoxicologique. Etant donné que l'ordonnance sur les produits phytosanitaires ne se fixe pas les mêmes objectifs de qualité environnementale que l'OEaux, les RAC ne peuvent servir de référence pour une évaluation de la qualité de l'eau s'inscrivant dans le cadre de la législation suisse en matière de protection des eaux (Junghans et al. 2012). Le Centre Ecotox a donc proposé d'adopter les principes du „TGD for EQS“ pour déterminer les critères écotoxicologiques de qualité environnementale devant être utilisés en Suisse. Dans le système d'évaluation de la qualité des eaux en fonction des composés traces organiques issus de l'assainissement communal (Götz et al. 2011), des seuils calculés selon cette méthode ont ainsi été proposés pour des substances telles que les médicaments et les biocides.

Dans un souci de conformité avec la législation suisse sur la protection des eaux et de comparabilité avec les évaluations relatives à d'autres composés traces, le système proposé ici se base sur une comparaison des concentrations mesurées dans l'environnement avec des critères de qualité environnementale déterminés selon le « TGD for EQS ». Dans ce qui suit, **les critères de qualité environnementale (CQE) seront désignés par les abréviations CQC pour les critères relatifs à une exposition chronique (CQC = NQE-MA ou AA-EQS) et CQA pour les critères de qualité relatifs à une exposition de courte durée et donc à une toxicité aiguë (CQA = NQE-CMA ou MAC-EQS).**

1.3.3 Autorisations

L'autorisation de mise sur le marché de certains groupes de substances est soumise à une procédure complexe. Les principaux textes intervenant dans ce cadre sont l'ordonnance sur les médicaments (OMéd, RS 812.212.21), l'ordonnance sur les médicaments vétérinaires (OMédV, RS 812.212.27), l'ordonnance sur les produits phytosanitaires (OPPh, RS 916.161), l'ordonnance sur les produits

biocides (OPBio, RS 813.12) et l'ordonnance sur les cosmétiques (OCos, RS 817.023.31). La liste des principes actifs autorisés par Swissmedic est indiquée dans l'OMéd et l'OMédV. L'annexe 1 de l'OPPh énonce les substances actives qui peuvent être utilisées dans les produits phytosanitaires. Dans ce qui suit, le terme de « produit phytosanitaire » est utilisé en synonyme de « substance active de produit phytosanitaire ». De même, l'annexe 1 de l'OPBio indique les substances actives qui, selon la nouvelle procédure, sont autorisées à être incluses dans les produits biocides. Pour les produits biocides qui sont encore mis sur le marché au bénéfice d'une autorisation de transition, les substances actives autorisées selon la liste consolidée des substances actives notifiées peuvent être utilisées. Dans ce qui suit, le terme de « biocide » est utilisé pour « substance active de produit biocide ». Les biocides sont mis sur le marché sous la forme de produits biocides soumis à autorisation. En Suisse, cette autorisation peut, suivant le statut d'évaluation de la substance active, être attribuée sous la forme d'une autorisation de transition ou sur la base des critères définis dans la directive européenne 98/8/CE ou, selon la nouvelle procédure, de ceux fixés par le règlement européen n° 528/2012.

1.3.4 Accords internationaux

D'après l'art. 51 de l'OEaux (*Décisions, recommandations et commissions internationales*), les accords internationaux suivants doivent être pris en compte :

- a. Convention du 22 septembre 1992 sur la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-est (OSPAR) ;
- b. Accord du 29 avril 1963 concernant la Commission internationale sur la protection du Rhin (CIPR) contre la pollution ;
- c. Convention du 3 décembre 1976 relative à la protection du Rhin contre la pollution chimique.

La Suisse est membre de la CIPR. Elle tient compte de la directive cadre européenne sur l'eau (DCE¹) en tant que référence dans le domaine de l'eau mais n'est pas tenue d'en respecter les termes et les exigences.

¹ Le terme anglais de « Water Framework Directive (WFD) » est plus couramment utilisé sur la scène internationale

2 Les micropolluants de sources non ponctuelles dans les eaux de surface suisses

Les rejets diffus de micropolluants ont de multiples origines, s'effectuent de multiples façons et varient souvent dans le temps. On entend ici par rejets diffus tous ceux qui ne transitent pas par une station d'épuration. Un polluant donné peut avoir plusieurs origines et ceux qui proviennent d'une même source peuvent avoir différentes voies de rejet dans le milieu aquatique (Figure 1). Ainsi, le diuron est un herbicide qui peut provenir du lessivage des façades et se déverser dans les cours d'eau par les collecteurs d'eau pluviale, les déversoirs d'orage des réseaux unitaires ou les stations d'épuration. Mais il peut également provenir du lessivage des sols dans les vignobles et se déverser par effet de *drift*, par écoulement de surface ou par drainage. Cet exemple illustre bien toute la complexité des rejets diffus de micropolluants et donc toute la difficulté d'interprétation des données physico-chimiques existantes et *a fortiori* d'élaboration de mesures correctives adaptées. Dans l'idéal, les pollutions peuvent être reliées à une source principale et à une voie majeure de rejet. Pour les identifier, il importe de caractériser le bassin versant, de recenser les utilisations du composé et de collecter les données concernant les débits et les concentrations mesurées pour le plus grand nombre possible de substances.



Figure 1 Principales sources et voies de rejet (en rouge) des micropolluants. On entend par rejets diffus tous ceux qui ne transitent pas par les stations d'épuration. (©Illustration : OFEV)

Ce chapitre livre les bases nécessaires à la sélection des substances (chapitre 3), au prélèvement et à l'analyse des échantillons (chapitre 4) et à l'appréciation de la qualité de l'eau (chapitre 5). Il aborde notamment les questions suivantes :

- Quelles sont, en Suisse, les principales sources de rejets diffus et à quel endroit peut-on s'attendre à de fortes concentrations de polluant ? (Chapitre 2.1),
- Quelles sont les voies de rejet potentielles et quelles sont les causes de variation des concentrations dans le temps ? (Chapitre 2.2),
- Comment le monitoring actuel rend-il compte de la réalité spatio-temporelle de la pollution ? (Chapitre 2.3),
- Quelle est l'influence de la stratégie de prélèvement sur les résultats d'analyse ? (Chapitre 2.4) et
- Quelles sont les particularités des micropollutions diffuses et multiples en termes d'impact sur les organismes aquatiques (écotoxicologie) ? (Chapitre 2.5).

2.1 Sources et groupes de substances

2.1.1 Sources

Les principales sources de pollution diffuse sont l'agriculture (cultures céréalières et maraîchères, viticulture, arboriculture, élevage, etc.), l'habitat urbain (jardins et espaces verts, façades et toitures), les infrastructures routières et ferroviaires et, dans une moindre mesure, les décharges d'ordures ménagères, les activités aquatiques (navigation, baignade) et les dépôts atmosphériques (Figure 1, Gälli et al. en préparation).

Contrairement aux rejets de stations d'épuration (STEP), les déversements diffus ont pour caractéristique de se produire de façon plus ou moins régulière tout le long d'une portion ou de la totalité du cours d'eau et donc de ne pas pouvoir être quantifiés ou qualifiés précisément. On ne dispose pas, en ce qui les concerne, d'indicateurs de pollution tels que le degré de dilution des effluents dans le milieu récepteur qui peut être utilisé pour les rejets de STEP (Götz et al. 2011). L'importance des pollutions diffuses dans un bassin versant peut cependant être évaluée par une analyse des activités anthropiques dans l'espace concerné. Ainsi, plus les surfaces cultivées sont importantes, plus les concentrations de pesticides dans les cours d'eau sont susceptibles d'être élevés. Et la diversité des substances présentes sera d'autant plus élevée que les activités polluantes sont multiples. L'analyse de l'occupation du sol et des activités humaines dans le bassin versant livre donc des informations précieuses sur la micropollution diffuse potentielle. Les rapports entre sources, utilisation du sol et voies de rejet sont résumés dans le Tableau 1.

L'OFEV et l'Eawag ont effectué un tel inventaire pour tous les cours d'eau suisses, même de petite taille (Secteurs de cours d'eau selon la carte au 1:25 000, Strahm et al. 2013).

Tableau 1 Rapports entre sources, voies de rejet et utilisation du sol

Sources	Voies de rejet	Utilisation du sol
Habitat	STEP (rejets ponctuels non traités dans ce rapport) Déversoirs d'orage (réseaux unitaires) Collecteurs d'eaux pluviales	Zones urbaines et bâties
Transports	Ecoulements de voiries Ecoulements de voies ferrées	Routes Voies ferrées
Décharges	Eaux d'infiltration	Décharges
Agriculture (Cultures & élevage)	Ecoulement de surface Drainages Drift Ecoulements des cours de ferme	Vergers Vignobles Cultures Prairies et autres espaces
Activités aquatiques	Directs / in situ	Eaux
Atmosphère	Dépôts atmosphériques	

L'étude des modes d'occupation du sol a révélé, sans grande surprise, que les cours d'eau des zones suisses de basse altitude, c'est-à-dire le plateau et les vallées alpines, étaient les plus influencés par les activités entraînant des rejets diffus de micropolluants. Dans cette étude, sont considérées de basse altitude toutes les zones situées en dessous de 1080 m d'altitude.² En raison de cette concentration des activités à l'origine de pollutions diffuses dans ces zones, c'est à celles-ci que nous nous intéresserons plus particulièrement..

Les cours d'eau de basse altitude sont exposés sur près de 50% de leur linéaire aux trois grandes sources de pollution diffuse à la fois (habitat, transports et agriculture (hors prairies)) et peuvent donc recevoir toute la diversité de micropolluants qui en proviennent. 10% du linéaire est par ailleurs concerné par des rejets ponctuels de STEP en plus des rejets diffus. Seuls 13% ne sont influencés par aucune des trois grandes sources. Il est ainsi fort probable que le réseau hydrographique du plateau suisse abrite une grande variété de polluants de sources non ponctuelles dans la majeure partie de son linéaire.

Pour l'étude des sources de pollution diffuse, on fait la distinction entre les cours d'eau de petite, de moyenne et de grande taille étant donné qu'ils sont affectés de manières très différentes (voir également Chapitre 2.2.2). Le réseau hydrographique de basse altitude totalise environ 36 000 km de cours d'eau dont 66% de petite taille (Figure 2). Les bassins versants des cours d'eau de moyenne et de grande taille présentent dans leur majorité les trois grandes sources de pollution diffuse (70% du linéaire) et très peu en sont totalement exempts (3% du linéaire). A l'inverse, seuls 34% des petits

² La Suisse se situe sur près de 50% de sa superficie en dessous de 1080 m d'altitude.

cours d'eau sont influencés par les trois sources à la fois et 18% sont totalement épargnés. En longueur cumulée, les petits cours d'eau sont cependant plus concernés par les trois sources de pollution diffuse que ceux de moyenne à grande taille (8100 km contre 7700 km), ce qui s'explique par le fait qu'ils constituent près de 66% du réseau hydrographique de basse altitude (Figure 2). Les petits cours d'eau sont également plus nombreux à présenter des bassins versants occupés ou fortement dominés par une seule forme d'activité (100% de champs cultivés par ex.) (Strahm et al. 2013).

Cela signifie, en résumé, que presque tous les cours d'eau de moyenne à grande taille sont susceptibles d'abriter une grande variété de polluants de source non ponctuelle. De leur côté, les petits cours d'eau peuvent en contenir une certaine diversité sur de grandes portions de linéaire et certains d'entre eux peuvent se trouver confrontés à des pics de pollution récurrents en provenance d'une source bien précise.

Sur la base de l'inventaire des formes d'occupation du sol, les différents bassins versants peuvent être classés dans un contexte national en fonction de la part occupée en leur sein par les différentes formes d'utilisation de l'espace. La Figure 3 présente trois exemples d'utilisation du territoire. Elle se lit de la façon suivante : la part de l'habitat humain dans le bassin du Furtbach est d'un peu plus de 20% (Figure 3c, axe des x). Cela signifie que 20% de la superficie du bassin est occupée par des zones urbaines et bâties. L'axe des y indique que 95% du linéaire des rivières de basse altitude de Suisse sont alimentés par des bassins versants ayant une part de zones bâties plus faible que celui du Furtbach et 5% par des bassins en ayant une part plus élevée (100% - 95%). Toutefois, 42% du linéaire sont alimentés par des bassins exempts de zones bâties. D'autres bassins versants peuvent être insérés dans la figure en fonction de la part représentée par les différentes formes d'occupation du sol et comparés entre eux. Ainsi, le bassin du Salmsacher Aach (TG) présente beaucoup plus de cultures fruitières que les autres bassins étudiés (comme celui du Furtbach ZH). L'analyse des fréquences montre par ailleurs qu'en général, la part de terres arables dans un bassin versant est plus importante que celle de zones bâties (Figure 3b et c) et que la part de vergers est généralement beaucoup plus faible (Figure 3d).

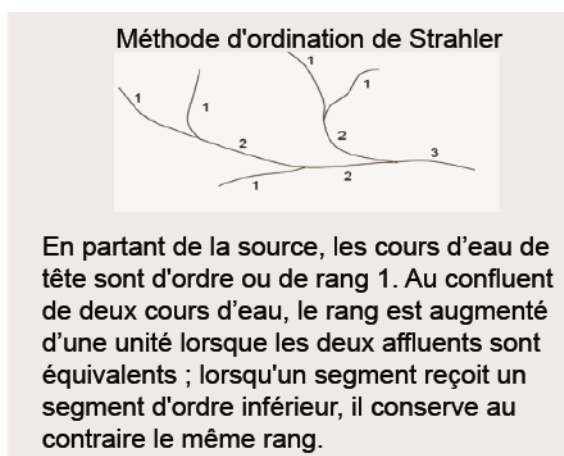
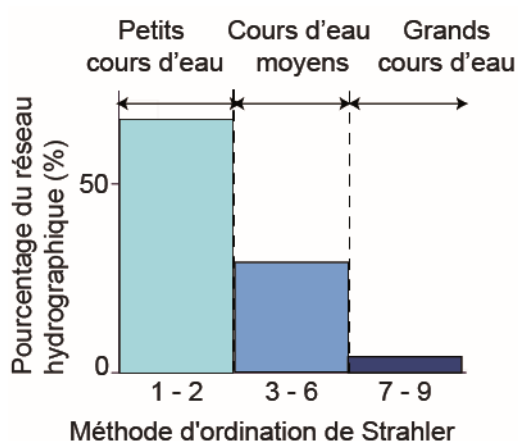
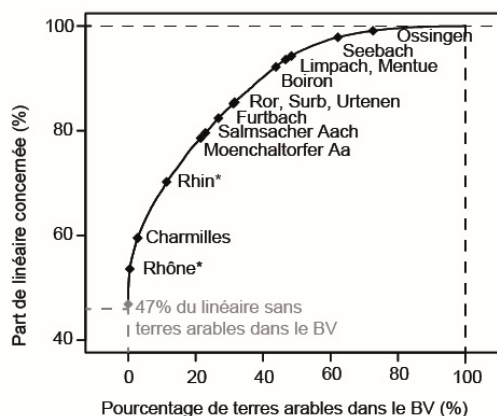


Figure 2 Répartition des cours d'eau du réseau hydrographique de basse altitude de la Suisse (< 1080 m d'altitude) en fonction de leur rang de Strahler (Graphique tiré de Munz et al. 2012 et adapté aux régions de basse altitude)

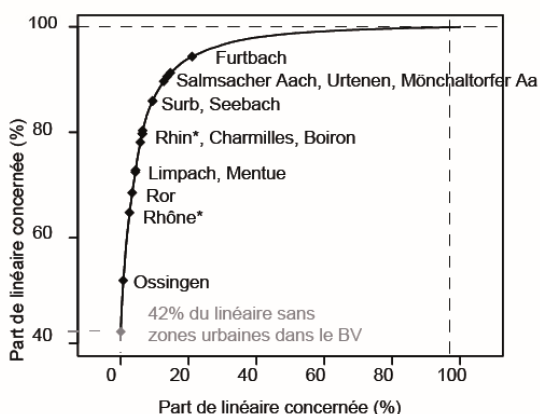
a) Bassins versants (BV) de sites d'étude connus



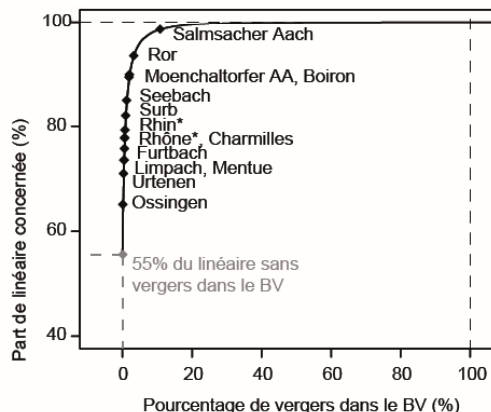
b) Part de terres arables



c) Part de zones urbaines et bâties



d) Part de vergers



Distribution cumulée du linéaire de l'ensemble des cours d'eau suisses situés à moins de 1080 m d'altitude en fonction de la part de la forme d'utilisation du sol concernée dans le bassin versant.

- Site d'étude
 - L'axe des x indique le pourcentage de la surface du bassin versant occupé par la forme d'utilisation du sol concernée
 - L'axe des y indique le pourcentage de linéaire dont le bassin versant présente une part de terres arables, de zones bâties ou de vergers inférieure ou égale à celle indiquée en abscisse. Exemple : Terres arables / Rhin : près de 70% du linéaire sont alimentés par un BV en comportant une part plus faible que celui du Rhin.
- * dans le cas du Rhin et du Rhône, seule la partie suisse du bassin versant a été prise en compte

Figure 3 Bassins d'étude et distributions cumulées du linéaire des cours d'eau de basse altitude de la Suisse (< 1080 m d'altitude) en fonction de la part des formes d'occupation du sol dans les bassins versants. a) Carte des bassins d'étude, b) Part de terres arables, c) Part de zones bâties, d) Part de vergers. (Infos détaillées dans l'encadré)

2.1.2 Groupes de substances

La liste des groupes de substances qui, toutes sources confondues, peuvent se déverser dans les cours d'eau est particulièrement longue. Dans l'Union européenne, 30 000 à 70 000 composés chimiques d'origine industrielle sont régulièrement utilisés (Schwarzenbach et al. 2006). Plus de

10 000 produits chimiques industriels fabriqués ou importés à raison de plus d'une tonne par an ont été enregistrés ou préenregistrés conformément au nouveau règlement européen REACH (ECHA 2013). La vague d'enregistrements se poursuit et plus d'une centaine de composés devraient venir s'y ajouter chaque année ; on estime ainsi qu'au terme du délai prévu pour les enregistrements, en 2018, près de 23 000 substances se seront ajoutées à cette liste. A celles-ci s'ajoutent toutes les substances qui n'ont pas à être enregistrées sous REACH car dépendant d'autres règlements, c'est-à-dire les produits phytosanitaires, les biocides, les produits alimentaires, les aliments pour le bétail et les médicaments.

En Suisse, où le règlement REACH ne s'applique pas, le nombre de composés inscrits au registre des produits chimiques INDATOX s'élève à 5500. Il s'agit là des produits composés d'une seule substance ou vendus sous cette forme ; le nombre de composés intervenant en mélange pourrait être de plus de 100 000 (OFSP, communication personnelle). Ne figurent pas dans le registre INDATOX les substances actives de produits phytosanitaires (env. 300) et de médicaments (env. 2700 en médecine humaine et env. 470 en médecine vétérinaire Swissmedic 2013) ; à l'inverse, les biocides y sont enregistrés (env. 370 substances actives). Hormis pour les produits pharmaceutiques et phytopharmaceutiques, il est très difficile d'estimer dans quelles quantités ces composés sont utilisés.

Une question s'impose alors : parmi cette multitude de substances, quelles sont celles qui contribuent à la pollution diffuse des lacs et cours d'eau en Suisse ?

De par leur nature, les composés les plus importants, en terme de menace potentielle, pour les écosystèmes aquatiques sont les substances biologiquement actives donc, en premier lieu, les produits phytosanitaires, les biocides et les produits pharmaceutiques et vétérinaires mais aussi les hormones et certains métaux lourds. Les médicaments et les perturbateurs endocriniens sont principalement rejetés par le biais des stations d'épuration. Pour les produits phytosanitaires, les biocides, les produits vétérinaires et les métaux lourds, on sait en revanche que les rejets diffus peuvent être significatifs (Gälli et al. en préparation, Munz 2011, Munz et al. 2012, Götz 2012b, Ochsenbein et al. 2008). A Bâle, les eaux du Rhin contiennent ainsi aujourd'hui près de 93 produits biocides et phytosanitaires différents (Ruff et al. 2013), au moins six substances actives vétérinaires (Ruff et al. 2013) et six métaux lourds (Beubler et al. 2011). Par ailleurs, un dosage systématique de la totalité des pesticides autorisés et potentiellement présents dans les cours d'eau effectué dans cinq rivières moyennes du Plateau suisse (NAWA SPEZ 2012, Wittmer et al. 2014)³ a révélé la présence de 102 produits phytosanitaires et de 22 biocides, dont 20 étaient enregistrés à la fois comme biocide et comme produit phytopharmaceutique. Sur les 104 composés détectés, 33 étaient présents sur tous les sites.

En plus des substances biologiquement actives en soi, il existe toute une série de composés qui peuvent nuire aux écosystèmes sans que leur domaine d'utilisation ne le laisse supposer (retardateurs de flamme, PFC, édulcorants etc.). La plupart de ces substances sont utilisées à

³ NAWA : Observation nationale de la qualité des eaux de surface ; NAWA SPE : dans le cadre d'études spécifiques, un screening complet des pesticides a notamment été réalisé dans cinq bassins versants représentatifs du Plateau suisse.

l'intérieur des bâtiments et leur principale voie de rejet reste l'assainissement communal. Elles ne seront donc pas prises en compte dans ce travail. Le rapport de Götz et al. (2011) propose une analyse détaillée des produits chimiques intervenant dans le domaine domestique. Les composés émanant de sites industriels qui se déversent dans le milieu aquatique *via* les stations d'épuration ont également été en partie traités par Götz et al. (2011). L'analyse exhaustive des rejets industriels n'était cependant pas davantage le propos de cette étude qu'elle n'est celui du présent travail.

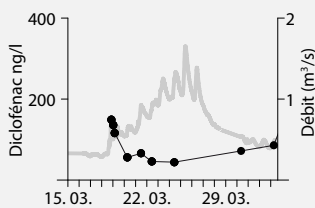
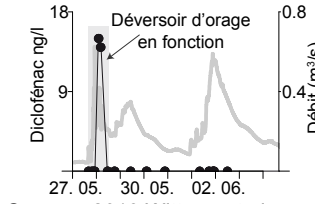
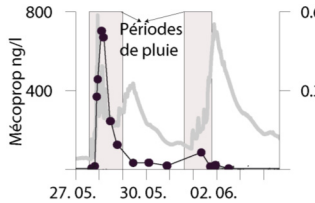
En raison des faits précédemment exposés, les groupes de substances pris en compte dans ce système d'évaluation sont les suivants : produits phytosanitaires, biocides, médicaments vétérinaires et métaux lourds. Au sein de chaque groupe, les composés les plus importants sont ceux qui sont utilisés en grande quantité, qui sont difficilement biodégradables et/ou qui jouent un rôle écotoxicologique majeur. Au terme d'un travail de priorisation décrit au chapitre 3, une liste de micropolluants de source non ponctuelle spécifiques de la situation suisse a été établie.

2.2 Voies de rejet et dynamique des concentrations

Les principales voies de rejets diffus sont : les déversoirs d'orage des réseaux unitaires, les collecteurs d'eaux pluviales, y-compris ceux servant à la collecte des eaux de ruissellement des routes et voies ferrées, les eaux de ruissellement des cours de ferme, les drainages, les écoulements de surface des terrains agricoles non imperméabilisés, l'entraînement par le vent (*drift*), les applications *in situ* (entretien des coques de bateaux par ex.) et les dépôts atmosphériques. Le Tableau 2 récapitule les principales sources de pollution diffuse et les groupes de substances concernées et décrit les dynamiques de concentrations qui en résultent dans les cours d'eau de petite et moyenne importance.

Contrairement aux rejets des stations d'épuration, qui sont plutôt constants, les rejets diffus sont très irréguliers, souvent liés à des événements particuliers, et donnent lieu à de fortes variations de concentration dans le milieu récepteur. Cette forte dynamique s'explique par l'entraînement ponctuel de composés particuliers (*drift*) ou, plus généralement, par la mobilisation et le transport des polluants par les pluies (drainage, lessivage des façades de bâtiments etc.). A cette composante météorologique s'ajoute une composante humaine, beaucoup de composés étant appliqués de façon irrégulière, souvent saisonnière. C'est notamment le cas notamment des produits phytosanitaires. Ainsi, les rejets diffus se produisent principalement lors d'épisodes pluvieux et, pour certains, à un moment donné de l'année. Cette double dynamique météorologique et saisonnière est une grande source de difficulté aussi bien pour l'évaluation de la pollution sur le terrain que pour le travail de modélisation.

Tableau 2 Principales sources, groupes de substances et voies de rejet intervenant dans la pollution ponctuelle et diffuse des milieux aquatiques et exemples de dynamiques de concentration caractéristiques des cours d'eau de petite et moyenne importance. Les sources et groupes de substances en italique donnent lieu à des rejets ponctuels via les stations d'épuration. Ils ne sont pas traités dans ce rapport mais ont été abordés dans le travail de Götz et al. 2011.

Sources ¹	Sources détaillées	Principaux groupes de micropolluants ²	Voies de rejet dans le milieu aquatique	Exemples de dynamique de concentration dans les cours d'eau moyens et de petite taille ³	Explication hydrologique de la dynamique
Sources ponctuelles					
Zones urbaines et bâties	Utilisations en intérieur / eaux usées domestiques	Médicaments Produits chimiques industriels / domestiques Produits d'hygiène Retardateurs de flamme Détergents Œstrogènes PFC Produits de consommation Edulcorants Biocides Produits phytosanitaires Métaux lourds	Stations d'épuration	 <p>Source : Wittmer et al. 2010b</p>	<p>Pour beaucoup de composés (des eaux usées domestiques notamment), les rejets se font de façon continue selon un rythme journalier. Leurs concentrations peuvent être diluées lors d'épisodes pluvieux. Suivant leur temps de séjour dans les STEP, les composés qui sont entraînés par les pluies vers les stations d'épuration peuvent se déverser avec un retard plus ou moins long par rapport aux rejets diffus liés aux eaux pluviales (données non montrées).</p>
	Toitures et façades Jardins/espaces verts Voirie				
Industrie	Effluents industriels	Divers	Stations d'épuration	Pas d'exemple disponible	Les rejets peuvent être épisodiques car liés aux cycles de production. Dynamique indépendante des facteurs hydrologiques.
Sources non ponctuelles					
Zones urbaines et bâties	Toitures et façades Jardins/espaces verts Voirie	Biocides Produits phytosanitaires Métaux lourds Médicaments Produits chimiques industriels / domestiques Produits d'hygiène Retardateurs de flamme Détergents Œstrogènes PFC Produits de consommation Edulcorants	Déversoirs d'orage des réseaux unitaires	 <p>Source : 2010 Wittmer et al. 2010b</p>	Les déversoirs d'orage ne sont sollicités que pendant de courtes périodes de saturation du réseau lors de pluies intenses et à partir d'une certaine quantité de précipitations (> 8 mm).
	Utilisations en intérieur / eaux usées domestiques				
Zones urbaines et bâties	Toitures et façades Jardins/espaces verts Voirie	Biocides Produits phytosanitaires Métaux lourds	Collecteurs d'eaux pluviales	 <p>Source : 2010 Wittmer et al. 2010b</p>	Les collecteurs d'eaux pluviales sont presque toujours sollicités lors des pluies (> 2mm) mais seulement sur la durée de l'épisode pluvieux. Dans l'exemple indiqué, le premier épisode a déclenché, en plus, le fonctionnement du déversoir d'orage, pas le second.
	Utilisations en intérieur / eaux usées domestiques				

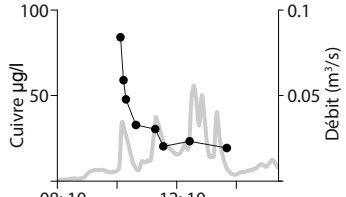
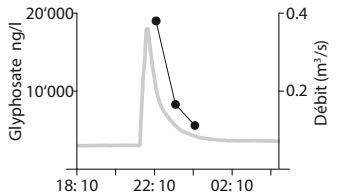
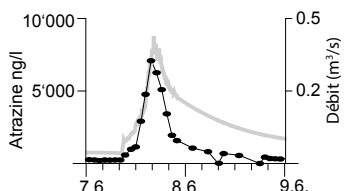
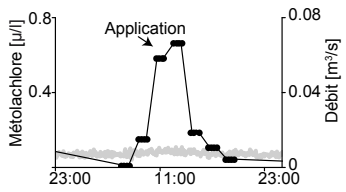
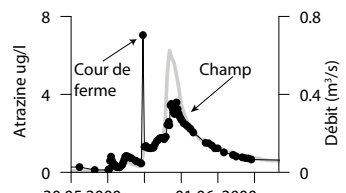
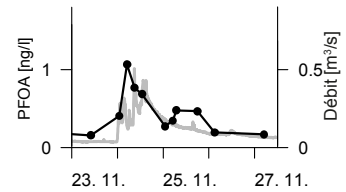
¹ Des articles avec résumés en français sont disponibles pour la plupart des sources et voies de rejet sur

<http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/11215/>.

² La liste des groupes de polluants n'est pas exhaustive; elle a été établie à partir de Schwarzenbach et al. 2006., Götz 2012b, Götz et al. 2011, Gälli et al. en préparation.

³ Les courbes présentées ont été établies à partir de données collectées sur le terrain. (Les références sont indiquées pour chaque graphique).

⁴ HAP= hydrocarbures aromatiques polycycliques; MTBE= méthyl t-butyl éther (additif des essences, solvant); PFC= perfluorocarbures et polyfluorocarbures

Sources ¹	Sources détaillées	Principaux groupes de micropolluants ²	Voies de rejet dans le milieu aquatique	Exemples de dynamique de concentration dans les cours d'eau moyens et de petite taille ³	Explication hydrologique de la dynamique
Routes	Véhicules Revêtements routiers Glissières de sécurité Bandes latérales	Métaux et métaux lourds Hydrocarbures dont HAP ⁴ Produits pétrochimiques Autres polluants organiques (MTBE ⁴ , aniline, benzothiazole, inconnus)	Eaux de voiries	 <p>Cuivre µg/l Débit (m³/s)</p> <p>Source : Ochsenbein et al. 2008 (ex. en canal, pas en cours d'eau!)</p>	Emissions lors de presque tous les épisodes pluvieux (>2mm) mais ne se prolongeant pas ensuite. Pour beaucoup de polluants, on observe un phénomène de « first flush » : cela signifie que les substances accumulées sur la voirie sont, dans leur majorité, entraînées d'un coup au début de la pluie.
Voies ferrées	Trains Voies ferrées Abords	Produits phytosanitaires ⁵ Métaux et métaux lourds HAP ⁴	Eaux de ruissellement des voies ferrées	 <p>Glyphosate ng/l Débit (m³/s)</p> <p>Source: Braun et Gälli 2011</p>	Même dynamique que les eaux de voiries.
			Drainage/ Ruissellement	 <p>Atrazine ng/l Débit (m³/s)</p> <p>Source: Leu et al. 2004</p>	Les eaux qui s'écoulent rapidement à la surface sans s'infiltrer dans le sol entraînent les pesticides dans les cours d'eau. Le débit est plus ou moins rapide en fonction des conditions météo précédentes et de l'intensité des précipitations.
Agriculture	Terres cultivées Vergers Vignes Prairies Pâturages Epannage de fumiers et de lisiers	Produits phytosanitaires Métaux lourds Hormones naturelles Médicaments vétérinaires Biocides	Drift - Rejet direct	 <p>Métochlorure [µg/l] Débit [m³/s]</p> <p>Application</p> <p>Source: Doppler et al. 2012</p>	Pas de composante hydrologique dans les rejets. Dynamique indépendante du débit.
			Drift - via cours de ferme	 <p>Atrazine µg/l Débit (m³/s)</p> <p>Cour de ferme Champ</p> <p>Source : Leu et al. 2004</p>	Les composés entraînés par le vent s'accablent sur les surfaces imperméabilisées avant d'être emportés par les pluies, d'où un pic de concentration.
Activités sur et au bord de l'eau	Bateaux Baignade Eaux de refroidissement	Biocides Produits d'hygiène corporelle	In situ	Pas d'exemples disponibles	
Atmosphère	Divers (dépôts humides, dépôts secs, pluies)	PFC ⁴ etc.	Dépôts atmosphériques	 <p>PFOA [ng/l] Débit [m³/s]</p> <p>Source: Müller et al. 2011</p>	Même dynamique que pour le dépôt sur les voiries de composés entraînés par le vent (dépôts secs sur les routes).

¹ Des articles avec résumés en français sont disponibles pour la plupart des sources et voies de rejet sur

<http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/11215/>.

² La liste des groupes de polluants n'est pas exhaustive ; elle a été établie à partir de Schwarzenbach et al. 2006., Götz 2012b, Götz et al. 2011, Gälli et al. in preparation.

³ Les courbes présentées ont été établies à partir de données collectées sur le terrain. (Les références sont indiquées pour chaque graphique)

⁴ PFC= perfluorocarbures et polyfluorocarbures ; HAP= hydrocarbures aromatiques polycycliques ; MTBE= méthyl t-butyl éther (additif des essences, solvant)

⁵ Seuls deux produits phytosanitaires sont actuellement utilisés pour contrôler la végétation sur et aux abords des voies ferrées (OFT 2011).

Dans les cours d'eau de petite à moyenne importance, des différences peuvent même être observées au cours d'un même épisode pluvieux entre les composés venant de surfaces imperméabilisées ou non. Dans les grandes rivières, au contraire, les pics de concentration sont moins liés aux pluies ou aux fluctuations du débit. Dans ce qui suit, les aspects liés à la dynamique pendant les épisodes pluvieux (0) et aux différences d'évolution des concentrations dans les cours d'eau de petite et de grande taille (2.2.2) seront traités plus en détail.

2.2.1 Dynamique des concentrations dans les cours d'eau de petite et moyenne dimension pendant les épisodes pluvieux

A partir de l'étude des débits dus aux diverses voies de rejet dans un petit bassin versant (10 km²), un diagramme a été construit pour montrer à titre d'exemple à quel moment les émissions de pesticides étaient plutôt susceptibles de provenir du milieu urbain et des voies de communication (déversoirs d'orage et collecteurs d'eaux pluviales) et à quel moment elles étaient plutôt générées par les surfaces non imperméabilisées, c'est-à-dire par l'agriculture (Figure 4). Pendant le premier épisode pluvieux (I), le débit total était principalement composé d'apports en provenance de surfaces imperméabilisées (déversoirs d'orage + collecteurs d'eaux pluviales). C'était également le cas au début du deuxième épisode (II) mais, lorsque la pluie se prolongeait, la part des rejets en provenance des surfaces non imperméabilisées augmentait (ligne verte en pointillés). La contribution de ces dernières à l'écoulement total dépend du degré de saturation en eau du sol, qui varie lui-même très fortement en fonction des conditions météo des jours et semaines précédents et de l'intensité des pluies. A l'inverse, les écoulements en provenance des surfaces imperméabilisées dépendent presque exclusivement de la quantité de précipitations et de l'intensité des pluies.

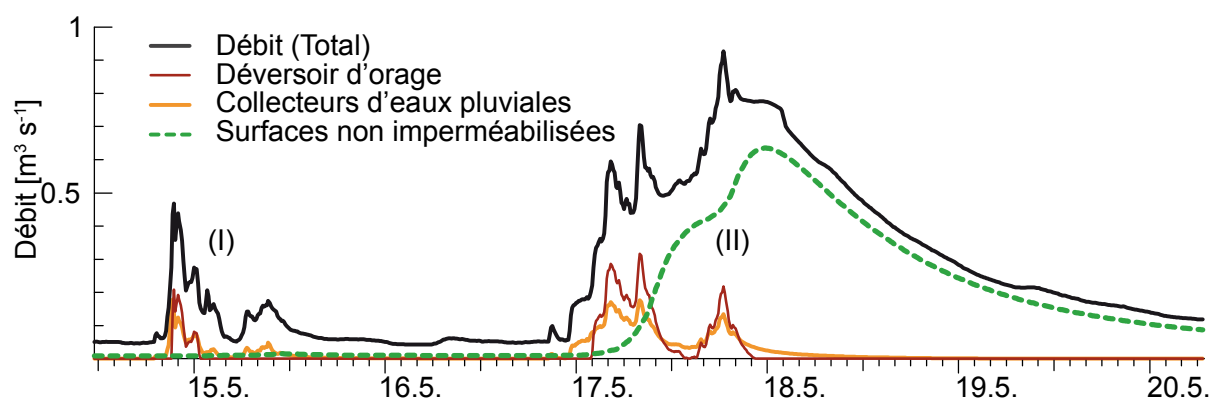


Figure 4 Contributions au débit total du cours d'eau des écoulements liés aux différentes voies de rejet (résultats modélisés d'après Wittmer 2010). Bassin versant présentant des zones urbaines et agricoles mais pas de stations d'épuration

L'écoulement issu des surfaces non imperméabilisées peut s'amorcer plusieurs heures après le début de l'épisode pluvieux tandis que celui provenant du milieu urbain apparaît en général au bout de 10 à 30 minutes. Dans les cours d'eau de petite à moyenne dimension, la dynamique des apports urbains est donc calquée sur celle des pluies. En raison de ce temps de réaction extrêmement court, les substances utilisées en extérieur en milieu urbain présentent des concentrations corrélées aux pluies alors que celles d'usage agricole se caractérisent par une corrélation avec le débit du cours d'eau (Wemyss et al. in preparation). Cette première relation est cependant encore moins bien établie que la relation concentration-débit des pollutions d'origine agricole.

Dans le cas des substances utilisées dans l'agriculture, une augmentation des concentrations corrélée à celle du débit est souvent observée pendant la période d'application (cf. par ex. diagramme Agriculture/drainage, Tableau 2, Stamm et al. 2006). En effet, le débit augmente avec le degré de saturation du sol et l'intensité des pluies et ces conditions favorisent la mobilisation et l'entraînement de grandes quantités de produits phytosanitaires et autres composés et particules vers les cours d'eau.

2.2.2 Différences de dynamique de concentration entre petits et grands cours d'eau

Dans les grands cours d'eau, en particulier en aval des lacs, aucune corrélation n'est réellement observable entre les variations des concentrations de micropolluants de sources non ponctuelles et les épisodes pluvieux. Plusieurs raisons à cela : d'un côté, les lacs produisent un effet tampon et absorbent les pointes de concentration et même souvent les variations saisonnières ; d'un autre côté, les rejets qui se produisent à différents moments le long du cours d'eau se superposent. Les émissions chimiques les plus fortes ne proviennent alors pas nécessairement des apports hydrauliques les plus importants. Le rapport débit/concentration n'est généralement plus visible. C'est ce que montrent par exemple le suivi d'un herbicide, l'atrazine, dans le Rhin et dans un petit cours d'eau (Figure 5).

Pour certaines raisons en partie évoquées plus haut, les concentrations de polluants dans les grands cours d'eau sont non seulement moins variables mais également moins fortes que dans les petits. Mais ces teneurs moins élevées s'expliquent également par le fait que l'occupation du sol dans les grands bassins versants est plus hétérogène et donc rarement dominée par quelques rares formes d'activité comme cela peut être le cas des petits cours d'eau (Chapitre 2.1, Strahm et al. 2013). La différence de concentration entre les petits et les grands cours d'eau peut également être illustrée par l'exemple de l'atrazine dans le Ror et dans le Rhin à Bâle (Figure 5). La concentration la plus forte mesurée dans le ruisseau était 300 fois supérieure à la concentration maximale observée dans le fleuve. Par ailleurs, la dynamique des concentrations et des débits était beaucoup plus marquée dans le petit cours d'eau que dans le grand.

Si l'on considère les charges au lieu des concentrations, on constate cependant que la contribution des grands cours d'eau est la plus forte. Dans l'exemple de la Figure 5, les charges maximales journalières sont d'environ 16 kg d'atrazine par jour dans le Rhin à Bâle et de moins de 1,2 kg d'atrazine par jour dans le ruisseau.

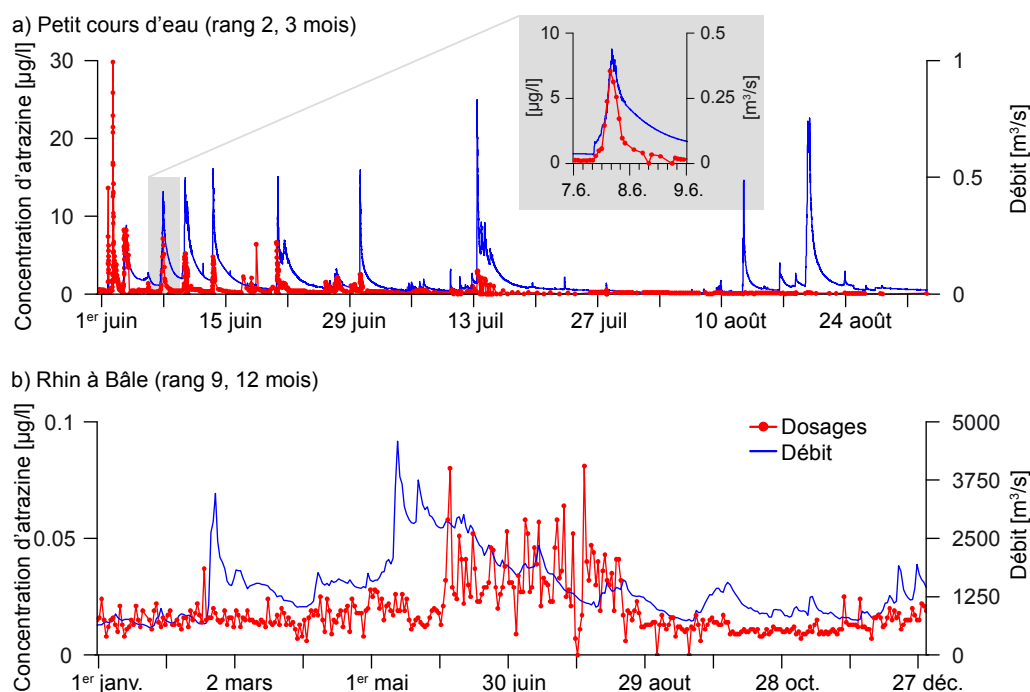


Figure 5 Concentrations d'atrazine mesurées en 1999 a) dans un petit cours d'eau de rang 2 du bassin du lac de Greifen (le Ror) et b) dans le Rhin à Bâle (rang 9). La dynamique des concentrations et des débits est plus forte dans le ruisseau que dans le Rhin. Les concentrations y sont d'autre part jusqu'à 300 fois plus élevées (Graphique tiré de Munz et al. 2013)

2.3 Interprétation des données collectées en Suisse sur les pesticides

Parmi toutes les substances pouvant contribuer à la pollution diffuse des milieux aquatiques, les services cantonaux, les universités et les instituts et stations de recherche dosent principalement les pesticides (produits biocides et phytosanitaires) et certains métaux lourds. En complément, plusieurs études ont été menées sur les médicaments à usage vétérinaire, les hormones naturelles et les toxines naturelles (Stoob 2005, Schönborn et Kunz 2012, Bucheli et Wettstein 2013). Étant donné que la plupart des données disponibles concernent les pesticides et que ces derniers constituent l'un des principaux groupes de micropolluants de source non ponctuelle (Gälli et al. in preparation), ce chapitre présente un aperçu de la pollution en Suisse à partir des mesures effectuées par les commissions internationales et les services cantonaux de la protection des eaux (Chapitre 2.3.1) de même que diverses études de terrain replacées dans le contexte national (Chapitre 2.3.2).

2.3.1 Jeu de données sur les pesticides des commissions internationales et des services cantonaux de la protection des eaux

Sur les pesticides, majoritairement des produits phytosanitaires mais aussi quelques biocides, la Suisse dispose de plus de 300 000 données résultant de dosages effectués pour la plupart par les services cantonaux de la protection des eaux ainsi que par la station internationale de surveillance de

la qualité des eaux du Rhin, la SSR, et par les Commissions internationales pour la protection des eaux du lac de Constance (IGKB) et du lac Léman (CIPEL). Ces mesures ont été rassemblées dans une base de données et interprétées, donnant lieu à un article sur la situation de la Suisse (Munz et al. 2013). Dans ce qui suit, cette base de données sera nommée base de données sur les pesticides ou jeu de données national.

L'analyse de ces données révèle que les concentrations de pesticides dépassent souvent le seuil réglementaire de 0,1 µg/l (RS 814.201 1998) dans tout le Plateau suisse et dans la vallée alluviale du Rhône (Figure 6). Très peu de données étaient disponibles pour l'arc alpin et les vallées tessinoises. Autrement dit, des dépassements parfois temporaires du seuil de 0,1 µg/l ont été constatés dans pratiquement toutes les zones où des mesures ont été effectuées.

La majorité des valeurs enregistrées dans la base de données sur les pesticides proviennent d'échantillons ponctuels mensuels et une petite partie, d'échantillons moyens journaliers prélevés mensuellement (total des deux types d'échantillons > 70%). En raison de cette stratégie de prélèvements, il faut s'attendre à ce que le jeu de données livre en moyenne des concentrations plus faibles que les études de terrain basées sur un pas de temps plus resserré (échantillonnage fractionné) (voir également Chapitre 2.4). L'exemple du diuron présenté à la Figure 7b le montre de façon édifiante.

Le jeu de données comprend majoritairement des valeurs obtenues dans des cours d'eau moyens ou de grande taille. L'analyse de l'occupation du sol (Chapitre 2.1) montre cependant que les concentrations les plus élevées sont susceptibles d'être observées dans les petits cours d'eau qui constituent la majorité du linéaire suisse. Une comparaison des quelques données disponibles sur les petits cours d'eau avec celles collectées dans les grands le confirme (Figure 7c).

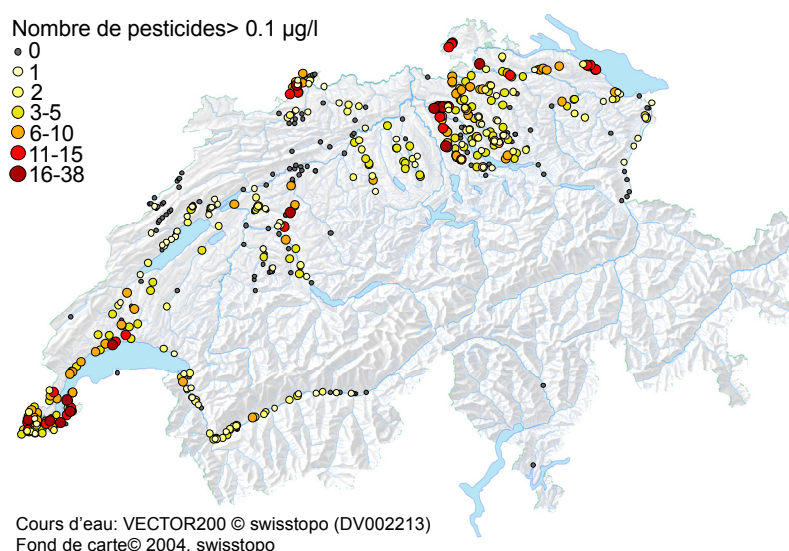


Figure 6 Nombre de pesticides par site dont la concentration dépasse 0,1 µg/l (biocides et produits phytosanitaires) (Graphique tiré de Munz et al. 2013).

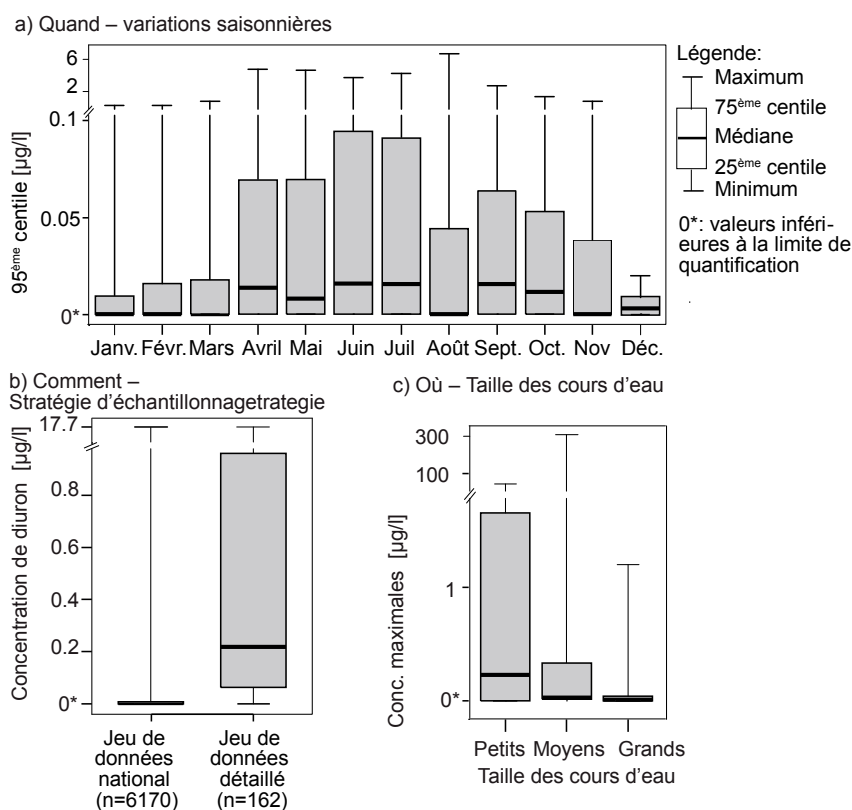


Figure 7 a) Evolution saisonnière du 95^e centile des concentrations de tous les pesticides b) Comparaison des concentrations de diuron dans le jeu de données national et dans une étude détaillée c) Concentrations maximales de tous les pesticides étudiés dans les cours d'eau de différentes tailles. L'analyse se base sur 345 000 dosages de pesticides (Base de données sur les pesticides).

En raison du choix des sites (taille des cours d'eau) et de la stratégie de prélèvement, les valeurs qui figurent dans la base de données nationale illustrent plutôt le domaine inférieur des concentrations réelles (Munz et al. 2012). Malgré ce biais, le jeu de données donne toutefois une bonne image de l'énorme amplitude des teneurs de pesticides dans les cours d'eau suisses.

Les données de l'inventaire suisse révèlent ainsi que les concentrations de pesticides peuvent être influencées par quatre facteurs à prendre en compte dans le cadre des prélèvements. La Figure 7 illustre trois des règles qui s'en dégagent : a) les concentrations sont plus élevées du printemps à l'automne, b) les valeurs obtenues dans les études détaillées sont nettement plus élevées que celles du jeu de données et c) les petits cours d'eau sont plus fortement pollués que les grands. Il s'est par ailleurs avéré que, dans la plupart des cas, les échantillons moyennés sur une semaine présentaient des concentrations plus élevées que les prélèvements ponctuels (Chapitre 2.4, Sinniger et Niederhauser 2011). Ces informations sont très utiles pour programmer les prélèvements et interpréter les résultats (Chapitre 4).

2.3.2 Etudes détaillées placées dans le contexte national

Les résultats de prélèvements fréquents pendant une période donnée (échantillonnage fractionné) livrent l'image la plus fidèle de la pollution des cours d'eau (voir également l'influence de la stratégie d'échantillonnage, Chapitre 2.4). Une bonne douzaine d'études de terrain basées sur ce principe ont été réalisées en Suisse, portant généralement sur les rejets de pesticides dans les eaux de surface à partir de champs de céréales et de cultures vivrières. Ce chapitre présente, à titre d'exemple, trois études concernant respectivement les champs cultivés, les zones viticoles et les zones urbaines et les replace dans le contexte national en considérant les résultats de l'analyse de l'utilisation du sol.

La carte de la Figure 8a montre que le Plateau suisse comprend, sur toute son étendue, des bassins versants fortement occupés par les cultures de plein champ ou terres arables, dont la part dans l'occupation du sol peut atteindre 100% par endroit. Quelles concentrations les pesticides typiques de cette forme d'agriculture peuvent-ils alors atteindre dans les cours d'eau concernés ? L'étude d'un bassin versant du canton de Berne dont 55% de la surface était occupée par des champs a montré que les concentrations d'isoproturon, un herbicide utilisé dans la culture des céréales, dépassaient souvent le seuil de 0,1 µg/l dans le cours d'eau et qu'elles pouvaient même atteindre des pointes de 14 µg/l. Dans la partie basse de la Suisse, 1400 km de cours d'eau ont des bassins versants présentant une part équivalente ou supérieure de grandes cultures ; leur degré de pollution devrait donc être du même ordre.

En comparant les résultats de cette étude détaillée avec les valeurs enregistrées dans la base de données sur les pesticides, on constate que les concentrations relevées dans le bassin versant étaient beaucoup plus élevées que la moyenne nationale (Figure 8a III). La comparaison des concentrations d'isoproturon du jeu de données national avec les critères de qualité environnementale établis pour cette substance (CQC et CQA⁴) n'indique pas de danger particulier pour les écosystèmes aquatiques alors que les résultats de l'étude détaillée sont alarmants : plus de 25% des valeurs mesurées y étaient supérieures au critère relatif à la pollution aiguë (CQA) et la moyenne atteignait même presque le seuil relatif à la pollution chronique (CQC). La valeur plus faible des concentrations figurant dans le jeu de données national s'explique principalement par une prédominance des prélèvements ponctuels et par une surreprésentation des cours d'eau moyens et de grande taille (Chapitre 2.3.1). D'autres études détaillées sur les pesticides issus des cultures de plein champ révèlent que l'étude bernoise n'est pas une exception (Doppler et al. 2012, Freitas et al. 2008, Leu et al. 2004, données non présentées). En général, les problèmes de pollution qu'elles révèlent ne se limitent pas à un seul composé mais en concernent plusieurs, répartis sur l'année.

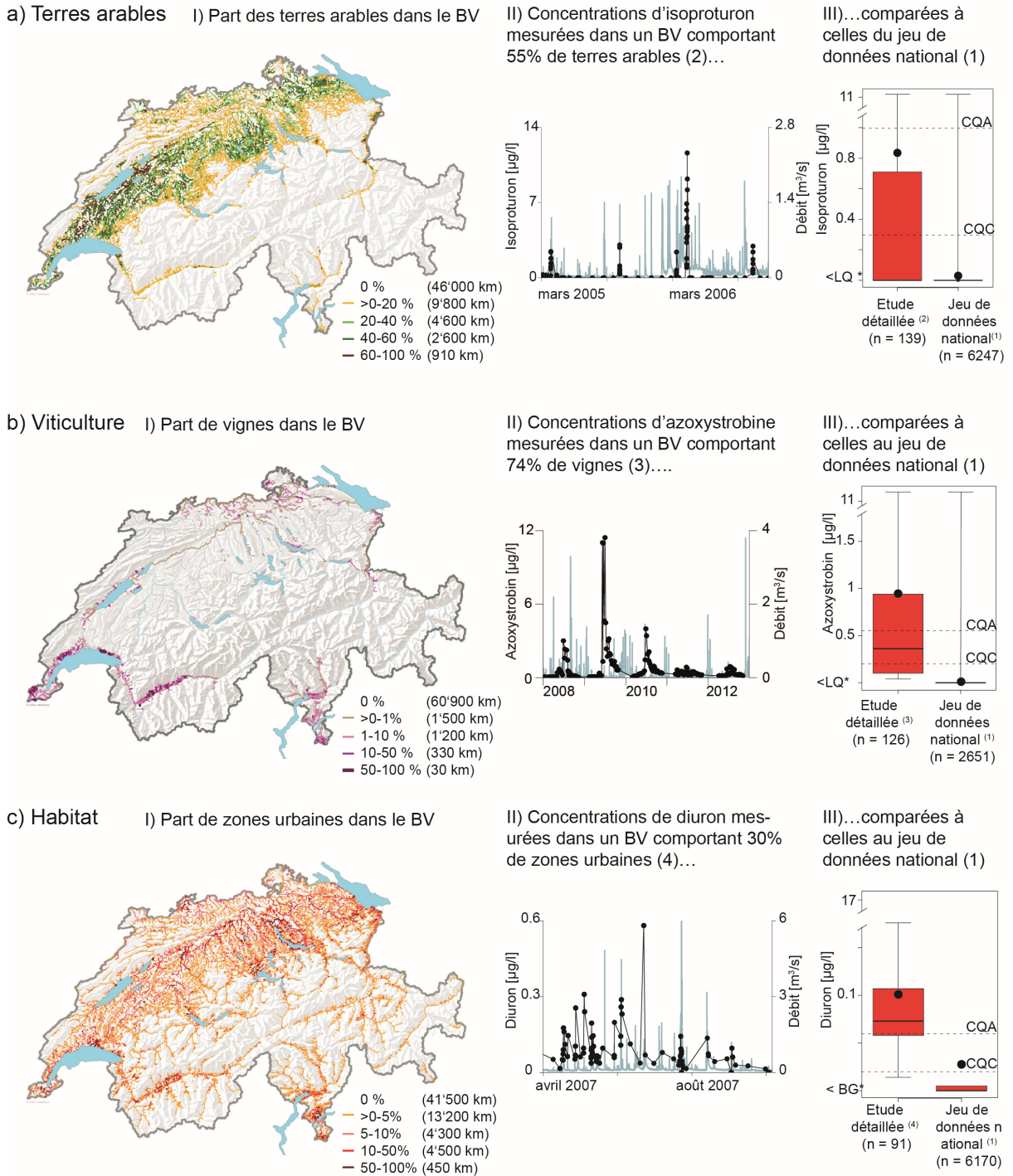
Le deuxième type de rejets d'origine agricole abordé dans ce chapitre concerne l'activité viticole. A la différence des grandes cultures de plein champ, les zones viticoles apparaissent de façon localisée dans des régions spécifiques comme le vignoble zurichois, la côte lémanique, le Valais ou le Tessin (Figure 8b I). Dans ces régions, la part de l'activité viticole dans l'occupation du sol peut atteindre 100% dans certains bassins versants. La viticulture est par ailleurs plus grande consommatrice de

⁴ CQC : critère de qualité en exposition chronique ; CQA : critère de qualité relatif à la toxicité aiguë, cf. Chapitre 2.5

pesticides que l'agriculture de plein champ. Elle demande des pulvérisations plus fréquentes et une plus grande quantité de produit par hectare (Fliessbach et Speiser 2010). Les dosages effectués dans le bassin sélectionné pour l'étude détaillée – occupé à 74% par la viticulture – font donc état de concentrations particulièrement élevées pour plusieurs composés. La Figure 8b II présente le cas de l'azoxystrobine, un fongicide utilisé aussi bien en viticulture que dans la culture des céréales et de la pomme de terre (Moschet 2011). Comme précédemment pour l'isoproturon, les valeurs mesurées dépassent souvent le seuil réglementaire de 0,1 µg/l. D'autre part, la médiane des valeurs est supérieure au CQC (Figure 8b III). Plus de 25% des valeurs dépassent même le seuil d'écotoxicité aiguë. Enfin, la comparaison avec la base de données sur les pesticides révèle que la médiane et le 75^e centile des concentrations qui y sont enregistrées sont largement inférieurs aux valeurs mesurées dans l'étude détaillée.

On pourrait trouver pour toutes les cultures une multitude d'exemples de ce décalage entre le jeu de données national et les mesures détaillées. Une étude particulière mérite cependant d'être encore citée ici. Elle porte sur les émissions de diuron en provenance du lessivage des bâtiments, une forme importante de pollution diffuse en milieu urbain, et elle illustre bien l'influence des zones urbaines et bâties qui, selon l'analyse de l'utilisation du sol, concerne près de 60% des tronçons de cours d'eau du Plateau suisse. Dans un bassin versant occupé à 30% par des surfaces habitées et construites, 75% des concentrations de diuron mesurées dans le milieu aquatique dépassaient le CQC déterminé ce composé (CQC). En Suisse, près de 5000 km de cours d'eau sont alimentés par des bassins comportant une part similaire ou plus élevée de zones urbaines (8% du linéaire total), les conditions décrites dans l'étude citée n'ont donc rien d'exceptionnel. Comme dans les cas précédents, les concentrations figurant dans le jeu de données national sont, en moyenne, plus faibles que celles mesurées dans l'étude détaillée. Les valeurs maximales enregistrées dans la base de données leur sont cependant supérieures car elles proviennent d'une zone à forte activité viticole. En plus de son rôle de biocide, le diuron est en effet un produit phytosanitaire homologué pour les utilisations viticoles et arboricoles. Dans l'étude détaillée citée, son origine est presque exclusivement urbaine étant donné que le bassin versant ne comporte pas de vignes et très peu de vergers.

Au vu des résultats des études détaillées et de l'analyse de l'utilisation du sol en Suisse, il est donc plus que probable que de nombreux cours d'eau du pays subissent des pics de pollution très importants de la part d'un ou de plusieurs pesticides. Comme mentionné au chapitre 2.3.1, la base de données nationale est plutôt représentative du domaine de concentration le plus faible étant donné qu'elle repose en majorité sur des prélèvements ponctuels et que les dosages issus de petits cours d'eau – rarement étudiés bien que souvent très pollués – y sont sous-représentés. Bien que les valeurs extrêmes apparaissent rarement dans le jeu de données national, les études détaillées présentées ici montrent que les seuils d'écotoxicité peuvent être largement dépassés à certains moments et que les critères écotoxicologiques doivent donc impérativement être pris en compte pour l'évaluation de la qualité des eaux.



BV: bassin versant, <LQ* concentration inférieure à la limite de quantification. Sources des données: (1) base de données nationale sur les pesticides, (2) Canton de Berne 2005/2006, (3) Canton de Genève 2007-2009, (4) Wittmer 2010. Cartes SIG tirées de Strahm et al. 2013

Figure 8 Exemples d'études basées sur des dosages fréquents de pesticides issus **a)** de terres arables, **b)** de zones viticoles et **c)** de zones urbaines considérées par rapport à la situation générale de la Suisse. **I)** Part des différentes activités dans l'occupation du sol du bassin versant. Les longueurs indiquées entre parenthèses dans la légende correspondent au linéaire concerné dans le réseau hydrographique suisse. **II)** Valeurs mesurées dans les études détaillées. **III)** Distribution des valeurs mesurées dans les études détaillées et de celles figurant dans la base de données nationale sur les pesticides. Interprétation des boîtes à moustache, voir Figure 7.

2.4 Influence de la stratégie de prélèvements

Comme cela a été décrit plus haut, les émissions diffuses varient très fortement dans le temps, ce qui pose de grandes difficultés pour le choix de l'emplacement et du moment des prélèvements, surtout dans les petits cours d'eau. Pour obtenir une représentation détaillée et fidèle de la pollution et, notamment, pour appréhender les pics de concentration, la meilleure solution consiste à prélever des échantillons, dits fractionnés, à intervalles de temps très courts pendant plusieurs épisodes pluvieux. Cela implique cependant un investissement humain et technique énorme aussi bien pour le prélèvement que pour l'analyse des échantillons. C'est la raison pour laquelle les campagnes de surveillance s'appuient souvent sur des prélèvements ponctuels mensuels ou des échantillons moyennés⁵ sur une semaine (Chapitre 2.3, Munz et al. 2012). Pour évaluer l'influence de la stratégie de prélèvements sur le résultat des analyses, nous avons calculé les concentrations que livreraient des échantillons ponctuels mensuels et des échantillons composites à partir des données recueillies dans des études détaillées effectuées dans des cours d'eau de tailles différentes. Des échantillons moyennés virtuels sur une semaine ont ainsi été obtenus en combinant les données issues de l'échantillonnage fractionné relevées à intervalle de temps régulier de façon à simuler un échantillonnage asservi au temps. Les échantillons ponctuels virtuels ont été obtenus en relevant la concentration mesurée le premier lundi de chaque mois à 10 heures.

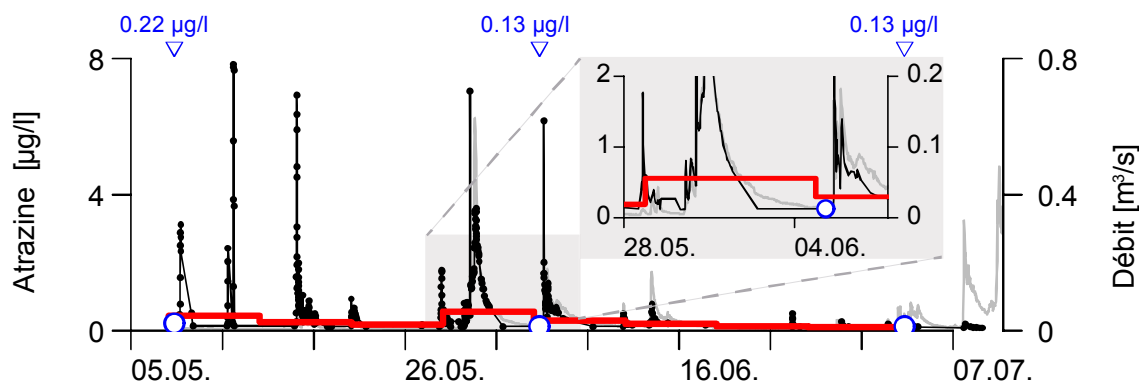
La Figure 9 indique les concentrations calculées pour les échantillons virtuels et les valeurs mesurées dans les échantillons fractionnés prélevés dans un petit cours d'eau, un cours d'eau moyen et un grand cours d'eau. Dans le cas du petit cours d'eau, toutes les valeurs des prélèvements ponctuels sont inférieures – en moyenne d'un facteur 2,5 – à celles des échantillons moyennés correspondants (exemple du Ror, Figure 9a). Par ailleurs, ni les échantillons ponctuels ni les échantillons composites ne rendent compte du fait que des pics de concentration plusieurs fois supérieurs sont atteints pendant la période concernée.

Dans le cas du cours d'eau moyen, tous les prélèvements ponctuels livrent des concentrations inférieures à celles des échantillons composites à l'exception d'un échantillon prélevé par hasard au moment d'un pic (exemple du Tägernau, Figure 9b). La différence entre les valeurs ponctuelles et moyennées d'une part et les concentrations maximales atteintes dans la rivière est moins forte que dans le cas précédent du ruisseau mais elle est encore environ du simple au double. Enfin, dans le cas du grand cours d'eau, les concentrations des échantillons ponctuels, moyennés et fractionnés sont du même ordre de grandeur (exemple du Rhin, Figure 9c).

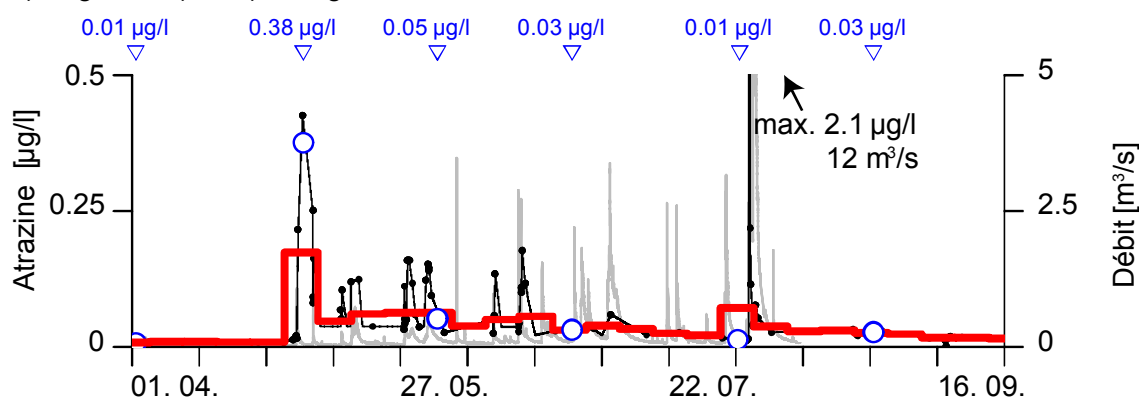
⁵ Le terme d'échantillon moyenné ou composite désigne un échantillon composé de plusieurs échantillons unitaires.

L'échantillonnage moyenné est dit asservi au temps si les échantillons unitaires sont prélevés à intervalle de temps régulier et asservis au débit s'ils sont prélevés à intervalle régulier de volume passé.

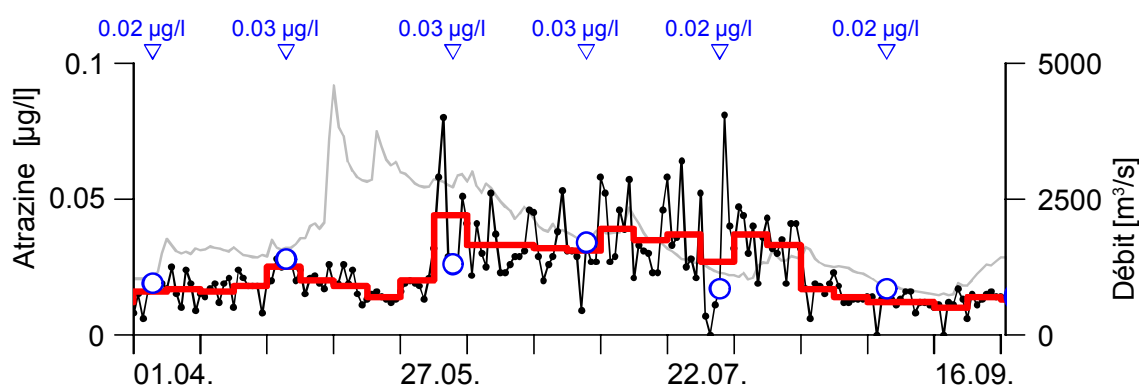
a) Ror (2000) - rang 2



b) Tägernau (2007) - rang 3



c) Rhin à Bâlel (1999) - rang 9



○ Prélèvements ponctuels ▽ Concentration Prélèvement ponctuel
 • Echantillons unitaires — Echantillons composites — Débit

Figure 9 Concentrations obtenues avec différentes stratégies d'échantillonnage dans a) un petit cours d'eau, b) un cours d'eau moyen et c) un grand cours d'eau. Données tirées de a) Leu et al. 2005, b) Wittmer 2010, c) SSR 1999

Cette étude comparative indique que les prélèvements ponctuels ne permettent pas de rendre compte de la dynamique de la pollution et des pics de concentrations dans les petits cours d'eau. La pollution réelle s'en trouve alors très largement sous-estimée. Plus le cours d'eau est important, plus la pertinence des prélèvements ponctuels augmente, notamment en raison de la dynamique plus douce des concentrations. De même, les échantillons composites rendent mal compte des pics de pollution dans les ruisseaux et les cours d'eau moyens. Ils ont cependant, par rapport aux prélèvements ponctuels, l'avantage d'indiquer la concentration moyenne à laquelle l'écosystème est exposé sur une certaine durée. En terme d'exposition chronique des organismes aquatiques, cette information est très intéressante (voir aussi chapitre 4.2).

Pour évaluer la toxicité chronique, la meilleure stratégie consiste à prélever des échantillons moyennés sur quatorze jours asservis au temps, c'est-à-dire composés d'échantillons unitaires prélevés à intervalle de temps régulier (cf. Chapitre 5.1.1). Dans la pratique, les prélèvements sont cependant plutôt asservis au volume passé (ou au débit / niveau). En raison de la dynamique particulière de la pollution diffuse qui implique souvent une augmentation des concentrations avec le débit, il est fort probable que les concentrations obtenues par échantillonnage asservi au débit soient plus élevées que celles obtenues par un échantillonnage asservi au temps. Pour évaluer la différence entre les deux approches, nous avons calculé les concentrations d'échantillons virtuels asservis au volume en plus des deux types d'échantillons virtuels déjà décrits. Les résultats ont été comparés dans le cas d'un cours d'eau moyen (le Tägernau, rang 3) et indiqués dans la Figure 10. Dans l'ensemble, les concentrations des deux types d'échantillons étaient comparables. Dans certaines situations, celles des échantillons asservis au débit pouvaient cependant être 1,7 fois supérieures. Dans le petit cours d'eau (Ror, rang 2, données non indiquées), les concentrations obtenues avec les deux types de prélèvements étaient, elles aussi, généralement similaires. Dans une situation particulière, une différence d'un facteur 3,8 en faveur de l'approche liée au débit a cependant été observée. Etant donné que les variations, aussi bien du débit que des concentrations, sont plus fortes dans les petits cours d'eau que dans les moyens et *a fortiori* les grands, on peut considérer qu'un facteur 4 correspond assez bien à l'écart le plus fort pouvant se présenter entre les deux stratégies.

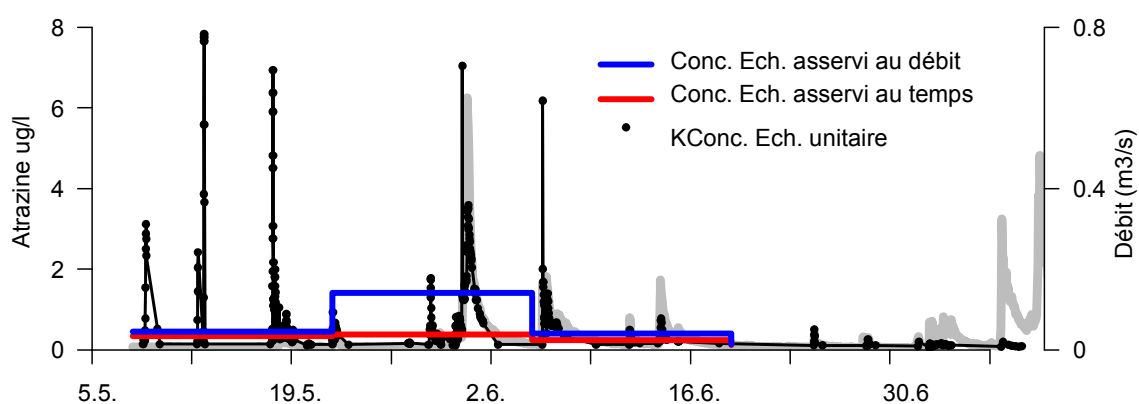


Figure 10 Comparaison des concentrations obtenues dans des échantillons moyennés sur 14 jours asservis au temps ou au débit (Données issues de Wittmer 2010).

2.5 Impact sur les organismes aquatiques - écotoxicologie

Les chapitres précédents ont montré que les rejets diffus de micropolluants se caractérisaient par une forte dynamique spatio-temporelle et, très souvent, par la présence de cocktails de substances dans les milieux récepteurs. Mais que signifie, pour les organismes aquatiques, l'incursion irrégulière de polluants multiples dans leur environnement ?

Des études ont montré que, pour certains pesticides, l'exposition à des pics de pollution de moins d'une heure pouvait déjà avoir un impact significatif sur les organismes aquatiques (Ashauer 2012). Une telle situation peut également se produire avec les micropolluants de sources non ponctuelles. Par ailleurs, Ashauer et al. (2011) ont montré que, lorsque les pics de pollution de même intensité se répétaient, le deuxième pouvait avoir un effet plus important que le premier s'il se produisait avant que les organismes aient eu le temps de récupérer. Les insectes, notamment, ont besoin de plus de quatre semaines pour se remettre d'un tel pic de pollution (Ashauer 2012). Pendant la période d'application ou de pulvérisation au printemps, il n'est pas inhabituel que des pics de pollution se succèdent à intervalle de quelques jours (voir plus haut, Figure 5 par ex.).

2.5.1 Evaluation de la qualité de l'eau à l'aide des dosages de surveillance et des critères de qualité environnementale

Il n'est généralement pas possible d'appréhender les effets écotoxicologiques des micropolluants de sources non ponctuelles dans leur totalité, comme cela a par exemple été fait par Ashauer et al. (2011). Dans la pratique, l'évaluation écotoxicologique de la qualité des eaux se base de façon pragmatique sur une comparaison entre les concentrations de polluants mesurées dans l'environnement et des seuils fixés à l'issue de tests effectués pour déterminer l'écotoxicité des différentes substances. Ces tests sont en général réalisés en conditions contrôlées au laboratoire en exposant une seule espèce choisie pour ses caractéristiques ou plusieurs espèces à la fois (dans des microcosmes ou des mésocosmes) à des concentrations constantes d'une seule substance (Figure 11, « Essais mono-substances »). La Figure 11 présente un synoptique des approches écotoxicologiques les plus courantes.

Les différentes données d'écotoxicité obtenues dans les tests permettent de déterminer les concentrations pour lesquelles aucun effet négatif des substances isolées n'est attendu sur l'environnement. Ces concentrations sont appelées critères de qualité environnementale ou écotoxicologique. La comparaison des valeurs réelles avec ces critères de qualité indique alors le risque encouru par l'environnement aquatique. Pour l'évaluation rétrospective du risque pour les milieux aquatiques (l'évaluation du risque basée sur le prélèvement d'échantillons et la comparaison avec des seuils, comme celle prévue par la DCE par ex.), deux critères de qualité environnementale sont déterminés, s'appliquant respectivement à la toxicité aiguë et à la toxicité chronique des composés. Le Centre Ecotox effectue cette détermination en adéquation avec le protocole recommandé pour la mise en œuvre de la DCE. Le critère de qualité relatif à la pollution chronique (CQC) correspond alors à la NQE-MA (AA-EQS en anglais) et celui relatif à la pollution aiguë (CQA) à la NQE-CMA (ou MAC-EQS) de la DCE (European Commission 2011, Annexe B).

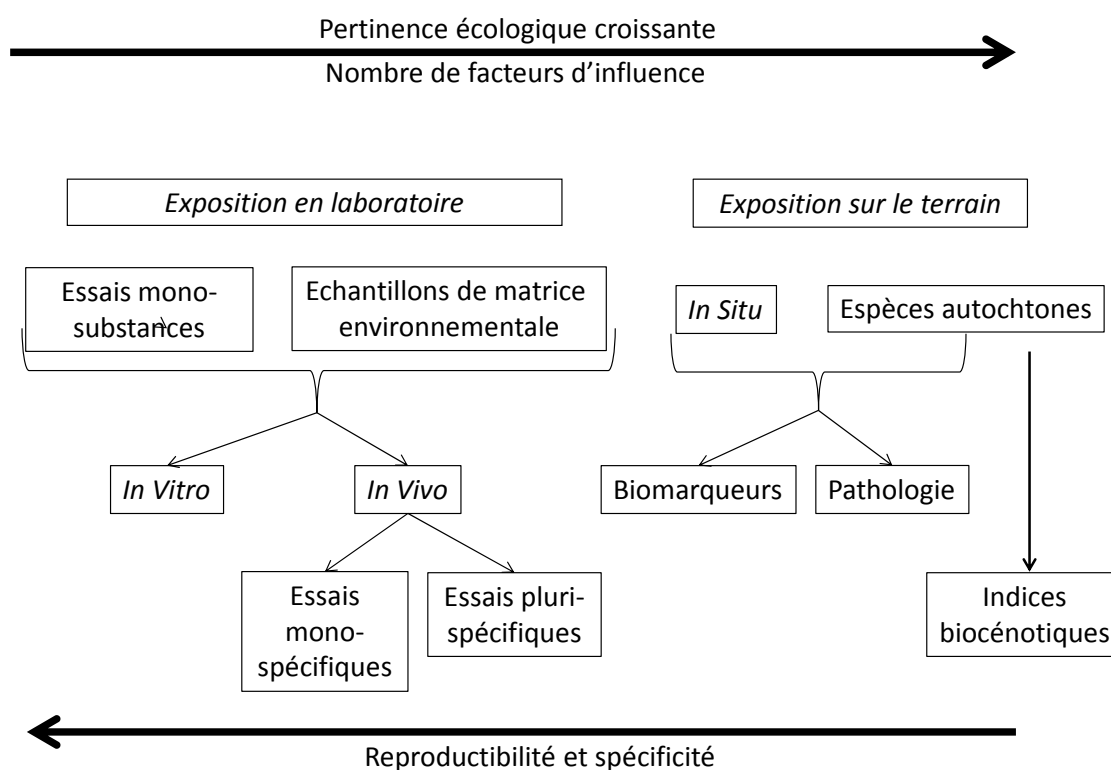


Figure 11 Différentes méthodes utilisées pour déterminer les effets des substances chimiques sur l'environnement à partir d'échantillons d'eau. (D'après Connon et al. (2012), modifié).

Le CQC et le CQA peuvent tous deux être déterminés selon trois méthodes différentes : la méthode du facteur de sécurité ou d'extrapolation (en anglais „Assessment Factor (AF) method“), la méthode des courbes de distribution de sensibilité des espèces (en anglais „Species-Sensitivity Distribution (SSD) method“) et celle basée sur les résultats de tests en microcosmes ou en mésocosmes. Elles ont toutes trois pour objectif d'appréhender l'impact des substances chimiques sur les écosystèmes aquatiques. La démarche adoptée pour déterminer les critères de qualité environnementale est décrite de façon détaillée à l'annexe 4 du schéma d'évaluation de la qualité des eaux au vu des micropolluants issus de l'assainissement communal (Götz et al. 2011). Dans les pages qui suivent, les trois méthodes et leurs hypothèses de travail sont présentées brièvement.

La méthode du facteur de sécurité part du principe qu'un écosystème est protégé si les espèces représentatives du maillon le plus sensible de la chaîne alimentaire le sont (Figure 12). On considère alors qu'il s'agit d'un système simple composé de producteurs primaires (algues et macrophytes), de consommateurs primaires herbivores (généralement représentés par la puce d'eau *Daphnia Magna*) et de consommateurs secondaires (représentés par les poissons). Pour déterminer les critères de qualité, la valeur de toxicité fiable la plus faible est divisée par un facteur de sécurité ou d'extrapolation (en anglais, *Assessment Factor* – AF) qui tient compte des incertitudes rencontrées dans les différentes étapes de la détermination.

Méthode du facteur de sécurité : protection de la chaîne alimentaire

Idée : Représentation de l'écosystème par des espèces typiques des différents maillons

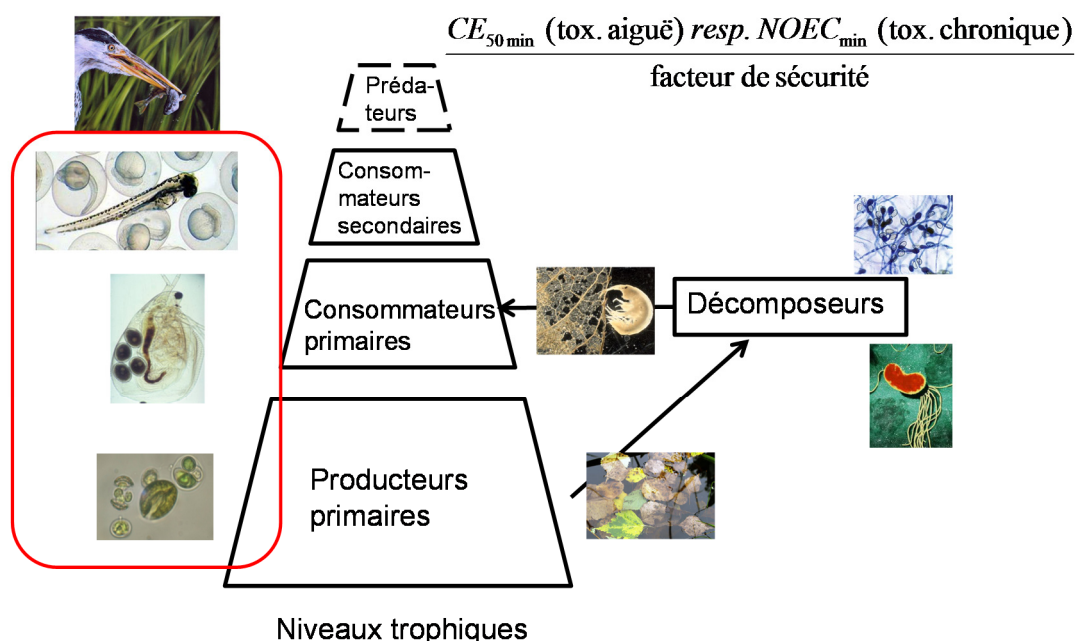


Figure 12 Principe de la méthode du facteur de sécurité : l'écosystème est protégé si les espèces du maillon le plus sensible de la chaîne alimentaire le sont aussi (cadre rouge). L'attention se porte alors sur les producteurs primaires (algues et macrophytes), les consommateurs primaires herbivores (généralement représentés par des invertébrés comme la daphnie *Daphnia magna*) et les consommateurs secondaires représentés par les poissons. Jusqu'à présent, les décomposeurs n'ont pas encore été pris en compte. Pour déterminer un critère de qualité, la plus faible des CE_{50} (tests de toxicité aiguë, CQA) ou des $NOEC$ (test de toxicité chronique, CQC) est divisée par un facteur de sécurité dépendant du degré d'incertitude (Tableau 3).

Le CQC doit, en principe, se baser sur des données de toxicité chronique. Suivant le nombre de niveaux trophiques pour lesquels au moins un test pertinent et fiable a pu être réalisé, la $NOEC$ (« no effect observed concentration », concentration testée la plus élevée pour laquelle aucune différence significative avec le témoin n'est observable) ou la CE_{10} (concentration produisant 10% d'effet) est divisée par 100, par 50 ou par 10 (Tableau 3). Ce facteur a pour principale fonction de compenser les incertitudes qui apparaissent lorsque (i) les données disponibles pour un petit nombre de niveaux trophiques doivent être extrapolées à l'ensemble de la chaîne alimentaire, (ii) les informations disponibles sur une espèce doivent être étendues à toutes les espèces de l'écosystème et (iii) les études de laboratoire doivent être transposées à la situation réelle. Mais il peut également arriver qu'un CQC doive être déterminé à partir de tests de toxicité aiguë (Tableau 3). Un facteur de sécurité plus élevé est alors appliqué pour compenser l'incertitude due à l'extrapolation de la toxicité aiguë à la toxicité chronique et la CE_{50} pertinente la plus faible est divisée par un facteur 1000.

Pour le calcul du CQA, la CE_{50} la plus faible obtenue pour le niveau trophique le plus sensible est divisée par un AF de 100. Lorsqu'il est quasiment certain qu'une des espèces les plus sensibles au polluant concerné est représentée dans le jeu de données utilisé, le facteur de sécurité peut être ramené à 10 (Tableau 3). Ce peut être le cas si le mécanisme d'action de la substance est connu (si, par exemple, le jeu de données sur un insecticide comprend des données de toxicité sur des insectes) ou s'il peut être démontré que la substance présente une toxicité non spécifique et que, donc, tous les niveaux trophiques réagissent avec la même sensibilité au polluant.

La méthode SSD part du principe que la sensibilité de tous les organismes d'un écosystème est distribuée selon une fonction mathématique (en général, une fonction log-normale). Si, donc, on dispose de suffisamment de données de toxicité pour une grande variété de groupes taxonomiques, on peut déterminer la concentration pour laquelle seule une petite partie des organismes de l'écosystème concerné sont exposés à un risque. En général, le risque que 50% des espèces soient affectées est jugé acceptable et la concentration déterminée est appelée HC05 („Hazardous Concentration for 5% of the species”). Suivant la qualité des courbes SSD (dépendante du nombre de données, de l'intervalle de confiance de la HC05, etc.), un facteur de sécurité doit également leur être appliqué. Pour le CQC, l'AF peut aller de 1 à 5 ; il est de 10 pour le CQA mais peut être réduit lorsque la situation l'autorise. Etant donné, cependant, que les SSD servant à déterminer le CQA ne sont pas basées sur des NOEC mais sur des CE_{50} (concentrations entraînant un arrêt de la croissance (végétaux) ou la mort (poissons) chez 50% des organismes testés), il est déconseillé d'appliquer un AF inférieur à 5.

Tableau 3 Facteurs de sécurité utilisés dans la méthode de même nom servant à déterminer les critères de qualité environnementale. D'après le „TGD for EQS”, simplifié (European Commission, 2011, Tableau 3.2, page 38 et Tableau 3.4, page 50).

CQC		CQA	
Données disponibles	Facteur de sécurité	Données disponibles	Facteur de sécurité
De toxicité aiguë pour 3 niveaux trophiques	1000	De toxicité aiguë pour 3 niveaux trophiques	100
De toxicité chronique pour les daphnies ou les poissons	100	De toxicité aiguë pour 3 niveaux trophiques, les espèces les plus sensibles étant représentées	10
De toxicité chronique pour 2 niveaux trophiques	50		
De toxicité chronique pour 3 niveaux trophiques	10		

La méthode de détermination des critères de qualité environnementale sur la base d'essais en microcosme ou en mésocosme se fonde sur une reproduction des écosystèmes en miniature qui permet de simuler les effets de substances sur le système et sur ses composantes. Les tests en microcosme ou en mésocosme trouvent principalement leur place dans les procédures d'homologation des produits phytosanitaires où ils reproduisent différents scénarios d'application des composés. De ce fait, les résultats de ces essais ne peuvent pas tous être utilisés pour déterminer les critères de qualité environnementale. Pour le CQC, il importe ainsi (i) que la durée d'exposition soit suffisante pour permettre l'observation d'effets chroniques et (ii) que les concentrations testées soient maintenues constantes pendant toute la durée de l'essai. Si ces conditions ne sont pas remplies – parce que, par exemple, l'essai avait pour but d'observer la récupération des organismes – les données peuvent toutefois être éventuellement utilisées pour la détermination d'un CQA. Les valeurs utilisées pour les critères de qualité environnementale sont celles de la NOEC, c'est-à-dire la concentration testée la plus élevée pour laquelle aucun effet significatif n'a été observé pendant la durée de l'essai. Aucune règle n'a été fixée pour l'application de facteurs de sécurité ; ceux-ci sont déterminés par les experts au cas par cas.

Contrairement à la démarche graduée adoptée dans l'évaluation réglementaire des produits phytosanitaires, les trois méthodes présentées ne sont pas utilisées successivement mais parallèlement. Lorsque c'est possible, des critères de qualité sont déterminés par chacune d'elles et l'un des trois est finalement retenu au terme d'un examen comparatif.

Les pics de pollution récurrents, tels qu'ils ont été présentés plus haut, ne peuvent pas encore être pris en compte de manière adéquate dans l'évaluation rétrospective du risque encouru par les milieux aquatiques. Certaines pistes ont cependant déjà été abordées par Ashauer et Brown (2013) et le nouveau guide émis par l'EFSA pour l'évaluation prospective du risque dans le cadre de l'homologation des produits phytosanitaires propose également diverses approches les concernant (EFSA 2013).

Le passage qui suit décrit plusieurs méthodes d'évaluation des effets des micropolluants sur les organismes aquatiques qui peuvent être utilisées en complément de l'approche décrite plus haut mais qui ne seront pas directement intégrées au système d'évaluation proposé ici.

2.5.2 Méthodes biologiques complémentaires d'évaluation de la qualité des eaux

En complément de l'approche basée sur les dosages de surveillance et les CQE, la qualité des eaux peut être évaluée à l'aide de bioessais effectués avec des échantillons d'eau issus du milieu naturel selon des procédés qui ont fait leurs preuves au cours des dernières années (Figure 11, « Echantillons de matrice environnementale »). Cette stratégie permet de détecter les effets de toutes les substances présentes dans le milieu, y-compris celles qui n'ont pas été dosées ou celles qui ont un impact environnemental à des concentrations inférieures au seuil de détection des techniques d'analyse chimique. Elle présente également l'avantage de détecter l'effet cocktail de mélanges de substances ayant le même mécanisme d'action. Un des tests utilisés est ainsi le test YES (Yeast Estrogen Screen) (Routledge et Sumpter 1996) qui permet de détecter les effets de type œstrogène dans les échantillons d'eau. Mais le test algues combiné qui mesure l'effet d'inhibition de la photosynthèse s'est également avéré fort utile (Schreiber et al. 2007, Escher et al. 2008).

Les bioessais *in situ* peuvent également livrer des informations précieuses sur la présence et l'impact des micropolluants dans le milieu (Figure 11). En Suisse, plusieurs études de monitoring *in situ* ont déjà été effectuées à l'aide de gammars (Fässler und Stöckli 2013, par ex.). Ces micro-crustacés sont particulièrement sensibles à certains insecticides (pyréthrinoïdes) dont la toxicité peut se manifester en dessous du seuil de quantification des analyses chimiques (comme la cyperméthrine, Deanovic et al. 2013). Dans certains cas, les tests *in situ* peuvent donc combler les lacunes de la surveillance chimique de la qualité de l'eau. Leurs résultats doivent cependant toujours être interprétés au regard d'autres données de monitoring (Connon et al. 2012).

En plus des aspects chimiques, la composition des communautés biotiques de l'écosystème aquatique peut être étudiée (« Espèces autochtones »). La qualité de l'eau est alors évaluée à partir d'indices biotiques basés sur la présence de certaines espèces en partant du principe que la dégradation du milieu provoque la disparition des espèces sensibles à la pollution à la faveur d'espèces tolérantes. Parmi les plus courants, on peut par exemple citer l'indice Macrophytes (Melzer 1999) ou l'indice SPEAR (SPEcies At Risk) qui porte sur les macroinvertébrés (Liess et al. 2008.). Ces indices ne réagissent cependant pas uniquement à la présence de micropolluants mais également à la variation d'autres facteurs tels que la morphologie ou la richesse nutritive du milieu (Connon et al. 2012).

2.6 Rejets diffus de micropolluants : quelques conclusions

Le problème de la pollution des eaux superficielles suisses par des rejets diffus de micropolluants peut être résumé par les affirmations suivantes:

- Les bassins versants de la plupart des cours d'eau de basse altitude comportent aussi bien des sources urbaines qu'agricoles, si bien que la grande majorité des rivières renferment probablement une grande variété de micropolluants de sources non ponctuelles.
- Les composés les plus préoccupants pour la pollution diffuse sont ceux qui, de par leur nature, sont biologiquement actifs : il s'agit donc des biocides, des produits phytosanitaires, des médicaments et des métaux lourds, soit, au total, plus de 3000 composés.
- Les cours d'eau moyens et de petite taille subissent souvent plusieurs fois par an de forts pics de pollution dus à des rejets diffus (>1 µg/l pour divers produits phytosanitaires). D'autre part, les critères de qualité fixés pour les expositions chroniques, et parfois même pour la toxicité aiguë, ne sont pas respectés pour diverses substances.
- Bien que les petits cours d'eau – qui constituent 66% du réseau hydrographique suisse de basse altitude – subissent les plus forts pics de concentration, ils sont jusqu'à présent plutôt sous-représentés dans les inventaires de la pollution.
- Les grands cours d'eau renferment également des polluants émis de façon diffuse. Les concentrations sont plus faibles que dans les petits mais les charges plus importantes.
- Les rejets et les concentrations sont particulièrement élevés pendant les épisodes pluvieux étant donné que beaucoup de polluants de sources non ponctuelles ne sont mobilisés et transportés qu'à la faveur des pluies.
- Le choix du mode d'échantillonnage est capital pour l'évaluation de la pollution diffuse. Ainsi, l'analyse d'échantillons ponctuels conduit à une sous-estimation souvent massive des concentrations réelles dans les cours d'eau de petite à moyenne dimension.
- Les concentrations relevées dans les échantillons composites sont également très inférieures aux concentrations maximales. Dans la plupart des cas, elles sont cependant supérieures à celles des prélèvements ponctuels et ont l'avantage de rendre compte de la pollution subie par le cours d'eau pendant un certain intervalle de temps.
- La meilleure méthode pour appréhender les pics de concentration est d'effectuer des prélèvements fréquents pendant les épisodes pluvieux. Elle demande cependant énormément de temps et de travail.
- Les organismes aquatiques sont affectés aussi bien par les pics de pollution répétés que par la diversité des substances présentes simultanément dans le milieu.
- Il est généralement impossible d'évaluer totalement l'écotoxicité des micropolluants de sources non ponctuelles. L'évaluation des composés individuels à l'aide de critères de qualité relatifs à la toxicité chronique et aiguë (CQC, CQA) constitue cependant un bon compromis largement utilisé. Cette approche pragmatique peut être complétée de bioessais et d'études qui livrent des informations supplémentaires sur l'effet biologique des cocktails de substances.

3 Sélection de substances représentatives de la micropollution diffuse des eaux en Suisse

3.1 Objectif de la sélection

L'évaluation de la qualité des eaux au vu des micropolluants de sources non ponctuelles peut prendre place au sein des analyses de routine des programmes de surveillance environnementale (monitoring) mais elle peut également être effectuée dans des tronçons particuliers en relation avec des questionnements spécifiques (observations spécifiques).

Suivant l'objectif des études, monitoring ou observation spécifique, les composés à considérer peuvent être différents. Le travail de sélection a pour but d'établir une liste nationale de substances représentatives de la micropollution des eaux dans toute la Suisse pouvant servir à la surveillance de la qualité de la phase aqueuse. L'objectif est de pouvoir doser les mêmes substances sur le plus de sites possibles pour pouvoir comparer les résultats. Comme l'ont montré l'analyse de l'utilisation du sol et les études réalisées dans les cinq bassins versants de taille moyenne, la majorité des cours d'eau renferment probablement une grande variété de polluants. Beaucoup de composés sont également détectés à plusieurs endroits différents (chapitre 2, Strahm et al. 2013, NAWA SPEZ 2012, Wittmer et al. 2014). Cette liste nationale n'est cependant pas applicable absolument partout. Les petits ruisseaux présentent ainsi les plus forts pics de pollution et il n'est pas rare que leur bassin versant soit occupé par une seule forme d'activité (chapitre 2, Gälli et al. en préparation). Pour ces situations spécifiques, des listes spéciales sont proposées à l'annexe E (pour l'arboriculture par exemple).

La sélection nationale de substances indicatrices doit remplir les conditions suivantes:

- Les **principales sources de pollution** à l'échelle de la Suisse doivent être représentées.
- Les substances sélectionnées doivent être (potentiellement) présentes à des concentrations critiques sur le plan **écotoxicologique** et/ou
- à de **fortes concentrations ou charges**.

D'autre part :

- La liste comprend environ 40 composés dont les concentrations sont mesurables, dans l'idéal, par une ou deux techniques d'analyse.
- Les composés déjà mesurés par les cantons dans leurs monitorings sont pris en compte pour profiter des possibilités de suivi à long terme.
- La sélection ne concerne que la phase aqueuse car il n'existe pas encore en Suisse de méthode d'analyse éprouvée pour doser les micropolluants organiques dans les sédiments.

Le but du travail de sélection est de déterminer des composés représentatifs des principales sources de pollution diffuse (agriculture, habitat humain) et des groupes de polluants présents (biocides, produits phytosanitaires etc.). Il ne prétend pas à une identification exhaustive de toutes les substances préoccupantes. Des critères de qualité environnementale sont proposés pour les composés sélectionnés (www.oekotoxzentrum.ch, Tableau 18, p. 84).

Dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE, une liste de 45 substances prioritaires a été établie (2000/60/CE_1 2011, 2013/39/UE 2013) pour lesquelles des normes de qualité environnementale ont été déterminées (cf. Annexe B). Etant donné qu'une grande partie d'entre elles ne sont plus utilisées ni dans l'UE ni en Suisse, il nous a paru peu pertinent de reprendre cette liste dans sa totalité pour représenter la situation suisse même si nous nous en sommes inspirés. En plus des substances prioritaires, la DCE évoque d'autre part la *pollution par d'autres substances recensées comme étant déversées en quantités significatives dans la masse d'eau* (2000/60/CE 2000). Ces autres substances sont alors généralement spécifiques de bassins versants particuliers et celles spécifiques à la Suisse entreraient dans cette catégorie. Mais comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre 1.3.4, la Suisse n'est pas liée aux termes de la DCE et peut prendre les libertés qui lui semblent nécessaires vis-à-vis de la liste européenne des substances prioritaires comme de l'identification des polluants dits spécifiques.

3.2 Vue d'ensemble de la démarche de sélection des substances

La sélection des substances actives de la liste nationale s'est effectuée en quatre étapes :

- 1) Définition des principales sources puis des principaux groupes de substances intervenant dans la pollution diffuse des eaux suisses.
- 2) Classification des composés - lorsque les données disponibles le permettaient - en catégories pertinentes ou non pertinentes pour l'évaluation de la qualité des eaux en fonction de leurs propriétés chimiques (solubilité, stabilité dans l'eau, toxicité etc.) et de leur occurrence avérée ou probable dans le milieu aquatique (quantités utilisées, concentrations environnementales, émissions).
- 3) Sélection définitive de substances représentatives au sein des catégories jugées pertinentes et parmi les groupes n'ayant pas pu être examinés à l'étape précédente.
- 4) Examen et validation de la liste de substances représentatives au niveau national par un groupe d'experts issus de l'industrie et des administrations cantonales et fédérales.

Les différentes étapes sont détaillées dans les chapitres 3.3 et 3.4. La Figure 13 donne une vision synoptique de la démarche structurée de sélection des micropolluants représentatifs de la Suisse.

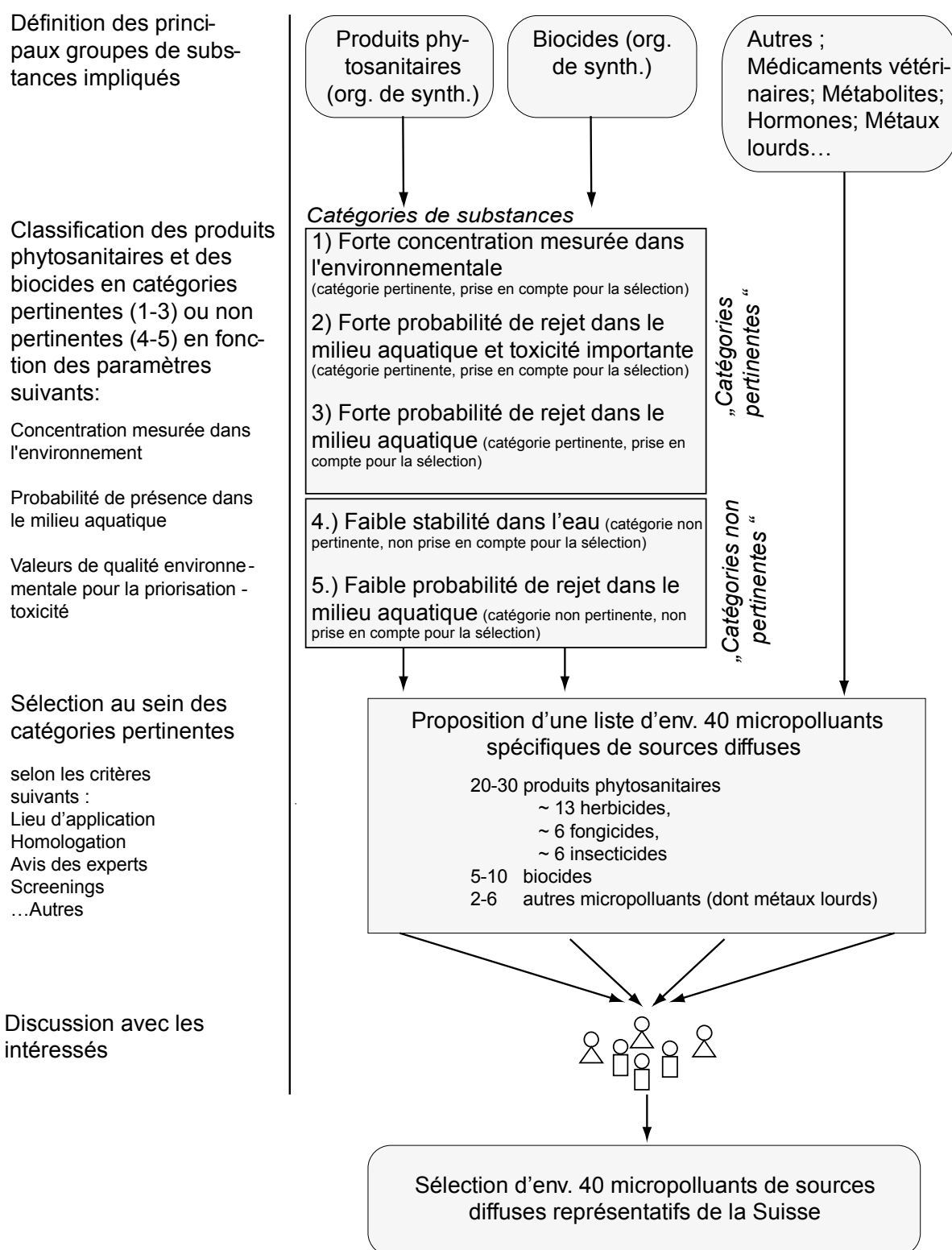


Figure 13 Présentation synoptique de la démarche structurée de sélection des micropolluants de source non ponctuelle représentatifs de la Suisse. Pour plus de détails, voir chapitres 3.3 et 3.4.

3.3 Définition des principaux groupes de substances intervenant dans la pollution diffuse

L'identification des principales sources et des principaux groupes de substances intervenant dans la pollution diffuse des eaux suisses a déjà été décrite au chapitre 2.1. Elle se base notamment sur l'analyse de Gälli et al. (en préparation). Il en ressort que les groupes les plus importants sont les produits phytosanitaires, les biocides et les métaux lourds. En partant de ce constat, la répartition suivante a été proposée en accord avec les intéressés pour les quelque 40 composés représentatifs de la Suisse :

- Produits phytosanitaires (25-30 composés dont la moitié d'herbicides et respectivement un quart d'insecticides et de fongicides)
- Produits biocides (5-10 composés)
- Autres (2-5 composés: médicaments vétérinaires, perturbateurs endocriniens, métaux lourds ou métabolites)

Pour les deux principaux groupes, des informations concernant le devenir dans l'environnement et les quantités vendues ou utilisées sont généralement disponibles. Une méthode de classification a alors été élaborée à leur endroit pour faciliter la sélection des polluants spécifiques. Elle est détaillée au chapitre 3.4.

Pour les autres groupes pertinents (médicaments vétérinaires, métaux lourds etc.), la méthode de classification n'a pu être appliquée faute de données suffisantes. Les composés issus de ces groupes ont été sélectionnés sur la base d'études bibliographiques et de l'avis d'experts. La sélection et sa justification sont présentées au chapitre 3.5.

3.4 Méthode de classification et de sélection des produits phytosanitaires et biocides

3.4.1 Présentation synoptique de la méthode de classification

L'objectif de cette démarche était de classer les substances actives de produits biocides et phytosanitaires en fonction de leur pertinence pour la surveillance des milieux aquatiques, c'est-à-dire en fonction de leur probabilité de présence dans ces milieux et de leur danger potentiel. Ont ainsi été retenus les composés souvent présents à des concentrations supérieures aux valeurs écotoxicologiques de qualité environnementale⁶ ou au seuil de 0,1 µg/l fixé par l'ordonnance sur la

⁶ Le terme de valeur de qualité environnementale est employé ici car il fait référence à des seuils qui n'ont pas été calculés selon la même méthode et avec les mêmes données de toxicité que les critères de qualité environnementale (voir aussi Annexe B)

protection des eaux ou susceptibles d'être présents à forte concentration au regard des estimations. Les composés à forte probabilité de présence ont ensuite été divisés en composés à forte ou à faible écotoxicité. Les substances ainsi jugées pertinentes ont été retenues pour la suite de la sélection.

Les catégories de composés non pertinents n'ont pas été prises en compte pour la suite des investigations. Il s'agit des substances qui sont soit rapidement dégradées dans l'eau soit présentes à des concentrations jugées faibles de par leur utilisation.

Cinq catégories de substances ont ainsi été définies (voir aussi Figure 14).

Catégories de substances pertinentes pour la surveillance des milieux aquatiques

- Fortes concentrations environnementales mesurées
- Ecotoxicité élevée et forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique
- Forte probabilité de rejet, uniquement

Catégories de substances non pertinentes pour la surveillance des milieux aquatiques

- Faible probabilité de rejet dans le milieu aquatique
- Faible stabilité dans l'eau

Pour classer les composés dans les différentes catégories, trois paramètres ont été pris en compte: i) la concentration environnementale mesurée, ii) la probabilité de présence dans l'environnement (comportement et quantités utilisées) et iii) l'écotoxicité (valeurs de qualité environnementale). S'ils étaient tous trois connus pour la plupart des produits phytosanitaires, les données concernant les quantités utilisées étaient généralement manquantes pour les biocides, certaines estimations étant cependant disponibles. D'autre part, le comportement et le devenir des biocides dans l'environnement n'a pas toujours été étudié.

Parmi les produits phytosanitaires, toutes les substances actives organiques de synthèse vendues au moins au cours d'une année entre 2008 et 2010 (n=245) ont été retenues comme substances candidates. Il s'agit de 63% des produits phytosanitaires vendus pendant cette période. Les agents phytosanitaires non pris en compte étaient les substances inorganiques et les organismes biologiques. Dans le groupe des biocides, toutes les substances actives organiques de synthèse autorisées en Suisse en 2012 dans au moins un produit ont été retenues pour la sélection (n=174). Elles représentent 60% des substances actives autorisées dans au moins un produit.

Pour faciliter le traitement et la combinaison des informations, elles ont été regroupées dans une base de données (domaines enregistrés : conditions d'autorisation, quantités utilisées, lieu d'application, comportement environnemental, toxicité, concentrations mesurées). Pour que la sélection des substances puisse être actualisée rapidement à l'avenir, la méthode de classification élaborée pour les produits phytosanitaires et les biocides a également été implémentée dans la base de données. Cette dernière est présentée à l'annexe D.

Les chapitres suivants exposent plus en détail les trois paramètres de sélection (chapitre 3.4.2) et le déroulement de la démarche de classification (chapitre 3.4.3).

3.4.2 Paramètres de classification

Concentration mesurée dans l'environnement (MEC)

Depuis plus de dix ans, les concentrations de divers micropolluants sont régulièrement mesurées dans les eaux superficielles suisses par les services cantonaux, la station de surveillance de la qualité des eaux du Rhin (SSR) et la CIPEL (CIPEL 2012) (voir aussi Chapitre 2.3.1). Ces relevés ont été utilisés pour calculer pour chaque composé la concentration mesurée dans l'environnement (measured environmental concentration = MEC). Toutes les données collectées à partir de l'année 2000 ont été prises en compte.

Le 95^e centile de toutes les valeurs mesurées pour un composé (MEC₉₅) a été retenu pour représenter la concentration mesurée dans l'environnement. Il n'a cependant été calculé que pour les substances pour lesquelles des valeurs représentatives étaient disponibles. Pour être représentatives, les données devaient provenir d'au moins trois études et être au moins au nombre de 100, les concentrations élevées qui, selon l'avis des experts, provenaient de rejets industriels n'ayant pas été prises en compte.

La plupart des valeurs enregistrées dans cette base de données proviennent de cours d'eau moyens et de grande taille. Or les concentrations mesurées dans les petits cours d'eau sont généralement plus élevées que dans les grands (Munz et al. 2012). Une analyse spécifique des données des petits cours d'eau a été effectuée. Elle n'a cependant été utilisée qu'en complément d'information étant donné que la liste de polluants à établir doit être représentative de toute la Suisse et doit donc comprendre des composés également présents à forte concentration dans les cours d'eau de plus grande importance.

La MEC₉₅ est un paramètre de classification des composés. Elle ne peut servir pour l'évaluation de la gravité de la pollution qui requiert, entre autres, la prise en compte d'aspects spécifiques aux différents cours d'eau.

Probabilité de présence dans l'environnement aquatique

Etant donné que les informations utilisables étaient de différentes natures, la probabilité de présence a été évaluée de deux façons différentes pour les produits phytosanitaires et les biocides. Elles sont décrites ci-après :

Produits phytosanitaires :

La probabilité qu'une substance active se déverse dans le milieu aquatique avec les flux d'écoulement superficiel ou de drainage dépend principalement de la quantité totale appliquée (M_{tot}), de sa répartition entre la phase aqueuse et la matière organique (K_{oc}) et de sa demi-vie dans le sol (DT_{50} sol). A partir de ces trois paramètres, un indice de rejet en Suisse (IR) a été calculé pour chaque substance (méthode de calcul détaillée à l'annexe C).

Pour faire la distinction entre les composés à forte et à faible probabilité de présence dans le milieu aquatique, une valeur seuil a été fixée pour l'indice de rejet. Elle a été fixée à 50 pour les herbicides et les fongicides et à 1 pour les insecticides. Deux raisons à cette différence : Premièrement, les insecticides sont vendus dans des quantités beaucoup plus faibles que les herbicides et les fongicides. Deuxièmement, les insecticides peuvent nuire aux organismes aquatiques à des concentrations particulièrement basses. De ce fait, ils peuvent avoir un impact sur les milieux de surface à partir de rejets plus faibles que les deux autres familles de composés et doivent être pris en compte à partir d'un indice plus faible.

En plus de l'importance des rejets potentiels, il convient de tenir compte du fait que certains composés ont une durée de vie plus courte que d'autres dans l'eau. Ceux qui présentent une demi-vie de moins d'un jour ($DT_{50} \text{ eau} < 1 \text{ j}$) ne sont généralement pas détectables des milieux aquatiques (Singer H., Eawag, communication personnelle). Ces substances actives – comme le dazomet ou le folpet – n'ont pas été considérées dans la suite de la sélection.

Les données relatives à la toxicité des composés et à leur comportement dans l'environnement qui ont été utilisées pour les calculs proviennent de la base de données Footprint⁷ (Footprint 2012). Etant donné l'absence d'informations sur les quantités de produits phytosanitaires appliquées à l'échelle nationale en Suisse, nous nous sommes référés aux quantités vendues répertoriées dans les statistiques de l'OFAG (OFAG 2010). Les valeurs ont alors été indiquées sous forme d'intervalles plutôt que de quantités absolues (50-100 t par exemple).

Biocides :

En Suisse, les chiffres concernant les ventes de biocides ne sont pas enregistrés de façon systématique comme le sont ceux des produits phytosanitaires. Pour certains d'entre eux, une estimation grossière a été faite en 2007 dans le cadre d'un projet (FriedliPartner et al. 2007) et des estimations plus détaillées ont été réalisées en 2012 pour les applications induisant une pollution diffuse (Burkhardt et Dietschwiler 2013, Kupper 2012). Ce sont les seules statistiques de vente disponibles à ce jour. Par ailleurs, les données concernant le comportement dans l'environnement n'étaient facilement accessibles que pour la moitié des biocides ($DT_{50} \text{ eau}$, $\log K_{ow}$, etc. tirés de Footprint). Enfin, le cheminement des biocides de leur source d'émission à leur rejet dans le milieu aquatique est encore assez mal connu. Il n'a donc pas été possible de calculer d'indice de rejet comme pour les produits phytosanitaires.

A défaut de cet indice, une probabilité de rejet des biocides a été évaluée à partir du K_{ow} (coefficient de partage octanol-eau). Plus le $\log K_{ow}$ d'une substance est grand, plus elle a tendance à s'adsorber à la matière organique et moins il est probable qu'elle se déverse dans le milieu aquatique et se retrouve dans la phase aqueuse. Lorsque c'était possible, les valeurs du $\log K_{ow}$ ont été tirées de la base de données Footprint. Dans le cas contraire, elles ont été estimées avec le logiciel Chemaxon (Chemaxon 2012).

⁷ Ces informations sont disponibles en ligne : <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>

Comme pour les produits phytosanitaires, les composés ayant une demi-vie dans l'eau de moins d'un jour ont été classés dans la catégorie « faible stabilité dans l'eau ». Pour les biocides dont la demi-vie ne figurait pas dans Footprint, les valeurs calculées en hydrolyse n'ont pas pu être utilisées car jugées trop peu fiables (Fenner K., Eawag, communication personnelle). Pour pouvoir tout de même écarter les composés notoirement labiles dans l'eau, à l'image de l'éthanol, l'avis d'experts a été requis.

Valeurs de qualité environnementale pour la priorisation (VQE prio)

Pour les produits phytosanitaires et quelques biocides, la base de données Footprint (Footprint 2012) contenait suffisamment de données de toxicité pour calculer grossièrement une valeur de qualité environnementale pour la priorisation (VQE prio) (voir Annexe B pour plus de détails). Lorsque les données étaient peu nombreuses, un facteur de sécurité a été appliqué ; pour éviter que des composés soient jugés toxiques et soient donc sélectionnés en raison d'un manque de données, un facteur plus faible que ceux habituellement utilisés pour le calcul des critères de qualité environnementale a généralement été utilisé. La VQE prio n'est donc utilisable que pour la démarche de priorisation et ne peut servir de référence pour juger de la gravité des concentrations mesurées dans les cours d'eau. Pour cette évaluation, seuls les critères de qualité déterminés selon la méthode préconisée pour les NQE en application de la DCE peuvent être utilisés (voir Annexe B pour plus de détails). Le seuil réglementaire de 0,1 µg/l a été pris comme valeur pour distinguer les produits toxiques des produits dans le cadre de la priorisation. Pour les biocides sans données dans la base Footprint, celles fournies dans les dossiers de demande d'autorisation de mise sur le marché ont été prises en compte.

3.4.3 Déroulement de la classification

La Figure 14 donne une vision synoptique de la démarche de classification. Le premier paramètre examiné était le caractère représentatif ou non de la concentration environnementale mesurée (MEC_{95}). Lorsque la MEC_{95} était représentative et qu'elle était supérieure à la VQE prio ou au seuil de 0,1 µg/l, les composés ont été classés dans la catégorie « forte concentration environnementale ». Lorsque la MEC_{95} était plus faible ou non représentative, la classification s'est faite en fonction de la probabilité de présence des composés dans l'environnement aquatique, estimée par l'indice de rejet pour les produits phytosanitaires et par le $\log K_{ow}$ pour les biocides. Lorsque leur probabilité de présence dans l'environnement était jugée faible, les composés ont été classés dans la catégorie « faible probabilité de rejet ». Dans le cas contraire, une nouvelle classification a été effectuée en fonction de la stabilité dans l'eau. En cas de résultat positif, les composés restants, stables et à forte probabilité de rejet, ont été subdivisés en composés plutôt écotoxiques (VQE prio faible, < 0,1 µg/l) et composés peu écotoxiques (VQE prio élevée, > 0,1 µg/l). Les composés des catégories « faible stabilité dans l'eau » et « faible probabilité de rejet » ont été jugés non pertinents pour l'évaluation et, sauf exception, n'ont pas été pris en compte pour la suite de la sélection.

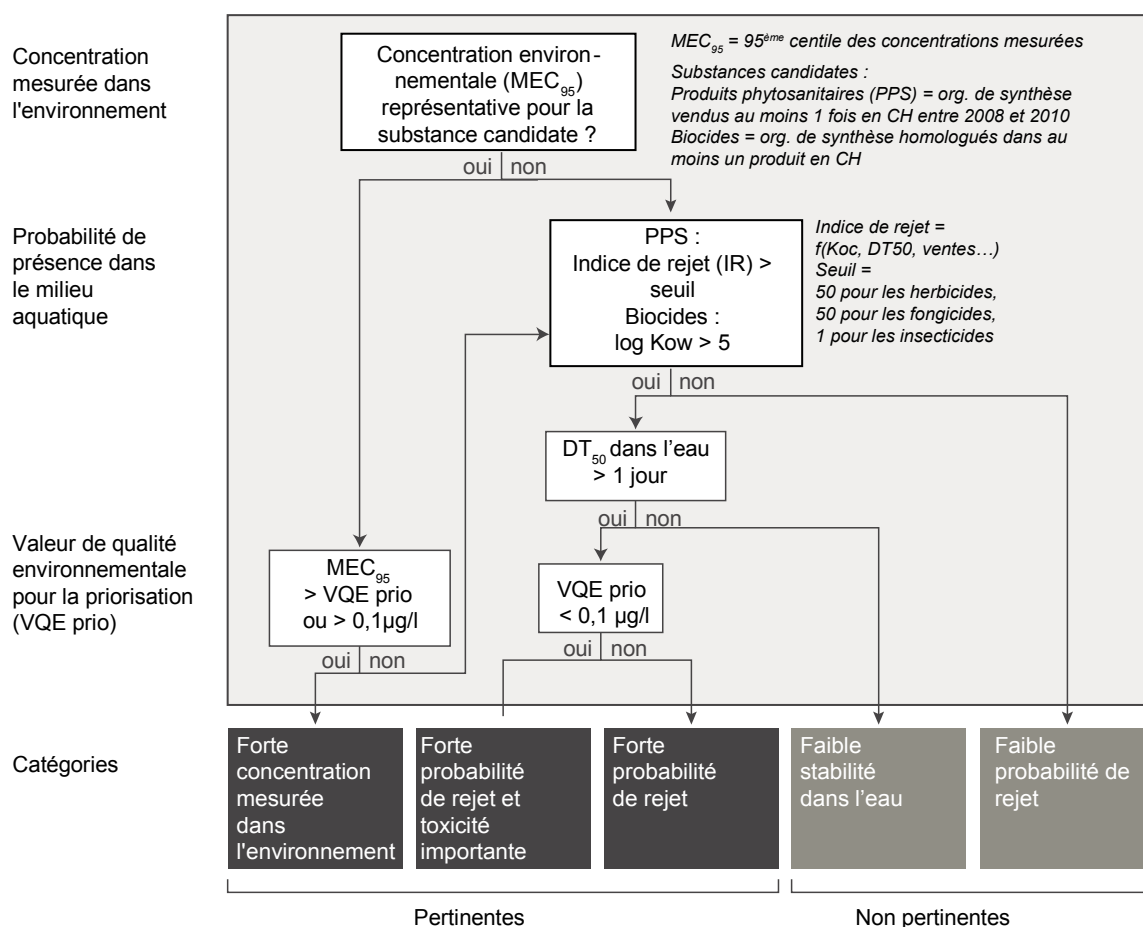


Figure 14 Méthode de classification des produits phytosanitaires et des biocides candidats sur la base de trois paramètres: i) concentration mesurée dans l'environnement ii) probabilité de présence dans l'environnement et iii) valeur de qualité environnementale.

3.4.4 Sélection au sein des catégories de composés pertinents

La sélection au sein des catégories de composés pertinents s'est opérée selon le schéma suivant :

1. La première priorité était accordée aux substances de la catégorie « forte concentration environnementale », la seconde à celle de la catégorie « forte probabilité de rejet et toxicité importante » et la troisième à celles de la catégorie « forte probabilité de rejet ».
2. Au sein de ces catégories, les composés ont été classés en fonction de l'indice de rejet (produits phytosanitaires) et du logK_{ow} (biocides).
3. Sur la base de cette classification, un à deux composés ont été choisis par domaine d'utilisation (viticulture, protection des matériaux, etc.) ainsi que deux à trois composés aux utilisations multiples. Dans la mesure du possible, tous les grands domaines d'application ont été représentés en respectant le nombre de substances prédéfini pour chaque groupe (~13

herbicides, 6 fongicides, 6 insecticides, 5-10 biocides). Certains produits phytosanitaires et biocides figurent déjà dans la liste de micropolluants sélectionnés pour les eaux usées communales (Götz et al. 2011). Ils ont été pris en compte en priorité pour représenter les différents domaines d'application.

En plus de la classification et des aspects déjà cités, la sélection a été achevée en tenant compte des éléments « secondaires » suivants :

- Présence sur la liste des substances actuellement autorisées
- Présence sur la liste des substances prioritaires de la DCE (2000/60/CE 2000)
- Représentation du plus grand nombre possible de familles chimiques (triazines, pyréthriinoïdes, etc.)
- Concentration sur les substances mesurables
- Expérience et avis des experts
- Stabilité dans les échantillons composites sur une semaine (DT_{50} hydrolyse < 7 j)
- Prise en compte de composés ayant une forte probabilité d'entraînement par le vent (drift) (pulvérisation sur fruitiers et vignes et/ou forte fréquence d'application)

Pour le choix des biocides, les informations suivantes ont également été considérées :

- Les rares données disponibles sur les quantités de produit utilisées par substance active (FriedliPartner et al. 2007, Burkhardt et Dietschwiler 2013, Kupper 2012)
- Le nombre de produits homologués pour chaque substance active
- Autorisation des produits pour les applications susceptibles de contribuer à la pollution diffuse du milieu aquatique

3.4.5 Vérification de la pertinence de la sélection – screening NAWA SPE

La pertinence de la sélection opérée pour les produits phytosanitaires et les pesticides a été vérifiée sur le terrain. Dans le cadre du programme NAWA SPE, cinq sites représentatifs du plateau suisse ont été étudiés en commun par l'Eawag, l'OFEV et les services cantonaux de la protection des eaux. Le NAWA est le programme national de surveillance de la qualité des eaux de surface (OFEV 2013) et NAWA SPE un sous-programme consacré à aux observations spécifiques. Tous les sites étaient caractérisés par des cours d'eau de moyenne importance et des bassins versants à forte proportion de zones urbaines et agricoles (champs). Des échantillons composites bimensuels ont été prélevés de mars à juillet 2012 puis analysés. La quasi totalité des produits phytosanitaires homologués et la plupart des biocides ont été recherchés (NAWA SPEZ 2012, Wittmer et al. 2014). En complément, des échantillonneurs passifs à membrane ont été disposés dans les cinq cours d'eau afin de capter les polluants polaires non détectables dans les échantillons d'eau classiques (Moschet et al. 2014a).

En rapport avec notre sélection, ce screening a permis de distinguer a) les composés sélectionnés et détectés dans les cours d'eau, b) les composés sélectionnés mais non détectés et c) les composés

non sélectionnés mais souvent détectés. La liste a alors été modifiée une dernière fois en fonction de ces résultats.

3.5 Résultats : Sélection de micropolluants représentatifs de la Suisse

3.5.1 Produits phytosanitaires

3.5.1.1 Insecticides (emplois phytosanitaires)

Bien que leur sélection ait été effectuée en choisissant un indice de rejet plus faible que pour les herbicides et les fongicides, seuls 15 des 52 insecticides candidats ont été jugés pertinents car potentiellement préoccupants pour les eaux superficielles (Tableau 4). Parmi eux, deux entraînent dans la catégorie « MEC₉₅ élevée », six dans la catégorie « IR élevé et écotoxique » et sept dans la catégorie « IR élevé ».

Tableau 4 Classement des insecticides phytosanitaires dans les différentes catégories (présentation détaillée des produits, catégories et propriétés Annexe A Tableau A1).

Insecticides (phytosanitaires) candidats : 52 (35) (composés organiques de synthèse vendus entre 2008 et 2010)				
Pertinents 15 (12)			Non pertinents 37 (23)	
MEC ₉₅ élevée	IR élevé & écotoxiques	IR élevé	IR faible	DT ₅₀ faible
2 (2)	6 (4)	7 (6)	34 (22)	3 (1)

() Sont indiqués entre parenthèses les produits encore homologués en 2012

IR = Indice de rejet

DT₅₀ = Durée de demi-vie dans l'eau

Parmi les 15 composés pertinents, une sélection a été effectuée selon les principes exposés au chapitre 3.4.4 en se basant sur un certain nombre de critères. En premier lieu, tous les grands domaines d'application devaient être représentés. Les cultures les plus consommatrices d'insecticides sont l'arboriculture, le maraîchage et la culture du colza (Moschet 2011, Spycher et Daniel 2013). La viticulture, la culture de la pomme de terre et les grandes cultures de plein champ (blé, maïs et betterave sucrière) en sont moins gourmandes. En contrepartie, les semences sont souvent prétraitées (la betterave, parfois le maïs ; Moschet 2011). En milieu urbain, les insecticides sont également utilisés en traitement phytosanitaires par les jardiniers amateurs. Enfin, 17 des 52 insecticides candidats sont également homologués en tant que biocides.

Tableau 5 Produits phytosanitaires sélectionnés : insecticides (Seuls les insecticides également utilisés en traitement phytosanitaire sont indiqués ici. Les insecticides sélectionnés n'intervenant qu'en tant que biocides apparaissent dans le Tableau 11).

Composé Homologation ¹ Mode d'action	N° CAS (famille chimique)	Catégorie de sélection Informations concernant le composé	Domaine d'application représenté ²
Méthoxyphénozide OPPh Insecticide	161050-58-4 (diacyl- hydrazines)	« Forte concentration environnementale mesurée » Utilisé uniquement dans les cultures fruitières et en viticulture. Pour un insecticide, valeur très élevée de l'indice de rejet (52) et forte MEC ₉₅ (0,65 µg/l).	Cultures fruitières / Viticulture
Imidaclopride OPPh, OPBio, OMédV Insecticide	138261-41-3 (néonicotinoïdes)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » En Suisse, près de 100% des graines de betterave sont traitées à l'imidaclopride. Il est également utilisé en petite quantité pour la culture des fruits et des légumes. Son indice de rejet est élevé (120). Egalement homologué pour le traitement antipuces des chiens et chats.	Betterave (enrobage des graines), légumes Biocide, Médicament vétérinaire
Pirimicarbe OPPh Insecticide	23103-98-2 (carbamates)	« Forte probabilité de rejet et toxicité importante » Largement utilisé contre les pucerons (céréales, fruits, vignes, betterave, colza, baies rouges), VQE prio assez basse (0,09 µg/l), indice de rejet élevé (64) et MEC ₉₅ = 0,01 µg/l	Cultures diverses
Thiaméthoxame OPPh Insecticide	153719-23-4 (néonicotinoïdes)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Indice de rejet élevé (500) et MEC ₉₅ moyenne (0,03 µg/l). Utilisé dans la culture des céréales, du maïs et des fruits mais aussi dans le jardinage amateur (40% des quantités utilisées).	Cultures diverses / jardins
Chlorpyrifos & Chlorpyrifos- méthyl OPPh Insecticide	2921-88-2 / 5598-13-0 (organo- phosphorés)	« Forte probabilité de rejet et toxicité importante » Le chlorpyrifos et le chlorpyrifos-méthyl ont un faible indice de rejet (2,7 et 0,16) et une VQE prio d'env. 0,002 µg/l. Le chlorpyrifos est surtout utilisé dans les cultures spéciales (fruits, betterave, baies rouges, vigne, forêt) et figure dans la liste des substances prioritaires de la DCE. La limite de quantification est supérieure à la VQE prio, ce qui rend une évaluation difficile.	Cultures diverses (surtout cultures spéciales)
Thiaclopride OPPh, OPBio	111988-49-9 (néonicotinoïdes)	« Faible probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Usage agricole concentré sur le colza et les cultures fruitières. Assez faibles quantités utilisées (< 10t). Egalement homologué en tant que biocide. Choisi en raison de sa détection fréquente (33%) dans les screenings de NAWA-SPE.	Cultures fruitières, colza, usages urbains (?)
Cyperméthrine OPPh, OPBio Insecticide	52315-07-8 (pyréthri-noïdes)	« Faible probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Choisi malgré sa faible probabilité de rejet en raison de sa très forte toxicité. Principalement utilisé en sylviculture et dans la culture du colza. Est également homologué en tant que biocide et figure dans la liste des substances prioritaires de la DCE. La limite de quantification (~30ng/l) est très supérieure à la VQE prio, ce qui rend une évaluation difficile.	Colza (70%) sylviculture (30%) + Traitement du bois + Lutte contre les nuisibles en milieu urbain
<i>Les composés suivants ont déjà été sélectionnés pour évaluer la qualité de l'eau au vu des micropolluants organiques issus de l'assainissement communal (Götz et al. 2011).</i>			
Diazinon OPPh*, OPBio*, OMédV Insecticide	333-41-5 (organo- phosphorés)	« Forte probabilité de rejet et toxicité importante » Le diazinon n'est plus autorisé en tant que phytosanitaire ou que biocide. Autrefois très utilisé en arboriculture, en viticulture, dans la culture du colza, de la betterave et des petits fruits et en jardinage amateur. Était également homologué en tant que biocide. Il est encore autorisé dans le domaine vétérinaire (sous le nom de Dympilat). Maintenu dans la sélection pour le suivi de l'interdiction.	Suivi de l'interdiction (n'est plus autorisé à la vente), Médicament à usage vétérinaire
Diméthoate OPPh Insecticide	60-51-5 (organo- phosphorés)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Indice de rejet élevé (130). Principalement utilisé en culture légumière et, dans une moindre mesure, pour la culture de la betterave et des plantes d'ornement	Légumes (+ betterave et plantes d'ornement)

¹ OPBio = Ordonnance sur les produits biocides, OPPh = Ordonnance sur les produits phytosanitaires, OMédV = Ordonnance sur les médicaments vétérinaires, * plus autorisé en 2013

² Les analyses concernant la représentativité des composés pour les différents usages se basent sur le dépouillement centralisé des indicateurs agro-environnementaux (DC-IAE) (Agroscope ART 2010) ainsi que sur l'avis d'experts consultés (Moschet 2011)

Il s'est avéré difficile de trouver des produits qui ne soient utilisés que pour un seul type de culture. C'est en partie dû au fait que la plupart des insecticides ont des emplois multiples où ils interviennent souvent dans des quantités particulièrement faibles. D'un autre côté, certains insecticides sont très difficiles à doser. Dans l'ensemble, neuf insecticides ont été sélectionnés en plus des deux figurant déjà dans la liste des micropolluants représentatifs des eaux usées communales. Les composés choisis et la raison pour laquelle ils ont été sélectionnés sont indiqués dans le Tableau 5.

Dans la catégorie « Forte concentration mesurée dans l'environnement », une autre substance figurait en bonne place aux côtés du méthoxyfénozide : le diflubenzuron. Alors que les deux composés sont utilisés dans les cultures fruitières, le méthoxyfénozide est également employé en viticulture (Moschet 2011) et le diflubenzuron intervient également en tant que biocide. Les fortes concentrations mesurées pour le diflubenzuron ont toutes été relevées dans le cadre de la surveillance de la qualité des eaux du canton de Genève. Ce composé n'a finalement pas été sélectionné en raison de son usage également biocide, qui rend l'identification de la source difficile, et de sa durée de demi-vie assez faible dans l'eau (DT_{50} eau = 3 j).

Tous les composés figurant au Tableau 5 ont une VQE prio relativement basse (de 0,004 à 1,8 µg/l grand maximum). Exception faite du chlorpyrifos, de la cyperméthrine et du thiaclopride, leur probabilité de rejet dans le milieu aquatique dépasserait pour tous la valeur de coupure fixée à $IR=50$ pour les herbicides et les fongicides. Par ailleurs, tous les composés sélectionnés à part le méthoxyfénozide font partie des 20 insecticides les plus vendus.

La sélection comprend trois composés de la famille des néonicotinoïdes. Il s'agit d'une famille chimique relativement récente qui, aux dires des experts (Urs Müller, BBZ Arenenberg TG, par exemple), devrait être de plus en plus utilisée à l'avenir mais qui fait actuellement l'objet de controverses en raison de son implication probable dans l'effondrement des colonies d'abeilles. L'utilisation de l'imidaclopride, de la clothianidine et du thiaméthoxame est aujourd'hui limitée. Pour le moment, ces produits sont interdits d'usage pour l'enrobage des graines et semences dans certaines cultures (OFAG 2013).

Sur les 52 insecticides candidats à la sélection, 35 sont encore autorisés à ce jour, en 2012 (Tableau 4). Le marché des insecticides évolue en permanence et il poursuivra sa mutation une fois passés les délais d'écoulement des stocks. La sélection présentée ici se concentre sur les substances qui resteront ou deviendront alors préoccupantes pour eaux de surface. Seul le diazinon, un insecticide autrefois très utilisé qui n'est plus autorisé aujourd'hui, a été conservé pour des besoins de suivi post interdiction.

La liste manque de composés spécifiquement représentatifs des cultures du colza, du blé, du maïs ou de la pomme de terre. L'étofenprox serait un bon représentant pour le colza mais sa durée de demi-vie dans l'eau est assez courte (DT_{50} eau = 5,6 j) et il n'apparaît pas dans le screening de NAWA SPE. Aucun composé spécifique de la pomme de terre n'a pu être identifié. Pour le maïs, le méthiocarbe employé en enrobage des semences a été envisagé. Il a finalement été écarté car les produits d'enrobage étaient déjà représentés par l'imidaclopride et que leur importance pour la pollution des eaux est encore incertaine.

Sur les 52 insecticides candidats, 26 disposaient de données de concentration représentatives. Le 95^e centile des concentrations environnementales mesurées (MEC₉₅) n'était alors supérieur à la limite de quantification que pour six d'entre eux. Ce constat concorde en fait assez bien avec la faible valeur des indices de rejet des insecticides par rapport aux herbicides (cf. Annexe A Tableaux A1 et A3). D'un autre côté, la limite de quantification des insecticides est généralement plus élevée que celle des herbicides. En raison du petit nombre de composés détectables et quantifiables et de la faible probabilité de rejet des substances actives, il faudra certainement se poser la question, à la lumière des résultats des premières années de surveillance, de savoir s'il est pertinent de conserver les insecticides dans la liste de monitoring, s'ils doivent faire l'objet d'études spécifiques mieux adaptées aux problèmes de détection ou s'il est nécessaire d'abaisser la limite de quantification des analyses de routine.

Dans le screening de NAWA SPE, 16 insecticides différents ont été détectés au moins une fois. Dans une autre étude de ce programme, les pyréthriinoïdes et les organophosphorés ont été analysés grâce à des techniques spécifiques suite à un échantillonnage passif (Moschet et al. 2014a). Dans cette étude, sept insecticides supplémentaires ont été détectés à des concentrations inférieures au ng/l. Au total, 23 insecticides ont donc été détectés et tous les insecticides sélectionnés l'ont été dans au moins trois stations. Ces résultats montrent bien que lorsque les méthodes employées sont suffisamment performantes – la limite de quantification est de l'ordre de 0,5-10 ng/l dans le screening de NAWA SPE et de 0,02-0,4 ng/l pour les pyréthriinoïdes et les organophosphorés – les insecticides peuvent tout à fait être détectés.

3.5.1.2 Fongicides (emplois phytosanitaires)

Sur les 80 substances candidates retenues pour les fongicides, seules 12 ont été jugées pertinentes pour la pollution des eaux (Tableau 6). Trois entraient alors dans la catégorie « concentration élevée » et les neuf autres dans la catégorie « IR élevé ». Aucune n'appartenait à la catégorie « IR élevé et écotoxique ».

Tableau 6 Classement des fongicides phytosanitaires dans les différentes catégories (présentation détaillée des produits, catégories et propriétés Annexe A Tableau A2)

Fongicides (phytosanitaires) candidats 80 (72) (composés organiques de synthèse vendus entre 2008 et 2010)				
Pertinents 12 (11)			Non pertinents 68 (61)	
MEC ₉₅ élevée	IR élevé & écotoxique	RI élevé	IR faible	DT ₅₀ faible
3 (3)	0 (0)	9 (8)	64 (57)	4 (4)

() Sont indiqués entre parenthèses les composés encore homologués en 2012

IR = Indice de rejet

DT₅₀ = Durée de demi-vie dans l'eau

Parmi les 12 composés pertinents, une sélection a été effectuée selon les principes exposés au chapitre 3.4.4 en se basant sur un certain nombre de critères. Ici aussi, tous les grands domaines d'application devaient être représentés. Les cultures les plus consommatrices de fongicides sont l'arboriculture, la viticulture et la culture de la pomme de terre qui exigent respectivement de 10 à 14

pulvérisations par an. Les grandes cultures que sont les céréales, le colza et la betterave sucrière en sont moins gourmandes mais leur contribution est significative en Suisse en raison des surfaces concernées (Moschet 2011). En milieu urbain, les fongicides sont eux aussi utilisés en traitement phytosanitaire et 11 des 80 substances candidates sont également homologuées en tant que biocides.

Les principales cultures ont pu être représentées par au moins un composé. Dans l'ensemble, 11 fongicides ont été sélectionnés dont un figurant déjà dans la liste des micropolluants représentatifs des eaux usées communales. Les composés choisis et la raison pour laquelle ils ont été sélectionnés sont indiqués dans le Tableau 7.

Sur les 80 substances candidates, 35 (45%) disposaient de données de concentration représentatives. La MEC₉₅ était alors supérieure à la limite de quantification pour 22 d'entre elles. Le dépouillement des données a indiqué des valeurs justifiant le classement dans la catégorie « forte concentration mesurée dans l'environnement » pour la spiroxamine, l'iprovalicarbe et le boscalide. Ces trois composés sont utilisés en viticulture. Le boscalide l'est également dans la culture des céréales et du colza et la spiroxamine dans celle des céréales. Les échantillons dans lesquels ces composés ont été détectés (concentrations supérieures à la limite de quantification) provenaient tous du canton de Genève. Ils ont également été recherchés dans le Valais et plus sporadiquement dans le canton de Vaud. Très peu de dosages ont été effectués en Suisse alémanique. Sur les trois, la spiroxamine a été écartée en raison d'une durée de demi-vie dans l'eau inférieure à une journée.

Les composés sélectionnés ont des VQE prio très variables et parfois très élevées et peuvent donc être considérés comme peu toxiques. Les valeurs de l'époxiconazole et du cyprodinil sont inférieures à 1 µg/l, les autres comprises entre 4 et 189 µg/l.

Tous les composés sélectionnés comptent parmi les 40 fongicides les plus vendus. Certains produits très « populaires » comme le folpet, le dazomet et le dithianon ont une durée de demi-vie très courte dans l'eau et n'ont donc pas été retenus pour la sélection.

La famille des triazoles compte un très grand nombre de fongicides homologués. Ils présentent souvent des valeurs assez élevées de l'indice de rejet. Seuls trois fongicides de cette famille ont été retenus – un produit uniquement phytosanitaire et deux composés doublement homologués (chapitre 0) – afin que les autres familles chimiques puissent également être représentées. Neuf triazoles figurent sur la liste des fongicides candidats⁸. Six d'entre eux entrent dans des catégories à prendre en compte pour la pollution des eaux et deux sont également biocides. L'époxiconazole est proposé en tant que produit purement phytosanitaire parce qu'il est représentatif des grandes cultures et présente une forte valeur de l'indice de rejet et une VQE prio relativement faible.

⁸ Triazoles purement phytosanitaires : époxiconazole, flusilazole, difencazole, prochloraze, fluquinconazole, myclobutanil.
Triazoles à la fois biocides et phytosanitaires : tébuconazole, cyproconazole, propiconazole.

Tableau 7 Produits phytosanitaires sélectionnés : fongicides (Seuls les fongicides également utilisés en traitement phytosanitaire sont indiqués ici. Les fongicides sélectionnés n'intervenant qu'en tant que biocides apparaissent dans le Tableau 11.)

Composé Homologation ¹ Mode d'action	N° CAS (Famille chimique)	Catégorie de sélection Informations concernant le composé	Domaine d'application représenté ²
Iprovalicarbe OPPh Fongicide	140923-17-7 (carbamates)	« Forte concentration environnementale mesurée » Uniquement utilisé en viticulture. Forte MEC ₉₅ (0,4 µg/l).	Viticulture
Boscalide OPPh Fongicide	188425-85-6 (carboxamides)	« Forte concentration environnementale mesurée » Utilisé dans la culture des céréales, du colza et de la vigne. Forte MEC ₉₅ (0,7 µg/l)	Cultures diverses
Propamocarbe OPPh Fongicide	24579-73-5 (carbamates)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Uniquement utilisé dans la culture de la pomme de terre. Indice de rejet élevé.	Pomme de terre
Azoxystrobine OPPh Fongicide	131860-33-8 (strobilurines)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Utilisations diverses (céréales, pomme de terre, colza, betterave, fruits à baies, vigne). Indice de rejet élevé (410) et forte MEC ₉₅ (0,098 µg/l)	Cultures diverses
Cyproconazole OPPh, OPBio Fongicide	94361-06-5 (triazoles)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Utilisé dans la culture des céréales (88%) et du colza. Indice de rejet assez élevé (113) mais VQE prio plutôt haute (2 µg/l). Le cyproconazol est également homologué en tant que biocide (traitement du bois) mais joue un rôle mineur dans cette fonction (Burkhardt et Dietschwiler 2013). Choisi, notamment, en raison de son apparition fréquente dans le screening de NAWA SPE.	Cultures de plein champ (surtout céréales)
Tébuconazole OPPh, OPBio Fongicide	107534-96-3 (triazoles)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Utilisé en tant que biocide pour le traitement du bois (un des trois principaux produits dans ce domaine). La quantité totale de biocide utilisé pour le traitement des bois est estimée à 4,8- 48 t par an (Burkhardt et Dietschwiler 2013). Dans de domaine agricole, la consommation est évaluée à 5-10 t, principalement dans la culture des céréales mais aussi des cultures spéciales. Il est difficile de dire lequel des deux domaines domine. MEC ₉₅ de 0,02 µg/l.	Biocide : traitement du bois ; Agriculture : céréales (70%) et autres cultures
Epoxiconazole OPPh Fongicide	133855-98-8 (triazoles)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Principalement utilisé dans la culture des céréales, mais aussi du colza. Indice de rejet assez élevé (61) et VQE prio assez basse (0,78 µg/l).	Cultures de plein champ (surtout céréales)
Pyriméthanol OPPh Fongicide	53112-28-0 (anilino-pyrimidines)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Presqu'exclusivement utilisé en arboriculture, ponctuellement dans la culture des petits fruits, de la vigne et des légumes. Indice de rejet assez élevé (53).	Cultures fruitières
Cyprodinil OPPh Fongicide	121552-61-2 (anilino-pyrimidines)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Utilisations diverses (céréales, fruitiers, baies, vigne. Indice de rejet assez élevé (80) et forte MEC ₉₅ (0,1 µg/l)	Cultures diverses
Métalaxyl-M OPPh Fongicide	70630-17-0 (anilides)	« Faible probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Surtout utilisé dans les cultures spéciales (légumes, pomme de terre, vigne). Choisi malgré un faible indice de rejet (14) en raison de sa détection fréquente dans le screening de NAWA SPE.	Cultures spéciales
<i>Les composés suivants avaient déjà été sélectionnés pour l'évaluation des eaux au vu des micropolluants issus de l'assainissement communal (Götz et al. 2011).</i>			
Carbendazime OPBio, OPPh Fongicide	10605-21-7 (benzimidazoles)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Utilisé en quantités similaires en tant que biocide (1 - 6 t) et que produit phytosanitaire. En tant que tel, principalement utilisé en viticulture mais aussi, ponctuellement, en viticulture et en arboriculture.	Biocide : protection de surface ; Agriculture : cultures diverses

¹ OPBio = Ordonnance sur les produits biocides, OPPh = Ordonnance sur les produits phytosanitaires

² Les analyses concernant la représentativité des composés pour les différents usages se basent sur le dépouillement centralisé des indicateurs agro-environnementaux (DC-IAE) (Agroscope ART 2010) ainsi que sur l'avis d'experts consultés (Moschet 2011)

Le tébuconazole a été choisi pour représenter les produits à usage à la fois agricole et biocide (chapitre 0) étant donné qu'il est utilisé dans des quantités similaires dans les deux domaines (Burkhardt et Dietschwiler 2013, OFAG 2010). Enfin, le cyclopronazole a été sélectionné en raison de son apparition fréquente dans les screenings de NAWA SPE. Son importance en tant que biocide étant jugée mineure (Burkhardt et Dietschwiler 2013), il est raisonnable de penser que son utilisation est surtout agricole. 80 fongicides organiques de synthèse différents ont été commercialisés entre 2008 et 2010 (OFAG 2008-2010). 74 sont encore homologués aujourd'hui. Aucun de ceux qui ne sont plus autorisés à la vente n'a été détecté dans des concentrations notables ces dernières années. La sélection s'est donc concentrée sur les fongicides encore homologués.

Dans le cadre du screening de NAWA SPE, 31 fongicides différents ont été détectés. A part l'iprovalicarbe qui n'a été détecté qu'à un seul endroit, tous ceux qui ont été sélectionnés étaient présents sur au moins trois sites. En raison de leur apparition fréquente dans le screening, le cyproconazole et le métalaxyl-M ont été ajoutés à la sélection.

3.5.1.3 Herbicides (emplois phytosanitaires)

Sur les 113 substances candidates, 30 ont été jugées pertinentes pour la pollution des eaux (Tableau 8). C'est beaucoup plus que pour les fongicides (12) et les insecticides (15). Deux herbicides ont été jugés pertinents en raison de leur concentration élevée dans l'environnement, les autres parce qu'ils présentaient des valeurs élevées de l'indice de rejet.

Tableau 8 Classement des herbicides phytosanitaires dans les différentes catégories (présentation détaillée des produits, catégories et propriétés Annexe A Tableau A3).

Herbicides (phytosanitaires) candidats 113 (96) (composés organiques de synthèse vendus entre 2008 et 2010)				
Pertinents 30 (28)			Non pertinents 83 (68)	
MEC₉₅ élevée	IR élevé & écotoxiques	IR élevé	IR faible	DT₅₀ faible
2 (1)	0 (0)	28 (27)	81 (66)	2 (2)

() Sont indiqués entre parenthèses les composés encore homologués en 2012

IR = Indice de rejet

DT₅₀ = Durée de demi-vie dans l'eau

Parmi les 30 composés pertinents, une sélection a été effectuée selon les principes exposés au chapitre 3.4.4 en se basant sur un certain nombre de critères. Pour les herbicides aussi, tous les grands domaines d'application devaient être représentés. Les herbicides sont utilisés dans toutes les cultures. Mais contrairement aux insecticides et aux fongicides où les cultures spécifiques jouent un rôle important, les herbicides sont utilisées dans leur quasi-totalité pour les grandes cultures de plein champ (céréales, maïs, colza et betterave). D'autre part, les prés et pâturages subissent parfois un traitement herbicide tandis qu'ils ne reçoivent jamais ni insecticides ni fongicides. En zone urbaine, certains herbicides sont utilisés en traitement phytosanitaire mais, contrairement aux fongicides et surtout aux insecticides, assez peu d'entre eux sont également homologués en tant que biocides (8).

Dans le cas des herbicides, il a été beaucoup plus facile de déterminer des composés représentatifs des différentes formes de cultures que pour les fongicides et les insecticides. 14 substances ont été sélectionnées en plus des six qui figuraient déjà dans la liste des micropolluants représentatifs des eaux usées communales. Les composés choisis et la raison pour laquelle ils ont été sélectionnés sont indiqués dans le Tableau 9.

Sur les 113 substances candidates, plus de la moitié (57) figurent au moins une fois dans les analyses effectuées en Suisse. La MEC₉₅ était supérieure à la limite de quantification pour 30 d'entre elles mais seuls le mécoprop et l'atrazine entraînent dans la catégorie « Forte concentration mesurée dans l'environnement » (MEC₉₅ de 0,36 et 0,11 µg/l respectivement). Rien ne permet ici de savoir si les grandes quantités de mécoprop détectées ont une origine urbaine (traitement des matériaux) ou agricole. Les concentrations d'atrazine, qui sont encore élevées, devraient baisser dans les prochaines années puisque cet herbicide n'est plus autorisé.

Tous les composés sélectionnés ont une valeur élevée de l'indice de rejet et présentent une MEC₉₅ supérieure à la limite de détection (sauf le dicamba). Trois d'entre eux figurent sur la liste des substances prioritaires de la DCE (l'atrazine, le diuron et l'isoproturon).

Comparés, notamment, aux insecticides, la plupart des herbicides sont assez peu toxiques pour l'environnement. Certains présentent toutefois des valeurs de qualité environnementale témoignant d'une toxicité non négligeable (entre 0,004 et 0,28 µg/l). Il apparaît alors que la plupart appartiennent à la famille des sulfonyles. Il faut cependant noter que, si les herbicides de cette famille sont utilisés très fréquemment (sur ~30% des champs de blé et de maïs), ils représentent de faibles quantités (généralement moins de 0,5 t par matière active et par an) car appliqués à faible intensité (1 à 40 g/ha), soit à des taux 100 à 1000 fois moindres que d'autres herbicides, comme l'isoproturon, par exemple. En considérant que les composés de cette famille ont des comportements similaires dans l'environnement, on peut supposer qu'ils sont présents dans les eaux superficielles à des concentrations de l'ordre de quelques nanogrammes par litre et ne sont donc généralement pas mesurables. Le nicosulfuron était le seul à présenter un indice de rejet relativement élevé (160) et a donc été choisi pour représenter les sulfonyles. Dans le screening de NAWA SPE, cet herbicide a été détecté sur chacun des cinq sites.

Certains composés n'ont pas été sélectionnés malgré une valeur élevée de l'indice de rejet (IR > 50, Annexe A Tableau A3). La sulcotrione, le dichlobénil, la pendiméthaline, le péthoxamide et l'oryzalin n'ont pas été retenus en raison d'une DT₅₀ dans l'eau inférieure à une semaine et donc d'une faible stabilité dans l'environnement aquatique. Le clopyralide, le terbacile et le chlorophame ont été écartés en raison des faibles quantités utilisées. Par ailleurs, certains herbicides auraient constitué de bons représentants mais ont été écartés au bénéfice de composés présentant une valeur plus élevée de l'indice de rejet. C'est par exemple le cas du flufénacet (colza, asperge), de la clomazone (diverses cultures), du MCPB (céréales, prairies) et du lénacile (légumes, betterave).

Tableau 9 Produits phytosanitaires sélectionnés : herbicides (Seuls les herbicides également utilisés en traitement phytosanitaire sont indiqués ici. Les herbicides sélectionnés n'intervenant qu'en tant que biocides apparaissent dans le Tableau 11.)

Composé Règlementation ¹ Mode d'action	N° CAS (Famille chimique)	Catégorie de sélection Informations concernant le composé	Domaine d'application représenté ²
Atrazine OPPh Herbicide	1912-24-9 (triazines)	« Forte concentration environnementale mesurée » Autrefois exclusivement utilisé dans la culture du maïs (n'est plus autorisé aujourd'hui). MEC ₉₅ élevée (0,11 µg/l). Figure sur la liste des substances prioritaires de la DCE.	Suivi de l'interdiction (autrefois: maïs)
Chlorotoluron OPPh Herbicide	15545-48-9 (urées substituées)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Principalement utilisé dans la culture des céréales. Forte valeur de l'indice de rejet (870). Non homologué comme biocide.	Céréales
Métamitron OPPh Herbicide	41394-05-2 (triazinones)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Surtout utilisé pour la betterave (99%, le reste en culture légumière). Le plus fort indice de rejet de la liste (3500).	Betterave
Terbutylazine OPPh Herbicide	5915-41-3 (triazines)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Uniquement utilisé pour la culture du maïs. Très fort indice de rejet (1900) et VQE prio assez basse (1,2 µg/l).	Maïs
Ethofumesate OPPh Herbicide	26225-79-6 (benzofuranes)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Principalement utilisé pour la betterave (98%, le reste en culture légumière). Forte valeur de l'indice de rejet (1500)	Betterave
Napropamide OPPh Herbicide	15299-99-7 (alcanamides)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » La culture du colza est son principal domaine d'utilisation mais elle est également employée dans diverses cultures. Forte valeur de l'indice de rejet (1100).	Colza
Chloridazone OPPh Herbicide	1698-60-8 (phényl-pyridazones)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Presqu'exclusivement utilisé dans la culture des betteraves. Forte valeur de l'indice de rejet (1000). Important en tant que précurseur du desphényl-chloridazone, produit de dégradation également sélectionné ici.	Betterave
Bentazone OPPh Herbicide	25057-89-0 (benzothiazinones)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Principalement utilisé pour les légumineuses mais aussi pour le maïs, la pomme de terre, etc. Indice de rejet élevé (230).	Cultures diverses (légumineuses principalement)
Dicamba OPPh Herbicide	1918-00-9 (acides benzoïques)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Principale utilisation agricole dans la culture du maïs mais également autorisé pour de nombreux autres usages, notamment pour les pelouses en milieu urbain. Forte valeur de l'indice de rejet (460).	Cultures diverses, également milieu urbain (pelouses)
S-métolachlore OPPh Herbicide	87392-12-9 (chloroacétamides)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Utilisé pour diverses cultures. Forte valeur de l'indice de rejet (370).	Cultures diverses
Nicosulfuron OPPh Herbicide	111991-09-4 (sulfonylurées)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Bon représentant de la culture du maïs. Valeurs élevée de l'indice de rejet (160) et basse de la VQE prio (0,2 µg/L). Sélectionné parmi 12 sulfonylurées.	Maïs
Métribuzine OPPh Herbicide	21087-64-9 (triazinones)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Principalement utilisée dans la culture de la pomme de terre (80%) mais pas uniquement. Indice de rejet modéré (87) et faible VQE prio (0,8 µg/l).	Pomme de terre
Métazachlore OPPh Herbicide	67129-08-2 (chloracétanilides)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Assez bon représentant de la culture du colza et probablement des cultures légumières. Valeur modérée de l'indice de rejet (85) mais faible de la VQE prio (0,23 µg/l). L'un des composés avec le plus de dépassements de la NQE dans le screening de NAWA SPE.	Colza (légumes)
Linuron OPPh Herbicide	330-55-2 (urées substituées)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Principalement utilisé en culture légumière (80%) et fruitière.	Légumes (fruits)

Composé Réglementation ¹ Mode d'action	N° CAS (Famille chimique)	Catégorie de sélection Informations concernant le composé	Domaine d'application représenté ²
		Valeur assez élevée de l'indice de rejet (170) et VQE prio assez basse pour un fongicide (1 µg/l).	
<i>Les composés suivants avaient déjà été sélectionnés pour l'évaluation des eaux au vu des micropolluants issus de l'assainissement communal (Götz et al. 2011).</i>			
Mécoprop OPPh, protection des matériaux Herbicide	16484-77-8 (acides phénoxy-alcanoïques)	« Forte concentration environnementale mesurée » Utilisé en grande quantité en milieu urbain pour le traitement des matériaux de construction (toitures plates, revêtements bitumineux) et des pelouses. Dans le domaine agricole, uniquement utilisé pour la culture des céréales.	Biocide ³ (matériaux de construction) / céréales / gazon et pelouses
MCPA OPPh Herbicide	94-74-6 (acides phénoxy-alcanoïques)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Utilisé pour les céréales, les prairies et les pelouses et dans les jardins particuliers. Valeur élevée de l'indice de rejet (570).	Céréales, prairies, Milieu urbain (pelouses)
Isoproturon OPPh, OPBio Herbicide	34123-59-6 (urées substituées)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Usage agricole limité aux céréales. Egalement homologué comme biocide pour la protection des matériaux de construction (quantités utilisées probablement <1 t). Figure sur la liste des substances prioritaires de la DCE	Céréales /biocide
2,4 D OPPh Herbicide	94-75-7 (aryloxyacides)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Utilisé dans diverses cultures agricoles et en milieu urbain (céréales, fruits, prairies, pelouses, talus routiers). Valeur assez élevée de l'indice de rejet (230).	Cultures diverses, Milieu urbain
Glyphosate OPPh Herbicide	1071-83-6 (phosphono-glycines)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Multiples usages agricoles et usages urbains. Grandes quantités vendues (n° 1 des ventes) mais valeur relativement modérée de l'indice de rejet (2000) car forte capacité de sorption. Requiert une méthode d'analyse particulière.	Cultures diverses, Milieu urbain
Diuron OPPh, OPBio Herbicide	330-54-1 (phénylurées)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Usages agricoles en viticulture et dans les cultures fruitières. Mais utilisé en quantités similaires (5 – 12 t) en tant que biocide en milieu urbain. Figure sur la liste des substances prioritaires de la DCE.	Vigne / fruits / Façades des bâtiments

¹ OPBio = Ordonnance sur les produits biocides, OPPh = Ordonnance sur les produits phytosanitaires

² Les analyses concernant la représentativité des composés pour les différents usages se basent sur le dépouillement centralisé des indicateurs agro-environnementaux (DC-IAE) (Agroscope ART 2010)

³ Le mécoprop n'est pas autorisé dans le cadre de l'OPBio mais est utilisé pour empêcher le développement racinaire dans les lés en bitume.

Sur les 113 herbicides candidats, 96 sont encore homologués. Parmi ceux qui ont été interdits, certains, comme l'atrazine et la simazine, ont été suivis pendant de nombreuses années dans les programmes de surveillance. L'atrazine a été sélectionnée pour évaluer les effets de l'interdiction.

59 herbicides différents ont été détectés dans le screening de NAWA SPE. A part le glyphosate qui demande une méthode d'analyse spécifique, tous les composés de la sélection ont été détectés sur au moins deux sites. La grande majorité, soit 13 sur 18, ont même été observés sur les cinq sites. Une seule substance, le triclopyr, avait tout d'abord été sélectionnée puis finalement écartée car elle n'apparaissait pas dans le screening de NAWA SPE.

3.5.2 Biocides

Sur les 174 composés candidats, deux seulement présentaient des concentrations environnementales élevées (Tableau 10). Sur les 172 restants, 58 n'étaient pas pertinents pour la pollution des eaux car présentant une faible probabilité de rejet ($\log K_{ow} > 5$) ou une faible stabilité dans l'eau ($DT_{50} < 1j$). Ainsi, en plus des deux substances présentant une MEC_{95} élevée, 114 composés entraient dans les deux autres catégories de composés pertinents. Parmi eux, une sélection a été opérée selon les principes exposés au chapitre 3.4.4 en considérant divers critères.

Tableau 10 Classement des biocides dans les différentes catégories (présentation détaillée des produits, catégories et propriétés Annexe A Tableau A4)

Biocides candidats 174 (142) (composés organiques de synthèse homologués dans au moins un produit)				
Pertinents 116 (91)			Non pertinents 58 (51)	
MEC_{95} élevée	$\log K_{ow} < 5$ & écotoxiques	$\log K_{ow} < 5$	$\log K_{ow} > 5$	DT_{50} faible
2 (2)	26 (19)	88 (70)	23 (21)	35 (30)

() Sont indiqués entre parenthèses les composés encore homologués en 2012

DT_{50} = Durée de demi-vie dans l'eau

Nous avons tenté de déterminer des composés représentatifs des utilisations de biocides susceptibles d'entraîner une pollution diffuse des lacs et cours d'eau. D'après une récente analyse, les domaines d'application suivants ne sont pas négligeables pour cette forme de contamination des eaux : traitement du bois, protection des revêtements, conservation des produits non alimentaires dans les conteneurs, protection des fluides dans les systèmes de circulation des liquides, traitements répulsifs, traitements antialissure et traitements désinfectants dans le domaine vétérinaire (Munz 2011).

Etant donné qu'une grande partie des biocides se déverse également dans le milieu aquatique par l'entremise des stations d'épuration, sept d'entre eux, dont le mécoprop, étaient déjà pris en compte pour l'évaluation de la qualité des eaux au vu des composés traces organiques issus de l'assainissement communal (Götz et al. 2011, deuxième partie du Tableau 11). Ils ont tous été jugés pertinents pour la surveillance des eaux superficielles dans le système de classification et, à part l'irgarol, ils ont été repris dans la liste définitive des micropolluants de sources diffuses en raison de leurs domaines d'application. Suite à la procédure de sélection, trois composés sont venus s'ajouter à ces sept biocides. Les composés choisis et la raison pour laquelle ils ont été sélectionnés sont indiqués au Tableau 11.

En plus du DEET qui a été retenu, le diflubenzuron a également été classé dans la catégorie « forte concentration mesurée dans l'environnement ». Ce composé a uniquement été détecté dans le canton de Genève et il est donc probable que sa présence dans le milieu aquatique soit davantage liée au traitement phytosanitaire des vignes qu'à des usages biocides. Les données ne permettent cependant pas de statuer sur ce point.

Tableau 11 Biocides sélectionnés (les composés suivants figurent également sur la liste consolidée des substances actives notifiées sans être indiqués ici : l'isoproturon, l'imidaclopride, le thioclopride)

Composé Réglementation ¹ Mode d'action	N° CAS (Famille chimique)	Catégorie de sélection Informations concernant le composé	Domaine d'application représenté ²
Tébuconazole OPPh, OPBio Fongicide	107534-96-3 (triazoles)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Utilisé en tant que biocide dans le traitement du bois. L'un des trois biocides les plus vendus. La quantité totale de biocide utilisée dans le traitement des bois est estimée à 4,8- 48 t par an (Burkhardt et Dietschwiler 2013). Utilisation agricole de l'ordre de 5-10 t par an principalement dans la culture des céréales mais aussi dans des cultures spéciales. Il est difficile de savoir laquelle des deux utilisations, biocide ou agricole, domine. MEC ₉₅ = 0,02 µg/l.	Traitement biocide du bois Agriculture : culture des céréales (70%) et autres
Cyperméthrine OPPh, OPBio Insecticide	52315-07-8 (pyréthrinoïdes)	« Faible probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Sélectionnée malgré une faible probabilité de rejet en raison de sa forte toxicité. Principalement utilisée dans la culture du colza et en sylviculture. Egalement homologuée en tant que biocide. Figure sur la liste des substances prioritaires de la DCE. La limite de quantification habituelle (~30ng/l) est très supérieure à la VQE prio, ce qui rend une évaluation difficile.	Colza (70%), sylviculture (30%), traitement du bois + lutte contre les nuisibles,
Terbutryne OPBio Herbicide	886-50-0 (triazines)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Utilisée dans la protection biocide des revêtements de façades, des matériaux de construction, des fibres etc.. Quantité annuelle utilisée : 1 - 6 t. Uniquement homologuée en tant que biocide contrairement au diuron ou à la carbendazime).	Protection biocide des revêtements de façade, des murs de construction, des fibres, etc.
<i>Déjà sélectionnés pour l'évaluation des eaux au vu des micropolluants issus de l'assainissement communal</i>			
Triclosane OPBio Bactéricide	3380-34-5 (phénoxyphénols polychlorés)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Principalement utilisé pour l'hygiène corporelle et la désinfection dans le domaine médical. MEC ₉₅ assez élevée (0,03 µg/l) et VQE prio assez basse (0,14 µg/l).	Désinfectant (santé humaine et hygiène corporelle)
Mécoprop OPPh, Traitement des matériaux Herbicide	16484-77-8 (acides phénoxy-alcaloïques)	« Forte concentration mesurée dans l'environnement » Utilisé en grande quantité en milieu urbain pour le traitement des matériaux de construction (toitures plates, revêtements bitumineux) et des pelouses. Dans le domaine agricole, uniquement utilisé pour la culture des céréales.	Protection biocide ³ des matériaux, culture des céréales, gazon et pelouses
Diuron OPBio, OPPh Herbicide	330-54-1 (phénylurées)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Usages agricole en viticulture et dans les cultures fruitières. Mais utilisé en quantités similaires (5 – 12 t) en tant que biocide en milieu urbain. Figure sur la liste des substances prioritaires de la DCE.	Vigne, cultures fruitières Protection biocide des revêtements
Carbendazime OPBio, OPPh Fongicide	10605-21-7 (benzimidazoles)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Utilisé en quantités similaires en tant que biocide (1 - 6 t) et que produit phytosanitaire. Dans cette fonction, principalement utilisé en viticulture mais aussi, ponctuellement, en viticulture et en arboriculture.	Protection biocide des revêtements, cultures diverses
Irgarol/ Cybutrine OPBio Algicide	28159-98-0 (triazines)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » Principalement utilisé dans les peintures pour bateaux. VQE prio assez basse (0,16 µg/l). Quantités utilisées assez mal connues. Figure sur la liste de substances prioritaires de la DCE. Non détecté dans le screening de NAWA SPE. Sera rayé de la sélection si cette absence de détection se confirme dans les prochaines années.	Traitements antisalissures, n'est plus très important pour la Suisse aujourd'hui
Diazinon OPBio *, OPPh*, OMédV Insecticide	333-41-5 (organo-phosphorés)	« Forte probabilité de rejet dans le milieu aquatique » N'est plus autorisé pour les usages biocides ou phytosanitaires. Autrefois très utilisé en arboriculture, en viticulture, dans la culture du colza, de la betterave et des petits fruits et en jardinage amateur. Il est encore autorisé dans le domaine vétérinaire (Dympilat).	Cultures diverses, Biocide (n'est plus autorisé à la vente), Médicament à usage vétérinaire
DEET OPBio Répulsif	134-62-3 (benzamides)	« Forte concentration environnementale mesurée » Répulsif contre les insectes. MEC ₉₅ élevée (0,11 µg/l) mais VQE prio plutôt forte (71 µg/l)	Traitement répulsif contre les insectes

¹ OPBio = Ordonnance sur les produits biocides, OPPh = Ordonnance sur les produits phytosanitaires, OMédV = Ordonnance sur les médicaments vétérinaires, * désormais interdit à la vente

² Les analyses concernant la représentativité des composés pour les différents usages se basent sur des données de Burkhardt et Dietschwiler 2013, Kupper 2012, FriedliPartner et al. 2007 et Munz 2011, sur le dépouillement centralisé des indicateurs agro-environnementaux (DC-IAE) (Agroscope ART 2010) et sur l'avis d'experts consultés (Moschet 2011)

³ Le mécoprop n'est pas autorisé aux termes de l'OPBio mais il est utilisé pour protéger les lés en bitume du développement racinaire.

Une grande partie des substances particulièrement préoccupantes sur le plan écotoxicologique appartiennent à la famille des pyréthriinoïdes qui sont très difficiles à doser. Les pyréthriinoïdes sont principalement utilisés pour la lutte contre les nuisibles et la protection du bois. Selon certaines estimations (FriedliPartner et al. 2007), la quantité de produits de lutte contre les nuisibles utilisée est très faible⁹. La cyperméthrine, un pyréthriinoïde homologué pour les deux types d'utilisation précédemment cités, a été retenue dans la sélection malgré les difficultés de dosage parce qu'elle figure sur la liste des substances prioritaires de la DCE et qu'elle est souvent tenue pour responsable de la dégradation de l'état écologique des cours d'eau.

La quantité totale d'ammoniums quaternaires utilisés est jugée assez élevée (>200 t, FriedliPartner et al. 2007, Kupper 2012). 25 des 174 composés candidats appartiennent à cette famille. Malgré leur forte utilisation, ils n'ont pas été retenus dans la sélection en raison de leur grande capacité de sorption sur les particules. De ce fait, ils sont probablement en grande partie retenus dans le sol et, s'ils atteignent les milieux aquatiques, ils sont certainement entraînés dans les sédiments. Il semble cependant que leur concentration ne soit pas négligeable dans l'eau (Chiaia-Hernandez et al. 2013).

Sur les 174 substances candidates, 33 ne sont plus autorisées en tant que biocides. La moitié d'entre elles ont été classées dans la catégorie des composés pertinents mais n'ont pas été retenues en raison de leur état d'interdiction. Le programme de réévaluation de l'autorisation des biocides de l'UE n'est pas encore achevé et il est probable que d'autres composés soient prochainement frappés d'interdiction. Il est donc judicieux de vérifier régulièrement la pertinence de la sélection.

Bien que beaucoup de composés aient été jugés pertinents pour la surveillance des milieux aquatiques, il s'est avéré assez difficile de choisir des représentants pour les différentes activités susceptibles de générer une pollution diffuse des eaux étant donné que la plupart des biocides sont homologués pour plusieurs utilisations et que les données sur les quantités utilisées sont souvent inexistantes. Les activités pour lesquelles aucun représentant n'a pu être défini sont décrites ci-dessous :

L'un des principaux groupes sans représentants est celui des produits de conservation des produits non alimentaires dans les conteneurs. La plupart des biocides utilisés dans ce but sont également homologués pour au moins trois ou quatre autres utilisations. La famille des isothiazolinones (MIT, CMIT etc.) est, quantitativement parlant, l'une des plus importantes de ce domaine d'utilisation. Ces composés semblent présenter une faible stabilité dans l'eau : malgré les grandes quantités utilisées, ils sont rarement détectés dans les inventaires même poussés (Burkhardt et al. 2011, Wittmer et al. 2010a). Seul le screening de NAWA SPE les fait apparaître (quatre détections de CMIT dans un échantillon). La catégorie des composés pertinents compte 23 biocides homologués pour la conservation en conteneur. Les données disponibles ne permettent cependant pas de choisir de représentant réellement fiable. Étant donné qu'aucun autre produit de cette catégorie que la CMIT n'a

⁹ Sur les 174 substances candidates, 30 ne sont homologuées qu'en tant que produits de lutte contre les nuisibles ; en raison des faibles quantités utilisées, elles n'ont pas été prises en compte pour la suite (au total < 1 t; FriedliPartner et al., 2007).

été détecté dans le screening de NAWA SPE, il a été décidé de ne pas la représenter dans la sélection définitive.

18 composés avaient été retenus au terme d'une première sélection dans la catégorie des produits de protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication. Quatre d'entre eux sont des isothiazolinones à la MEC₉₅ inférieure à la limite de quantification, un cinquième, le bronopole n'a jamais été détecté (Wittmer et al. 2010a). Les connaissances concernant les 13 autres sont insuffisantes pour choisir un quelconque représentant et aucun d'entre eux n'a été détecté dans le screening de NAWA SPE.

Seuls 22 biocides différents ont été détectés dans ce screening. Parmi eux, seuls le DEET et la CMIT ne sont homologués qu'en tant que tels et la CMIT n'a été détectée que quatre fois. Cinq autres biocides ont été mis en évidence à des concentrations de l'ordre du ng/l dans l'étude complémentaire basée sur les échantillonneurs passifs à membrane (tous des insecticides également homologués en tant que phytosanitaires) (Moschet et al. 2014a). Sur les composés doublement homologués, certains, comme le diuron ou le tébuconazole, peuvent être, dans bien des cas, classés dans la catégorie des biocides. Sur les 11 biocides sélectionnés, sept ont été détectés sur tous les sites. Le triclosane n'a pas pu être dosé en raison de difficultés analytiques, la terbutryne a été détectée sur trois sites et l'irgarol n'a jamais été détecté. Pour l'irgarol qui figure dans la sélection des micropolluants issus de l'assainissement communal, il est proposé de reconsidérer sa présence dans la sélection s'il n'est que rarement détecté dans les prochaines années. Un autre composé initialement sélectionné, le chlorocrésol, a ainsi été retiré de la liste suite à son absence des screenings.

3.5.3 Autres groupes de substances

En plus des produits phytosanitaires et des biocides qui ont déjà été abordés dans les chapitres précédents, d'autres groupes de substances sont de plus en plus souvent cités en relation avec la micropollution diffuse des eaux : les médicaments vétérinaires, les métaux lourds, les produits de transformation ou métabolites et les perturbateurs endocriniens (Gälli et al. en préparation). Ces quatre groupes seront brièvement présentés dans les pages qui suivent. Un cinquième passage sera consacré aux composés organiques provenant des décharges ou des retombées atmosphériques qui peuvent, eux aussi, intervenir dans la pollution diffuse.

3.5.3.1 Médicaments vétérinaires

Le problème des rejets de produits vétérinaires dans les eaux de surface a été amplement traité par Götz. Les informations qui suivent sont donc essentiellement tirées de son article paru dans Aqua & Gas (Götz 2012b).

En Suisse, 485 substances actives sont homologuées comme médicaments vétérinaires (liste de Swissmedic au 30.6.2012, www.swissmedic.ch/daten/00080/00256). C'est cinq fois moins qu'en médecine humaine. Dans leur évaluation des risques pour l'environnement dus aux médicaments vétérinaires européens, Kools et al. attribuent la plus forte dangerosité aux antibiotiques et aux antiparasitaires (Kools 2008). En Suisse, seuls les antibiotiques apparaissent dans les statistiques de vente. Les données sont collectées par Swissmedic depuis 2005. Les statistiques ne sont cependant pas publiées par substance active mais par classe de substance. En 2009, 71 t d'antibiotiques ont été

vendus dans le domaine vétérinaire. Cette quantité est 30 fois moindre que celle de produits phytosanitaires vendus en 2010 (OFAG 2010) et comparable à celle d'antibiotiques utilisés en médecine humaine. La majeure partie est employée dans l'élevage. Près des deux tiers des antibiotiques à usage vétérinaire sont administrés sous la forme de prémélanges médicamenteux (Swissmedic 2009). On entend par prémélange médicamenteux tout médicament vétérinaire préparé à l'avance pour être ensuite mélangé à l'aliment ou à l'eau ou pour être administré directement par voie orale à un certain groupe d'animaux. Ces prémélanges sont principalement utilisés dans l'élevage des volailles, des veaux et des porcs. Selon une étude allemande (Rupalla 1998) et l'avis des experts de swissmedic, les antibiotiques sont utilisés en quantités beaucoup plus importantes que les antiparasitaires. Ce devrait également être le cas en Suisse puisque les antibiotiques y sont administrés en grande quantité sous la forme de prémélanges à titre métaphylactique (en traitement préventif en cas de risque avéré).

Les familles de substances actives les plus utilisées sont les sulfonamides (29 t/an), les tétracyclines (16 t/an), les pénicillines (14 t/an), les macrolides et les aminoglycosides (4 t/an chacune) (Swissmedic 2009). Les sulfonamides les plus courantes sont la sulfaméthazine (ou sulfadimidine) et le sulfathiazole. Les composés de cette famille sont persistants et très solubles dans l'eau. Parmi les antibiotiques, ils constituent donc le groupe le plus préoccupant pour les milieux aquatiques et sont donc de bons représentants des médicaments à usage vétérinaire (Tableau 12).

Tableau 12 Composés représentatifs des médicaments à usage vétérinaire.

Composé	N° CAS	Critères de sélection	Domaine représenté
Sulfaméthazine (Antibiotique, uniquement vétérinaire)	57-68-1 (sulfonamides)	Le plus employé en quantité ; facile à doser. A été détecté dans le Rhin à Bâle à une concentration maximale de 8 ng/l. A défaut, le sulfathiazole pourrait également être pris dans la sélection (Götz 2012b)	Elevage de veaux & de porcs Purin

Comme le montrent certaines estimations et dosages ponctuels, les concentrations d'antibiotiques pourraient atteindre localement des niveaux préoccupants dans les petits cours d'eau (Götz 2012b). Les milieux les plus concernés sont les ruisseaux en contact direct avec les terres agricoles. L'étude comparative des concentrations de médicaments trouvées à Bâle dans le Rhin révèle cependant que les teneurs et charges en produits vétérinaires sont beaucoup faibles que celles des produits de médecine humaine (Götz 2012b).

Pour les composés hautement écotoxiques dont les quantités employées sont inconnues – comme par exemple l'ivermectine, un antiparasitaire (Predicted No Effect Concentration, PNEC = 0,0057 ng/l, Liebig 2010) – aucune évaluation n'est réellement possible. Les substances dont la PNEC est aussi faible et qui sont présentes à des concentrations très inférieures aux seuils de détection présentent cependant toujours un problème. L'ivermectine se lie très fortement aux particules solides ; la probabilité qu'elle soit rejetée dans le milieu aquatique suite à l'épandage d'engrais de ferme est donc faible. En cas de déversement direct, accidentel ou par excrétion du bétail, un impact sur les organismes aquatiques est cependant à craindre même à faible concentration.

3.5.3.2 Produits de dégradation des pesticides

Il arrive fréquemment que des produits de dégradation ou métabolites des pesticides soient détectés à des concentrations non négligeables non seulement dans les eaux superficielles mais aussi dans les nappes phréatiques (base de données sur les pesticides, OFEV 2011). Les contrôles effectués par les services cantonaux de la protection des eaux (base de données sur les pesticides, OFEV 2011) montrent que les métabolites présents dans les eaux souterraines à des concentrations supérieures à la normale le sont aussi dans les eaux superficielles (Figure 15).

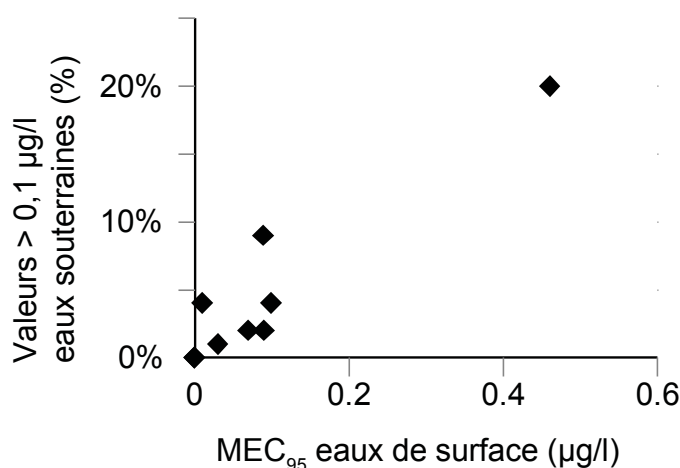


Figure 15 Comparaison des MEC₉₅ déterminées dans les eaux superficielles avec le pourcentage de valeurs > 0,1 µg/l mesurées dans les eaux souterraines (OFEV 2011).

Si on utilisait, pour les concentrations environnementales mesurées, les mêmes paramètres de sélection pour les produits de dégradation des pesticides que pour les produits phytosanitaires, un métabolite sur 20 présenterait des données représentatives dans les eaux de surface et deux métabolites sur dix détectés dans les eaux souterraines afficheraient des valeurs supérieures à MEC₉₅ = 0,1 µg/l. Dans les deux cas, le desphényl-chloridazone est celui qui présente les concentrations environnementales les plus élevées. Le produit de dégradation arrivant en deuxième position sur ce plan dans les eaux souterraines est également un dérivé du chloridazone (le méthyl-desphényl-chloridazone). Le desphényl-chloridazone a donc été choisi pour représenter les métabolites des pesticides dans la liste de micropolluants de source non ponctuelle sélectionnés pour la Suisse (Tableau 13).

En plus du chloridazone, les neuf substances actives suivantes ont un ou plusieurs produits de dégradation dont la MEC₉₅ excède 0,1 µg/l dans les eaux superficielles : le dichlobénil, le métolachlore, le métazachlore, la terbuthylazine, la métribuzine, la métamitron, l'atrazine, l'acétochlore et la simazine (annexe A, Tableau A5). Les trois dernières ne sont plus autorisées à ce jour. A part le dichlobénil et les composés aujourd'hui interdits, toutes les substances mères figurent dans la liste des micropolluants de source non ponctuelle représentatifs de la Suisse (Tableau 9).

Après les métabolites du chloridazone, ceux du dichlobénil et du métolachlore présentent les plus fortes concentrations dans les milieux aquatiques aussi bien de surface que souterrains (OFEV 2011).

D'autres métabolites peuvent être intéressants mais ne disposent pas de valeurs représentatives car trop rarement dosés (Annexe A, Tableau A5). Il s'agit de l'AMPA (produit de dégradation du glyphosate) et de deux autres métabolites du métolachlore (CGA 380168 et NOA 413173). L'AMPA figure déjà dans la sélection de micropolluants issus de l'assainissement communal. Le glyphosate n'est cependant pas le seul composé à lui donner naissance; il peut également résulter de la dégradation d'autres phosphonates (détergents).

Tableau 13 Composés représentatifs des produits de dégradation

Composé	N° CAS	Critères de sélection	Domaine représenté
Desphényl-chloridazone (Métabolite)	57-68-1 (sulfonamides)	DéTECTÉ dans 20% des échantillons d'eau souterraine à plus de 0,1 µg/l. MEC ₉₅ de 0,46 µg/l dans les eaux superficielles.	Dégradation du chloridazone (betterave)
<i>Composés figurant déjà dans la sélection de micropolluants organiques issus de l'assainissement communal</i>			
AMPA (Métabolite)	1066-51-9 (amino-phosphonates glycines)	Concentrations élevées mais non représentatives mesurées dans l'environnement.	Dégradation du glyphosate et d'autres phosphonates

3.5.3.3 Perturbateurs endocriniens issus de l'élevage

Le problème de la pollution des eaux superficielles par les perturbateurs endocriniens venant de l'élevage a été amplement traité par Götz (2012b). Les informations qui suivent sont donc tirées de son article.

En Suisse, les animaux de rente excrètent chaque année cinq à dix fois plus d'hormones naturelles que la population humaine. La majeure partie est émise par les vaches laitières qui, étant maintenues en permanence en phase de lactation, présentent un niveau hormonal élevé. Dans les engrais de ferme liquides, les concentrations, exprimées en équivalents 17β-estradiol (EEQ), sont de l'ordre de 5 à 30 µg EEQ/l (Johnson 2006, Lange 2002). A l'échelle nationale, les émissions totales sont estimées à 150-200 kg EEQ/ha. Seule une petite partie des œstrogènes naturels sont excrétés sous forme libre (5%) (Fahlenkamp 2008). En raison de leur solubilité dans l'eau, la plupart sont liés dans l'organisme à de l'acide sulfurique et plus généralement à de l'acide glucuronique et excrétés sous forme estérifiée. Il est alors difficile de mesurer l'activité œstrogène en raison des fortes différences d'activité et d'hydrosolubilité entre les composés natifs et les esters. D'autre part, les hormones peuvent à nouveau passer de leur forme hydrosoluble peu active à leur forme active d'origine après excrétion. Une grande partie des œstrogènes non estérifiés se retrouvent liés aux particules solides dans les lisiers (Combalber 2012). En exposition chronique, les œstrogènes peuvent avoir un impact négatif sur les organismes aquatiques à partir de concentrations de l'ordre du pg/l (Johnson 2006, Lange 2002).

Pour l'estrone et l'estradiol, deux hormones naturelles, aucun bilan de flux de matière ne peut être établi à partir des concentrations mesurées dans l'environnement étant donné qu'elles sont extrêmement faibles (généralement en dessous du seuil de quantification dans le Rhin). En Grande-Bretagne, Johnson et son équipe (2006) ont estimé que les œstrogènes naturels issus de l'élevage représentaient environ 15% de la charge totale en œstrogènes. Ce résultat suggère que, malgré un taux d'émission plus élevé dû aux rejets indirects *via* les engrais de ferme et les terres agricoles, la charge qui leur est due est largement inférieure à celle issue des stations d'épuration.

Les deux principaux perturbateurs endocriniens naturels émis de façon diffuse, l'estradiol et l'estrone, figurent déjà dans la liste des micropolluants issus de l'assainissement sélectionnés pour la Suisse (Tableau 14; Götz et al. 2011). Étant donné que l'importance des perturbateurs endocriniens de source diffuse pour les cours d'eau n'est pas encore totalement établie, a) ces deux composés ne sont pas inscrits sur la liste des micropolluants importants pour la pollution diffuse des eaux suisses et b) aucun autre perturbateur endocrinien spécifique à l'élevage n'est retenu dans la sélection.

Tableau 14 Perturbateurs endocriniens sélectionnés en tant qu'indicateurs de micropollution *via* l'assainissement communal (Götz et al. 2011)

Composé	N° CAS	Critères de sélection	Domaine représenté
<i>Ces composés n'ont pas été retenus pour l'étude de la micropollution diffuse mais figurent dans la sélection de micropolluants organiques issus de l'assainissement communal (Götz et al. 2011)</i>			
Estradiol (œstrogène naturel)	50-28-2	Provient aussi bien de l'élevage que de l'assainissement communal	Elevage / Assainissement communal
Estrone (œstrogène naturel)	53-16-7	Provient aussi bien de l'élevage que de l'assainissement communal	Elevage / Assainissement communal

3.5.3.4 Métaux lourds

Le rôle des métaux lourds dans la pollution diffuse des eaux ne doit pas être négligé. D'après l'état des lieux établi pour la micropollution diffuse (Gälli et al. en préparation), le cuivre et le zinc sont les plus préoccupants pour le milieu aquatique. Ils ont donc été retenus dans la sélection (Tableau 15).

Tableau 15 Composés représentatifs des métaux lourds

Composé	N° CAS	Critères de sélection	Domaine représenté
Cuivre (métal lourd)	divers	Provient de différentes sources.	Provient de différentes sources
Zinc (métal lourd)	divers	Provient de différentes sources .	Provient de différentes sources

L'importance du cuivre et du zinc est confirmée par diverses études menées au niveau international. En Allemagne, une équipe a effectué une analyse des flux de ces deux métaux ; face au constat établi, les chercheurs ont instamment demandé la prise de mesures pour réduire les rejets diffus de

ces polluants (Hillenbrand et al. 2005). D'après plusieurs études de la CIPR, les émissions de cuivre et de zinc sont les plus élevées parmi les métaux lourds et s'effectuent à près de 70% de manière diffuse. Dans le bassin rhénan, ces deux métaux lourds sont d'autre part, avec le cadmium, les seuls dont les concentrations dépassent les niveaux fixés dans les objectifs de qualité (Braun et al. 2003).

3.5.3.5 Décharges et retombées atmosphériques

Les rejets provenant des décharges – ceux de PCB par exemple – sont certes de nature diffuse mais les couples composé/source varient en fonction de la décharge considérée et des déchets stockés et présentent donc une forte spécificité locale. Il semble donc peu judicieux de prendre en compte les polluants issus des décharges dans une sélection nationale. L'étude de ces émissions relève donc des programmes d'observations spécifiques et n'a pas sa place dans un monitoring national.

Au nombre des substances intervenant dans les dépôts atmosphériques figurent les tensioactifs perfluorés, le mercure et les retardateurs de flamme mais aussi des métabolites atmosphériques comme l'acide trifluoroacétique, qui résulte de la dégradation des fluides caloporteurs du commerce. Une étude récente indique cependant que, dans les milieux aquatiques superficiels fortement influencés par l'homme et en particulier dans les sites très pollués (hot spots), les retombées atmosphériques jouent probablement un rôle très secondaire dans la charge totale en micropolluants (Götz 2012a).

Face à ce constat, nous proposons d'aborder ces couples composé/source dans le cadre d'études spécialisées. Les concentrations probables de ces polluants sont beaucoup trop hétérogènes pour un monitoring national régulier et il est peu vraisemblable que leur analyse permette d'identifier les cours d'eau ou tronçons problématiques en termes de pollution diffuse. Certains instituts, dont le Laboratoire fédéral d'essai des matériaux EMPA, étudient les dépôts atmosphériques de différents types de composés (A. Gerecke, 2012, Empa, http://www.empa.ch/plugin/template/empa*/60161).

3.6 Méthodes d'analyse de traces

La grande majorité des micropolluants spécifiques sélectionnés pour la Suisse peuvent être dosés par chromatographie en phase liquide (HPLC) couplée à la spectrométrie de masse (MS). Pour d'autres, la chromatographie en phase gazeuse (GC) devra être préférée à l'HPLC. Certains composés exigent cependant des techniques d'analyse complexes et laborieuses et ne peuvent être dosés qu'au prix d'un fort investissement temporel. Le Tableau 16 donne une vue d'ensemble des micropolluants sélectionnés, des méthodes d'analyse envisageables et des difficultés de dosage éventuelles.

Pour une description détaillée des méthodes d'analyse – stockage et concentration des échantillons, techniques de chromatographie et vérification de la validité des résultats – nous renvoyons au chapitre 3.5 du schéma d'évaluation de la qualité des eaux au vu des micropolluants issus de l'assainissement communal (Götz et al. 2011).

Tableau 16 Micropolluants spécifiques de sources non ponctuelles sélectionnés pour la Suisse :
Méthodes d'analyse courantes et difficultés de dosage. Les substances en italique sont
particulièrement difficiles à doser.

N° CAS	Composé	Mode d'action	Formule brute	Masse molaire	Méthode courante proposée ¹			Homologation ² Commentaires
Composés ne présentant pas de difficultés d'analyse								
333-41-5	Diazinon	Insecticide	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304,4	HPLC	GC	MS	P ^x B ^x V
60-51-5	Diméthoate	Insecticide	C ₅ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS ₂	229,3	HPLC	GC	MS	P
138261-41-3	Imidaclopride	Insecticide	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255,7	HPLC		MS	P B V
161050-58-4	Méthoxyfénozide	Insecticide	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₃	368,5	HPLC		MS	P
23103-98-2	Pyrimicarbe	Insecticide	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	238,4	HPLC	GC	MS	P
153719-23-4	Thiaméthoxam	Insecticide	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	291,7	HPLC		MS	P
111988-49-9	Thiaclopride	Insecticide	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	252,72	HPLC		MS	P B
131860-33-8	Azoxystrobine	Fongicide	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403,4	HPLC		MS	P
188425-85-6	Boscalide	Fongicide	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	343,2	HPLC		MS	P
10605-21-7	Carbendazime	Fongicide	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191,2	HPLC		MS	P B
94361-06-5	Cyproconazole	Fongicide	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	291,8	HPLC		MS	P B
121552-61-2	Cyprodinil	Fongicide	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	225,3	HPLC		MS	P
133855-98-8	Epoxiconazole	Fongicide	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	329,8	HPLC		MS	P
140923-17-7	lprovalicarbe	Fongicide	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₃	320,4	HPLC		MS	P
70630-17-0	Métalaxyl-M	Fongicide	C ₁₅ H ₂₁ N ₄ O	279,3	HPLC	GC	MS	P
24579-73-5	Propamocarbe	Fongicide	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₂	188,3	HPLC		MS	P
53112-28-0	Pyriméthail	Fongicide	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	199,1	HPLC		MS	P
107534-96-3	Tébuconazole	Fongicide	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	307,8	HPLC		MS	P B
94-75-7	2,4-D	Herbicide	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221,0	HPLC		MS	P
1912-24-9	Atrazine	Herbicide	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,7	HPLC	GC	MS	P ^x
25057-89-0	Bentazone	Herbicide	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	240,3	HPLC		MS	P
1698-60-8	Chloridazone	Herbicide	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O	221,6	HPLC		MS	P
15545-48-9	Chlorotoluron	Herbicide	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O	212,7	HPLC		MS	P
1918-00-9	Dicamba	Herbicide	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221,0	HPLC		MS	P
330-54-1	Diuron	Herbicide	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233,1	HPLC		MS	P B
26225-79-6	Ethofumesate	Herbicide	C ₁₃ H ₁₈ O ₅ S	286,3	HPLC	GC	MS	P
34123-59-6	Isoproturon	Herbicide	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206,3	HPLC		MS	P B
330-55-2	Linuron	Herbicide	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	249,1	HPLC		MS	P
94-74-6	MCPA	Herbicide	C ₉ H ₉ ClO ₃	200,6	HPLC		MS	P Mat
16484-77-8	Mécoprop-P	Herbicide	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	214,7	HPLC		MS	P
41394-05-2	Métamitron	Herbicide	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	202,2	HPLC	GC	MS	P
67129-08-2	Métazachlore	Herbicide	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	277,75	HPLC		MS	P
21087-64-9	Métribuzine	Herbicide	C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₅	214,3	HPLC		MS	P
15299-99-7	Napropamide	Herbicide	C ₁₇ H ₂₁ N ₂ O ₂	271,4	HPLC	GC	MS	P
111991-09-4	Nicosulfuron	Herbicide	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S	410,4	HPLC		MS	P
87392-12-9	S-Métolachlore	Herbicide	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283,8	HPLC	GC	MS	P
5915-41-3	Terbutylazine	Herbicide	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229,7	HPLC	GC	MS	P
886-50-0	Terbutryne	Herbicide	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241,4	HPLC	GC	MS	B
6339-19-1	Desphényl-chloridazone	Métabolite	C ₄ H ₄ ClN ₃ O	145,0	HPLC		MS	P ^{pd}
57-68-1	Sulfaméthazine	Antibiotique	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	278,1	HPLC		MS	V
134-62-3	DEET	Répulsif	C ₁₂ H ₁₇ NO	191,3	HPLC	GC	MS	B
Composés difficiles à analyser (certains grâce à des techniques ultra-spécifiques)								
2921-88-2	Chlorpyrifos	Insecticide	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ N ₃ O ₃ PS	350,9	HPLC	GC	MS	P / LQ>>CQE
5598-13-0	Chlorpyrifos-méthyl	Insecticide	C ₇ H ₇ Cl ₃ N ₃ O ₃ PS	322,5	HPLC	GC	MS	P / LQ>>CQE
52315-07-8	Cyperméthrine	Insecticide	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O	416,3		GC	MS	P B / LQ>>CQE
3380-34-5	Triclosane	Bactéricide	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	288,0	HPLC		MS	B / LQ élevée, adsorbant
28159-98-0	Irgarol / Cybutrine	Algicide	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ S ₁	253,1	HPLC	GC	MS	B / LQ élevée
1071-83-6	<i>Glyphosate</i>	<i>Herbicide</i>	<i>C₃H₇N₅O₅P</i>	<i>168,1</i>	<i>HPLC</i>		<i>MS</i>	<i>P / adsorbant</i>
1066-51-9	<i>AMPA</i>	<i>Métabolite</i>			<i>HPLC</i>		<i>MS</i>	<i>P^{pd} / adsorbant</i>
Micropolluants inorganiques								
	Cuivre	Métal lourd	Cu				ICP	MS
	Zinc	Métal lourd	Zn				ICP	MS

¹ LQ= limite de quantification, HPLC = High pressure Liquid Chromatography, GC = Gas Chromatography, MS = Mass Spectrometry, CQE = critère de qualité environnementale)

² B = Ordonnance sur les produits biocides, P = Ordonnance sur les produits phytosanitaires, V = Ordonnance sur les médicaments vétérinaires, x plus autorisé en 2013, pd = produit de dégradation, Mat = protection biocide des matériaux

3.7 Discussion et perspectives – Sélection des polluants

3.7.1 Sélection de micropolluants spécifiques issus de l'assainissement communal

Dans la liste de micropolluants issus de l'assainissement communal sélectionnés pour la Suisse, 12 des 47 composés jouent également un rôle significatif dans la pollution diffuse des eaux. A part l'irgarol, ils ont tous été retenus au terme du processus de priorisation décrit au chapitre 3.5. Pour le système d'évaluation de la micropollution diffuse présenté ici, 36 substances sont venues s'ajouter aux 12 déjà sélectionnées.

A terme, il est prévu de regrouper les sélections de micropolluants issus de l'assainissement et de source non ponctuelle dans une liste commune intégrée à un document d'aide à l'exécution.

3.7.2 Influence des concentrations mesurées dans les petits cours d'eau sur les MEC95

Etant donné que les concentrations les plus élevées sont attendues et effectivement mesurées dans les petits cours d'eau (Munz et al. 2012, chapitre 2.2.2), le travail de classification a été répété pour tous les pesticides à partir des données issues de ces milieux (de rang 1 et 2 dans le système de Strahler). Les résultats montrent que 12 composés viendraient s'ajouter à la catégorie « forte concentration environnementale mesurée ». Neuf de ces douze pesticides ont cependant déjà été retenus au vu de leur indice de rejet. Cette observation confirme la pertinence de cet indice pour la sélection des composés, en complément des concentrations environnementales.

Parmi les trois substances non sélectionnées malgré de fortes concentrations en ruisseau, la simazine est aujourd'hui interdite et le prochloraz n'a pas été retenu car la liste comprenait déjà suffisamment de pesticides représentatifs de la culture des céréales. Néanmoins, son indice de rejet dépasse lui aussi le seuil de 50. Le dernier composé, le dichlofluanide, a été classé dans la catégorie « forte concentration environnementale mesurée » en raison de la valeur plutôt basse de sa VQE prio (0,01 µg/l). Ce fongicide n'est cependant pas stable dans les échantillons composites d'une semaine ($DT_{50} < 7$ jours), si bien qu'il n'a pas été retenu dans la sélection définitive.

3.7.3 Pertinence et limites de la liste de composés sélectionnés

L'objectif de la sélection de micropolluants spécifiques de source non ponctuelle pour la Suisse n'était pas d'établir une liste exhaustive des substances impliquées dans la pollution diffuse mais de choisir celles qui interviennent de façon indubitablement significative et peuvent être détectées dans la plupart des cours d'eau et qui, donc peuvent servir d'indicateurs dans le cadre d'un monitoring national. L'une des préoccupations majeures était également de représenter toutes les sources de pollution diffuse potentiellement impactantes pour les cours d'eau (chapitre 3.1). Cela signifie concrètement qu'il est ainsi possible qu'un herbicide utilisé en culture céréalière n'ait pas été sélectionné bien qu'il apparaisse à des concentrations plus élevées qu'un médicament vétérinaire qui a, lui, été retenu.

Par ailleurs, certains aspects imposent des limites à la sélection. C'est ainsi le cas des difficultés de dosage des polluants ou de la nécessité de maintenir le nombre de composés à analyser à un niveau raisonnable (une quarantaine environ).

Dans le cas de produits phytosanitaires, néanmoins, une très grande partie des composés jugés préoccupants pour les cours d'eau ont pu être retenus : 70% chez les fongicides et les herbicides (indice de rejet > 50) et même 100% des insecticides. Si un seuil de 50 au lieu de 1 avait été appliqué aux insecticides, la cyperméthrine et le chlorpyrifos auraient dû être écartés. Il a cependant été décidé de les maintenir dans la sélection en raison de leur très forte toxicité.

3.7.4 Actualisation de la liste

Comme l'a montré le dépouillement des données concernant les autorisations et les quantités vendues, l'éventail des produits phytosanitaires et des biocides utilisés dans le pays peut changer en l'espace de quelques années. Il est donc primordial de procéder à une vérification régulière de la pertinence de la liste de polluants représentatifs. D'autre part, une actualisation est aussi l'occasion, pour minimiser les efforts d'analyse, de supprimer les composés dont il s'est avéré qu'ils n'étaient jamais détectés dans les cours d'eau.

Ces vérifications peuvent par exemple être effectuées au vu de nouvelles autorisations et statistiques de vente à l'aide de la base de données établie dans le cadre de ce projet pour les produits biocides et phytosanitaires. Une méthode concrète sera proposée ultérieurement ainsi qu'une estimation du travail nécessaire aux actualisations.

4 Stratégie d'investigation : Rejets diffus

Le système d'investigation proposé ici est conçu pour permettre une évaluation du degré de pollution des milieux aquatiques de surface par les rejets diffus. Les études doivent livrer des résultats qui puissent être comparés à des critères de qualité écotoxicologiques. La stratégie d'investigation se concentre sur l'analyse des micropolluants dans le compartiment eau ; elle porte donc principalement sur les composés mobiles dans le milieu aqueux.

Pour l'étude de la micropollution diffuse des cours d'eau superficiels, nous proposons de procéder en trois étapes :

1. Sélection des sites d'étude – Identification des cours d'eau potentiellement contaminés
2. Choix de la méthode de prélèvement – Etude des cours d'eau potentiellement contaminés
3. Sélection des composés – Sélection des polluants potentiellement présents

Il est important de soigner la sélection des sites, le choix de la méthode de prélèvement et le choix des composés à doser car ces trois aspects ont une influence décisive sur les résultats. D'autre part, il s'agit d'un investissement rentable étant donné que ce travail de préparation est peu coûteux comparé à l'analyse des échantillons. Dans les pages qui suivent, les deux premières étapes seront décrites en détail. La troisième, relative au choix des composés, a déjà été traitée au chapitre 3.

4.1 Sélection des sites d'étude – Identification des cours d'eau potentiellement contaminés

Il serait beaucoup trop long et beaucoup trop coûteux de déterminer la teneur en micropolluants de sources non ponctuelles des cours d'eau suisses à l'échelle régionale ou nationale. Le système modulaire gradué suisse¹⁰, qui propose des méthodes d'appréciation de la qualité des cours d'eau dans différents domaines (OFEFP 1998), comporte plusieurs niveaux d'étude, allant d'une évaluation générale à l'échelle régionale (niveau R) à une observation plus détaillée à l'échelle du cours d'eau (niveau C) encore affinée à l'échelle du tronçon (niveau T). Étant donné leur degré de précision, c'est au niveau C ou T que se situent les analyses relatives aux micropolluants, en particulier lorsqu'ils sont émis de façon diffuse. Il convient donc de choisir un nombre restreint de sites spécifiques sur lesquels elles seront effectuées. Le choix des cours d'eau ou tronçons adéquats dépendra alors grandement de l'objectif poursuivi lors des analyses. La première étape de la sélection des sites consiste donc à définir clairement l'objectif de l'étude. Cet objectif peut être de trois types :

¹⁰ Plus d'informations sur le système modulaire gradué de l'OFEV sur <http://www.modul-stufen-konzept.ch>

- a) Etude d'une « situation standard » dans laquelle toutes les sources de pollution diffuse interviennent (agriculture, déversoirs d'orage, eaux de pluie, etc.) (plutôt monitoring).
- b) Etude d'une « situation de pollution particulièrement élevée » dans laquelle une source de pollution (verger, ville etc.) occupe la majeure partie du bassin versant (plutôt études spécifiques).
- c) Etude de tronçons dans lesquels un mauvais état écologique a été constaté et dont la cause doit être déterminée (identification des sources de pollution).

4.1.1 Utilisation du sol

Dans les trois cas, il est judicieux de procéder à une analyse détaillée de l'occupation et de l'utilisation du sol dans les bassins versants concernés. On entend alors par « bassin versant » la totalité de l'espace drainé par un cours d'eau à un endroit donné. Les cas a et b demandent une étude comparative de tous les bassins versants. Le cas c exige une étude détaillée du bassin versant et éventuellement des sous-bassins versants. Si, dans le cas c, le bassin à étudier est déjà clairement identifié, il peut tout de même être intéressant de comparer son occupation du sol avec celle d'autres bassins versants. Cela permet en effet de savoir si, du point de vue de l'utilisation du sol, on a plutôt affaire à une *situation standard* ou à une *situation de pollution particulière*. Des exemples de comparaisons par rapport à la situation nationale sont présentés au chapitre 2.3.21, Figure 3 et au chapitre 2.3.2, Figure 8.

L'analyse de l'utilisation du sol pour différents sites et leurs bassins versants respectifs permet, dans un premier temps, d'identifier les zones d'étude potentiellement intéressantes. De telles analyses ont été effectuées par l'OFEV pour l'ensemble du réseau hydrographique suisse et leurs résultats sont maintenant à la disposition de tous. Les données concernant les bassins versants de plus de 2 km² sont accessibles en ligne dans le système d'information géographique GEWISS¹⁰ ou peuvent être téléchargées sous la forme d'un jeu de géodonnées nationales¹¹.

De manière générale, il conviendra, pour le choix des sites d'étude, de veiller à ce que les bassins versants présentent une faible proportion de forêts ou de surfaces improductives comme les éboulis, ces formes d'occupation du sol ne produisant quasiment pas de micropolluants.

¹¹ Site Web: //gewiss.admin.ch, cliquer sur l'icone du bassin versant dans la barre d'outils (bleu) puis sur le tronçon de rivière visé sur la carte. Les informations apparaissent alors dans une fenêtre séparée. Jeu de géodonnées : www.bafu.admin.ch/ezgg-ch

4.1.2 Informations livrées par les programmes de surveillance

Certains cantons effectuent régulièrement des campagnes de surveillance des micropolluants sur certains sites de leur territoire (Sinniger et Niederhauser 2011, par ex.). Ces dernières années, les études se sont surtout concentrées sur les rejets de stations d'épuration et ont donc principalement porté sur des cours d'eau de moyenne à grande importance en misant sur des prélèvements ponctuels mensuels. Toutefois, les analyses incluent généralement des dosages de pesticides (voir également chapitre 2.3.1) et l'expérience montre que ces campagnes de surveillance sont très utiles pour localiser les cours d'eau potentiellement pollués par les pesticides ou par d'autres composés émis de façon diffuse. En plus de livrer par elles-mêmes une certaine quantification des polluants, elles permettent d'identifier les sites qu'il serait pertinent d'étudier plus en détail.

4.1.3 Taille des cours d'eau

Le degré de pollution diffuse que les cours d'eau sont susceptibles de subir varie en fonction de leur dimension. De même, certains types de pollution apparaissent plus fréquemment dans certaines classes de taille et peuvent donc être recherchés de façon ciblée en fonction de ce paramètre. On distingue en gros trois catégories de cours d'eau : les petits, les moyens et les grands (Figure 2).

De façon générale, les pics de micropollution diffuse sont principalement observés dans les petits cours d'eau (de rang 1 à 2, bassin d'env. 1 ha - 2 km²) (chapitre 2.2.2). Certains de ces ruisseaux sont influencés par une seule forme d'utilisation du sol (80-100%), ce qui est rarement le cas des cours d'eau plus importants. Dans l'ensemble, les petits cours d'eau sont cependant moins souvent contrôlés que les grands dans le cadre des programmes de surveillance (chapitre 2.3.1). Nous recommandons donc une plus grande prise en compte des ruisseaux dans les études à venir et, en particulier, de ceux qui présentent une grande importance écologique.

Si l'on souhaite évaluer la pollution moyenne émanant de plusieurs sources (objectif a), il est conseillé de choisir des bassins versants de taille moyenne (cours d'eau de rang 3 à 7, bassin d'env. 2 à 200 km²). La sélection de substances présentée au chapitre 3 leur convient également mieux qu'aux petits. Ces derniers peuvent être fortement influencés par les conditions locales (voir également chapitre 2.1.1). Pour des raisons de représentativité ou de communication, le choix se porte pourtant souvent sur de grandes rivières. En effet, la détection d'un problème dans un cours d'eau de moyenne à grande importance aura une autre portée que s'il est observé dans un petit ruisseau. Il ne faut cependant pas oublier que les petits cours d'eau peuvent être très fortement pollués et qu'ils jouent un rôle écologique majeur, notamment pour les rivières plus importantes en aval.

A l'inverse des ruisseaux et des cours d'eau moyens, les grands cours d'eau se situent généralement en aval de grands lacs. La question de la pollution se pose alors plus en termes de charge que de concentration (chapitre 2.2.2).

4.1.4 Autres aspects à prendre en compte pour le choix des sites

Une fois que deux ou trois bassins versants intéressants ont été identifiés dans chaque unité territoriale (canton, région), il est recommandé de les examiner sur place. L'annexe F propose une liste de questions à considérer lors de la préparation et de la réalisation de ces inspections.

Suivant le bassin versant considéré et l'objectif poursuivi, il peut être judicieux d'effectuer des prélèvements, non seulement sur le site principal mais aussi dans les sous-bassins versants ou au niveau des grands émetteurs de polluants comme les stations d'épuration, les déversoirs d'orage ou les grands collecteurs de drainage agricole.

La présence d'une station hydrométrique et/ou d'une station météo au voisinage du site d'étude est par ailleurs un grand avantage pour l'interprétation des données. Le débit peut servir au calcul des concentrations maximales à partir des concentrations moyennes mesurées (chapitre 5.1).

4.2 Stratégie de prélèvement – Etude des cours d'eau potentiellement contaminés

4.2.1 Echantillonnage

Comme le choix des sites d'étude, celui de la bonne stratégie de prélèvement dépend grandement de l'objectif poursuivi. Le système d'évaluation de la qualité de l'eau à partir des teneurs en micropolluants émis de façon diffuse proposé ici repose sur une comparaison des concentrations mesurées avec des critères de qualité écotoxicologiques.

Le Tableau 17 expose les principaux objectifs fixés pour les études de la qualité des eaux et indique les stratégies d'échantillonnage les mieux adaptées à chacun d'eux. Pour un recensement et une évaluation représentatifs de la pollution diffuse, la meilleure méthode consiste à prélever des échantillons unitaires à intervalles de temps fixe pendant deux semaines pour obtenir des échantillons moyennés ou composites dits asservis au temps (voir ci-dessous). Suivant le site choisi et l'occupation du sol correspondante, cette stratégie peut également permettre une identification des sources de pollution. Pour évaluer la charge polluante, l'échantillonnage asservi au temps n'est cependant pas la meilleure option étant donné qu'il conduit généralement à une sous-estimation de la charge due aux rejets diffus. Une telle évaluation n'est cependant généralement pas prioritaire dans le cadre de l'exécution de la loi sur la protection des eaux.

Dans les pages qui suivent, nous exposerons tout d'abord les raisons pour lesquelles nous recommandons le prélèvement asservi au temps d'échantillons moyennés sur 14 jours avant d'aborder les avantages et inconvénients des échantillons composites asservis au volume passé, des prélèvements ponctuels et de la stratégie de prélèvement recommandée pour l'application de la DCE.

Stratégie recommandée : échantillonnage moyenné sur quatorze jours asservi au temps

L'évaluation écotoxicologique de la qualité de l'eau repose sur une comparaison des concentrations mesurées avec des critères de qualité environnementale. Il est donc primordial de choisir un type d'échantillonnage qui livre des résultats qui puissent être comparés à de tels seuils. En simplifiant beaucoup, on peut considérer que l'impact d'une pollution sur les organismes aquatiques dépend du temps pendant lequel ils sont exposés et de la concentration à laquelle ils sont exposés (loi de Haber citée dans EFSA 2013). L'intensité des effets est donc le produit d'un facteur temps et d'un facteur concentration (Figure 16). Pour l'organisation de prélèvements en vue d'une évaluation des effets chroniques, cela implique soit la collecte d'échantillons ponctuels à intervalles de temps suffisamment rapprochés pour appréhender la dynamique de la pollution (échantillons fractionnés, Figure 16, à gauche) ou celle d'échantillons composites asservis au temps (Figure 16, à droite). Le produit temps x concentration est le même dans les deux cas (aire grisée dans la Figure 16).

La question est donc de déterminer la durée d'échantillonnage qui correspond à une exposition chronique. Dans les dossiers de demande d'autorisation des produits phytosanitaires, une durée d'une semaine est recommandée en réponse à une question similaire (sur combien de temps doit-on moyenner les fluctuations de l'exposition dans le milieu aquatique pour pouvoir utiliser une « moyenne dans le temps » (*Time-Weighted-Average*) au lieu de la concentration maximale pour caractériser le risque) (EFSA 2013). Il est cependant indiqué que, dans l'idéal, la durée des prélèvements doit correspondre à celle des tests de toxicité chronique utilisés pour l'évaluation. Les critères de qualité en exposition chronique sont déterminés à l'aide de tests dans lesquels les organismes subissent l'action de certaines substances pendant 72 heures à plusieurs semaines (Figure 17). **La collecte d'échantillons moyennés sur quatorze jours s'inscrit donc à peu près dans le même cadre temporel que les tests de toxicité chronique utilisés pour déterminer les critères de qualité environnementale.** Il convient alors de noter que les algues, les végétaux supérieurs, les crustacés et les insectes sont généralement les groupes les plus affectés du fait de la toxicité spécifique des produits phytosanitaires (voir également Tableau 19, chapitre 5.1.1). La concentration mesurée dans un échantillon moyenné sur 14 jours asservi au temps peut donc être directement comparée au critère de qualité en exposition chronique. La réflexion ayant abouti à cette conclusion est présentée en détail au chapitre 5.1.1.

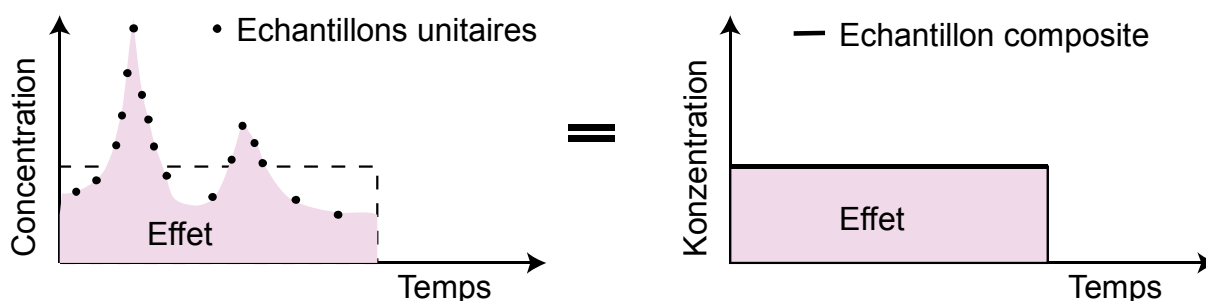


Figure 16 Représentation schématique de la relation « effet = temps x concentration ». L'effet chronique mesuré avec un échantillon composite asservi au temps (à droite) et avec des prélèvements ponctuels fréquents (à gauche) est le même.

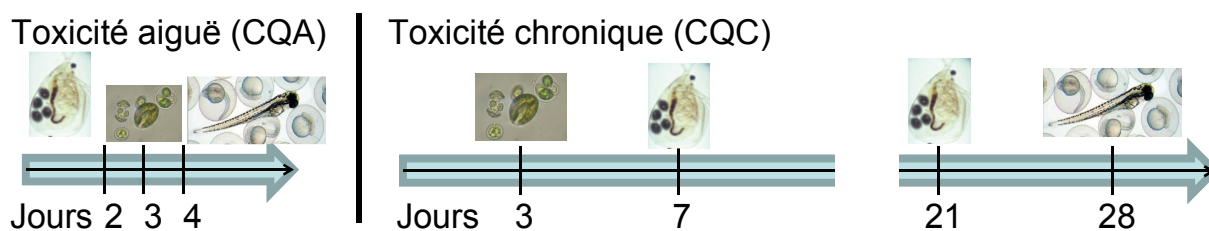


Figure 17 Durée des tests de toxicité utilisés pour déterminer les critères de qualité environnementale. Dans le TGD for EQS, une durée minimale de 28 jours est indiquée pour les tests de toxicité chronique sur les poissons. Selon l'espèce concernée, l'effet mesuré et la substance testée, la durée des essais peut être plus longue. Il faut cependant noter que les poissons ne font pas partie des groupes taxonomiques les plus sensibles à la plupart des micropolluants émis de façon diffuse.

Les échantillons composites rendent assez mal compte des problèmes de toxicité aiguë (chapitre 5.1.1). La comparaison de leurs teneurs en polluants avec les CQA correspondants ne permet pas de conclure à la présence ou à l'absence d'un risque. La mesure de concentrations inférieures aux CQA dans ces échantillons ne permet pas d'écartier tout risque de toxicité aiguë dans le milieu aquatique puisque les tests sont généralement effectués sur moins de 96 heures et qu'il est plus que probable que des concentrations beaucoup plus élevées que la moyenne de l'échantillon composite aient été atteintes de façon transitoire dans le cours d'eau au cours des quatorze jours de prélèvement.

Le grand avantage des échantillons composites par rapport aux prélèvements fractionnés est de nécessiter l'analyse de beaucoup moins d'échantillons tout en livrant des informations plus pertinentes que les prélèvements ponctuels espacés dans le temps (voir également chapitre 2.4).

Dans le Tableau 17, la stratégie d'échantillonnage recommandée pour l'évaluation de la pollution diffuse (« échantillons moyennés sur 14 jours asservis au temps », cadre renforcé) est comparée à d'autres stratégies utilisées pour l'étude de la pollution ponctuelle (stations d'épuration) ou diffuse. Les systèmes adaptés à l'étude des rejets ponctuels ne sont pas traités dans le présent document mais sont décrits en détail dans le schéma d'évaluation de la qualité de l'eau au vu des micropolluants issus de l'assainissement communal (Götz et al., 2011).

Tableau 17 Choix de la meilleure stratégie d'échantillonnage (lignes) pour l'étude de la pollution diffuse des cours d'eau de faible et moyenne importance en fonction des objectifs poursuivis (colonnes). La qualité de la méthode est exprimée en termes de contenu informatif par rapport au travail demandé. Dans chaque colonne, la case grisée indique la stratégie la mieux adaptée à l'objectif poursuivi tandis que celle comportant un « - » livre les informations les moins utilisables pour l'étude envisagée. L'objectif et la méthode figurant dans les cases au cadre renforcé constituent la meilleure combinaison pour notre propos (meilleur rapport contenu informatif / travail demandé).

		Objectif des études				
		Evaluation de l'ampleur et de la gravité écotoxicologique de la pollution diffuse Contenu informatif / Travail demandé	Compréhension détaillée du système/ Identification des sources de pollution ¹ Contenu informatif / Travail demandé	Evaluation des charges polluantes de sources non ponctuelles Contenu informatif / Travail demandé	Identification des cours d'eau potentiellement contaminés ⁸ Contenu informatif / Travail demandé	Evaluation de l'ampleur et de la gravité écotoxicologique de la pollution issue des STEP Contenu informatif / Travail demandé
Stratégie d'échantillonnage	Prélèvements ponctuels quadrimestriels à annuels / Echantillons moyens journaliers	- / faible	- / faible	- / faible	+ ⁸ / faible	+ / faible
	Echantillons moyennés sur 14 j asservis au temps	++ / moyen	+ ² / moyen	+ / élevé ⁶	+ ⁸ / moyen	+++ ³ / moyen
	Echantillons moyennés asservis au niveau ⁷ / au débit	+ ⁵ / moyen-élevé ⁷	++ ² / moyen-élevé ⁷	++ / élevé ⁶	+ ⁸ / moyen-élevé	+ / moyen-élevé ⁷
	Echantillonnage fractionné pendant une période particulière ^{1,4}	+++ / très élevé ⁴	+++ / très élevé ⁴	++ / très élevé ⁴	+ ⁸ / moyen-élevé	++ / très élevé ⁴

¹ Une compréhension détaillée du système est souvent indispensable à l'identification des sources de pollution pour les composés pouvant provenir de plusieurs formes d'activité.

² Les échantillons composites prélevés à différents endroits d'un cours d'eau de manière à appréhender différentes voies de rejet (déversoirs d'orage etc.) peuvent également permettre une certaine identification des sources de pollution.

³ Les échantillons composites permettent une meilleure évaluation de la pollution par les rejets de STEP que les prélèvements ponctuels mais ils demandent un investissement beaucoup plus important.

⁴ Il est en général nécessaire d'étudier plusieurs périodes particulières successives pour se faire une idée fidèle de la situation. Etant donné que de nombreux prélèvements doivent être effectués pendant chaque période, cette méthode est très laborieuse.

⁵ En raison de la corrélation souvent positive entre les évolutions du débit et de la concentration, les échantillons asservis au débit présentent souvent des concentrations de polluants de source non ponctuelle plus élevées que les échantillons asservis au temps.

⁶ La détermination de la charge à partir d'échantillons composites asservis au temps est complexe étant donné qu'elle nécessite une mesure de débit en complément des prélèvements. Cette démarche n'est pas obligatoire pour les autres objectifs potentiels mais présente toujours un intérêt.

⁷ Le travail nécessaire à l'échantillonnage asservi au niveau est beaucoup plus faible que celui demandé par l'échantillonnage asservi au débit étant donné qu'il n'exige pas de mesure parallèle de débit. Les échantillons composites asservis au niveau sont prélevés par échantillonneur passif, un système déjà employé par plusieurs services cantonaux de la protection des eaux.

⁸ L'identification des cours d'eau potentiellement contaminés peut se faire à partir de l'analyse de l'occupation du sol (chapitre 4.1) puis être confirmée par quelques prélèvements ponctuels. Toute autre méthode est trop laborieuse pour être utilisée dans ce but.

Intérêt des échantillons asservis au niveau ou au débit

Il arrive pour différentes raisons – détermination de la charge, type d'échantillonneur – que les prélèvements effectués pour les échantillons composites soient faits à intervalles de temps variant en fonction du débit plutôt qu'à pas de temps fixe. Ces échantillons se prêtent mal à une évaluation de la pollution sur des critères de qualité écotoxicologiques car la concentration moyenne est dominée par celle de la pointe de débit. La différence avec les résultats de prélèvements asservis au temps n'excède en général pas un facteur 2 (chapitre 2.4) mais peut atteindre un facteur 4 dans certains cas.

Les prélèvements asservis au débit sont cependant préférables pour déterminer les charges polluantes. Suivant l'objectif des études (évaluation écotoxicologique vs détermination de la charge), le choix devra donc se porter sur l'une ou l'autre des stratégies. Pour évaluer l'impact des micropolluants de source non ponctuelle, en particulier dans les cours d'eau de petite et moyenne importance, les prélèvements en fonction du temps et la comparaison consécutive des concentrations mesurées avec les critères de qualité environnementale sont à privilégier.

Les échantillonneurs dits passifs sont de plus en plus employés en raison de leur facilité d'utilisation. Ces dispositifs sont fixés dans le courant et captent de l'eau en continu au moyen d'un tuyau capillaire. Le taux de prélèvement dépend alors du niveau d'eau au-dessus du tube. L'échantillonnage est ainsi quasiment asservi au débit puisque, dans la plupart des cours d'eau, le débit augmente avec le niveau. Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter de débitmètre et donc, de fonctionner sans électronique puisque les échantillonneurs passifs s'en passent totalement.

Les échantillonneurs passifs d'eau décrits ici ne doivent pas être confondus avec les capteurs passifs à membrane (*chemcatchers*, bandes de polydiméthylsiloxane). Ces derniers sont placés un certain temps dans le cours d'eau et sont pourvus d'une membrane qui capte les polluants en continu. Différents groupes de substances sont collectées en fonction de la nature de la membrane. Pour le moment, ces capteurs passifs à membrane ne sont pratiquement utilisés que dans la recherche mais ils pourraient bientôt faire leur entrée dans les analyses de routine (Moschet et al. submitted).

Intérêt des prélèvements ponctuels et des échantillons moyens journaliers

Les prélèvements ponctuels isolés donnent une assez mauvaise représentation de la pollution diffuse des cours d'eau de faible ou de moyenne importance (chapitre 2.4). Ils peuvent cependant être assez bien représentatifs dans les grandes rivières ou s'ils sont assez nombreux et effectués à différents endroits du cours d'eau (Sinniger et Niederhauser 2011, Munz et al. 2012, etc. chapitre 2.4). Les pics de concentrations sont cependant peu représentés dans les échantillons ponctuels. Pour obtenir des conclusions solides avec ce type de prélèvements, il est donc indispensable d'en effectuer sur plusieurs sites pendant plusieurs années. Lors des campagnes ponctuelles de mesure, il est donc impératif de prélever des échantillons composites sur une, au mieux deux semaines (voir plus haut). Les prélèvements ponctuels peuvent tout de même livrer des informations intéressantes sur la présence potentielle de polluants ou la localisation de sites potentiellement contaminés.

Les échantillons moyens journaliers prélevés mensuellement sont plus intéressants que les prélèvements ponctuels mensuels puisqu'ils offrent une plus grande probabilité de capter les pics de concentration. Lorsqu'ils sont prélevés en période de temps sec, ils livrent cependant peu

d'informations sur les rejets diffus étant donné que ceux-ci sont principalement liés aux événements hydrologiques.

Echantillonnage fractionné

La meilleure méthode pour appréhender la pollution diffuse de façon représentative consiste à effectuer des prélèvements ponctuels très fréquents pendant plusieurs épisodes pluvieux (chapitre 2.4). Selon l'approche choisie, les résultats peuvent ensuite être combinés pour former des échantillons virtuels asservis au temps ou être convertis en charges polluantes. Cette méthode demande cependant un investissement autrement plus important que le prélèvement d'échantillons composites que ce soit au niveau de l'échantillonnage (couplé au volume écoulé), des analyses (beaucoup plus d'échantillons) ou de l'interprétation des données et n'est donc que très rarement utilisée en dehors des projets de recherche.

Démarche préconisée par l'UE pour l'application de la directive cadre sur l'eau

La DCE exige douze prélèvements ponctuels mensuels pour évaluer la qualité de l'eau mais ce, uniquement dans les cours d'eau d'une certaine taille (bassin > 10 km²). Il n'existe pas encore de consensus sur la manière dont les douze valeurs collectées chaque année doivent être comparées aux normes de qualité environnementale en exposition aiguë et chronique (NQE-CMA et NQE-MA, respectivement). Il a été d'une part proposé de comparer le 95^e centile des douze valeurs ainsi que certaines valeurs ponctuelles à la NQE-CMA (Duffek et al. 2012). Dans le complément à la DCE du 12.08.2013, il est noté que la comparaison avec la NQE-CMA ne doit pas nécessairement s'effectuer avec les valeurs maximales mesurées mais également avec une valeur issue d'un calcul statistique comme celui des percentiles.¹² Ceci, cependant, à la condition que les exigences formulées au paragraphe 1.3.4 de l'annexe V de la DCE soient respectées. Il y est stipulé que « les résultats doivent refléter les modifications subies par la masse d'eau du fait des variations des pressions anthropogéniques ».¹³ Pour les composés dont les concentrations fluctuent fortement comme les produits phytosanitaires, ces variations ne peuvent cependant être correctement représentées par les approches de type centile (basées sur toutes les concentrations mesurées au cours de l'année)

¹² Complément à la DCE 12.08.2013, art. 9a par. (6)b: „ Columns 6 and 7 of the table: for any given surface water body, applying the MAC-EQS means that the measured concentration at any representative monitoring point within the water body does not exceed the standard. However, in accordance with Section 1.3.4 of Annex V to Directive 2000/60/EC, Member States may introduce statistical methods, such as a percentile calculation, to ensure an acceptable level of confidence and precision for determining compliance with the MAC-EQS. Where Member States do so, such statistical methods shall comply with detailed rules laid down in accordance with the examination procedure referred to in Article 9(2) of this Directive.”

¹³ DCE Annexe V, par. 1.3.4: « Sont choisies des fréquences de contrôle qui tiennent compte de la variabilité des paramètres résultant des conditions à la fois naturelles et anthropogéniques. L'époque à laquelle les contrôles sont effectués est déterminée de manière à réduire au minimum l'effet des variations saisonnières sur les résultats, et donc à assurer que les résultats reflètent les modifications subies par la masse d'eau du fait des variations des pressions anthropogéniques. Pour atteindre cet objectif, des contrôles additionnels seront, le cas échéant, effectués à des saisons différentes de la même année. »

puisque la fluctuation est due à l'activité anthropique elle-même (application saisonnière des pesticides). On est donc en droit de se demander si, pour les produits phytosanitaires, le calcul des centiles est compatible avec la DCE. Etant donné qu'il est question de prélèvements ponctuels, qui présentent généralement des concentrations plus faibles que les échantillons composites (cf. chapitre 2.4), il nous semble préférable, pour l'étude de la pollution diffuse, de baser la comparaison avec les normes de qualité sur les valeurs individuelles plutôt que sur les centiles. Dans l'ensemble, la stratégie préconisée par la DCE – 12 prélèvements ponctuels dans les grands cours d'eau – nous paraît mieux adaptée à l'étude des rejets issus de l'assainissement communal qu'à celle des émissions diffuses.

4.2.2 Epoque à laquelle effectuer les prélèvements

Le choix de l'époque à laquelle collecter les échantillons est un élément décisif de la stratégie de prélèvement. Les rejets de substances utilisées dans la protection des matériaux en milieu urbain sont susceptibles de se produire tout au long de l'année. Que ce soit dans le domaine urbain ou agricole, les produits phytosanitaires sont, quant à eux, principalement appliqués du printemps à l'automne. En même temps, la période d'application des pesticides pour certaines cultures est souvent plus courte que celle des produits phytosanitaires urbains. Ainsi, la terbuthylazine est généralement pulvérisée dans les champs de maïs en avril, mai et juin tandis que le glyphosate, souvent utilisé en désherbage urbain, est appliqué de mars à octobre, pendant toute la saison de végétation.

Comme l'ont montré les contrôles déjà effectués par divers cantons (chapitre 2.3.1), les concentrations des principales substances sont plus élevées entre avril et novembre. Nous proposons donc, dans le cas qui nous occupe, de prélever des échantillons moyennés sur quatorze jours de mars à novembre. Il en résulterait 18 échantillons par site d'étude. En réduisant la période de prélèvement, certains polluants risqueraient de ne pas être détectés : les échantillons collectés d'avril à septembre, par exemple, ne peuvent pas rendre compte des principales vagues de pollution à l'isoproturon, un herbicide dont les plus grandes quantités sont employées en prélevée et en post-levée pour le blé et l'orge d'hiver (applications en février/mars et octobre/novembre).

4.3 Sélection des composés

La liste de micropolluants spécifiques sélectionnés pour la Suisse présentée au chapitre 3 couvre la plupart des utilisations de produits phytosanitaires sur les cultures agraires et les principales sources urbaines. La grande majorité des composés ont été détectés sur au moins trois sites dans le cadre du screening de NAWA SPE. Nous recommandons donc d'utiliser cette liste comme base de travail. Etant donné, cependant, que les données ont une valeur nationale et ne rendent pas compte des particularités locales, il peut être intéressant, dans les petits bassins versants notamment, d'interroger les spécialistes locaux (agro-entrepreneurs, conseillers en produits phytosanitaires, etc.) pour identifier les produits utilisés dans la zone étudiée. Dans les tout petits bassins versants (< 1-2 km²), on pourra éventuellement s'adresser aux agriculteurs pour connaître les produits et les quantités qu'ils appliquent. Dans les bassins de cette taille, les résultats sont fortement influencés par les applications individuelles.

Les différences locales sont probablement moins marquées pour les composés utilisés en zone urbaine pour la protection des matériaux. Il se peut que des différences existent au niveau régional (entre la Romandie et la Suisse alémanique par ex.) mais cet aspect n'a pas encore été étudié à ce jour.

5 Evaluation de la qualité de l'eau

Pour l'appréciation de la qualité de l'eau, nous recommandons, dans un premier temps, une approche par substance basée sur la comparaison des concentrations des différents composés avec les valeurs fixées pour les critères de qualité environnementale correspondants (CQA, CQC). En complément, une méthode d'évaluation basée sur la toxicité des mélanges, relevant donc d'une approche par matrice, sera bientôt proposée.

5.1 Evaluation par substance à partir des critères de qualité environnementale

De manière générale, l'évaluation rétrospective d'un risque s'appuie sur la comparaison des concentrations mesurées dans l'environnement avec un critère de qualité (Tableau 18). La valeur de la concentration environnementale représentative (MEC) et le choix du critère de qualité, relatif à la pollution chronique (CQC) ou aiguë (CQA), auquel elle doit être comparée dépendent également de la stratégie de prélèvement adoptée.

Les pages suivantes

- présentent en détail les particularités et avantages de la stratégie de prélèvement recommandée (échantillonnage moyenné sur quatorze jours asservi au temps) et exposent la méthode d'appréciation de la qualité de l'eau à partir de ces échantillons (chapitre 5.1.4),
- livrent un aperçu des potentialités et des limites de l'évaluation à partir de prélèvements ponctuels mensuels, d'un échantillonnage moyenné asservi au débit ou au niveau et d'un échantillonnage fractionné pendant les pluies (chapitre 5.1.5)
- et abordent la question de l'interprétation des valeurs inférieures à la limite de quantification et de la représentativité de l'évaluation selon la stratégie de prélèvement choisie (chapitre 5.1.6).

Tableau 18 : Composés traces organiques indicateurs de pollution diffuse sélectionnés pour la Suisse : critères de qualité en exposition chronique (CQC) et aiguë (CQA). Les critères de qualité environnementale ont été déterminés selon la méthode du TGD for EQS de la DCE (CQC = AA-EQS ou NQE-MA, CQA = MAC-EQS ou NQE-CMA). Les groupes d'organismes les plus sensibles sur lesquels repose le CQE sont également indiqués (P = plantes, I = invertébrés, V= vertébrés).

Nom	N° CAS	Mode d'action	CQC ^{b)} (µg/l)	CQA ^{b)} (µg/l)	Organismes les plus sensibles	
					CQC	CQA
2,4-D	94-75-7	Herbicide	0,2	1,3	P	P
Atrazine	1912-24-9	Herbicide	a)	a)		
Azoxystrobine	131860-33-8	Fongicide	a)	a)		
Bentazone	25057-89-0	Herbicide	a)	a)		
Boscalid	188425-85-6	Fongicide	11,6	11,6		
Carbendazime	10605-21-7	Fongicide	0,34	0,57	I V	I V
Chloridazone	1698-60-8	Herbicide	a)	a)		
Chlorotoluron	15545-48-9	Herbicide	0,6	0,85	P	P
Chlorpyrifos/ Chlorpyrifos-méthyl	2921-88-2/5598-13-0	Insecticide	a)	a)		
Cyperméthrine	52315-07-8	Insecticide	a)	a)		
Cyproconazole	94361-06-5	Fongicide	a)	a)		
Cyprodinil	121552-61-2	Fongicide	a)	a)		
Diazinon	333-41-5	Insecticide	0,015	0,015	I	I
Dicamba	1918-00-9	Herbicide	a)	a)		
Diméthoate	60-51-5	Insecticide	0,07	0,977	I	I
Diuron	330-54-1	Herbicide	0,02	0,06	P	P
Epoxiconazole	133855-98-8	Fongicide	a)	a)		
Ethofumesate	26225-79-6	Herbicide	22	26		
Glyphosate	1071-83-6	Herbicide	108	300		
Imidaclopride	138261-41-3	Insecticide	0,013	0,1	I	I
Iprovalicarbe	140923-17-7	Fongicide	a)	a)		
Isoproturon	34123-59-6	Herbicide	0,32	1,2	P I	P
Linuron	330-55-2	Herbicide	0,26	1,37	P	P
MCPA	94-74-6	Herbicide	1,34	15,2	P	P I
Mécoprop-P	16484-77-8	Herbicide	3,6	187		
Metalaxyl-M	70630-17-0	Fongicide	a)	a)		
Métamitron	41394-05-2	Herbicide	4	39	P	P
Métazachlore	67129-08-2	Herbicide	a)	a)		
Méthoxyfénozide	161050-58-4	Insecticide	a)	a)		
Métribuzine	21087-64-9	Herbicide	a)	a)		
Napropamide	15299-99-7	Herbicide	a)	a)		
Nicosulfuron	111991-09-4	Herbicide	a)	a)		
Pirimicarbe	23103-98-2	Insecticide	0,09	1,6	I	I
Propamocarbe	24579-73-5	Fongicide	1030	1030		
Pyriméthanol	53112-28-0	Fongicide	a)	a)		
S-Métolachlore	87392-12-9	Herbicide	a)	a)		
Tébuconazole	107534-96-3	Fongicide	1,2	1,4	P I V	P I
Terbutylazine	5915-41-3	Herbicide	0,22	1,28	P I	P
Thiaclopride	111988-49-9	Insecticide	a)	a)		
Thiaméthoxame	153719-23-4	Insecticide	a)	a)		
DEET	134-62-3	Biocide	41	410	P I V	P I V
Terbutryne	886-50-0	Herbicide	0,065	0,34	P	P I
Triclosan	3380-34-5	Biocide	0,02	0,02		
Irgarol / Cybutrine	28159-98-0	Biocide	0,0023	0,013		
Chloridazone-desphényl	6339-19-1	Métabolite	a)	a)		
AMPA	1066-51-9	Métabolite	1500	1500		
Sulfaméthazine	57-68-1	Médicament vétérinaire	30	30		

a) Ces valeurs n'étaient pas disponibles au moment de la rédaction du rapport. Elles seront publiées une fois connues sur le site du centre Ecotox: <http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index>

b) Les valeurs retenues pour les CQA et les CQC peuvent changer en fonction des progrès de la recherche. Le centre Ecotox en publie une liste actualisée en permanence (voir lien ci-dessus)

5.1.1 Pertinence d'une période de prélèvement de deux semaines pour l'évaluation de la pollution chronique à partir du CQC et d'échantillons asservis au temps

Comme cela a déjà été expliqué au chapitre 4.2.1, le CQC est le critère de qualité environnementale à utiliser pour évaluer la pollution à partir d'échantillons composites de deux semaines asservis au temps. Il est alors comparé aux concentrations mesurées dans l'environnement (MEC) déterminées pour chaque échantillon. Lorsque la MEC est supérieure au CQC, c'est à dire lorsque le quotient de risque (RQ) est supérieur à 1, un impact négatif sur les communautés aquatiques ne peut être exclu. La comparaison des valeurs issues des échantillons composites bimensuels avec le CQC est justifiée dans la plupart des cas étant donné que ce dernier repose principalement sur des tests de toxicité chronique qui durent moins de trois jours avec les algues et de 2 à 21 jours avec les invertébrés¹⁴. Seuls les CQC déterminés à partir de tests effectués avec des poissons livrent une évaluation trop prudente ou « conservatrice » avec cette méthode.

Pour savoir si la durée d'intégration de deux semaines proposée donne lieu à une évaluation réaliste ou à une sous-estimation ou surestimation du risque pour les substances sélectionnées, nous avons examiné la durée des tests de toxicité chronique effectués avec les groupes taxonomiques sensibles (Tableau 19). Nous ne nous sommes alors pas uniquement intéressés au test ayant finalement servi à déterminer chaque CQC mais également à la durée des tests les plus sensibles effectués avec les autres groupes taxonomiques lorsque ceux-ci présentaient une sensibilité comparable vis-à-vis de la substance considérée. On a considéré de sensibilité comparable les groupes taxonomiques dont l'espèce la plus sensible présente une NOEC ou une CE10 moins de 10 fois supérieure à celle de l'espèce la plus sensible du jeu de données. Le Tableau 19 indique pour chaque substance de quels groupes il s'agit. L'analyse a été effectuée pour les substances pour lesquelles des critères de qualité environnementale avaient déjà été publiés en novembre 2013, c'est-à-dire pour 12 herbicides, 5 insecticides, 4 fongicides, 1 antibiotique et 1 métabolite.

Les résultats montrent que, pour les herbicides, la comparaison avec les échantillons moyennés sur deux semaines a tendance à livrer une évaluation insuffisamment conservatrice étant donné que la moyenne géométrique de la durée des tests est de 7 jours. Pour les insecticides (21 jours) et les fongicides (24 jours), la durée de 14 jours proposée est au contraire trop conservatrice. Si l'on considère que ce résultat est également valable pour les substances non encore examinées et que l'on calcule une moyenne pondérée par mode d'action pour tous les insecticides, herbicides (y-compris les biocides algicides) et fongicides du système d'évaluation (moyenne pondérée = $((21 \text{ jours} * 9) + (7 \text{ jours} * 22) + (24 \text{ jours} * 11))/42$), on obtient une durée moyenne des tests de toxicité chronique de 14 jours. Cet exercice indique que la comparaison du CQC avec la concentration d'un échantillon moyenné sur deux semaines est une solution pragmatique sans être trop conservatrice.

Il n'existe pas de tests standardisés avec les organismes cibles des fongicides (champignons). C'est certainement en partie ce qui explique que, pour nombre d'entre eux, les producteurs primaires, les

¹⁴ Durée des tests de toxicité chronique: algues ~3 jours, invertébrés 2 - 21 jours, poissons >21 jours (cf. Tableau 19)

invertébrés et les vertébrés présentent quasiment la même sensibilité et que les tests de toxicité chronique avec les poissons aient été utilisés dans les calculs. Etant donné que ces tests peuvent être très longs, la durée moyenne des tests de toxicité chronique la plus élevée a été calculée pour les fongicides. Il faut cependant noter que, dans leur cas, le CQC et le CQA sont quasiment identiques (Tableau 19). Cela signifie qu'un dépassement du CQC dans les échantillons composites de deux semaines implique également un dépassement du CQA et que, comme pour les herbicides, la durée d'intégration est donc plutôt insuffisamment prudente.

L'utilisation des CQC pour les échantillons composites bimensuels n'est pas conforme à la méthode actuellement appliquée dans l'UE (comparaison de la NQE-MA avec la concentration moyenne annuelle de 12 échantillons ponctuels) plutôt moins conservatrice. La pratique en cours aux Etats-Unis consiste à comparer le CQC à une moyenne sur quatre jours et le CQA à une moyenne sur une heure (Stephen et al. 1985), les deux ne devant pas être dépassés plus d'une fois en trois ans. Ceci est nettement plus conservateur que la méthode proposée ici. Dans le système d'évaluation conçu par Chèvre et al. (2006), une durée d'intégration de 3 jours est également proposée pour le CQC.

Dans le cadre de l'application de la DCE, il est à noter qu'il n'existe pas de consensus sur la méthode à adopter pour déterminer les durées d'intégration à prendre en compte pour les produits phytosanitaires et les substances à fortes fluctuations saisonnières. Le document 19 sur la surveillance de la qualité chimique des eaux de surface dans le cadre de la DCE (EU 2009) reste fidèle à l'idée d'une concentration moyenne annuelle et conseille un dosage plus fréquent des substances saisonnières pendant leurs mois d'application mais atténue le poids respectif de ces dosages en les réunissant en une moyenne mensuelle avant le calcul de la moyenne annuelle.¹⁵ Le document 27 sur la dérivation des normes de qualité environnementale (European Commission 2011) propose quant à lui pour ces substances saisonnières de calculer une moyenne sur des périodes plus courtes à déterminer au cas par cas.¹⁶ Nous avons demandé aux experts des Etats membres de l'UE quelle méthode ils utilisaient et il s'est avéré que certains pays se référaient au document 19 et d'autres au document 27 cependant qu'un troisième groupe considérait qu'il était plus intelligent de se référer aux durées des tests de toxicité pour calculer la moyenne et appliquent donc les recommandations du nouvel „Aquatic guidance document“ de l'EFSA sur l'évaluation prospective du risque lié aux produits phytosanitaires, c'est-à-dire l'approche décrite plus haut et utilisée dans notre système d'évaluation.

¹⁵ Document 19, chapitre 4.4, page16: "For the calculation of the annual average concentrations results have to be weighted according to the associated time interval (time weighted average). For example, 12 equidistant values per year with two additional values in November could be accounted for with reduced weights for the three November values. In other words, the three November values would be averaged and a "November mean" be used in the calculation of the annual average value. Using this approach, any individual values should still trigger an immediate investigation on if high levels are detected."

¹⁶ Document 27, chapitre 2.11.1, page 30, note 6: When the exposure pattern for a substance is known to be episodic e.g. many pesticides, the averaging period may be a shorter period than a year. This is case-specific but is determined by the expected exposure pattern, not toxicology (EC 2000/60/EC).

Tableau 19 : Présentation synoptique de la durée des tests de toxicité chronique utilisés pour déterminer les CQC et CQA déjà disponibles.

Composé	CQC	Rapport CQA / CQC	Mode d'action	Organisme de référence pour le CQC	Groupes taxonomiques particulièrement sensibles (P) producteurs primaires, (I) invertébrés, (V) vertébrés	Durée du test de toxicité chronique (jours)	Moyenne géométrique calculée pour les tests les plus sensibles des groupes taxonomiques particulièrement sensibles (jours)
Fongicides							
Boscalid	11,6	1	Fongicide	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	PV	97	20
Carbendazime	0,34	1,7	Fongicide	<i>Dugesia lugubris</i>	IV	21	41
Propamocarbe	1030	1	Fongicide	<i>Daphnia magna</i>	PIV	21	12
Tébuconazole	1,2	1,2	Fongicide	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	PIV	83	29
<i>Médiane Fongicides</i>						52	24
Herbicides							
2,4-D	0,2	6,5	Herbicide	<i>Myriophyllum sibiricum</i>	P	14	
Chlorotoluron	0,6	1,4	Herbicide	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	P	1	
Diuron	0,02	3	Herbicide	<i>Synechococcus sp.</i>	P	3	
Ethofumesate	22	1,2	Herbicide	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	PI	1	5
Glyphosate	108 (SSD)	2,8	Herbicide	SSD pour tous les organismes	PIV		
Isoproturon	0,32	3,8	Herbicide	<i>Desmodium subspicatum</i>	PI	3	8
Linuron	0,26	5,3	Herbicide	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	PV	1	9
MCPA	1,34	11,3	Herbicide	<i>Lemna gibba</i>	P	14	
Mécoprop-P	3,6	51,9	Herbicide	<i>Lemna minor</i>	P	7	
Métamitron	4	9,8	Herbicide	<i>Lemna gibba</i>	P	7	
Terbutylazine	0,22	5,8	Herbicide	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	PI	1	5
Terbutryne	0,065	5,2	Herbicide	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	P	4	
<i>Médiane Herbicides</i>						3	7
Insecticides							
Cyperméthrine	8 E-05	7,5	Insecticide	<i>Acartia tonsa</i>	IV	32	33
Diazinon	0,015	1	Insecticide	<i>Daphnia magna</i>	I	21	
Diméthoate	0,07	14	Insecticide	<i>Daphnia magna</i>	I	21	
Imidaclopride	0,013	7,7	Insecticide	<i>Chironomus tentans</i>	I	10	
Pirimicarbe	0,09	18	Insecticide	<i>Daphnia magna</i>	I	21	
<i>Médiane Insecticides</i>						21	21
Autres							
Sulfaméthazine	30	1	Antibiotique	<i>Lemna gibba</i>	PI	7	12
AMPA	1500	1	Métabolite	<i>Daphnia magna</i>	PIV	21	13

5.1.2 Définition des classes de qualité de l'eau

Comme dans le module Nutriments, le système d'évaluation proposé ici adopte une répartition des cours d'eau en cinq catégories ou classes d'état en fonction du quotient de risque, à savoir :

très bon – bon – moyen – médiocre – mauvais

Lorsque le quotient de risque est inférieur à 1, c'est-à-dire lorsque la concentration mesurée dans l'environnement est inférieure à la valeur fixée pour le critère de qualité, il est admis que l'objectif de qualité est atteint (*bon* ou *très bon* état). Lorsqu'il est supérieur à 1, l'objectif n'a pas été atteint et l'état est jugé *moyen, médiocre ou mauvais*.

Les catégories ou classes d'état sont attribuées selon les critères exposés au Tableau 20. Etant donné que le domaine de concentration des micropolluants rencontrés dans les différents cours d'eau s'étend sur plusieurs ordres de grandeur, un système de classification principalement logarithmique est proposé pour couvrir une palette plus large de concentrations.

Tableau 20 : Evaluation de la qualité de l'eau sur des critères écotoxicologiques au vu des micropolluants de sources non ponctuelles. Classification inspirée du module Nutriments du système modulaire gradué de l'OFEV. Pour les échantillons moyennés sur deux semaines asservis au temps, MEC = Valeur mesurée par échantillon, CQE = CQC, RQ = quotient de risque. Pour d'autres types d'échantillonnage, il convient éventuellement de se baser sur d'autres concentrations mesurées dans l'environnement (MEC) et un autre critère de qualité environnementale (voir Tableau 21).

Appréciation de l'état		Condition/description (RQ = MEC / CQE)		Respect du critère de qualité (CQE)
Très bon	La concentration mesurée dans l'environnement (MEC) est au moins 10 fois inférieure au critère de qualité environnementale (CQE)	RQ < 0,1	CQE respecté	
Bon	La concentration mesurée dans l'environnement (MEC) est de une à dix fois inférieure au critère de qualité environnementale (CQE)	0,1 ≤ RQ < 1		
Moyen	La concentration mesurée dans l'environnement (MEC) est inférieure au double du critère de qualité environnementale (CQE)	1 ≤ RQ < 2	CQE non respecté (seuil dépassé)	
Médiocre	La concentration mesurée dans l'environnement (MEC) est inférieure à 10 fois le critère de qualité environnementale (CQE)	2 ≤ RQ < 10		
Mauvais	La concentration mesurée dans l'environnement (MEC) est supérieure ou égale à 10 fois le critère de qualité environnementale (CQE)	RQ ≥ 10		

Exemple 1: La concentration de diuron mesurée dans un échantillon moyenné sur 14 jours (28.5.2012 - 11.6.2012) tiré du Furtbach est de 52 ng/l (données NAWA SPEZ 2012)

MEC: 52 ng/l

CQC: 20 ng/l

RQ = MEC/CQC = 2,6

→ **Etat médiocre**

5.1.3 Agrégation temporelle

Si, conformément à la stratégie proposée au chapitre 4.2.1, des échantillons sont prélevés pendant plusieurs mois, sous la forme de 8 échantillons bimensuels asservis au temps prélevés de mars à juin par exemple, chaque échantillon doit être examiné séparément. Pour évaluer globalement la qualité de l'eau sur un site donné pour un composé donné, nous proposons, dans un premier temps, de procéder de façon pragmatique et de retenir la plus mauvaise note obtenue. Un calcul de la moyenne des classes obtenues sur le site équivaldrait à comparer le CQC avec la moyenne des concentrations mesurées. Pour certaines espèces comme les gammares, certaines périodes sont par ailleurs particulièrement sensibles. Un impact à ce moment-là peut provoquer des dommages irréversibles dans la population même si la qualité de l'eau s'améliore par la suite. Ainsi, si un quotient de risque de 1,4 est par exemple déterminé pour le thiaclopride au mois de mars, la qualité de l'eau sur le site est classée dans la catégorie *médiocre* même si ce rapport est inférieur à 1 dans les autres échantillons.

Exemple 2 : Les concentrations de thiaclopride (insecticide) suivantes ont été mesurées dans neuf échantillons moyennés sur 14 jours tirés du Furtbach : 65 ng/l, 16 ng/l, 15 ng/l, 4,5 ng/l, 4,5 ng/l et 4x < LQ (données NAWA SPEZ 2012)

MEC maxi: 65 ng/l

CQC: 10 ng/l

RQ = MEC/CQC = 6,5

→ **État médiocre**

Limites de l'approche d'agrégation temporelle consistant à retenir le plus mauvais résultat

Il est évident qu'en basant l'évaluation sur le principe selon lequel le plus mauvais résultat définit la classe déterminée pour l'année d'échantillonnage, il est impossible de rendre compte d'une amélioration de la situation au cours des ans – par exemple un seul dépassement du seuil au lieu de trois précédemment. L'idéal serait de faire apparaître la différence entre « mauvais état dans tous les échantillons » et « mauvais état dans un seul » tout en garantissant la détection de pollutions critiques pendant les périodes sensibles. La stratégie qui le permettrait est cependant encore à l'étude et doit encore être améliorée avant d'être utilisable sur le terrain. Cette approche demande une évaluation spécifique à chaque substance afin d'identifier les périodes sensibles en se basant sur les modes d'action, les groupes taxonomiques sensibles et les périodes d'apparition de leurs stades de

développement les plus sensibles.¹⁷ Un travail d'une telle envergure n'a pu être fourni dans le cadre de l'élaboration de ce système d'évaluation.

5.1.4 Evaluation de la pollution aiguë à partir des échantillons composites asservis au temps

Les valeurs issues des échantillons moyennés asservis au temps ne peuvent pas être directement comparées au CQA, le critère de qualité en exposition aiguë, étant donné que les concentrations maximales atteintes dans le cours d'eau sont très certainement beaucoup plus élevées que celles mesurée dans les échantillons.

Pour les herbicides qui sont principalement rejetés par ruissellement de surface ou de subsurface (drainages) nous proposons cependant une méthode simple qui permet d'estimer la concentration maximale à partir de la teneur mesurée dans un échantillon moyenné au temps sur deux semaines.

Démarche proposée:

Il a souvent été constaté lors des rejets agricoles d'herbicides par écoulement de surface ou par drainage que la concentration des substances pendant les épisodes pluvieux était corrélée au débit (équation 1, Stamm et al. 2006).

$$C = a \cdot Q \quad (1)$$

où C est la concentration et Q le débit

L'équation 1 indique donc que la concentration (C) est d'autant plus forte que le débit (Q) est élevé. Le rapport entre la concentration et le débit (a dans l'équation 1) varie d'un épisode pluvieux à l'autre étant donné que les quantités d'herbicide présentes sur les terres agricoles considérées varient dans le temps (nouvelles pulvérisations, dégradation, lessivage). D'autre part, les concentrations mesurées sont souvent influencées par des rejets parallèles (rinçage inapproprié des pulvérisateurs) ou, selon les substances, par des rejets urbains.

Pour la durée de quatorze jours prévue pour les échantillons moyennés, on peut cependant considérer que les variations des quantités présentes sont faibles et que le rapport Q/C est quasiment constant, de sorte qu'il est possible d'estimer la concentration maximale à partir de la concentration moyenne dans l'échantillon et du débit. La concentration maximale c_{max} peut alors être calculée de la façon suivante:

¹⁷ Dans le système d'évaluation proposé par N. Chèvre et consorts (2006), la durée séparant deux dépassements du CQC (durée d'intégration de trois jours) doit être d'au moins deux semaines. Les auteurs concèdent cependant que cette valeur présente un caractère arbitraire et doit être précisée en fonction des connaissances à venir sur le temps de récupération nécessaire aux différents organismes impliqués. De ce fait, le présent système d'évaluation n'est pas en désaccord avec celui de Chèvre et al (2006).

$$C_{max} = \frac{C_{\text{échantillon composite}}}{Q_{\text{moyen}}} \cdot Q_{max} \quad (2)$$

où Q_{moyen} est le débit moyen pendant la période de prélèvement, Q_{max} le débit maximum atteint pendant cette période et $C_{\text{échantillon composite}}$ la concentration mesurée dans l'échantillon.

Cette concentration maximale peut alors être comparée au CQA. En raison du fort degré d'incertitude, le résultat de l'appréciation doit cependant être considéré comme une évaluation grossière et ne doit pas peser dans l'évaluation finale. En fin de compte, il est hasardeux d'évaluer le degré de pollution aiguë à l'aide d'échantillons composites de deux semaines.

Exemple 3 : Une concentration de 490 ng/l de terbuthylazine a été mesurée dans l'échantillon composite prélevé dans le Limpach sur la période du 25.5 au 8.6.2012 (données NAWA SPEZ 2012). Pendant cette période, le débit moyen était de 0,4 m³/s et le débit moyen journalier maximal de 1,06 m³/s. Le débit maximal réel était certainement encore plus élevé mais n'a pas été enregistré.

C_{échantillon composite}: 490 ng/l

Q_{moyen}: 0,4 m³/s

Q_{max}: 1,06 m³/s (seuls débits moyens journaliers disponibles, Q_{max} réel serait plus élevé)

*C_{max} = C_{échantillon} / Q_{moyen} * Q_{max} = 1'296 ng/l*

Evaluation de la pollution aiguë

CQA: 1'280 ng/l

RQ_{CQA} = MEC/CQA = 1,02

→ État moyen (évaluation grossière, non décisive pour l'évaluation finale)

Evaluation de la pollution chronique

CQC: 220 ng/l

RQ_{CQC} = MEC/CQC = 2,2

→ État médiocre

Evaluation globale:

RQ_CQC est supérieur à RQ_CQA

→ État médiocre

5.1.5 Evaluation par substance à partir de prélèvements ponctuels mensuels et d'autres types d'échantillons

L'appréciation substance par substance des concentrations obtenues à partir de prélèvements ponctuels mensuels, d'échantillons composites asservis au débit ou au niveau ou de prélèvements fractionnés pendant les épisodes pluvieux peut se faire en utilisant le même système de classification que pour les échantillons asservis au temps (Tableau 20) à condition de remplacer la MEC par une valeur statistique (moyenne, percentile etc.) adaptée à la stratégie de prélèvement adoptée (voir récapitulatif dans le Tableau 21).

Prélèvements ponctuels mensuels

Dans le cas de prélèvements ponctuels mensuels, nous proposons de comparer la moyenne de trois échantillons successifs avec la valeur définie pour le critère de qualité en exposition chronique. Nous considérons qu'il est préférable de recourir à la moyenne plutôt qu'à la médiane pour tenir compte des valeurs aberrantes ou extrêmes qui jouent un rôle important dans le cadre des pollutions diffuses (voir

aussi chapitre 2.4). Nous proposons de calculer la moyenne mobile sur la base de trois échantillons successifs puisque les rejets ont généralement un caractère saisonnier et qu'une moyenne sur l'année gommerait les variations. Parallèlement à la moyenne glissante, les valeurs individuelles pourraient être comparées au CQA. La classe de qualité la plus faible obtenue au terme de l'évaluation de la pollution chronique et de la pollution aiguë est alors retenue pour le site considéré.

Etant donné que, dans les cours d'eau de petite taille et de moyenne importance, les prélèvements ponctuels mensuels livrent une image assez peu représentative de la pollution diffuse (chapitre 2.4), il est probable que la gravité de la pollution y soit sous-estimée si elle est évaluée à partir de ce type d'échantillons.

Echantillons composites asservis au débit ou au niveau

Pour les échantillons composites bimensuels asservis au débit ou au niveau, nous proposons de diviser la valeur mesurée par deux avant de la comparer avec le CQC. En complément, les valeurs individuelles peuvent être comparées au CQA. Une division par deux de la concentration mesurée dans ces échantillons composites se justifie par la corrélation généralement positive qui existe entre la teneur en pesticides dans le cours d'eau et le débit et qui induit une concentration plus élevée dans ces échantillons que dans ceux asservis au temps. L'analyse des données de mesure a cependant montré que l'écart entre les échantillons asservis au débit et ceux asservis au temps était en général d'un facteur un et se situait presque toujours en dessous de deux même s'il pouvait atteindre un facteur quatre dans certains cas (voir aussi chapitre 2.4). Les échantillons composites bimensuels asservis au débit présentent donc en général une concentration du même ordre ou légèrement plus élevée que celle des échantillons temporels. Ils entraînent donc plutôt une sous-estimation du risque.

Le prélèvement d'échantillons composites en fonction du débit permet assez bien d'appréhender les pics de concentration, en particulier dans le cas des produits phytosanitaires. Cette stratégie se prête donc mieux à une évaluation de la qualité de l'eau que les prélèvements ponctuels mensuels.

Echantillonnage fractionné pendant les épisodes pluvieux

Les concentrations mesurées dans les échantillons collectés très fréquemment pendant les épisodes pluvieux peuvent être rassemblées pour calculer une concentration moyenne correspondant à un échantillon composite virtuel de deux semaines asservi au temps. Cette concentration peut alors être comparée au CQC. En parallèle, les valeurs individuelles peuvent être comparées au CQA. La classe de qualité la plus faible obtenue au terme de ces deux évaluations est alors retenue pour le site considéré.

Tableau 21 : Concentrations à utiliser pour la concentration mesurée dans l'environnement (MEC) et critères de qualité environnementale (CQE) à prendre en compte pour les différentes stratégies d'échantillonnage et approche privilégiée pour l'agrégation temporelle correspondante.

Comparaison entre les systèmes d'évaluation de la pollution diffuse (cas présent) et de la pollution issue de l'assainissement communal (Götz et al. 2011).

Stratégie d'échantillonnage	Pollution chronique		Pollution aiguë		Agrégation temporelle
	MEC	CQE	MEC	CQE	
a) Evaluation de la pollution diffuse (présent système d'évaluation)					
Echantillons moyennés sur 14 jours asservis au temps	Valeur individuelle la plus élevée	CQC	1)	CQA	RQ évaluation pollution chronique 2)
Prélèvements ponctuels mensuels	Moyenne de trois échantillons successifs ³	CQC	Valeur individuelle la plus élevée	CQA	RQ le plus élevé
Echantillons moyennés sur 14 jours asservis au niveau ou au débit	Valeur individuelle la plus élevée * facteur 0,5 ⁴	CQC	Valeur individuelle la plus élevée	CQA	RQ le plus élevé
Echantillonnage fractionné pendant les pluies	Moyenne calculée	CQC	Valeur individuelle la plus élevée	CQA	RQ le plus élevé
b) Evaluation de la pollution issue de l'assainissement urbain (Götz et al. 2011)					
Prélèvements ponctuels	Moyenne d'au moins 4 échantillons normalisée sur le Q ₃₄₇	CQC			Uniquement CQC

¹⁾ Pour certaines substances (herbicides), une concentration maximale a pu être calculée à partir des mesures de débit. Etant donné que ce calcul est entaché de nombreuses incertitudes, il est conseillé de ne l'utiliser qu'à titre indicatif et de ne pas le prendre en compte pour l'évaluation définitive de la qualité de l'eau.

²⁾ Dans les cours d'eau de petite taille et de moyenne importance, notamment, il est probable que la concentration maximale atteinte dans le milieu soit de 10 à 100 fois plus élevée que la concentration de l'échantillon composite et que, donc, la pollution aiguë soit plus importante que la chronique.

³⁾ Des moyennes mobiles sur trois mois peuvent être calculées pour tous les échantillons (par exemple : (mai + juin + juillet)/3 = 1 valeur, (juin + juillet + août)/3 = 1 valeur etc.)

⁴⁾ L'analyse des données de mesure a montré que les concentrations des échantillons asservis au débit étaient en général moins de deux fois plus élevées que celles des échantillons asservis au temps (chapitre 2.4). Dans certains cas, elles peuvent cependant être plus faibles ou beaucoup plus élevées.

5.1.6 Problèmes de limite de quantification et représentativité de l'évaluation

Problèmes de limite de quantification

Le fait qu'une concentration soit inférieure à la limite de quantification (LQ) signifie que sa valeur se situe entre zéro et ce seuil. L'évaluateur peut donc considérer que, dans les cas extrêmes, elle peut être nulle ou égale au seuil de quantification. Pour l'évaluation, deux cas de figure peuvent se présenter selon que la LQ est inférieure ou supérieure à la valeur fixée pour le CQE.

i) LQ < CQE

Dans la grande majorité des cas, la valeur fixée pour le CQE est supérieure au seuil de quantification. Si la concentration du composé à évaluer n'est supérieure à la limite de quantification dans aucun des dosages, le critère de qualité environnementale est respecté dans tous les cas. L'état du cours d'eau

par rapport à cette substance est alors bon à très bon. Si le CQE est plus de dix fois supérieur à la LQ d'un composé, la qualité de l'eau vis-à-vis de ce composé doit être jugée très bonne si sa concentration ne dépasse le seuil de quantification dans aucun des dosages.

Dans la plupart des cas, certaines valeurs individuelles mesurées se situent au-dessus et d'autres en dessous du seuil de quantification. Nous proposons alors de calculer la moyenne pour l'évaluation de la pollution chronique en considérant que les concentrations inférieures à la LQ sont nulles puis de répéter l'opération en considérant qu'elles sont égales à la limite de quantification. Le degré réel de pollution se situe alors entre les deux évaluations. Il nous semble alors pertinent d'indiquer l'intervalle dans lequel se situe l'appréciation. Plus les valeurs inférieures au seuil de quantification sont nombreuses, plus l'écart entre les deux appréciations est grand.

ii) LQ > CQE

Pour quelques rares composés, la limite de quantification est supérieure à la valeur fixée pour le CQE (indiqués dans le Tableau 16). Dans la plupart des cas, la qualité de l'eau ne peut alors pas être évaluée au vu de leurs concentrations. L'irgarol, par exemple, présente un CQC de 2 ng/l alors que sa limite de quantification est de l'ordre de 5 ng/l. Lorsque cet insecticide est détecté, la qualité de l'eau est automatiquement jugée « médiocre ». Pour ces composés, une appréciation n'est donc possible que lorsque le seuil de quantification est dépassé pour au moins une valeur.

Exemple 5: La concentration d'irgarol dans un échantillon moyenné sur 14 jours issu du Furtbach (28.5.2012 - 11.6.2012) était inférieure à la limite de quantification (données NAWA SPEZ 2012).

MEC: <LQ ng/l

CQC: 2 ng/l

RQ = MEC/CQC ~ indéterminé

→ *Appréciation impossible*

Représentativité de l'évaluation

Comme cela a déjà été indiqué à maintes reprises, la représentativité de l'évaluation du degré de micropollution diffuse, c'est-à-dire la fidélité avec laquelle les mesures illustrent la réalité, dépend de la stratégie de prélèvement choisie, de la saison à laquelle les prélèvements sont effectués et de l'occurrence d'épisodes pluvieux pendant la période d'échantillonnage. Il est donc conseillé d'évaluer grossièrement la qualité de l'appréciation au regard de ces trois paramètres. Le Tableau 22 livre une représentation synoptique de cette évaluation.

Tableau 22 : Evaluation grossière de la représentativité de l'appréciation vis-à-vis de la pollution réelle du milieu en fonction a) de la stratégie d'échantillonnage (en référence à l'évaluation présentée au Tableau 21), b) de la période d'échantillonnage et c) de l'occurrence d'épisodes pluvieux.

Critères	Représentativité vis-à-vis de la pollution chronique (tendance)	Représentativité vis-à-vis de la pollution aiguë (tendance)
a) Stratégie d'échantillonnage		
Echantillons moyennés sur 14 jours asservis au temps	Bonne	Insuffisante (La pollution réelle peut être supérieure ou inférieure à la c_{max} estimée)
Prélèvements ponctuels mensuels	Insuffisante (La pollution réelle est plutôt plus forte que celle qui a été déterminée)	Mauvaise (La pollution réelle est plutôt plus forte que celle qui a été déterminée)
Echantillons moyennés sur 14 jours asservis au niveau ou au débit	Moyenne (La pollution réelle peut être plus forte ou plus faible que celle qui a été déterminée)	Moyenne (La pollution réelle est plutôt plus forte que celle qui a été déterminée)
Echantillonnage fractionné pendant les pluies	Bonne	Bonne
b) Période d'échantillonnage (pour les produits phytosanitaires)		
Période de pulvérisation (mars – novembre)	Bonne	Bonne
En dehors de la période d'application (décembre - février)	Mauvaise (La pollution réelle est plutôt plus forte que celle qui a été déterminée)	Mauvaise (La pollution réelle est plutôt plus forte que celle qui a été déterminée)
c) Occurrence d'épisodes pluvieux et débit		
Présence d'épisodes pluvieux/ débit élevé	Bonne	Bonne
Peu de pluies/ débit faible	Moyenne (La pollution peut être plus élevée pendant les années plus pluvieuses)	Moyenne (La pollution peut être plus élevée pendant les années plus pluvieuses)

Gestion des artéfacts ou des valeurs extrêmes

La représentativité de l'évaluation dépend également de la manière dont sont traitées les valeurs sortant de la normale. Habituellement écartées des analyses statistiques, elles ne doivent pas être exclues dans le cas qui nous occupe. En effet, les pics de concentration intermittents sont l'une des caractéristiques de la pollution diffuse. On peut s'assurer de leur plausibilité par deux approches complémentaires :

a) en vérifiant ou en répétant l'analyse de l'échantillon

b) en examinant les conditions de prélèvement : le débit était-il plus élevé qu'à l'ordinaire, se situait-on en période d'application principale du composé considéré ?

Si les vérifications sont concluantes, la valeur peut être jugée correcte et doit être prise en compte dans l'évaluation. Mais même dans le cas où le débit n'était pas particulièrement élevé et où l'on ne se situait pas en période d'application principale du produit, le pic de concentration peut être dû à un

accident ou à une élimination dans la nature et doit donc être pris en compte si le résultat est analytiquement fiable.

5.2 Toxicité des mélanges

Le système d'appréciation et les classes de qualité présentés ci-dessus sont basés sur une évaluation individuelle, micropolluant par micropolluant. Les campagnes de surveillance de la qualité de l'eau ont cependant montré que plusieurs dizaines de composés pouvaient coexister dans un même échantillon (Moschet et al. en préparation). Les travaux réalisés en écotoxicologie ont, de leur côté, révélé que la toxicité des cocktails de substances chimiques était généralement plus élevée que la toxicité individuelle la plus forte (Kortenkamp et al. 2009). En considérant la somme des rapports entre concentration et seuil d'écotoxicité calculés pour tous les composés détectés, il est cependant possible d'évaluer le risque lié à leur présence dans l'échantillon.

On a longtemps pensé qu'il était indispensable de connaître le mécanisme d'action de tous les polluants présents dans un mélange pour évaluer le risque pour l'environnement. Chèvre et al. (2006), par exemple, ont proposé d'évaluer la toxicité des mélanges en regroupant les composés présentant le même mode d'action. Cette approche a déjà été utilisée avec succès dans différents cantons (AWEL 2010, Ochsenbein et al. 2012, etc.). Dans une nouvelle étude, les écotoxicologues ont cependant constaté que, dans la pratique, le fait que plusieurs composés agissent ou non selon le même mode d'action n'avait pas une grande importance dans la mesure où ils affectaient tous le même organisme (Price et al. 2012). Une évaluation commune de toutes les substances présentes dans un échantillon semble donc désormais possible (Junghans et al. 2013b, voir également Annexe G).

La question de la toxicité des mélanges de micropolluants n'est pas prise en compte dans le système d'évaluation proposé ici. De nouvelles approches allant dans ce sens sont cependant présentées dans la revue de Junghans et al. (2013b).

5.3 Evaluation à l'aide de bioessais ou biomonitoring

Comme cela a été brièvement indiqué au chapitre 2.5, il peut être intéressant, pour certaines problématiques, de compléter les analyses chimiques d'essais biologiques, c'est-à-dire de coupler l'évaluation classique à un biomonitoring. Cette approche ne fait pas partie intégrante du système d'évaluation proposé mais certains tests méritent d'être cités ici puisqu'ils ont déjà été utilisés en Suisse et ont prouvé leur intérêt pour l'étude des micropollutions diffuses.

L'analyse des données du screening de NAWA SPE à l'aide de CQE déterminés dans d'autres pays ou de CQE ad hoc¹⁸ a révélé que, dans 80% des échantillons, le risque le plus élevé concernait les producteurs primaires (algues et végétaux aquatiques) (Junghans et al. 2013a). Le danger particulier encouru par les producteurs primaires dans les cours d'eau exposés aux rejets d'origine agricole a déjà été constaté par d'autres scientifiques, notamment à l'issue d'un monitoring suédois (Backhaus et Gustavsson 2013). Ces conclusions sont uniquement basées sur une prévision de la toxicité de mélange effectuée à partir des concentrations mesurées pour les substances détectées et des données d'écotoxicité ayant servi à établir les CQE. Pour cerner la toxicité globale des échantillons pour les producteurs primaires, l'utilisation d'un test algues combiné peut être conseillée. Ce test a été élaboré par B. Escher et son équipe (Escher et al. 2008) pour l'évaluation écotoxicologique des échantillons d'eau de rivière et permet de détecter les effets phytotoxiques en l'espace de 24h. Il est effectué avec l'algue verte unicellulaire *Pseudokirchneriella subcapitata*, un organisme intervenant dans les essais standardisés d'évaluation de l'écotoxicité des polluants pour les producteurs primaires (ISO 2012). En comparant les effets observés dans l'échantillon avec ceux causés par le diuron, la substance de référence, une concentration exprimée en équivalents diuron peut être calculée. Cette dernière peut ensuite être comparée au CQE du diuron pour évaluer la qualité de l'eau.

Comme cela a été décrit au chapitre 3.5.3.3, des œstrogènes peuvent se déverser dans les eaux de surface après un épandage de lisier. Pour certains échantillons, il peut donc être intéressant de déterminer la concentration en équivalents œstradiol (EEQ) en réalisant un test biologique d'œstrogénicité comme le test YES (Yeast Estrogen Screen) (Routledge et Sumpter 1996). Cette approche est décrite plus en détail au chapitre 5.3 du schéma d'évaluation de la qualité des eaux au vu des micropolluants issus de l'assainissement communal (Götz et al. 2011).

Le groupe taxonomique le plus fortement menacé après les producteurs primaires est celui des invertébrés. Ces derniers temps, l'encagement des gammares est une méthode *in situ* de plus en plus employée en Suisse pour déterminer la toxicité pour les invertébrés au sein même des cours d'eau (Bundschuh et al. 2011, Fässler et Stöckli 2013). Dans ce test, des gammares sont maintenus dans de petites cages dans le cours d'eau à étudier et dans un cours d'eau de référence et les effets létaux (mortalité, toxicité aiguë) et sub-létaux (activité alimentaire, toxicité chronique) sont mesurés. Les modifications de l'activité alimentaire peuvent être interprétées comme des réponses générales au stress (Maltby et al. 2002). Ce bioessai *in situ* est intéressant pour les cours d'eau situés en zone agricole dans la mesure où les gammares sont particulièrement sensibles aux insecticides de la famille des pyréthrinoïdes. Pour la cyperméthrine et *Gammarus pulex*, la CL50 (concentration ayant entraîné la mort de 50% des animaux exposés au bout de 4 jours) est de 1,3 ng/l, une concentration difficile à mesurer dans le cadre de la surveillance de routine des pesticides. L'interprétation des résultats de ce test *in situ* peut cependant être plus délicate dans un contexte de pollution diffuse que dans le cas de rejets ponctuels (comparaison amont-aval au niveau d'une station d'épuration par exemple, Bundschuh et al. 2011) étant donné la difficulté du choix d'un site de référence.

¹⁸ Critères de qualité déterminés à titre indicatif sans préparation d'un dossier complet. Ils se réfèrent en général à un nombre limité d'études écotoxicologiques. Mais contrairement aux VQE prio, ils ont été déterminés avec le même facteurs de sécurité que celui utilisé pour les NQE ou les CQE officiels.

L'indice SPEAR (SPEcies At Risk) peut également être utile pour évaluer l'impact des pollutions diffuses sur les invertébrés. Cet indice est basé sur la fréquence des espèces sensibles d'invertébrés dans le cours d'eau ou le tronçon à étudier. On compte parmi ces espèces sensibles des insectes dont les larves vivent plusieurs années dans le cours d'eau (des plécoptères par exemple) mais aussi plusieurs crustacés (diverses espèces d'aselles par exemple). Les spécialistes ont constaté qu'il existait une relation entre l'absence d'espèces sensibles d'invertébrés et la présence de pesticides et, en particulier, d'insecticides (Liess et van der Ohe 2005). Dans les cours d'eau de la vallée de l'Aar, une corrélation a également été observée entre l'indice SPEAR et l'influence des activités agricoles (Ochsenbein et al. 2012). Dans les études de NAWA SPE effectuées sur cinq sites pendant la période principale d'application des pesticides (de mars à juillet), l'indice SPEAR était généralement mauvais et la pollution par les pesticides élevée. Aucune relation linéaire n'a cependant été observée entre l'indice et les concentrations en insecticides sur les cinq sites (NAWA SPEZ 2012). Il convient donc de noter que l'indice SPEAR peut être influencé par des facteurs autres que la présence de pesticides, l'état écomorphologique ou la température par exemple (Bunzel et al. 2013, Schuwirth et al. 2013). Par ailleurs, il est impératif que l'inventaire des invertébrés servant au calcul de l'indice soit effectué pendant la période principale d'application des produits phytosanitaires (Ochsenbein et al. 2012).

6 Glossaire

Abréviation	Description
AA-EQS	Equivalent anglophone de NQE-MA (AA = "Annual Average")
CQA	Critère de qualité relatif à la pollution aiguë. Equivalent de NQE-CMA utilisé en Suisse et dans ce rapport.
CQC	Critère de qualité relatif à la pollution chronique. Equivalent de NQE-MA utilisé en Suisse et dans ce rapport.
CQE	Critère de qualité environnementale. Equivalent de NQE ou EQS
DCE	Directive cadre européenne sur l'eau
DT50	Durée de demi-vie (au bout de laquelle la moitié des molécules ont disparu)
EQS	« Environmental quality standart ». Equivalent anglophone de NQE
Indice SPEAR	SPEcies At Risk. Indice de l'état de l'environnement basé sur le relevé d'invertébrés indicateurs de la présence d'insecticides
IR	Indice de rejet. Probabilité de rejet d'un phytosanitaire dans le milieu aquatique
Kow	Coefficient de partage octanol/eau
LQ	Limite de quantification
MAC-EQS	Equivalent de NQE-CMA (MAC = "Maximum Allowable Concentration")
MEC	« Measured environmental Concentration ». Concentration environnementale mesurée ou concentration mesurée dans l'environnement
MEC95	95 ^{ème} percentile de toutes les concentrations environnementales mesurées
NAWA	Programme d'observation nationale de la qualité des eaux de surface
NAWA SPE	Programme d'observation spécifique dans le cadre de NAWA
NAWA TREND	Réseau de base pour l'observation de longue durée dans le cadre de NAWA
NQE	Norme de qualité environnementale. Critère d'évaluation de la qualité de l'eau déterminé selon la démarche recommandée par la DCE
NQE-CMA	CMA = concentration maximale admissible. Norme de qualité environnementale relative à la pollution aiguë
NQE-MA	MA = moyenne annuelle. Norme de qualité environnementale relative à la pollution chronique
OEaux	Ordonnance sur la protection des eaux
OMédV	Ordonnance sur les médicaments vétérinaires
OPBio	Ordonnance sur les produits biocides
OPPh	Ordonnance sur les produits phytosanitaires
RAC	« Regulatory Acceptable Concentration ». Critère de qualité environnementale utilisé pour l'évaluation réglementaire de certaines substances actives.
RQ	« Risk Quotient » = Quotient de risque. Dans ce rapport, MEC/CQE
VQE prio	Valeur de qualité environnementale basée sur des données d'écotoxicité utilisée pour la priorisation des composés ; non utilisable pour l'évaluation de la qualité de l'eau

7 Références bibliographiques

- 2000/60/CE, D. (2000)** Directive n° 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- 2000/60/CE_1 (2011)** Complément des directives 2000/60/CE et 2008/105/CE concernant les substances actives prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.
- 2013/39/UE, D. (2013)** Directive n° 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.
- Agroscop ART (2010)** Datenquelle: Zentrale Auswertung ART Tänikon, Agroscop ART.
- Ashauer, R. (2012)** Ökotoxikologische Bewertung - Schwankende Stoffkonzentrationen und wiederholte Konzentrationsspitzen in Gewässern. *Aqua & Gas* 11 2012, 24-31.
- Ashauer, R. et Brown, C.D. (2013)** Highly time-variable exposure to chemicals – toward and assessment strategy. *Integrated Environmental Assessment and Management* 9(3).
- Ashauer, R., Wittmer, I., Stamm, C. et Escher, B. (2011)** Environmental risk assessment of fluctuating diazinon concentrations in an urban and agricultural catchment using toxicokinetic and toxicodynamic modeling. *Environmental Science & Technology* 45(22), 9783-9792.
- Auckenthaler, A. et Huser, M. (2012)** Spurenstoffe in Fliessgewässern - Auswirkungen aufs Grundwasser - Fallbeispiele aus dem Kanton Basel-Landschaft. *Aqua & Gas* 11 2012, 60-67.
- AWEL (2010)** Zustand der Fliessgewässer in den Einzugsgebieten von Furtbach, Jonen und Repisch. Messkampagne 2008/2009.
- Backhaus, T. et Gustavsson, M. (2013)** Predictive mixture toxicity assessment of pesticides in Swedish surface waters., Glasgow.
- Beubler, M., Mazacek, J. et Dolf, R. (2011)** Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein - Jahresbericht 2011 / Rapport annuel de la station de surveillance des eaux du Rhin (SSR); Amt für Umwelt und Energie, Basel.
- Braun, C. et Gälli, R. (2011)** Gewässerschutz an Bahnanlagen - Untersuchung von Gleisabwasser, BMG, Schlieren.
- Braun, M., Besozzi, D., Herata, H., Falcke, H., VanDokkum, R., Langenfeld, F., Mohaupt, V., Van den Roovaart, J., Sieber, U. et Sollberger, B. (2003)** Rhein Bestandesaufnahme der Emissionen prioritärer Stoffe 2000 - Emissions de substances prioritaires dans le Rhin en 2000, IKS/CIPR.
- Bucheli, T.D. et Wettstein, F. (2013)** Natürliche Toxine - Übersehene Mikroverunreinigungen unserer Gewässer. *Aqua & Gas* 5 2013, 46-53.
- Bundschuh, M., Pierstorf, R., Schreiber, W. et Schulz, R. (2011)** Positive effects of wastewater ozonation displayed by in situ bioassays in the receiving stream *Environmental Science and Technology* 21, 3774-3780.
- Bunzel, K., Kattwinkel, M. et Liess, M. (2013)** Effects of organic pollutants from wastewater treatment plants on aquatic invertebrate communities. *Water Research* 47, 597-606.
- Burkhardt, M. et Dietschwiler, C. (2013)** Mengenabschätzung von Biociden in Schutzmitteln in der Schweiz - Bautenfarben und -putze (PA 7), Holz (PA 8), Mauerwerk (PA 10) und Antifouling (PA 21), Hochschule für Technik Rapperswil.
- Burkhardt, M., Zuleeg, S., Vonbank, R., Schmid, P., Hean, S., Lamani, X., Bester, K. et Boller, M. (2011)** Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff. *Water Science and Technology* 63(9).
- Canton de Berne (2005/2006)** Dosages de pesticides dans le bassin du Seebach.
- Canton de Genève (2007-2009)** Dosages dans le Ruisseau des Charmilles, 62 a Projet.
- Chemaxon (2012)** JChem for Excel- Chemical structure and data management in Excel.
- Chèvre, N., Loepfe, C., Fenner, K., Singer, H., Escher, B. et Stamm, C. (2006)** Pestizide in Schweizer Oberflächengewässern. *GWA Gas, Wasser, Abwasser*, 297-307.
- Chiaia-Hernandez, A., Hollender, J. et Krauss, M. (2013)** Screening of Lake Sediments for Emerging Contaminants by Liquid Chromatography Atmospheric Pressure Photoionization

- and Electrospray Ionization Couple To High Resolution Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 47.
- Cipel** (2012) Cipel - Commission Internationale pour la protection des Eaux du lac Léman, Genève.
- Combalber, S.** (2012) Fate of steroid hormones and endocrine activities in swine manure disposal and treatment facilities. *Water Research* 46, 895-906.
- Connon, R., Geist, J. et Werner, I.** (2012) Effect-Based Tools for Monitoring and Predicting the Ecotoxicological Effects of Chemicals in the Aquatic Environment. *Sensors* 12, 12741-12771.
- Deanovic, L.A., Markjewicz, D., Stillway, M., Fong, S. et Werner, I.** (2013) Comparing the effectiveness of chronic water column tests with *Hyalella azeteca* (Order: Amphipoda) and *Ceriodaphnia dubia* (ORder: Cladocera) in detecting toxicity of current-use insecticides. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32(3), 707-7012.
- Doppler, T., Camenzuli, L., Hirzel, G., Krauss, M., Lück, A. et Stamm, C.** (2012) Spatial variability of herbicide mobilistaion and transport at catchment scale: insights from a field experiment. *Hydrology and Earth System Sciences* 16, 1947-1967.
- Duffek, A., Green, H., Lehmann, M. et Batty, J.** (2012) Statistical Methods for assessing compliance - case studies.
- ECHA** (2013) Registered Substances under REACH.
- EFSA** (2013) Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters. Guidance of the PPR Panel 11(7).
- Escher, B., Bramaz, N., Mueller, J., Quayle, P., Rutishauser, S. et Vermeirrsen, E.** (2008) Toxic equivalent concentrations (TEQs) for baseline toxicity and specific modes of action as a tool to improve interpretation of ecotoxicity testing of environmental samples. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 612-621.
- European Commission** (2009) Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document No. 19. Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive. Office for Official Publications of the European Communities.
- European Commission** (2011) Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. European Commission (ed).
- Fahlenkamp, H.** (2008) Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in Kläranlagen, Teil 3., Technische Universität Dortmund - im Auftrag von MUNLV Nordrhein-Westfalen.
- Fässler, S. et Stöckli, A.** (2013) Das Fehlen von Bachflohkrebsen: In-Situ-Versuche in der Wyna im Kanton Aargau. *Aqua & Gas* 5 2013, 62-73.
- Fliessbach, A. et Speiser, B.** (2010) Beurteilung des Risikos von Pflanzenschutzmittelanwendungen in der Schweiz an Hand von Indikatoren, FIBL Forschungsinstitut für biologischen Landbau, Frick.
- Footprint** (2012) PPDB - Pesticide Properties Database Footprint University of Herdfordshire.
- Freitas, L.G., Singer, H., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P. et Stamm, C.** (2008) Source area effects on herbicide losses to surface waters - A case study in the Swiss Plateau. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 128(3), 177-184.
- FriedliPartner, BAFU et ERZ** (2007) Projekt Biomik - Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässer.
- Gälli, R., Leu, C., Munz, N. et Strahm, I.** (*in preparation*) Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen - Situationsanalysebericht.
- Götz, C.** (2012a) Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen - atmosphärische Deposition. Interner Bericht (ed).
- Götz, C.** (2012b) Mikroverunreinigungen aus Nutztierhaltung. *Aqua & Gas* 11 2012, 52-59.
- Götz, C., Kase, R. et Hollender, J.** (2011) Micropolluants - Schéma d'évaluation de la qualité des eaux au vu des composés traces organiques issus de l'assainissement communal. Eawag, Dübendorf.
- Hillenbrand, T., Toussaint, D., Böhm, E., Fuchs, S., Scherer, U., Rudolphi, A. et Hoffmann, M.** (2005) Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden. UBA (ed).

- Johnson, C.A. (2006)** The potential steroid hormone contribution of farm animals to freshwater, the United Kingdom as a case study. *Science of the Total Environment* 362, 166-178.
- Junghans, M., Di Paolo, C., Homazava, N., Kase, R., Häner, A., Gälli, R., Eggen, R.I.L., Perazzolo, C., Gregorio, V. et Chèvre, N. (2011)** Aquatic Risks of Plant Protection Products: A Comparison of Different Hazard Assessment Strategies for Surface Waters in Switzerland.
- Junghans, M., Kase, R. et Chèvre, N. (2012)** Qualitätskriterien für Pflanzenschutzmittel - Methode zur Herleitung von Qualitätskriterien für PSM in Schweizer Oberflächengewässern. *Aqua & Gas* 11 2012, 16-23.
- Junghans, M., Kunz, P., Gauch, R., von Arb, S., Moschet, C., Piazzoli, A., Wittmer, I., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J. et Werner, I. (2013a)** Retrospective risk assessment for almost 400 analytes - challenges and lessons learned from applying current assessment schemes for mixture toxicity under the WFD, SETAC Europe Glasgow,.
- Junghans, M., Kunz, P. et Werner, I. (2013b)** Toxizität von Mischungen: Aktuelle, praxisorientierte Ansätze für die Beurteilung von Gewässerproben. *Aqua & Gas* 5 2013, 54-61.
- Kools, S.A.E. (2008)** A ranking of European Veterinary Medicines Based on Environmental Risks. *Integrated Environmental Assessment and Management* 4(4), 399-408.
- Kortenkamp, A., Backhaus, T. et Faust, F. (2009)** State of the Art Report on Mixture Toxicity. Final Report. Executive Summary
- Kupper, T. (2012)** Biocide Einsatz im Veterinärbereich. Interner Bericht (ed).
- Lange, I.G. (2002)** Sex hormones originating from different livestock production systems: fate and potential disrupting activity in the environment. *Analytica Chemia Acta* 473, 27-37.
- Leu, C., Singer, H., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P. et Stamm, C. (2005)** Comparison of atrazine losses in three small headwater catchments. *Journal of Environmental Quality* 34(5), 1873-1882.
- Leu, C., Singer, H., Stamm, C., Müller, S.R. et Schwarzenbach, R.P. (2004)** Simultaneous assessment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment. *Environmental Science & Technology* 38(14), 3827-3834.
- Liebig, M. (2010)** Environmental Risk Assessment of Ivermectin: A Case Study. *Integrated Environmental Assessment and Management* 6, 567-587.
- Liess, M., R., S. et Schriever, C. (2008)** The footprint of pesticide stress in communities: Species traits reveal community effects of toxicants. *Science of the Total Environment* 406, 484-490.
- Liess, M. et Schulz, R. (1999)** Linking insecticide contamination and population response in an agricultural stream. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18(9), 1948-1955.
- Liess, M. et van der Ohe, P. (2005)** Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24(4), 954-965.
- Maltby, L., Clayton, S., Wood, R. et McLoughlin, N. (2002)** Evaluation of the *Gammarus pulex* in situ feeding assay as a biomonitor of water quality: robustness, responsiveness, and relevance. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 364-368.
- Melzer, A. (1999)** Aquatic macrophytes as tools for lake management. *Hydrobiologia* 395/396, 181-191.
- Moschet, C. (2011)** Faktenblatt Insektizide und Fungizide aus landwirtschaftlichen Nutzflächen, Eawag, Dübendorf.
- Moschet, C., Singer, H., Vermeirssen, E., Stamm, C. et Hollender, J. (soumis)** In-situ calibrated field sampling rates of Chemcatcher® passive samplers for nearly 100 substances: river concentration dynamics influence their robustness. *Water Research*.
- Moschet, C., Vermeirssen, E., Seiz, R., Pfefferli, H. et Hollender J. (2014a)** Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface water using passive sampling. *Water Research* 66, 411-422.
- Moschet, C., Wittmer, I., Simovic, J., Junghans, M., Piazzoli, A., Singer, H., Stamm, C., Leu, C. et Hollender, J. (2014b)** How A Complete Pesticide Screening Can Change the Exposure and Risk Assessment of Surface Waters. *Environmental Science & Technology*
- Müller, C.E., Spiess, N., Gerecke, A.C., Scheringer, M. et Hungerbühler, K. (2011)** Quantifying diffuse and point inputs of perfluoroalkyl acids in a nonindustrial river catchment. *Environmental Science & Technology* 45.

- Munz, N.** (2011) Faktenblatt Biozide. Interner Bericht (ed), Bern.
- Munz, N., Leu, C. et Wittmer, I.** (2013) Pesticides dans les cours d'eau suisses - Aperçu de la situation à l'échelle nationale. *Aqua & Gas* 7/8 2013, 78-87.
- NAWA SPEZ** (2012) Vollständiges Pestizidscreening in fünf repräsentativen Einzugsgebieten im Schweizer Mittelland, BAFU/Eawag.
- Ochsenbein, U., Berset, J.-D., Scheiwiller, E. et Guthruf, K.** (2012) Mikroverunreinigungen in Aartalgewässern - Ein Risiko? *Aqua & Gas* 11 2012, 68-79.
- Ochsenbein, U., Scheiwiller, E. et Wehse, H.** (2008) Starke Belastung der Urtenen bei Regenwetter. *GSA Info* 2/2008.
- OFAG** (2010) Verkaufte Pflanzenschutzmittel Wirkstoffe 2008-2010; Kategorien von Anwendungsmengen, - Ventes de produits phytosanitaires entre 2008 et 2010; Classification des utilisations et quantités. Office fédéral de l'agriculture.
- OFAG** (2011) Rapport agricole 2011 de l'Office fédéral de l'agriculture.
- OFAG** (2013) Utilisation restreinte de certains insecticides.
- OFEFP** (1998) Méthodes d'analyse et d'appréciation des cours d'eau: Système modulaire gradué, OFEV.
- OFEV** (2011) NAQUA - Observation nationale des eaux souterraines.
- OFEV** (2013) NAWA - Observation nationale de la qualité des eaux de surface. Cours d'eau, 72 p.
- OFT** (2011) Directive sur le contrôle chimique de la végétation sur les voies ferrées et le long de celles-ci. Office fédéral des transports (ed.).
- Perez, P.A., Whitehouse, P., Wilkinson, H., Rodriguez, R.J. et M., D.** (2010) TGD for EQS: Technical Guidance Document for deriving Environmental Quality Standards. EU and WFD.
- Price, P., Kunz, P., Watts, C. et Leverett, D.** (2012) An application of a decision tree for assessing effects from exposures to multiple substances to the assessment of human and ecological effects from combined exposures to chemicals observed in surface waters and waste water effluents. *Environmental Sciences Europe*, 24-34.
- Routledge, E.J. et Sumpter, J.P.** (1996) Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15(3), 241-248.
- RS-812.212.21** (2001) Ordonnance sur les médicaments (OMéd), Suisse.
- RS-812.212.27** (2004) Ordonnance sur les médicaments vétérinaires (OMédV), Suisse.
- RS-813.12** (2005) Ordonnance sur les produits biocides (OPBio), Suisse.
- RS-814.20** (1991) Loi fédérale sur la protection des eaux.
- RS-814.201** (1998) Ordonnance sur la protection des eaux, Suisse.
- RS-817.023.31** (2005) Ordonnance du DFI sur les cosmétiques (OCos). Suisse.
- Ruff, M., Singer, H., Ruppe, S., Mazacek, J., Dolf, R. et Leu, C.** (2013) 20 Jahre Rheinüberwachung - Erfolge und analytische Neuausrichtung in Weil am Rhein. *Aqua & Gas* 5 2013, 16-25.
- Rupalla, R.** (1998) Tiergesundheitsmittel - unterschätzte Branche DLG-Mitteilungen (ed), pp. 58-59.
- Schönborn, A. et Kunz, P.** (2012) Emissions d'oestrogènes en provenance de l'élevage bovin. *Centre Ecotox News* 4.
- Schuwirth, N., Kattwinkel, M. et Stamm, C.** (2013) How stressor specific are trait-based ecological indicators for river management? Soumis.
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., von Gunten, U. et Wehrli, B.** (2006) The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313(5790), 1072-1077.
- Sinniger, J. et Niederhauser, P.** (2011) Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Töss bei Freienstein und Aabach bei Mönchaltorf, AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Zürich.
- Spycher, S. et Daniel, O.** (2013) Agrarumweltindikator Einsatz von Pflanzenschutzmitteln - Auswertungen von Daten der Zentralen Auswertung Agrarumweltindikatoren (ZA-AUI) der Jahre 2009-2010, Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil ACW.
- SSR** (1999) Rapports annuel: <http://www.aue.bs.ch/rheinberichte>.
- Stamm, C., Siber, R., Fenner, K. et Singer, H.** (2006) Monitoring von Pestizidbelastungen - In Schweizer Oberflächengewässer. *GWA Gas, Wasser, Abwasser* 8/2006.

- Stoob, K. (2005)** Veterinary Sulfonamide Antibiotics in the Environment: Fate in Grassland Soils and Transport to Surface waters, ETH Zürich, Zürich.
- Strahm, I., Munz, N., Leu, C., Wittmer, I. et Stamm, C. (2013)** Landnutzung entlang des Schweizer Gewässernetzes. *Aqua & Gas* 5 2013, 38-45.
- Swissmedic (2009)** Rapport sur les ventes d'antibiotiques à usage vétérinaire et le monitoring des résistances contre les antibiotiques chez les animaux de rente en Suisse. ARCH-VET 2009. Rapport complet en allemand, version courte en français. Berne.
- Swissmedic (2013)** Liste des substances utilisées en médecine humaine et vétérinaire.
- Wemyss, D., Wittmer, I.K., Stamm, C. et Honti, M. (en préparation)** Dynamic herbicide concentrations all over Switzerland
- Wittmer, I. (2010)** Influence of agricultural pesticide and urban biocide use on load dynamics in surface waters. Diss. ETH No. 19323, ETH, Zürich.
- Wittmer, I., Moschet, C., Simovic, J., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J., Junghans, M. et Leu, C. (2014)** Über 100 Pestizide in Fließgewässern - Programm Nawa Spez zeigt die hohe Pestizidbelastung der Schweizer Fließgewässer auf. *Aqua & Gas* 3.
- Wittmer, I., Singer, H., Scheidegger, R., Bader, H.P. et Stamm, C. (2010a)** Urban biocide loss rates can exceed agricultural pesticide loss rates.
- Wittmer, I.K., Bader, H.P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A., Hanke, I., Carlsson, C. et Stamm, C. (2010b)** Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Research* 44, 2850-2862.