

INSECTICIDES DANS LES EAUX DE SURFACE

QUELS RISQUES REPRÉSENTENT LES INSECTICIDES PYRÉTHRINOÏDES ET ORGANOPHOSPHORÉS EN SUISSE?

Les résultats des mesures NAWA MP 2019 relatives aux insecticides pyréthri-noïdes et organo-phosphorés montrent qu'ils sont détectés dans tous les cours d'eau surveillés à des concentrations certes faibles mais qui représentent des risques importants pour les organismes aquatiques. En effet, les critères de qualité écotoxicologiques ont été dépassés 248 fois de mars à octobre 2019 dans les 17 stations considérées. Ces résultats confirment que sept substances actives d'insecticides représentaient plus de 60% des risques totaux liés à environ 60 pesticides.

Silwan Daouk; Tobias Doppler; Ruth Scheidegger, Plateforme Qualité de l'eau du VSA*

Alexandra Kroll; Marion Junghans Centre Suisse d'écotoxicologie appliquée

Christoph Moschet, Laboratoire intercantonal IKL - Canton SH; Heinz Singer, Département de chimie environnementale, EAWAG

ZUSAMMENFASSUNG

INSEKTIZIDE IN OBERFLÄCHENGEWÄSSERN: WELCHE RISIKEN GEHEN VON PYRETHROID- UND ORGANOPHOSPHAT-INSEKTIZIDEN AUS?

Die Ergebnisse des Monitorings von Pyrethroid- und Organophosphat-Insektiziden (Pyr & OrgP) an 17 NAWA-MV-Messstellen im Jahr 2019 erlauben eine erste schweizweite Einschätzung der Gewässerbelastung durch diese Insektizide. Sie zeigen, dass die Insektizide Pyr & OrgP häufig und in allen untersuchten Gewässern gefunden werden, wobei mindestens 3 Substanzen pro Messstelle nachgewiesen wurden. Obwohl die gemessenen Konzentrationen überwiegend unterhalb von 1 ng/l liegen, stellen sie ein erhebliches Risiko für Gewässerorganismen dar. Die ökotoxikologischen Qualitätskriterien wurden insgesamt 248-mal überschritten. Die Ergebnisse zeigen auch, dass 7 Insektizide mehr als 60% des Gesamtrisikos von etwa 60 Pestiziden ausmachten.

Die hier vorgestellten Resultate aus dem Jahr 2019 geben zum ersten Mal einen schweizweiten Überblick über die Pyr & OrgP-Exposition. Änderungen bei der Zulassung von Insektiziden und neue ökotoxikologische Erkenntnisse können zu einer erheblichen Änderung bei der Beurteilung des Gesamtrisikos dieser Insektizide führen.

INTRODUCTION

Les insecticides, utilisés comme produits phytosanitaires (PPh) ou comme biocides, sont régulièrement détectés dans les eaux superficielles suisses. Bien que leurs concentrations mesurées dans divers programmes de surveillance ces dernières années soient faibles, les substances actives insecticides ont entraîné plusieurs dépassements des valeurs légales dans toute la Suisse [1, 2]. Les substances actives insecticides de la famille des pyréthri-noïdes (Pyr) et des organophosphorés (OrgP; dans cet article cette abréviation comprend le chlorpyrifos et le chlorpyrifos-méthyl uniquement) sont particulièrement toxiques pour les organismes aquatiques [3-5]. En effet, les critères de qualité (CQ) écotoxicologiques des Pyr & OrgP sont inférieurs à la valeur générale de 100 ng/l de l'ordonnance fédérale sur la protection des eaux (OEaux) et même inférieurs à 1 ng/l souvent. Dans une récente étude de l'Agroscope, les modélisations des chercheurs ont montré que les applications phytosanitaires des

* Contact: silwan.daouk@vsa.ch

(Photo: Ballmoosbach; Matthias Ruff, EAWAG)

Pyr&OrgP contribuaient à 99% au risque total lié aux PPh dans les eaux de surface [6]. Lors des premières campagnes de mesures dans les eaux superficielles suisses en 2017 et 2018, les résultats ont confirmés que ces substances actives étaient responsables de la plupart des risques [7]. Toutefois, ces résultats étaient limités à 6 stations de mesure et une vue d'ensemble de la situation en Suisse manquait jusqu'à présent. Depuis 2019, de plus amples données issues de stations de mesure plus nombreuses sont disponibles grâce au réseau de l'observation nationale des micropolluants (NAWA MP). L'objectif de cet article est ainsi de présenter, pour la première fois, une vue d'ensemble de l'exposition aux Pyr&OrgP pour toute la Suisse.

Les pyréthri-noïdes sont contenus dans des PPh, ainsi que dans divers produits biocides [4, 8]. Les insecticides organophosphorés chlorpyrifos et chlorpyrifos-méthyl étaient contenus dans des PPh en 2019, lesquels sont interdits en Suisse depuis juillet 2020. La quantité totale de substances actives de Pyr&OrgP vendue comme PPh est restée relativement stable entre 2016 et 2019 (~12 t/an) [9]. Concernant les produits biocides, aucunes données de vente ne sont disponibles mais

une récente étude a estimé les quantités annuelles de substances actives d'insecticides vendues en tant que biocides [8]. Avec des quantités totales vendues estimées entre 1 et 12 t/an, le groupe des pyréthri-noïdes dominait clairement le marché des biocides utilisés dans la lutte contre les insectes [8]. Parmi ceux-ci, la perméthrine était la substance active pyréthri-noïde la plus vendue (cf. tab. 2).

Dans le cadre de NAWA MP, les pyréthri-noïdes sont analysés seulement depuis 2019. En effet, la quantification des insecticides pyréthri-noïdes dans les échantillons environnementaux est depuis longtemps un défi méthodologique [10, 11]. Ceci d'autant plus en considérant le faible niveau de leurs CQ, lequel implique des méthodes analytiques avec des limites de quantification (LOQ) très basses pour pouvoir l'atteindre. L'Eawag a récemment développé une méthodologie pour la détection des pyréthri-noïdes à de très faibles concentrations, atteignant même le pg/l (10^{-12} g/l), ce qui est mille fois inférieur aux limites de détections usuelles pour les autres pesticides (ng/l, 10^{-9} g/l) [12]. Cette méthode permet également la quantification des organophosphorés de manière sensible. Parallèlement, les laboratoires cantonaux de protection des

eaux ont aussi développé des méthodes très sensibles pour la quantification des Pyr&OrgP grâce à un échange intensif dans le cadre d'une «Task Force Pyréthri-noïdes» [13].

L'analyse des données 2019 des concentrations des Pyr&OrgP issues des stations de mesure NAWA MP avait pour objectifs spécifiques de répondre aux questions suivantes:

- Ces substances actives insecticides (Pyr&OrgP) sont-elles détectées dans les eaux de surface de manière généralisée en Suisse?
- Quels sont les occurrences temporelles et spatiales des dépassements de critères de qualité?
- Quelle proportion des risques environnementaux liés aux pesticides représentent les Pyr&OrgP?
- Peut-on observer des différences entre les substances actives homologuées en tant que produits phytosanitaires et celles en tant que produits biocides?

MÉTHODES

DONNÉES CONSIDÉRÉES

Cet article se focalise sur le jeu de données de NAWA MP de l'année 2019, lequel comprend les valeurs de 17 stations de

Cours d'eau	Canton	Echantillonnage 3,5 jours d'avril à juillet	Nombre d'échantillons composites 14 jours	Nombre de substances analysées	Nombre de substances quantifiées	Nombre de substances > CQC	Nombre de mesures > CQC	% Temps avec $QRC_{mix} > 1$
Äacheli	SG	x	16	14	6	2	5	31%
Ballmoosbach	BE	x	14	13	4	2	6	43%
Beggingerbach	SH	x	17	10	7	3	30	94%
Boiron de Morges	VD		15	18	5	3	11	60%
Canal d'Uvrier	VS	x	15	18	8	3	9	50%
Chrümmlisbach	BE	x	16	13	4	3	24	88%
Combagnou	VD	x	11	18	6	4	24	82%
Eschelisbach	TG	x	16	10	4	2	7	38%
Furtbach	ZH	x	16	7	5	5	31	94%
Küntenerbach	AG		17	18	6	1	1	6%
Landgraben	SH		17	10	5	4	34	100%
Mönchaltorfer Aa	ZH	x	16	7	3	1	2	13%
Ruisseau de Gi	VD	x	12	18	7	3	10	50%
Salmsacher Aach	TG	x	16	10	5	3	9	44%
Urtenen	BE		11	13	4	2	8	55%
Zapfenbach	SG	x	15	14	7	4	16	67%
Zwärenbach	SH		17	10	6	4	21	82%
Total	8	12	231	19	14	7	248	59% (moyenne)

Tab. 1 Aperçu des 17 stations de mesure en 2019 et du nombre d'échantillons composites de 14 jours considérés dans cette étude. Pour chaque station, le nombre de substance analysées, le nombre de substances quantifiées et le nombre de substances avec au moins un dépassement des critères de qualité chronique (CQC) sont indiqués, ainsi que le nombre total de dépassements des CQC et le pourcentage d'échantillons avec un quotient de risque chronique du mélange (QRC_{mix}) supérieur à 1.

mesures (*tab. 1*), dans lesquelles entre 7 et 18 pyréthriinoïdes et organophosphorés ont été quantifiés soit par les laboratoires de protection des eaux des cantons de BE, SG, SH et ZH, soit par l'Eawag. Ainsi, pour chaque station de mesure, le nombre de substance analysées ainsi que la durée d'échantillonnage et les limites de quantifications différaient parfois sensiblement. Lors de l'interprétation des résultats, nous avons pris en compte ces différences autant que possible.

Pour une station de mesure (Chrümmlisbach, BE), des valeurs mesurées pour les Pyr&OrgP sur trois années consécutives étaient disponibles. Les données 2017 et 2018 ont en effet déjà été publiées par *Rösch et al.* (2019, [7]) et il nous paraissait intéressant de choisir cet exemple afin d'analyser l'évolution des risques chroniques du mélange des Pyr&OrgP (explications ci-après) de 2017 à 2019.

ÉCHANTILLONNAGE

Dans le cadre de NAWA MP la stratégie d'échantillonnage générale est de prélever des échantillons composites de 14 jours tout au long de l'année [2]. Ceux-ci sont constitués d'échantillons unitaires prélevés à intervalles de temps réguliers à l'aide d'échantillonneurs réfrigérés à 4 °C. Toutefois, l'analyse des Pyr&OrgP dans les 17 stations de mesures considérées n'a eu lieu que de mars à octobre 2019. Dans 12 de ces stations, des échantillons composites de 3,5 jours ont été prélevés d'avril à juillet puis les résultats de quatre échantillons ont été moyennés pour obtenir des échantillons de 14 jours de mars à octobre (*tab. 1*). Aussi, dans ces stations de mesures les résultats présentés sont issus d'un mélange entre des échantillons de 14 jours mesurés (mars, août à octobre) et recalculés à partir des échantillons 3,5 jours (avril à juillet).

MÉTHODES D'ANALYSE

Les techniques d'analyses utilisées pour quantifier ces molécules dans les eaux de surface reposent toutes sur une étape d'extraction liquide-liquide suivie d'une séparation chromatographique en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse en tandem (LLE-GC-MS/MS). Les différentes méthodes cantonales sont décrites plus en détails dans *Moschet et al.* (2019, [13]) et celle de l'Eawag dans *Rösch et al.* (2019, [12]). Le nombre de substances analysées variait entre 7 et 18 selon les stations de mesures (*tab. 1*). Les différences de limites de quantifications (LOQ) pour les différentes molécules analysées sont liées aux différents appareils utilisés, et notamment à leurs différentes techniques d'ionisation.

MÉTHODE D'ÉVALUATION DU RISQUE

Critères de qualité (CQ)

Pour évaluer la qualité écotoxicologique des eaux, les concentrations environnementales mesurées sont comparées aux critères de qualité chroniques (CQC) spécifiques aux substances. Les CQC des différentes molécules sont présentés dans le *tableau 2*. Seuls les critères de qualité écotoxicologiques suffisamment robustes et dérivés conformément au guide technique de la directive cadre sur l'eau (DCE) de l'UE [14] ont été utilisés. Plus précisément, ce sont des critères de qualité pour lesquels une recherche exhaustive des données de toutes les études disponibles ont été compilées et un contrôle qualité externe a été réalisé. Ainsi, ils diffèrent légèrement de ceux publiés en 2017 [4] et

ceux présentés dans *Rösch et al.* (2019, [7]) car nous n'avons pas utilisé ici des CQ *ad-hoc*¹, et parce que certains ont été révisés suite à l'évolution des connaissances en écotoxicologie.

Les CQ du chlorpyrifos et de la cyperméthrine sont également inscrits dans l'Annexe 2 de l'OEaux en tant qu'exigences numériques à respecter (*tab.2*). Toutefois, l'interprétation des valeurs mesurées s'est faite sans distinction entre les substances ayant des exigences chiffrées dans l'OEaux et celles qui n'en ont pas. Les différentes méthodes d'analyse décrites ci-dessus ne permettent pas toujours d'atteindre une sensibilité suffisante pour vérifier le niveau de risque qu'une substance peut poser aux écosystèmes aquatiques. En effet, pour certaines molécules, la LOQ d'un ou plusieurs laboratoires se situe au-dessus du CQC. Aussi, nous avons répertorié dans le *tableau 2* le pourcentage des valeurs mesurées pour lequel la LOQ était inférieure au CQC. Lorsque ce dernier se situe au-delà de 80% nous estimons que l'évaluation du risque présentée ci-après est très robuste et permet de tirer toutes les conclusions possibles. Inversement, lorsque ce pourcentage est inférieur à 80%, l'interprétation est délicate et les risques associés à ces substances sont a priori sous-évalués. En effet, nous supposons l'existence de dépassements de CQ non détectés, car dans certains cas (ou même dans tous les cas pour la deltaméthrine) dès que la substance est quantifiée, elle dépasse son CQC.

Quotients de risque (QR)

Le rapport entre la concentration mesurée et le CQ est appelé Quotient de Risque (QR). Les QR chroniques (QRC) sont calculés sur la base des concentrations mesurées des échantillons composites de 14 jours et les CQC. *Junghans et al.* (2018, [15]) ont démontré que ces durées d'échantillonnage étaient comparables avec les durées des tests écotoxicologiques desquels sont dérivés les CQ. Ainsi, si l'échantillon montrait un QRC supérieur à 1, des risques chroniques pour les organismes aquatiques ne pouvaient pas être exclus. Dans cet article, seuls les risques chroniques ont été considérés.

Quotient de risque chronique du mélange (QR_{mix})

Au-delà des quotients de risque de chaque substance, l'évaluation de la toxicité environnementale du mélange de substances permet d'estimer la pression chimique subie par les organismes aquatiques durant un temps d'exposition donné (ici 14 jours). Ainsi, le quotient de risque chronique du mélange (QRC_{mix}) est calculé en additionnant les quotients de risque relatifs aux substances individuelles:

$$QRC_{mix} = \sum QRC_i = \sum \frac{Concentration_i}{CQC_i}$$

Cela est rendu possible si les organismes cibles les plus sensibles sont similaires [16]. Aussi, avec des valeurs de QRC_{mix} supérieures à 1 les risques pour le groupe d'organismes considéré ne peuvent pas être exclus. Dans notre cas, toutes les valeurs de CQ des Pyr&OrgP se rapportent aux invertébrés aquatiques, à l'exception du CQC de la deltaméthrine pour lequel tant les in-

¹ Les critères de qualité «ad-hoc» sont des CQ pour lesquels des dossiers complets comprenant une recherche exhaustive de toutes les études possibles n'ont pas été élaborés, ni pour lesquels un contrôle qualité externe des données n'a pu être réalisé.

Substance	Homologation: Statut 2019	COC (ng/l)	Source des COC, année de publication	Estimation des quantités vendues pour des applications biocides [kg/an] ¹	Quantités vendues de PPh [kg/an] ²	Nb de valeurs – 14 jours	% Valeurs avec LOQ < COC	Nombre de stations avec détections	LOQ Min (ng/l)	LOQ Max (ng/l)	C _{max} (ng/l)
Acrinathrine	–	–	–	–	–	102	–	0	0,0125	0,0125	–
Bifenthrine	PPh*, B	0,0193	JRC, 2021	0	82,5	258	29%	7	0,02	0,1	3
Chlorpyrifos	PPh*	0,46	Centre Ecotox, 2015 / OEaux	–	4695	246	100%	17	0,0125	0,2	6,1
Chlorpyrifos-méthyl	PPh*	1	Centre Ecotox, 2018	–	4319,5	258	100%	17	0,005	0,1	50,8
Cyfluthrine	B	–	–	< 100	–	226	–	3	0,005	0,3	0,78
Cyperméthrine	PPh, B	0,03	Centre Ecotox, 2016 / OEaux	100–1000	1645,5	258	45%	9	0,0125	0,3	2,2
Cyphénothrine	B	–	–	< 100	–	71	–	2	0,005	0,005	0,79
Deltaméthrine	PPh, B, TAM	0,0017	Centre Ecotox, 2019	< 100	45,5	258	0%	3	0,0125	2	2,2
Empenthrine	B*	–	–	0	–	71	–	0	0,025	0,025	–
Etofenprox	PPh, B	–	–	< 100	72,5	195	–	2	0,0025	4	1,58
Fenvalerate	–	0,1 ³	RVM, 2008	–	–	143	81%	0	0,0125	0,0125	–
Lambda-Cyhalothrine	PPh, B	0,022	Centre Ecotox, 2018	< 100	735	258	37%	11	0,005	0,3	0,78
Métofluthrine	B	–	–	0	–	71	–	0	0,0125	0,0125	–
Permethrine	B, TAM, HAM	0,27	Centre Ecotox, 2022	1000–10000	–	256	50%	7	0,025	2	51
Phénothrine	B	–	–	< 100	–	112	–	0	0,125	0,125	–
Tau-Fluvalinate	–	–	–	–	–	102	–	1	0,005	0,005	0,02
Téfluthrine	PPh	–	–	–	0 ⁴	226	–	8	0,005	0,05	0,11
Tetraméthrine	B	–	–	100–1000	–	72	–	2	0,025	0,2	0,04
Transfluthrine	B	–	–	Pas clair	–	137	–	5	0,005	0,005	0,14

¹ Moyenne 2016–2018, Source: Spycher et al. (2021), [8]

² Moyenne 2018–2019, Source: OFAG [9]

³ Les valeurs de COC pour la bifenthrine et le fenvalerate sont actuellement sujettes à révision au niveau de la Commission Européenne (CE). Aussi, bien que considérées comme robustes, il se peut que ces valeurs changent dans le futur.

⁴ La téfluthrine était autorisée uniquement dans les produits de traitement des semences, et les quantités de semences traitées importées ne sont pas relevées dans les statistiques de vente.

* Ces substances possédaient une homologation dans la catégorie mentionnée en 2019 mais l'ont depuis perdue.

Tab. 2 Informations sur les insecticides pyréthrinoides et organophosphorés analysés dans les échantillons de 17 stations de mesure NAWA MP en 2019: Statuts d'homologation en qualité de produits phytosanitaires (PPh), biocides (B) ou médicaments à usage humain (HAM) ou vétérinaire (TAM) en 2019; Critères de qualité chronique (CQC) et leurs sources; Quantités annuelles vendues ou estimées en Suisse; Nombre de valeurs considérées et pourcentage des valeurs pour lesquelles les limites de quantifications (LOQ) étaient inférieures aux critères de qualité chronique (CQC); Nombre de stations avec détections; LOQ minimales et maximales des différents laboratoires; Concentration maximale mesurée dans un échantillon de 14 jours (C_{max}).

vertébrés que les vertébrés représentent les groupes cibles les plus sensibles. Afin d'évaluer la proportion des risques liés aux insecticides Pyr&OrgP sur l'ensemble des pesticides, le rapport entre le QRC_{mix} des 7 substances avec des CQC (tab. 2) et le QRC_{mix} des 55 à 68 substances mesurées selon les stations est calculé. Pour ce dernier, nous avons additionné sans condition les QR individuels pour chaque échantillon considéré, car nous voulions estimer cette proportion par rapport à l'ensemble des organismes aquatiques. Cette approche conservative d'addition simple est proposée si les modes d'action de chaque substance individuelle ne sont pas entièrement connus [17].

RÉSULTATS

DÉTECTIONS DANS TOUS LES COURS D'EAU

Du point de vue de l'occurrence spatiale des insecticides Pyr&OrgP, 14 substances différentes ont été détectées dans l'ensemble des 17 stations de mesure considérées et, dans chaque station, au moins 3 substances différentes ont été détectées (tab. 1). Le nombre de substance détectées par station de mesure est compris entre 3 et 8 substances. Le nombre

de substances et le nombre d'échantillons analysés différaient entre les stations de mesure ce qui peut avoir influencé le nombre de substances détectées par station. En effet, celui-ci était élevé (7-8) là où le nombre de substances analysées était le plus élevé (10-18). A l'inverse, là où le nombre de substances analysées était plus limité (7), il n'est pas exclu que les substances détectées auraient été plus nombreuses. Cet exemple nous permet de dire que les résultats présentés ici sont les plus complets à ce jour, mais qu'ils restent partiels et encore fortement dépendants de l'étendue de l'analyse et des limites de quantification.

Du point de vue des substances actives, les 2 OrgP chlorpyrifos et chlorpyrifos-méthyl ont été détectés dans toutes les stations de mesure considérées (17), et les différents Pyr ont été détectés de manière plus ou moins répandue (1-11 stations de mesure; tab. 2). Il est aussi important de noter ici que 5 substances n'ont pas été détectées: fenvalerate, acrinathrine, phénothrine, métofluthrine, empenhrine.

DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS

La plupart (83%) des valeurs quantifiées sont inférieures à 1 ng/l (fig. 1), d'où la nécessité de disposer de techniques

d'analyses ultrasensibles. Les concentrations médianes varient entre 0,022 ng/l (télfluthrine) et 0,45 ng/l (perméthrine). Ces valeurs médianes confirment les valeurs similaires obtenues en 2017 et 2018 (0,031-0,4 ng/l) par Rösch *et al.* [7].

Les concentrations maximales mesurées différaient de plusieurs ordres de grandeur selon la substance (tab. 2). Le chlorpyrifos-méthyl, par exemple, a été quantifié dans le Furtbach (ZH) à 508 ng/l du 1^{er} au 14 avril 2019. Cette concentration très élevée diminue ensuite rapidement à 15 ng/l (14.-28.04.2019). Au-delà de cet exemple extrême, et des 5 substances peu quantifiées ($n < 10$; cyfluthrine, cyphénothrine, étofenprox, tetraméthrine et tau-fluvalinate), les concentrations maximales variaient entre 0,14 (transfluthrine) et 51 ng/l (perméthrine) (fig. 1 et tab. 2).

ÉVALUATION DES RISQUES CHRONIQUES

Sur les 7 substances possédant des critères de qualité chroniques (CQC), 6 ont montré des dépassements (fig. 2). Le chlorpyrifos est la substance qui posait le plus de risques envers l'écosystème aquatique avec 65 dépassements du CQC (fig. 2A) dans 10 stations différentes (fig. 2B). Le deuxième insecticide organophosphoré mesuré, le chlorpyrifos-méthyl, comptabilisait 21 dépassements dans 6 stations différentes. Ces 2 insecticides sont interdits en Suisse depuis juillet 2020.

3 substances pyréthrinoides montraient également de nombreux dépassements du CQC: la bifenthrine (57 dépassements dans 7 stations), la lambda-cyhalothrine (35 dépassements dans 9 stations) et la cyperméthrine (33 dépassements dans 8 stations) (fig. 2). Bien que les méthodes de quantification de ces 3 substances ne possédaient pas toujours la sensibilité nécessaire (LOQ) pour évaluer les CQC, les résultats de ces trois substances montraient déjà une situation préoccupante. Des dépassements du CQC ont été également observés pour 2 autres substances pyréthrinoides: la deltaméthrine (12 dépassements dans 3 stations) et la perméthrine (9 dépassements dans 2 stations). Les risques liés aux pyréthrinoides sont probablement sous-évalués parce que la LOQ ne permet pas toujours de vérifier le CQC, notamment pour la deltaméthrine (tab. 2).

En 2019, le nombre de dépassements des critères de qualité chroniques variait de 1 (Küntenerbach, AG) à 34 (Landgraben, SH) selon les stations (tab. 1). Il était supé-

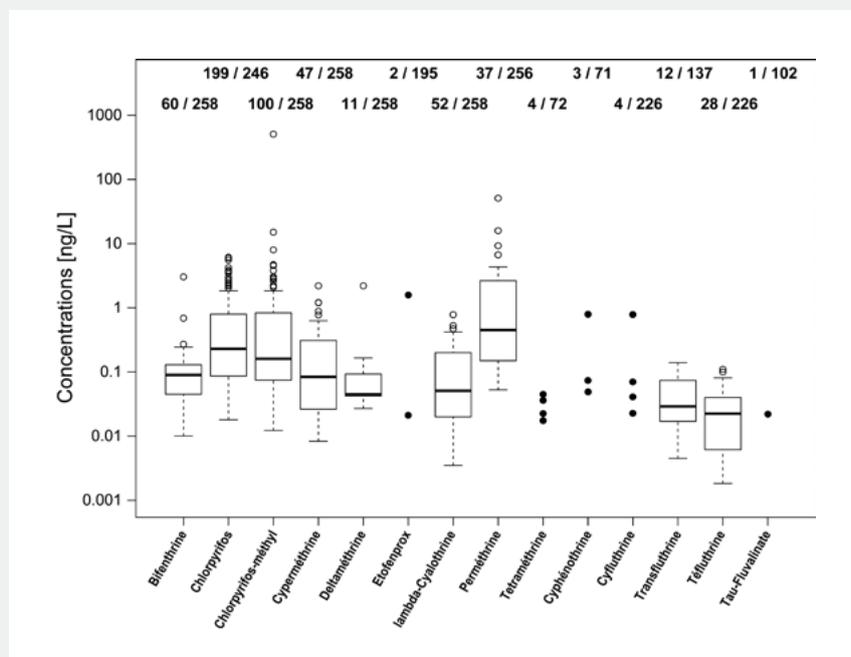


Fig. 1 Répartition des concentrations des insecticides pyréthrinoides et organophosphorés mesurés en 2019 dans 17 différentes stations de mesure en Suisse. Les boîtes représentent les 50% des valeurs, leur bas le premier quartile (25%) et leur haut le troisième quartile (75%); la ligne noire représente la médiane des concentrations. En haut de la figure: Nombre de quantification/nombre de mesures. 5 substances n'ont pas été détectées: fenvalerate, acrinathrine, phénothrine, métofluthrine, empenhrine. L'axe y possède une échelle logarithmique.

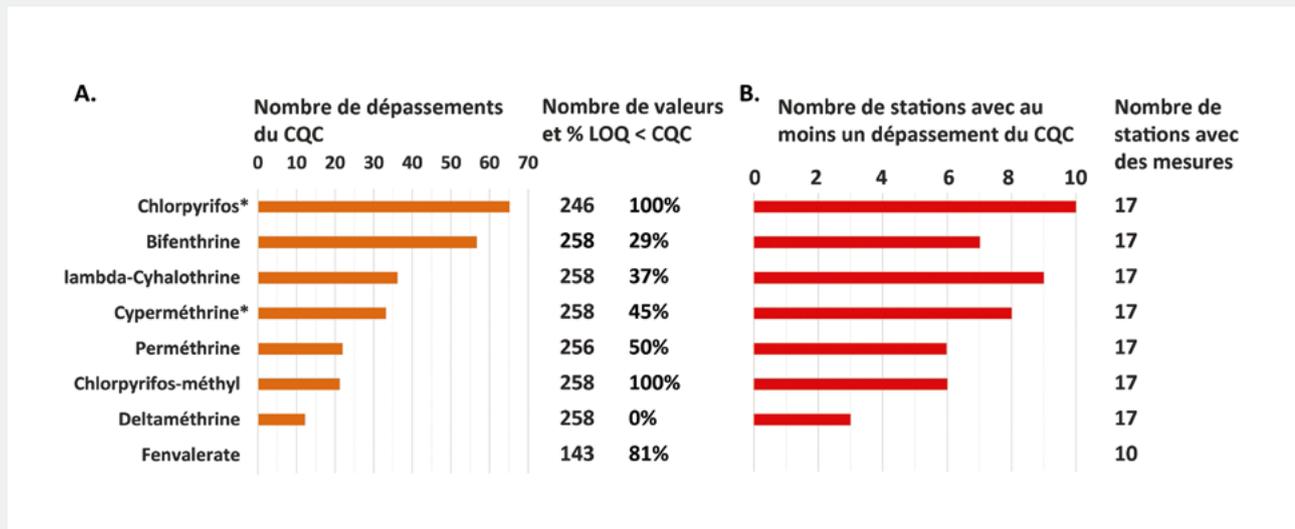


Fig. 2 A. Nombre de dépassements du critère de qualité chronique (CQC) en 2019 pour chaque substance; à droite, le nombre total de valeurs considérées et le pourcentage de valeurs avec une limite de quantification inférieure au critère de qualité chronique (% LOQ < CQC). B. Nombre de stations de mesure avec au moins un dépassement du CQC en 2019 pour chaque substance; à droite, le nombre de stations avec des mesures effectuées. * Les 2 substances avec des exigences numériques spécifiques fixées dans l'OEaux sont indiquées avec un astérisque.

rieur à 20 dans 6 stations, compris entre 10 et 20 dans 3 stations, et inférieur à 10 dans 8 stations.

Avec un total de 248 dépassements, ces résultats montrent les risques chroniques importants que font peser les Pyr&OrgP sur les écosystèmes aquatiques. Ces derniers pourraient être encore plus importants, parce que des CQC robustes n'étaient pas disponibles pour toutes les substances analysées. En effet, la téfluthrine, la transfluthrine et la cyfluthrine montraient 24 dépassements de leurs CQ *ad-hoc* dans 7 stations différentes, dont 20 dépassements pour la téfluthrine seule. Ces résultats provisoires démontrent la nécessité de développer des critères de qualité robustes pour ces substances potentiellement problématiques..

ÉVALUATION DES RISQUES CHRONIQUES LIÉS AU MÉLANGE

Le quotient de risque chronique du mélange (QRC_{mix}) des Pyr&OrgP dans chacune des 17 stations de mesure était supérieur à 1 dans un échantillon au minimum (fig. 3). Dans 15 stations il était supérieur à 1 durant deux mois et demi au minimum (5 échantillons, 30% du temps). En moyenne sur toutes les stations, le QRC_{mix} a été supérieur à 1 durant 59% du temps (tab. 1) et supérieur à 10 durant 23% du temps. Une différence est observée entre la période allant d'avril à juillet et la période allant d'août à octobre, ainsi que le mois de mars. En effet, le QRC_{mix} était supérieur à 1 de manière très répandue d'avril à fin juillet (73% des échantillons).

A l'inverse, durant la période allant d'août à octobre, ainsi que durant le mois de mars, le QRC_{mix} était moins régulièrement supérieur à 1 (45% des échantillons).

Dans le Landgraben (SH), le QRC_{mix} était supérieur à 1 durant toute la saison de mars à octobre, et dans le Chrümmlisbach (BE) et le Furtbach (ZH) seul un échantillon montrait un QRC_{mix} inférieur à 1. Dans 4 stations, le QRC_{mix} était supérieur à 10 durant plus de 50% du temps (Landgraben, SH; Chrümmlisbach, BE;

Furtbach, ZH; Combagnou, VD) (tab. 1). A l'inverse, le Küntenerbach (AG) et le Mönchaltorfer Aa (ZH) font figures d'exception avec, respectivement, 1 et 2 échantillons seulement qui présentaient un QRC_{mix} supérieur à 1, mais ceux-ci montraient des valeurs supérieures à 10. Ainsi, ces résultats montrent que, sur de longues périodes et dans de nombreuses stations de mesure, les Pyr&OrgP représentent des risques importants pour les organismes aquatiques.

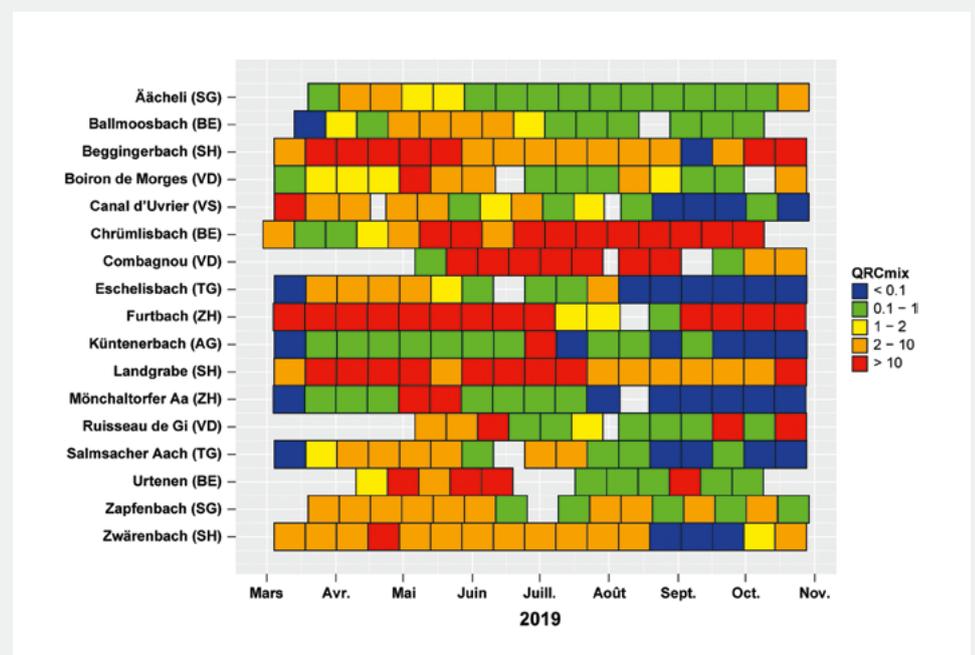


Fig. 3 Quotient de risque du mélange (QRC_{mix}) des insecticides Pyr & OrgP analysés dans 17 stations de mesure de mars à octobre 2019. Les différentes classes de qualité associées aux échantillons composites de 14 jours sont définies selon le code couleur suivant: bleu = très bon; vert = bon; jaune = moyen; orange = médiocre; rouge = mauvais.

EXCURSUS: CHANGEMENTS INTERANNUELS - L'EXEMPLE DU CHRÜMMLISBACH (BE)

Le quotient de risque chronique du mélange (QRC_{mix}) a pu être calculé avec les données disponibles pour ce cours d'eau durant trois années consécutives, de 2017 à 2019, durant la période de mars à octobre (fig. 4). Sur les 44 échantillons considérés, seuls 3 ne dépassaient pas la valeur de 1. Ainsi, durant 82 semaines sur 88 sur 3 saisons des effets négatifs sur les invertébrés aquatiques liés aux Pyr & OrgP ne pouvaient être exclus. Le QRC_{mix} était supérieur à 10 durant 34 semaines, entre 2 et 10 durant 32 semaines et entre 1 et 2 durant 16 semaines.

En calculant la contribution de chaque substance au QRC_{mix} par échantillon, ce sont surtout 3 substances qui contribuaient significativement au risque du mélange: le chlorpyrifos (moyenne = 42%), la lambda-cyhalothrine (27%) et la perméthrine (23%). La contribution moyenne du chlorpyrifos au risque global était continu durant les trois saisons et variait entre 32 et 52% selon l'année. L'influence de la lambda-cyhalothrine sur le risque du mélange était plus importante en 2017 (57%) par rapport aux deux autres années (11 et 14%). La contribution de la perméthrine était très faible en 2017 (5%) mais plus importante durant l'année 2019 (37%).

Cet exemple nous montre que pendant plus de 90% du temps de la durée de la saison de culture les risques chroniques liés aux Pyr & OrgP sont importants dans ce cours d'eau. Il nous indique aussi que, selon les années, les substances qui sont majoritairement responsables de ces risques changent.

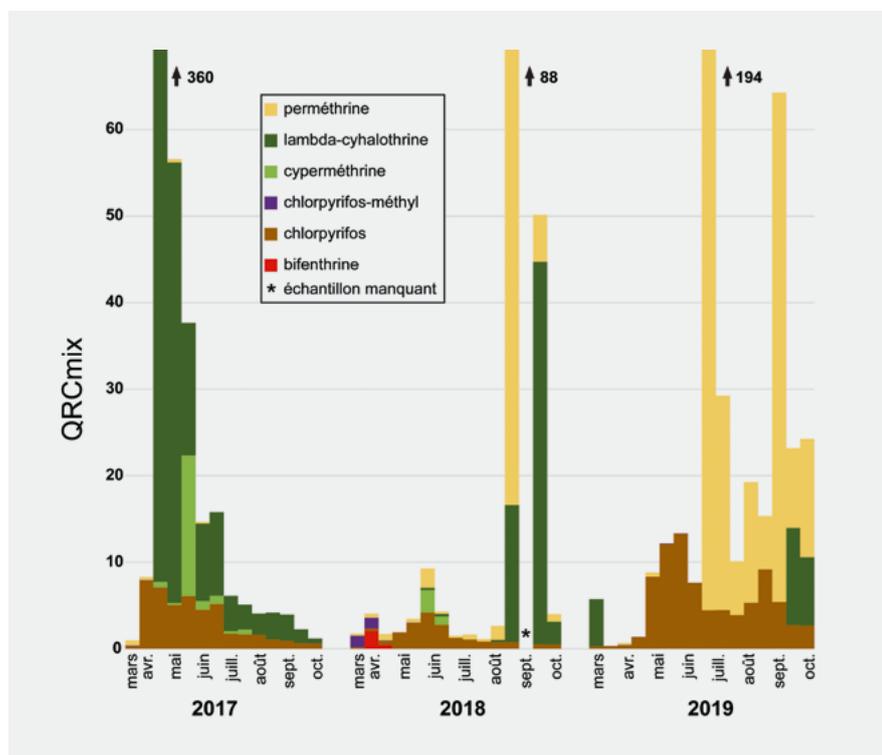


Fig. 4 Quotient de risque du mélange (QRC_{mix}) des insecticides analysés pour les invertébrés dans le Chrümmlisbach (BE) pour les années 2017 à 2019. Les QRC de chaque substance contribuant au QRC_{mix} sont différenciés par couleur.

COMPARAISON AVEC LES AUTRES PESTICIDES

La contribution moyenne des Pyr & OrgP aux risques totaux liés aux pesticides analysés dans les 17 stations de mesure NAWA de mars à octobre 2019 était de 63% (fig. 5). Celle-ci variait de 27 à 87% selon les stations, avec des valeurs élevées (>70%) dans le Zapfenbach (SG), le

Ballmoosbach (BE), le Beggingerbach et le Landgraben (SH), ainsi que dans le Boiron de Morges et le Combagnou (VD). Ces valeurs relatives sont une appréciation basée sur une hypothèse simple d'addition des risques individuels, et nous n'avons pas tenu compte du groupe cible d'organismes les plus sensibles pour chaque échantillon. Aussi, la proportion

des risques aurait été encore plus grande si nous n'avions tenu compte uniquement des risques relatifs aux invertébrés. Néanmoins, ces résultats confirment que quelques molécules d'insecticides représentent la majeure partie des risques totaux que l'ensemble des pesticides mesurés pose dans la plupart des cours d'eaux analysés. Cela avait été démontré dans le Chrümmlisbach en 2017 par Rösch *et al.* [7] et modélisé par Korkaric *et al.* [6] à l'aide d'indicateurs théoriques pour les eaux de surface à l'échelle nationale.

DISCUSSION: PPh VERSUS BIOCIDES

Sur les 19 substances mesurées en 2019, 8 substances étaient homologuées uniquement en qualité de biocides, 3 uniquement en tant que PPh, 6 substances possédaient une double homologation et 2 substances n'étaient pas autorisées (tab. 2).

Parmi les 3 substances qui étaient uniquement homologuées comme PPh, les 2 insecticides organophosphorés chlorpyrifos et chlorpyrifos-méthyl ont été détectés dans toutes les stations de mesure et montraient de très nombreux dépassements de leurs CQC. La téfluthrine, quant à elle, était détectée de manière répandue également (9 stations) mais avec des concentrations faibles. Son utilisation uniquement comme produit de traitement des semences, notamment des betteraves, pourrait expliquer ce résultat. En effet, les produits de traitement des semences importées ne sont pas comptabilisés dans les statistiques de ventes des PPh de l'OFAG [9] (cf. tab. 2). L'absence de CQC robuste pour cette substance ne permettait pas d'évaluer les risques liés à cette substance.

Parmi les 8 substances qui étaient uniquement homologuées comme biocides, seule la perméthrine était fréquemment détectée. Celle-ci est effectivement la substance active la plus utilisée dans les produits biocides, que ce soit dans la lutte contre les insectes ou dans la protection du bois [8] (tab. 2). Les 7 quantifications de cyfluthrine peuvent être imputées à de sporadiques utilisations biocides vu qu'elle n'a été vendue qu'avec une quantité estimée inférieure à 100 kg par année [8]. La cyphénothrine et la transfluthrine ont été rarement détectées et les autres substances n'ont jamais été détectées. Parmi les 6 substances qui étaient dou-

blement homologuées (PPh & biocides), 3 substances étaient fréquemment retrouvées dans les eaux de surface: la bifenthrine, la cyperméthrine et la lambda-cyhalothrine. Pour ces 2 dernières l'utilisation en tant que PPh était probablement plus importante qu'en tant que biocides selon les données à disposition (cf. tab. 2). La bifenthrine, quant à elle, présentait de nombreux dépassements et représente un cas particulier. Elle est certes autorisée comme substance biocide, mais aucun produit contenant cette substance n'était vendu. Cela signifie que les concentrations provenaient d'applications phytosanitaires. Pour la deltaméthrine et l'étofenprox, les quantités annuelles vendues ou estimées sont relativement similaires entre les PPh et les produits biocides. Ainsi, les détections et les dépassements du CQC pour ces substances ne peuvent pas être imputés plus à une utilisation phytosanitaire qu'à une utilisation biocide.

Finalement, ces résultats indiquent clairement une utilisation phytosanitaire pour la majorité des substances fréquemment détectées, à l'exception de la perméthrine. Toutefois, le statut d'autorisation d'une substance n'indique pas forcément

si les substances proviennent des zones agricoles ou d'habitation. En effet, la perméthrine est utilisée dans les étables [18] et la cyperméthrine peut également être utilisée comme PPh dans les espaces verts urbains ou dans les zones de forêt pour lutter contre les insectes durant le stockage du bois [19].

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les données NAWA MP 2019 relatives aux insecticides de la famille des pyréthrinoïdes et à 2 substances organophosphorés (Pyr&OrgP) permettent une première évaluation de la pollution liée à ces insecticides au niveau nationale. En effet, la prise d'échantillons similaire et coordonnée dans 17 stations de mesure, puis la quantification à l'aide de méthodes analytiques extrêmement sensibles permet d'obtenir une évaluation la plus complète possible. Celle-ci n'a été possible que grâce à un engagement considérable de la part des Cantons et de la Confédération, ainsi qu'à une collaboration fructueuse avec de multiples partenaires (Eawag, Centre Ecotox, VSA). Avec au moins 3 substances détectées par station, ces résultats montrent que les insecticides

Pyr&OrgP sont fréquemment détectés et de manière étendue. Bien que les concentrations mesurées soient majoritairement inférieures à 1 ng/l, elles représentent des risques importants pour les organismes aquatiques. En effet, les critères de qualité écotoxicologique ont été dépassés 248 fois de mars à octobre 2019 dans les 17 stations considérées. Aussi, tant du point de vue spatial que temporel, ces dépassements étaient répandus et fréquents. Ces résultats confirment que 7 molécules d'insecticides représentaient la majeure partie des risques totaux liés à environ 60 pesticides de mars à octobre 2019. Enfin, de manière générale, les apports des PPh se retrouvaient plus fréquemment dans les cours d'eau que les apports liés aux applications biocides.

Cette première évaluation à l'échelle nationale des risques liée à aux insecticides Pyr&OrgP est la plus exhaustive possible à ce jour. Toutefois ils sont probablement sous-évalués pour différentes raisons: toutes les substances n'ont pas été analysées dans chaque station, les LOQ pour certaines substances étaient souvent supérieures à leur CQC et les substances ne disposant pas de CQC suffisamment robustes n'ont pas été

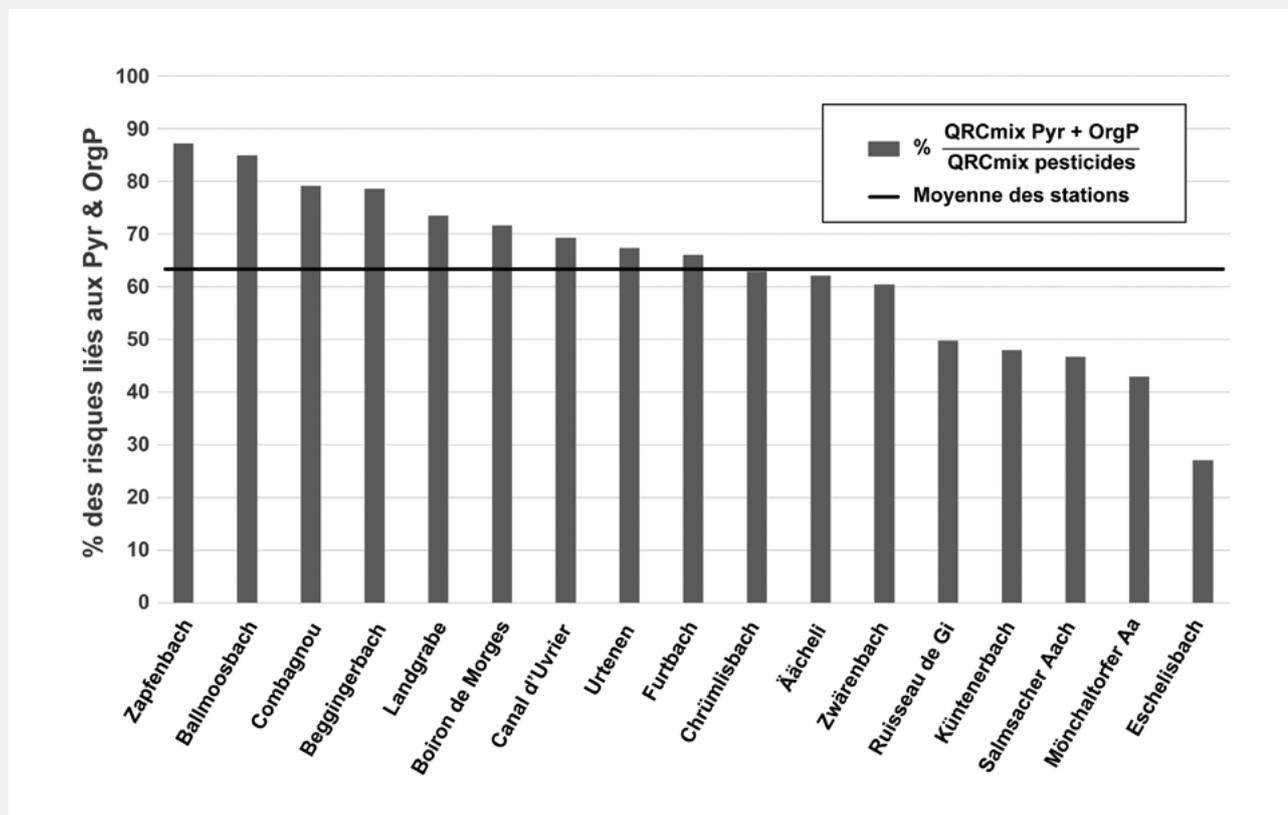


Fig. 5 Pourcentages des risques chroniques liés aux insecticides pyréthrinoïdes et organophosphorés ($QRC_{mix\ Pyr\ \&\ OrgP}$) par rapport au total des risques calculés de l'ensemble des pesticides ($QRC_{mix\ Pesticides}$) mesurés dans les 17 stations NAWA MP de mars à octobre 2019. La moyenne des stations de mesure (ligne) est calculée à partir du pourcentage moyen calculé sur tous les échantillons d'une station de mesure.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier ici les services cantonaux de la protection des eaux pour la bonne collaboration, ainsi que la section Bases hydrologiques état des eaux de l'office fédéral de l'environnement (OFEV) pour la mise à disposition des données. Merci aussi à *Irene Wittmer* de la plateforme Qualité de l'eau du VSA, ainsi qu'à *Nicole Munz* et *Anke Hofacker* de la section Qualité des eaux de l'OFEV pour leurs précieux commentaires sur l'article.

considérées. Pour 3 de ces dernières, des critères de qualité robustes seraient bienvenus au vu des dépassements de leurs CQC *ad hoc*.

L'évolution des techniques analytiques et des connaissances écotoxicologiques dans un futur proche pourront améliorer l'appréciation du risque global lié aux Pyr & OrgP. Par ailleurs, l'interdiction récente de l'usage phytosanitaire de plusieurs insecticides (p.ex. chlorpyrifos, chlorpyrifos-méthyl, bifenthrine, thiaméthoxame, thiaclopride et imidaclopride) induira sans doute des changements importants de la pollution liée aux insecticides dans les cours d'eau. En ce sens, les résultats présentés ici correspondent à une première évaluation à l'échelle nationale et une analyse similaire des données NAWA MP des années ultérieures sera nécessaire pour évaluer l'évolution de l'exposition et des risques liés aux insecticides.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Spycher, S. et al. (2019): Anhaltend hohe PSM-Belastung in Bächen – NAWA SPEZ 2017: Kleine Gewässer in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft verbreitet betroffen. Aqua & Gas. 4/2019: 14–25 (Disponible dans l'e-paper également en version française «Pollution élevée des ruisseaux par les PPh»).*
- [2] *Doppler, T. et al. (2020): Mikroverunreinigungen im Gewässermonitoring – Ausbau von NAWA TREND und erste Resultate. Aqua & Gas 7/8-2020: 44–53 (Disponible dans l'e-paper également en version française «Micropolluants dans le monitoring des eaux de surface»).*
- [3] *Antwi, F.B.; Reddy, G.V.P. (2015): Toxicological effects of pyrethroids on non-target aquatic insects. Environmental Toxicology and Pharmacology. 40(3): 915–923*
- [4] *Centre Ecotox (2017): Les pyréthrinoides dans l'environnement. Fiche d'information. Centre Suisse d'écotoxicologie appliquée*
- [5] *Koshlukova, S.E.; Reed, N.R. (2014): Chlorpyrifos. In: Wexler, P. (ed.): Encyclopedia of Toxicology (third edition), Academic Press: Oxford: 930–934*
- [6] *Korkaric, M. et al. (2020): Datengrundlage und Kriterien für eine Einschränkung der PSM-Auswahl im ÖLN: Schutz der Oberflächengewässer, der Bienen und des Grundwassers (Metaboliten) sowie agronomische Folgen der Einschränkungen. Agroscope Science. 106: 1–31*
- [7] *Rösch, A. et al. (2019): Geringe Konzentrationen mit grosser Wirkung. Nachweis von Pyrethroid- und Organophosphatinspektiziden in Schweizer Bächen im pg I-1-Bereich. Aqua & Gas. 11(11): p. 54–66*
- [8] *Spycher, S.; Ritscher, A.; Dübendorfer, C. (2021): Biozide mit insektizider Wirkung. Mengenabschätzung des schweizweiten Einsatzes. EBP*
- [9] *OFAG: O.f.d.I.A. Substances actives de produits phytosanitaires: volume des ventes. Dernier accès: 20 décembre 2021; disponible auprès de: <https://www.blw.admin.ch/blw/fr/home/nachhaltige-produktion/pflanzenschutz/verkaufsmengen-der-pflanzenschutzmittel-wirkstoffe.html>*
- [10] *Albaseer, S.S. et al. (2010): An overview of sample preparation and extraction of synthetic pyrethroids from water, sediment and soil. Journal of Chromatography A 1217(35): 5537-5554*
- [11] *Hladik, M.L.; Kuivila, K.M. (2009): Assessing the Occurrence and Distribution of Pyrethroids in Water and Suspended Sediments. Journal of Agricultural and Food Chemistry 57(19): 9079-9085*
- [12] *Rösch, A. et al. (2019): Pictogram per liter quantification of pyrethroid and organophosphate insecticides in surface waters: a result of large enrichment with liquid-liquid extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization. Analytical and Bioanalytical Chemistry 411(14): 3151-3164*
- [13] *Moschet, C. et al. (2019): Task-force «Pyrethroide»: Erfolgreiche Zusammenarbeit der Kantone auf der Suche nach toxischen Insektiziden im Gewässer. Aqua & Gas 11/2019: 68–73*
- [14] *European Commission (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards*
- [15] *Junghans, M. et al. (2018): Beurteilung des Umweltrisikos mit zeitproportionalen Mischproben: Analyse von realen Expositionsprofilen mittels Modellierungen zur zeitabhängigen Ökotoxizität. Aqua & Gas 4/2018: 50–57.*
- [16] *Junghans, M.; Kunz, P.; Werner, I. (2013): Toxizität von Mischungen: Aktuelle, praxisorientierte Ansätze für die Beurteilung von Gewässerproben. Aqua & Gas 5/2013: 54–61*
- [17] *Price, P. et al. (2012): A decision tree for assessing effects from exposures to multiple substances. Environmental Sciences Europe 24(1): 26. <https://doi.org/10.1186/2190-4715-24-26>*
- [18] *Dübendorfer, C. et al. (2020): Insektizideinsätze in der Nutztierhaltung – Vorstudie. EBP*
- [19] *Forster, M. (2019): Hochgiftige Insektizide im Schweizer Wald. Oekoscope 1/19: 6–9*

Fachkurs

BLICK INS GEWÄSSER NACH MODUL G

01.06.2022 REGION ST. GALLEN | 06.09.2022 IN BERN



membratec.ch
la pureté de l'eau



3960 Sierre

• Wasseraufbereitung

• 027 456 86 30

Bodyguards für Ihre Mitarbeitenden ...

www.ecoanalytics.ch

Unsere Produkte – Auf Ihre Anwendung zugeschnitten

- Gleichzeitige Überwachung von bis zu 4 Gasen
- Kompakt, leicht und einfach zu bedienen
- Alarmierung optisch, akustisch und vibrierend

BW Icon: Lebensdauer von 2 Jahren, für die 4 gängigsten Gasgefahren (LEL, O₂, H₂S, CO)

BW Icon+: Kalibrierbar, für 4 Gase, (auswählbar aus LEL, O₂, H₂S, CO, SO₂, Cl₂)

BW Icon Flex: Kalibrierbar, für 5 Gase, (auswählbar aus 15 Gasarten)



Eco Analytics
Sicherheit dank Gaswarntechnik

Eco Analytics AG • Weidenweg 17 • CH-4310 Rheinfelden
Telefon +41 61 827 94 00 • info@ecoanalytics.ch



aqua pro
8. – 10. Juni 22
Bulle, Stand 20-78

WASSER IST UNSER ELEMENT

Immer und überall frisches und sauberes Wasser

Unsere Spezialisten entwickeln individuelle und massgeschneiderte Lösungen.

HÄNY
Pumpen, Turbinen und Systeme

Häny AG • CH-8645 Jona • www.haeny.com