



ÉCOLE POLYTECHNIQUE  
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

# Sources diffuses de micropolluants dans le Léman : Etude de bassins versants spécifiques et définition d'outils d'extrapolation

Luca Rossi

Lydie Chesaux

Lausanne, 01.05.2013

## Impressum

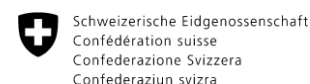
### Editeur :

EPF Lausanne  
Laboratoire de technologie environnementale ECOL  
IIE/ENAC  
Station 2  
CH-1015 Lausanne



Projet mandaté par l'Office fédéral de l'environnement (OFEV), CH-3003 Bern  
Référence : 00.0168.PZ / K413-0252

Christian Leu, OFEV, 3063 Ittigen  
Michael Schärner, OFEV, 3063 Ittigen



Avec la participation de l'Eawag pour un screening sur le Rhône :

Heinz Singer, Eawag, Dübendorf (heinz.singer@eawag.ch)  
Philipp Longree, Eawag, Dübendorf (philipp.longree@eawag.ch)



### Citation du rapport :

Rossi L, Chesaux L (2013). Sources diffuses de micropolluants dans le Léman : Etude de bassins versants spécifiques et définition d'outils d'extrapolation. Rapport d'étude de l'EPFL, laboratoire de technologie écologique (ECOL), sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV). EPF Lausanne, 101 p + Annexes.

### Accès au document :

Ce document est accessible à l'adresse : <http://infoscience.epfl.ch/record/186688>

### Remerciements

Nos plus sincères remerciements vont à toutes les personnes qui ont activement participé à cette étude, et plus particulièrement à Htet Kyi Wynn pour tout le travail d'analyse. Nous tenons également à remercier le METAS (A. Oppliger et E. Lehmann), les autorités des Cantons du Valais (M. Bernard) et du Canton de Vaud et notamment le SESA (P. Vioget, A. Strawczynski, B. Cordey), la CIPEL (A. Klein et M. Condamines), les collaborateurs du groupe ECHO à l'EPFL (P. Queloz et B. Sperandio), l'Université de Lausanne (N. Chèvre), l'Eawag (I. Wittmer, H. Singer et P. Longree), AGRIDEA (P. Julien), SYNGENTA (J. Wernly) ainsi que tous les étudiants qui ont participé aux différents aspects de cette étude : Delphine Letenneur, Quentin Chollet, Pascal Stalder, Sylvain Gorgerat, Lucas Rumley, Jonathan Sidler, Aurélie Schenk.

*Photo page de titre : L. Rossi, coucher de soleil sur le Léman depuis la navette CGN entre Evian et Lausanne*

## Table des matières

### Contents

1.	Introduction.....	11
2.	Matériel et méthode .....	13
2.1.	Choix des sites de mesure.....	13
2.1.1.	Bassin versant du Rhône.....	13
2.1.2.	Bassin versant de la Chamberonne .....	15
2.1.3.	Bassin versant de la Venoge .....	16
2.2.	Substances retenues.....	17
3.	Résultats des analyses sur le Rhône.....	21
3.1.	Historique des mesures de micropolluants sur le Rhône .....	21
3.2.	Ligne directrice Valaisanne sur les micropolluants.....	24
3.3.	Mesure des débits sur le Rhône .....	25
3.4.	Mesure de micropolluants.....	26
3.5.	Influence des facteurs concentrations et débits sur le calcul des charges annuelles .....	29
3.6.	Screening Eawag .....	33
3.6.1.	Résultats .....	35
3.6.2.	Recherche qualitative de substances spécifiques .....	38
3.6.3.	Identification des substances inconnues.....	39
3.6.4.	Comparaison inter-laboratoire.....	39
3.7.	Différentiation des sources.....	40
3.7.1.	Données agricoles.....	41
3.7.2.	Sources industrielles.....	43
3.7.3.	Sources urbaines.....	44
4.	Résultats des mesures sur la Chamberonne .....	47
4.1.	Historique des mesures et analyses sur la Chamberonne.....	48
4.2.	Mesure des débits.....	50
4.3.	Résultats.....	51
4.4.	Evolution des concentrations au sein du bassin versant .....	54
4.5.	Estimation des sources agricoles .....	55
5.	Résultats Venoge.....	59
5.1.	Historique des mesures de produits phytosanitaires sur la Venoge .....	59
5.2.	Mesure des débits.....	61

5.3.	Résultats des mesures sur la Venoge .....	63
5.4.	Estimation des apports pour le bassin de la Venoge.....	65
6.	Proposition d'outils d'échantillonnage pour les pollutions diffuses .....	69
6.1.	Aspects théoriques .....	70
6.1.1.	Erreur de sélection ponctuelle (PSE) .....	71
6.1.2.	Erreur fondamentale d'échantillonnage, FSE.....	71
6.1.3.	Erreur de matérialisation (PME) .....	72
6.1.4.	Erreur lié aux débits (SWE) .....	72
6.1.5.	Erreur liée à l'analyse chimique (TAE) .....	72
6.2.	Résultats.....	74
6.2.1.	Rhône.....	74
6.2.2.	Vuachère.....	79
6.2.3.	Aabach .....	81
6.3.	Résultats et discussions .....	82
7.	Définition d'indicateurs de pollution diffuse d'origine agricole pour le classement de bassins versant.....	87
7.1.	Démarche.....	88
7.2.	Activité agricole du bassin versant .....	90
7.3.	Vulnérabilité du bassin versant .....	91
7.4.	Discussions .....	93
8.	Conclusions et perspectives .....	95
9.	Bibliographie.....	97

**Annexes :**

- Annexe 1 : Caractéristiques physico-chimiques des substances analysées
- Annexe 2 : Méthode analytique
- Annexe 3 : Résultats d'analyses physico-chimiques Rhône
- Annexe 4 : Résultats d'analyses physico-chimiques Chamberonne
- Annexe 5 : Résultats d'analyses physico-chimiques Venoge
- Annexe 6 : Rapport Screening Eawag

## Résumé

Les sources diffuses de contamination dans le Lac Léman font régulièrement l'objet de suivi par l'entremise de la CIPEL et de travaux de recherche, notamment le projet LEMAN21 ([www.leman21.ch](http://www.leman21.ch)). Plusieurs questions restent néanmoins ouvertes, en ce qui concerne l'origine de cette contamination, son importance et la manière de l'appréhender.

Dans le cadre d'un mandat de l'Office fédéral de l'environnement, ce travail a pour buts :

1. Identifier et quantifier les sources diffuses de micropolluants dans le lac Léman par le biais de prélèvements et d'analyse sur 3 affluents du Léman
2. Développer une approche méthodologique pour l'échantillonnage de sources diffuses de micropolluants
3. Proposer une approche conceptuelle pour l'ensemble des apports diffus dans le lac Léman

Trois bassins versants ont été équipés de systèmes de mesure des débits et d'échantillonneurs afin de mesurer les concentrations de 19 substances lors d'événements pluvieux et par temps sec : Rhône (Porte-du-Scex), Chamberonne et Venoge. Sur le Rhône, 3 campagnes d'échantillonnage sur 14 jours (échantillons composites journaliers) ont été menées. Les échantillons moyens ont été également analysés en suivant la méthodologie de Screening développée par l'Eawag sur le Rhin. Les résultats montrent des concentrations relativement faibles pour le Rhône, avec la présence de quelques substances à caractère industriel. Les gammes de concentrations sont similaires à celles mesurées sur le Rhin. La méthodologie de Screening a permis d'identifier une molécule non communément mesurée sur le Rhône. Les concentrations sur les rivières Chamberonne et Venoge, des cours d'eau représentatifs des affluents du Léman en termes de concentrations en pesticides, montrent des concentrations relativement faibles par temps sec et une dynamique importante par temps de pluie conduisant à des concentrations dépassant parfois les normes de qualité environnementales (NQE).

Pour chaque bassin versant, les quantités de substances utilisées en agriculture ont été estimées sur la base de l'outil PESTIBASE développé par la CIPEL. Pour le bassin du Rhône, la comparaison entre les quantités théoriques appliquées et les concentrations mesurées dans le Rhône est satisfaisante. Une enquête détaillée sur une partie du bassin versant de la Chamberonne a également été effectuée.

L'étude de la **représentativité des résultats** a été effectuée en utilisant des outils basés sur la théorie de l'échantillonnage. Pour le Rhône, des incertitudes de l'ordre de 35% sur les masses annuelles de micropolluants sont estimées pour les composés dissous, en suivant la méthodologie actuelle. Pour la mesure des composés adsorbés, une modification du système de prélèvement est souhaitable pour limiter les incertitudes. Dans le cas des autres cours d'eau, la prise d'échantillons sur 24 heures pendant l'année ne permet pas d'estimer correctement les charges annuelles (incertitudes de l'ordre de 60% même avec 40 échantillons par an). L'étude de scénarios est fortement recommandée avant de se lancer dans des programmes de monitoring. La mise en place d'un guide ou d'une directive sur l'échantillonnage de composés diffus est fortement recommandée.

Une démarche conduisant à la définition d'indicateurs de pollution diffuse d'origine agricole pour le **classement de bassins versants** est proposée, basée sur l'activité agricole et la vulnérabilité des bassins versants. Un test d'application a été mené sur les bassins versants de la Chamberonne et de la Venoge, démontrant la faisabilité de la démarche en utilisant les outils et données disponibles dans le contexte lémanique. Les critères et les poids à attribuer aux différents indicateurs doivent être discutés par un groupe d'expert.



## Abstract

Diffuse sources of contamination in Lake Geneva are regularly monitored through the CIPEL and research activities, including the LEMAN21 ([www.leman21.ch](http://www.leman21.ch)) project. However, several questions remain open regarding the origin of the contamination, its importance and how to understand it. The Federal Office for the Environment mandates this report which goals are:

1. To identify and quantify diffuse sources of micropollutants in Lake Geneva through sampling and analysis of three tributaries of Lake Geneva;
2. To develop a methodological approach for sampling diffuse sources of micropollutants;
3. To propose a conceptual approach for all diffuse inputs into Lake Geneva

Three watersheds were equipped with flow measurement systems and auto-samplers to measure the concentrations of 19 substances during rain events and dry weather: Rhône watershed (Porte-du-Scex) Chamberonne and Venoge. On the Rhône river, three sampling campaigns of 14 days (daily samples) were conducted. Three average 14 days samples were also analyzed following the Screening methodology developed by Eawag on the Rhine River. The results show relatively low concentrations in the Rhone, with the presence of some industrial substances. The concentration ranges are similar to those measured on the Rhine. Screening methodology allows identifying a molecule not commonly measured in the Rhone River.

Results obtained in rivers Chamberonne and Venoge stream are representative of the tributaries of Lake Geneva in terms of pesticide concentrations. The results of our measurements show relatively low concentrations in dry weather and high pollutant dynamic during rain weather leading to concentrations sometimes exceeding standards environmental quality standards (EQS).

For each watershed, the quantities of substances used in agriculture were estimated on the basis of the tool developed by CIPEL (PESTIBASE). For the Rhone basin, the comparison between the theoretical quantities applied and measured concentrations in the Rhône is satisfactory. A detailed survey of part of the Chamberonne watershed was also performed.

The study of the reliability of the results was performed using tools based on the sampling theory. For the Rhone, the uncertainties on the annual mass discharged to Lake Geneva are estimated at 35% for dissolved compounds. For adsorbed compounds, a change in the sampling procedure is needed to reduce the level of uncertainties. In the case of other rivers, taking average samples over 24 hours during the year can't estimate the annual load in a satisfying way (uncertainty of about 60% even with 40 samples per year). The study of sampling scenario is strongly recommended before embarking monitoring programs. The establishment of a guideline or a directive on diffuse pollutant sampling is highly recommended.

A concept leading to the development of indicators of diffuse pollution from agricultural sources for the classification of watersheds is proposed, based on agricultural activities and watershed vulnerability. An application test was conducted on Chamberonne and Venoge watersheds, demonstrating the feasibility of this approach using the tools and data available in the Geneva Lake context. Criteria and assigned weights to the different selected indicators still need to be discussed by an expert group.

As a conclusion, we find that the measurement of micropollutants in different rivers is now considered as a goal in itself. But the real goal is to supply information for management tools dedicated to the preservation of the natural environment. These tools are, at present, lacking. Better planning of measurement campaigns based on specific goals and scenarios defined thanks to these tools is essential to avoid accumulating little or no representative information.

Prioritization of watersheds, in terms of diffuse pollution contamination and risk is a need to better target actions to preserve the environment of Lake Geneva.



## Zusammenfassung

Diffuse Quellen der Kontamination des Genfer See werden routinemässig von den des CIPEL untersucht. Forschungsprojekten wie LEMAN21 Projekt ([www.leman21.ch](http://www.leman21.ch)) liefern auch wertvolle Informationen über den Genfer See. Nichtsdestotrotz verbleiben offene Fragen bezüglich der Quellen der Kontamination, Ihrer Relevanz und bezüglich der grundlegenden Prozesse. Die Ziele dieses von der Eidgenössischen Bundesanstalt für Umwelt (BAFU) in Auftrag gegebenen Berichts sind wie folgt:

1. Identifikation und Quantifizierung der Quellen von Mikroverunreinigungen durch Beprobung und Analyse dreier Zuflüsse;
2. Entwicklung von Methoden zur Beprobung diffuser Quellen der Mikroverunreinigungen;
3. Vorschlag einen konzeptuellen Ansatzes zur Untersuchung aller diffusen Einträge in den Genfer See.

Drei Teileinzugsgebiete des Genfer Sees (Einzugsgebiete der Rhône (Porte-du-Scex), Chamberonne und Venoge) wurden mit Abflussmessstationen und Autosamplern ausgerüstet um die Konzentration 19 verschiedener Substanzen sowohl während Niederschlagsereignissen als auch während länger anhaltenden Trockenperioden aufzuzeichnen. An der Rhone wurden drei Messkampagnen von 14-tägiger Dauer mit täglicher Beprobung durchgeführt. Zudem wurden drei 14-tägige Mischproben nach der von der EAWAG für den Rhein entwickelten Methode analysiert. Die Ergebnisse zeigen relativ geringe Konzentrationen der Verunreinigung in der Rhone, jedoch wurden mehrere industrielle Substanzen nachgewiesen. Die Konzentrationen sind mit den im Rhein gemessenen vergleichbar. Die Scening-Methode erlaubt jedoch die Identifikation eines Moleküls, das im Rhein gewöhnlich nicht nachgewiesen wird.

Die Konzentrationen in der Chamberonne und Venoge sind repräsentativ für Zuströme des Genfer Sees bezüglich der Verunreinigung mit Pestiziden. Die Messergebnisse zeigen relativ geringe Konzentrationen in Trockenperioden. Dagegen resultiert die hohe Dynamik der Konzentration im Verlauf von Niederschlagsereignissen bisweilen in Verstösse gegen Umwelt Qualitätsstandards.

Für jedes Teileinzugsgebiet wurde die Menge des landwirtschaftlichen Pestizideintrags auf Basis des vom CIPL entwickelten Tools PESTIBASE abgeschätzt. Im Rhone Einzugsgebiet ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen applizierter Pestizidmenge und gemessenen Konzentrationen im Abfluss. Ebenfalls wurde eine detaillierte Untersuchung des Chamberonne Einzugsgebiets durchgeführt.

Eine Untersuchung zur Qualität und Belastbarkeit der Messergebnisse wurde unter Verwendung von Werkzeugen aus der „Sampling Theorie“ durchgeführt. Für die Rhone beläuft sich die Unsicherheit der jährlich in den Genfer See eingetragenen Fracht gelöster Substanzen auf 35%. Für adsorbierte Stoffe ist eine Adaption der Probenahme erforderlich um die Unsicherheit zu reduzieren. Für die anderen Zuströme können 24-stündige Mischproben die jährlichen Frachten nicht zufriedenstellend Abschätzen (Unsicherheiten grösser 60% auch mit mehr als 40 Proben pro Jahr). Die Evaluation von Probenahmeszenarien vor der Durchführung von Messkampagnen wird dringend empfohlen. Darüber hinaus wird die Entwicklung von Richtlinien zur Beprobung diffuser Quellen der Verunreinigung angeregt.

Die Entwicklung eines Indikators für die diffuse Verunreinigung aus landwirtschaftlichen Quellen und zur Klassifikation von Einzugsgebieten wird vorgeschlagen, der auf der landwirtschaftlichen Nutzung und der Einzugsgebietsvulnerabilität basiert. Testanwendungen eines solchen Indikators wurde in den

Einzugsgebieten der Chamberonne und Venoge durchgeführt. Diese belegen die Anwendbarkeit des Ansatzes unter Verwendung existierender Werkzeuge und Daten im Einzugsgebiet des Genfer Sees. Die Kriterien und Gewichtung der einzelnen Indikatoren muss jedoch noch von einer externen Gruppe bestätigt werden.

Wir schlussfolgern, dass die Messung von Mikroverunreinigungen in verschiedenen Zuflüssen bisher mehrheitlich als Selbstweck durchgeführt wurde. Das wirkliche Ziel muss aber sein, die Daten für ein angepasstes Management und zum Erhalt der natürlichen Umwelt in Wert zu setzen. Werkzeuge dafür sind bisher kaum verfügbar. Bessere Planung von Messkampagnen basierend auf der jeweils spezifischen Zielsetzung und unter Verwendung von Planungswerkzeuge ist für zielgerichtete Datenaufnahme unerlässlich.

Die Priorisierung von Teileinzugsgebieten hinsichtlich diffuser Verunreinigung und Risikoabschätzung ist von herausragender Bedeutung um die Umwelt des Genfer Sees nachhaltig zu schützen.

## 1. Introduction

Les apports diffus de micropolluants peuvent représenter une source importante de pollution dans un bassin versant. Cette source est encore peu connue et inventoriée par rapport aux sources ponctuelles, telles que les rejets de stations d'épuration identifiées dans le Projet MicroPoll de l'office fédéral de l'environnement [1, 2]. Ceci est dû en grande partie à une méconnaissance des substances utilisées, de leur quantité, des processus de transfert et des aléas climatiques.

Ce travail s'inscrit dans un cadre précis, le bassin versant du lac Léman, et cherche à mieux définir les apports diffus en micropolluants et à prévoir les meilleures stratégies possibles en vue de la protection de cette importante ressource en eau potable.

L'idée du présent projet est de se focaliser sur deux types de bassin versant : celui de la Chamberonne et celui du Rhône. Ce travail devra permettre de mieux quantifier les apports par ces cours d'eau et d'établir un bilan nuancé des apports diffus d'origine urbaine, agricole et industrielle dans le Lac Léman. Un troisième bassin versant, celui de la Venoge, sera utilisé pour valider les approches développées.

Les buts du projet sont ainsi de:

1. Identifier et quantifier les sources diffuses de micropolluants dans le lac Léman par le biais de prélèvements et d'analyse sur trois affluents du Léman
2. Développer une approche méthodologique pour l'échantillonnage de sources diffuses de micropolluants
3. Proposer une approche conceptuelle pour l'ensemble des apports diffus dans le lac Léman

Suite aux premières discussions sur les résultats, une étude complémentaire est venue se greffer sur les travaux initialement prévus, à savoir l'application sur le Rhône de la méthode de screening de substances appliquée au monitoring du Rhin [3]. Cette étude complémentaire, réalisée en collaboration avec l'Eawag, permet d'affiner les résultats obtenus sur le Rhône.

La présente étude est en lien avec le projet FNS ProDoc Lemman21 ([www.lemman21.ch](http://www.lemman21.ch)) qui s'intéresse globalement à la problématique des micropolluants dans le Lac Léman. Le projet Lemman21 se découpe en quatre modules de recherche, liés à l'hydrodynamique du lac, les sources de micropolluants, la dégradation de ces substances et l'estimation de leur risque pour l'environnement lacustre (Figure 1). Dans un premier temps, les efforts se sont concentrés sur la région lausannoise et la baie de Vidy, une zone relativement bien documentée.

Dans le cadre du module « source de micropolluants » (Module 2), plusieurs stations de mesures ont été mises en place en région lausannoise, afin d'identifier et caractériser l'origine de micropolluants dans le lac. Ces sites de mesures sont répartis sur des bassins versants possédant des caractéristiques morphologique typiques des bassins versant aux abords du lac, à savoir une partie amont agricole et forestière et une bande littorale relativement urbanisée.

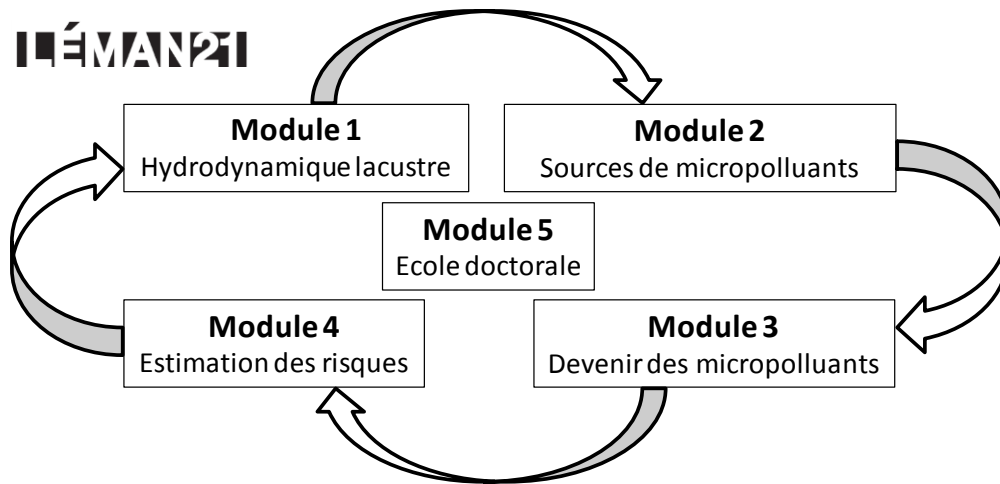


Figure 1: Les différents modules de recherche du projet « Leman21 », [www.leman21.ch](http://www.leman21.ch)

Sur la base des premiers résultats obtenus, plusieurs outils de modélisation ont été testés et appliqués sur les parties urbaines de ces bassins versants, mettant en évidence par exemple les sources diffuses de biocides en milieu urbain [4, 5] ou en milieu agricole [6].

Ces approches se sont focalisées sur des processus spécifiques à petite échelle, une agrégation des résultats à une échelle plus vaste est nécessaire afin de disposer d'outils qui permettront d'estimer les apports diffus de micropolluants à l'échelle du bassin versant lacustre dans son ensemble.

## 2. Matériel et méthode

Dans ce chapitre, les arguments quant au choix des bassins versants retenus dans cette étude sont présentés dans un premier temps. Pour chacun des bassins versants, un descriptif des conditions de mesure est détaillé. Les substances retenues, de même que le planning d'échantillonnage effectué permet de situer le cadre du travail.

### 2.1. Choix des sites de mesure

#### 2.1.1. Bassin versant du Rhône

Le bassin versant du Rhône représente le principal apport hydrique dans le lac Léman. Dans le cadre du projet « Leman21 », cet apport n'a pas été considéré dans un premier temps, car d'une part il fait déjà l'objet d'un monitoring des micropolluants par le canton du Valais, d'autre part le projet s'est principalement focalisé sur la Baie de Vidy.

La représentativité des résultats de micropolluants obtenus à la station hydrométrique de la Porte-du-Scex sur le Rhône fait l'objet de questions. Une première étude a mis en lumière les problèmes associés aux micropolluants adsorbés sur des particules, car les volumes d'échantillonnage, très faibles lors de chaque prise (2 ml), ne sont pas représentatifs de la masse totale de substance véhiculée par le Rhône [7]. D'autre part, les échantillons sont prélevés sous forme d'un échantillon moyen sur une période de 14 jours, or des variations importantes peuvent survenir pendant cette période, notamment liées aux activités industrielles en amont.

Dans le cadre de cette étude, l'idée a été d'installer, en accord avec le canton du Valais et le METAS (Institut fédéral de métrologie<sup>1</sup>), un échantillonnage complémentaire au niveau de la station de la Porte-du-Scex afin de caractériser plus finement la charge journalière en micropolluants. De plus, en prélevant une quantité plus importante, la représentativité des échantillons peut être discutée.

Sur la base des caractéristiques globale du bassin versant du Rhône et des nombreuses études déjà disponibles, un bilan global des apports en micropolluants a été dressé afin de caractériser plus finement les apports diffus par rapport aux apports industriels et urbains.

Les caractéristiques globales du bassin versant du Rhône, de même qu'une illustration de la station de mesure à la Porte-du-Scex sont données dans la Figure 2. Pour la mesure des débits et la prise d'échantillons, un préleveur ISCO 6712 non réfrigéré (24 bouteilles de 1 litre), couplé à un module d'acquisition 4-20mA pour les débits a été mis en place dans la station de mesure du METAS<sup>2</sup>. Des informations pluviométriques ont été obtenues pour différentes stations par le biais de MétéoSuisse. Les échantillons prélevés se sont effectués lors de 3 campagnes de mesures de 14 jours, en parallèle avec les analyses régulières de micropolluants organisées par le Canton du Valais. Durant chaque campagne, 24 échantillons de 1 litre sont collectés chaque jour proportionnellement au temps (250 ml chaque 15 minutes) et ramenés au laboratoire ECOL de l'EPFL. Un échantillon moyen journalier est reconstitué, proportionnellement au débit mesuré pendant la période d'échantillonnage. Cette opération est répétée pendant 14 jours.

---

<sup>1</sup> [www.metas.ch](http://www.metas.ch)

<sup>2</sup> Une convention a été établie dès le début des mesures avec le METAS

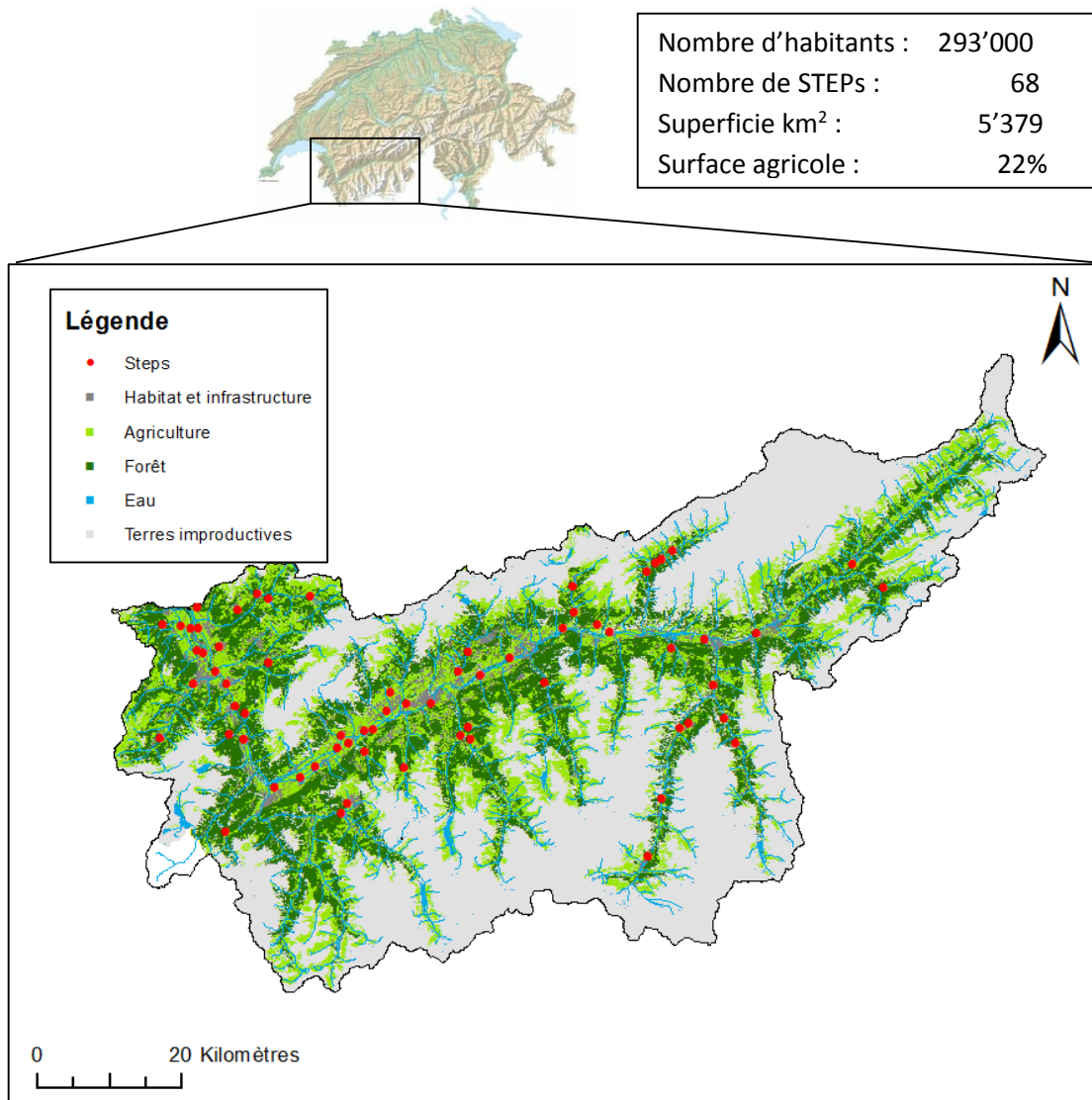


Figure 2: Caractéristique du bassin versant du Rhône amont et situation de la station de mesure Porte-du-Scex

### 2.1.2. Bassin versant de la Chamberonne

La Chamberonne est une rivière typique du bassin versant du Léman, avec une partie supérieure du bassin versant essentiellement agricole et une partie inférieure plutôt urbaine. Cette rivière a fait l'objet de plusieurs études liées à la gestion des crues et plusieurs stations hydrographiques sont déjà installées. Une bonne connaissance de l'hydrologie de ce cours d'eau est d'ores et déjà acquise. Cette rivière ne fait par contre pas partie des rivières régulièrement analysées par le canton de Vaud dans le cadre du monitoring des pesticides. Dans le cadre du « Léman21 », un site de mesure a été installé près de son embouchure dans le Léman, mais ce site n'a pas été exploité que partiellement pour l'instant, les doctorants se focalisant sur des bassins versants plus petits (comme la Vuachère [4]) ou des sources diffuses de micropolluants plus spécifiques (problématique du glyphosate utilisé en viticulture, bassin versant de la Lutrive [6]).

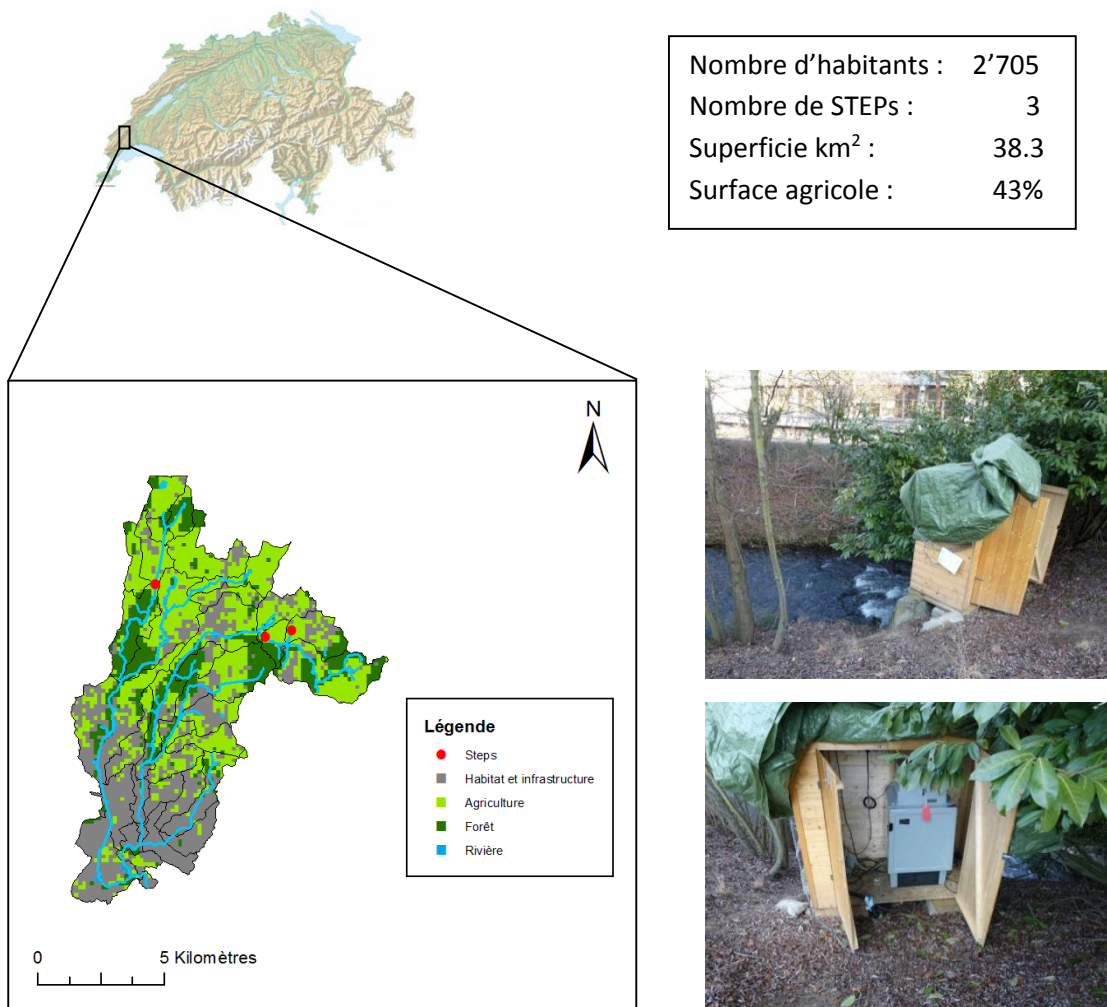


Figure 3: Situation géographique et caractéristiques du bassin versant de la Chamberonne.  
La station de mesure illustrée est localisée à proximité du rejet dans le Lac Léman.

Un autre projet de recherche<sup>3</sup> est en cours sur ce bassin versant et se focalise sur quelques herbicides utilisés dans le bassin versant de la Chamberonne. Une synergie de recherche intéressante est en train de se mettre en place sur ce bassin versant, qui pourrait être qualifié de « prototype » pour l'estimation des apports de substances diffus dans le Lac Léman. Comportant de nombreuses zones potentiellement constructibles, ce bassin versant fait également l'objet d'études en termes de développement territorial<sup>4</sup>.

Le but du présent projet est de mesurer d'autres micropolluants d'origine diffuse dans la Chamberonne. Plusieurs stations ont été ainsi installées en amont de la zone urbaine, en collaboration avec le laboratoire ECHO du prof. A. Rinaldo, afin de mieux caractériser les différentes sources de contamination (voir Chapitre 4).

La grande partie des prélèvements s'est effectuée à proximité du rejet de la Chamberonne dans le lac Léman, sur une station proche de l'Université de Lausanne. Le site de mesure est équipé d'un préleveur automatique réfrigéré (ISCO 6712FR), d'un système de mesure des débits (mesure des hauteurs d'eau par sonde de pression et des vitesses d'écoulement par mesure Doppler). Des sondes multi-paramètres (NeoTek Poncell : O<sub>2</sub>, température, conductivité électrique, turbidité) sont également couplées au système de mesure. Les échantillons prélevés sur ce site l'ont été à partir d'une hauteur d'eau prédéfinie par temps pluie. Dès que cette hauteur est atteinte, un programme d'échantillonnage est appliqué (1L par échantillon, les 6 premiers échantillons à 10 min d'intervalle, les 6 suivants à 15 min, les 6 suivants à 20 min, les 3 suivants 30 min, les 3 suivants à 60 min ; durée des prélèvements : 8h50, 24 échantillons au total). A noter que ce site est influencé par les rejets des systèmes de pompes à chaleur des hautes écoles (EPFL et UNIL), qui pompent de l'eau dans le lac et la rejette en partie dans la Chamberonne [8].

### 2.1.3. Bassin versant de la Venoge

La Venoge est une rivière qui a fait l'objet de plusieurs études par le Canton de Vaud et la CIPEL, notamment à cause d'une contamination par les PCBs, vraisemblablement liée à d'anciennes décharges [9]. La qualité de l'eau de cette rivière est en outre régulièrement analysée par le SESA (analyses de phytosanitaires). La Venoge a également été étudiée dans le cadre du projet FISCHNETZ<sup>5</sup>. Cette rivière fait l'objet d'un plan de protection spécifique (PAC Venoge<sup>6</sup>) conduisant à l'introduction d'un nouvel article constitutionnel qui définit différents objectifs de qualité. Il est donc particulièrement important de disposer de données de qualité des eaux en termes de micropolluants pour cette rivière. En raison de la proximité de son rejet dans le lac Léman avec la station de pompage d'eau potable de St-Sulpice, des données de qualité des eaux sont particulièrement souhaitées.

Un préleveur de type ISCO 6712 FR, couplé à la mesure de débit effectué par le METAS (module de transfert 4-20 mA), a été installé sur le site du METAS<sup>7</sup>. Le prélèvement est asservi à la

---

<sup>3</sup> « Catchment-scale hydrologic transport of herbicides: theory, observations, ecological risk assessment », co-dirigé par le prof. A. Rinaldo (EPFL/ENAC/IEE/ECHO) et Dr N. Chèvre (UNIL/ISTE-FGSE)

<sup>4</sup> <http://www.ouest-lausannois.ch/>

<sup>5</sup> [www.fischnetz.ch](http://www.fischnetz.ch)

<sup>6</sup> <http://www.vd.ch/fr/themes/environnement/eau/rivieres/venoge-pac/>

<sup>7</sup> <http://www.hydrodaten.admin.ch/fr/2432.html>



hauteur d'eau et prélève jusqu'à 24 échantillons de 1 litre lors d'événements de pluie, en suivant la même fréquence que celle décrite pour le site de la Chamberonne.

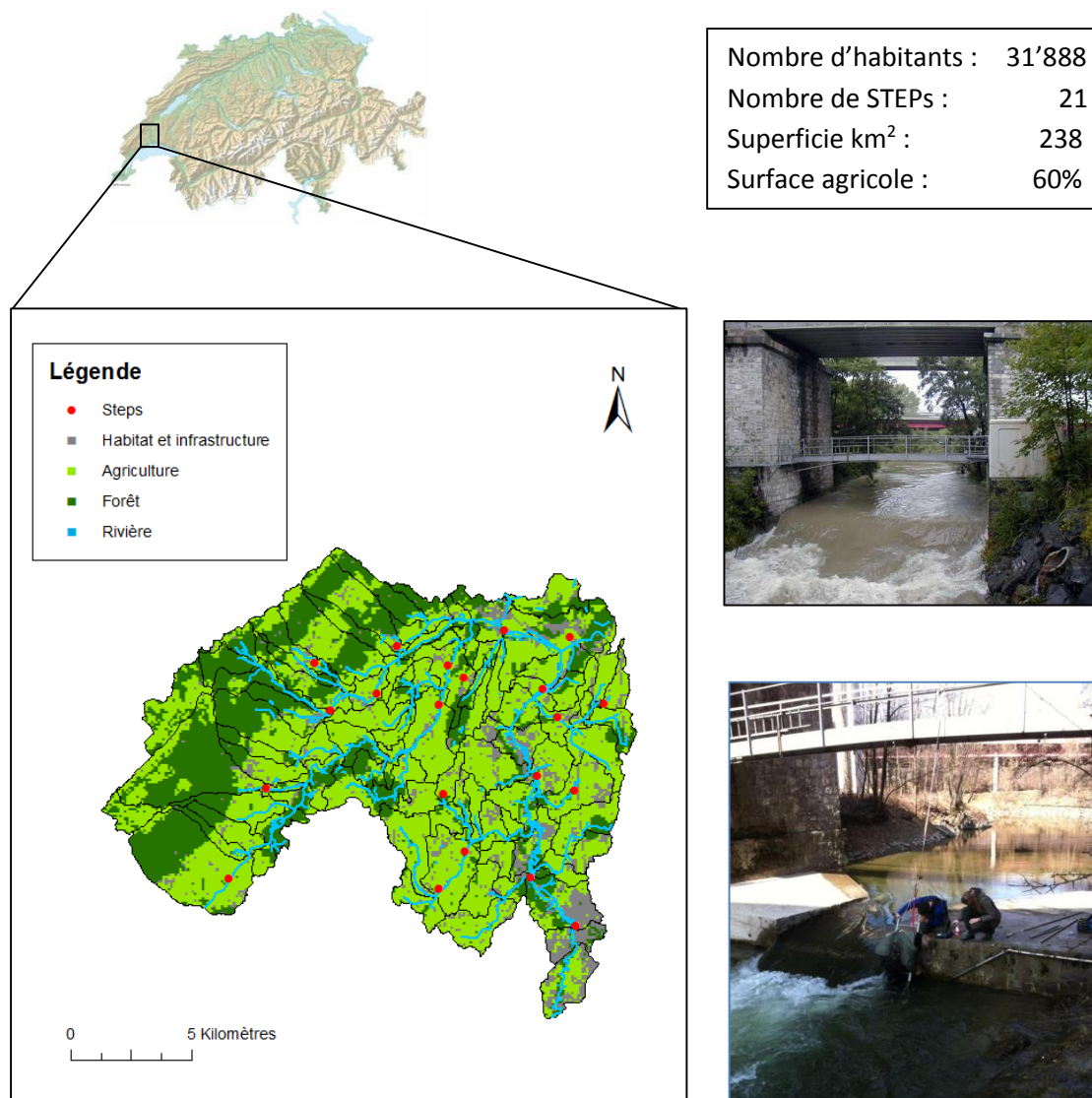


Figure 4: Situation géographique et caractéristiques du bassin versant de la Venoge. La station de mesure illustrée est localisée à proximité du rejet dans le Lac Léman, sur le lieu de mesure du METAS

## 2.2. Substances retenues

Le choix des substances a été dicté par les possibilités de mesure du laboratoire ECOL et des discussions menés avec l'OFEV. Une liste de 19 substances (Tableau 1) a été retenue. Les caractéristiques physico-chimiques de ces substances, de même que d'autres informations globales sont données en annexe (ANNEXE 1). La méthodologie analytique est également décrite en annexe (ANNEXE 2). Globalement, il s'agit d'une analyse LC-MS/MS avec extraction sur phase solide (SPE) on-line.

Tableau 1: Liste des substances retenues pour cette étude, avec des informations sur leur période d'application et des valeurs de référence NQE (Norme de qualité environnementale)

Substances	N°CAS	Période d'application* [10]	NQE** aigue ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	NQE** chronique ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Source NQE***
Atrazine	1912-24-9	(interdite d'utilisation en CH)		0.6	NE
Benzotriazole	95-14-7		120	30	CE
Carbendazime	10605-21-7	10 avril, $\pm 25$	0.57	0.34 0.1	CE NE
Chloridazon	1698-60-8	7 mai, $\pm 11$		10	NE
Chlortoluron	15545-48-9	14 avril, $\pm 115$ - 14 octobre, $\pm 8$		0.1	NE
Diazinon	333-41-5		0.015	0.015 0.0027	CE [11]
Diuron	330-54-1		0.06	0.02 0.2	CE NE
Ethofumésate	26225-79-6	1 mai, $\pm 13$	26	22 32	CE VI
Irgarol	28159-98-0		0.013	0.0023 0.004	CE VI
Isoproturon	34123-59-6	1 avril, $\pm 34$ - 22 octobre, $\pm 7$	1.2	0.32 0.3	CE NE
Mécoprop	7085-19-0			4.4	VI
Métamitron	41394-05-2	4 mai, $\pm 15$	39	4 10	CE VI
Méthylbenzotriazole	13351-73-0		200	75	CE
Propiconazole	60207-90-1			5.8	VI
Pymétozine	123312-89-0		-		-
Tébufénozide	112410-23-8		-	-	-
Terbuthylazine	5915-41-3	-	1.28	0.22 0.06	CE NE
Terbutrine	886-50-0	-	0.091	0.065 0.17	CE [12]
Triclosan	3380-34-5		0.02	0.02 0.05	CE NE

\*Dates d'application pour 2002-2004 : date moyenne d'application et écart-type en jours.

\*\*NQE : Norme de qualité environnementale

\*\*\*NE : norme européenne (<http://www.ineris.fr/substances/fr/page/9#>), CE : centre écotox ([http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index\\_FR](http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index_FR)), VI : valeur indicative, communication personnelle de N. Chèvre

Les Normes de Qualité Environnementales (NQE) données dans le Tableau 1 sont issues majoritairement des données fournies par le Centre Ecotox de l'Eawag ([http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index\\_FR](http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index_FR)). Ces valeurs sont actualisées régulièrement, d'autres substances viennent également compléter cette liste au fur et à mesure de leur évaluation. Pour information, d'autres valeurs de NQE sont également fournies soit à titre indicatif lorsque les valeurs du Centre Ecotox sont déjà définies, soit comme référence lorsqu'une substance n'a pas encore été évaluée par ce centre.

Le nombre total d'analyses prévues en début de mandat, de même que le nombre total d'analyses finalement effectuées est résumé dans le Tableau 2. Des différences entre le planning initial et le nombre d'échantillons réalisés se rencontrent sur les différents sites.

Tableau 2: Planning d'échantillonnage prévu et effectivement réalisé sur les différents bassins versants

Station	Type échantillon	Nbre échantillons prévus /analysés	Nbre campagnes prévues /analysées	Total prévu /analysé
Porte du Scex	Moyen 24 h	14 / 15	2 / 3	28 / 43
	Dynamique 24 h	24 / -	1 / -	24 / -
Chamberonne aval	Temps sec 24 h	1 / 1	5 / 5	5 / 5
	Dynamique pluie	10 / 24	5 / 4*	50 / 77
Chamberonne amont	Temps sec 24 h	1 / 1	5 / 4	5 / 4
	Dynamique pluie	10 / 1	5 / 4	50 / 4
Venoge	Temps sec 24 h	1 / 1	5 / 4	5 / 4
	Dynamique pluie	10 / 24**	5 / 6	50 / 123
Total analyses:				217 / 260

\*1 échantillon moyen temps pluie a également été analysé, de même que 4 échantillons moyens par temps de pluie sur les autres sites du bassin versant

\*\* nombre variable d'échantillons (entre 10 et 24) en fonction de la durée des événements

Pour le Rhône, l'analyse des données de la première campagne a, par exemple, montré qu'un échantillonnage horaire sur 24 heures n'apporterait pas d'information intéressante à cette échelle de temps, les dynamiques observées se situent plutôt à l'échelle hebdomadaire. D'autre part, suite à la volonté de mettre en place un Screening sur les échantillons du Rhône, une troisième campagne de mesure a été organisée. Le site « Chamberonne amont », de même que 3 autres sites de mesures sur ce bassin versant n'ont pu être installé que tardivement en 2012, une seule campagne temps sec et temps pluie a pu être organisée pour les 5 sites de ce bassin versant simultanément. Pour le site de la Venoge, la durée des événements de pluie ont conduit à prélevé plus d'échantillons (24 au lieu de 10 par événement) de manière à mieux couvrir ces événements en terme de dynamique polluative.



### 3. Résultats des analyses sur le Rhône

Le Rhône est le principal affluent du Lac Léman. Il fait l'objet de surveillance régulière à la station Portes-du-Scex. Dans un premier temps, une brève synthèse des informations disponibles à cette station est présentée. Puis une discussion sur les débits mesurés, les résultats des trois campagnes de mesures sont détaillés. Un large screening de substances a également été réalisé par l'Eawag, ces résultats sont présentés et discutés. Finalement, une étude des sources potentielles de contamination est également présentée de manière à tester la pertinence des données.

#### 3.1. Historique des mesures de micropolluants sur le Rhône

Les eaux du Rhône doivent remplir des impératifs de qualité très élevés: le Rhône alimente les nappes phréatiques dans la plaine du Rhône, lesquelles sont exploitées pour la production d'eau potable. Le Rhône représente également les trois quarts des apports d'eau au Léman, lui-même utilisé pour l'approvisionnement en eau potable de plus d'un demi-million de personnes. De plus, certaines communes examinent actuellement la possibilité d'exploiter les eaux du Rhône comme eau de boisson. Outre cette utilisation comme ressource en eau potable, le Rhône et le Léman doivent également être protégés en tant que biotopes aquatiques [13]. Des analyses de micropolluants et plus précisément de pesticides sont menées dans le Lac Léman depuis 2004 [14, 15]. Plusieurs hypothèses sur l'origine de ces substances ont été émises, un apport industriel a été identifié dans le Canton du Valais [13]. Dans le cadre de la CIPEL, des analyses de micropolluants sont régulièrement organisés à la Porte-du-Scex [16]. En 2006 par exemple, huit pesticides ont été retrouvés à des concentrations supérieures à  $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$  sur des échantillons moyens de 14 jours (Pymétrozine, Amidosulfuron, Chloridazon, Métalaxyl, Ethoxysulfuron, Iodosulfuron-méthyle, Métochlor, Fluoroxypyr). L'origine industrielle de ses substances a été démontrée. En termes de charges, un produit tel que le Diuron (sans production industrielle) se retrouve en quantités de l'ordre de  $60 \text{ kg an}^{-1}$  dans le Rhône, alors qu'une substance telle que l'Amidosulfuron s'est retrouvée en quantité largement supérieure ( $289 \text{ kg an}^{-1}$ ).

Les concentrations en pesticides mesurées sur le Rhône sont très variables d'une substance à l'autre, en fonction des productions industrielles, mais également du mode d'utilisation des substances en agriculture. Ce phénomène est illustré pour 2 substances dans la Figure 5, Diuron et Pymétrozyne. Le Diuron est essentiellement utilisé en agriculture et viticulture, les pics de concentration constatés sur la période 2006-2011 correspondent au lessivage des sols suite l'utilisation de cette substance. Pour la Pymétrozyne, les pics observés en 2006, largement supérieurs à  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  sur un échantillon moyen de 14 jours, reflète une période de production de cette substance.

Notons que certains résultats obtenus lors des campagnes CIPEL en 2006 sont contestés par l'industrie (p.ex. Pymétrozine), car il semble que l'activité industrielle ne peut engendrer les rejets constatés.

Ces mesures se sont poursuivies pendant les années suivantes. Ainsi, en 2007, 33 produits phytosanitaires distincts ont été détectés à une ou plusieurs reprises dans des échantillons moyens tout au long de l'année [17]. Durant la même année, 6 substances et métabolites dépassant la valeur de l'OEaux dans le Rhône, fixée à  $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ [18] : Simazine, Simazine-2-hydroxy, Terbutylazine-2-hydroxy, Pymétrozine, Fludioxonil et Métalaxyl. Notons que les triazines (Atrazine, Simazine, Terbutylazine) ne sont ni produites, ni formulées dans les industries valaisannes selon leurs déclarations.

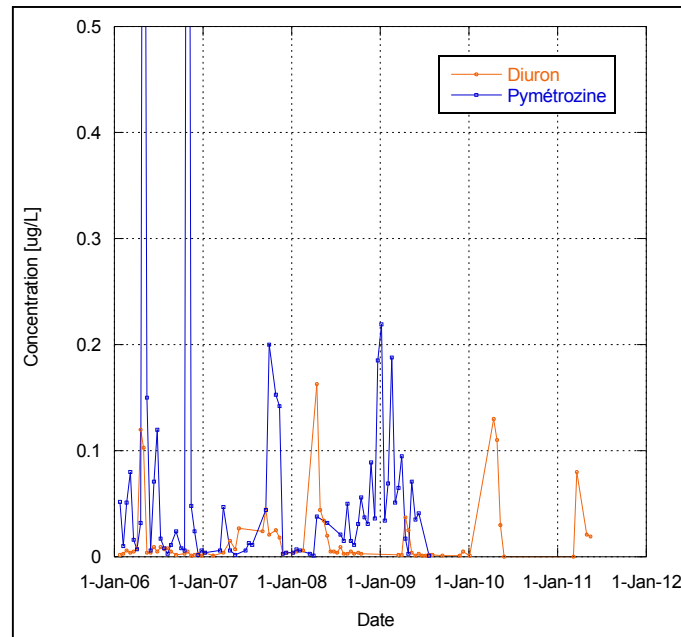


Figure 5: Exemple d'évolution des concentrations de 2 substances dans le Rhône, de 2006 à 2011. Les pics observés pour le Diuron se réfèrent essentiellement à son utilisation agricole. Les pics de concentration pour la Pymétozine au période de production industrielle. Tiré de [16, 17, 19-21]

En termes de flux annuels en 2007, les quantités totales estimées de produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône sont restées approximativement les mêmes qu'en 2006, soit 1.6 t sur l'ensemble de l'année (Figure 6). Les pesticides d'origine industrielle ont diminué de 40% par rapport à l'année 2006. Par contre, les charges d'origine diffuse ont considérablement augmentée.

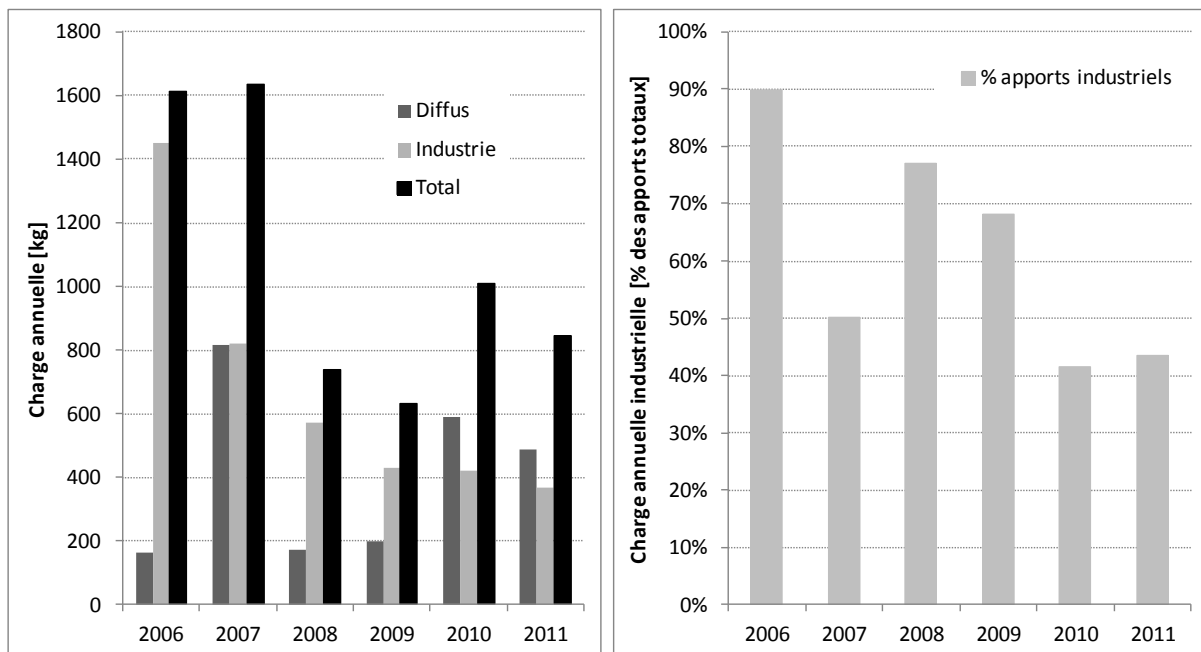


Figure 6: Evolution des charges annuelles de pesticides par le Rhône de 2006 à 2011. Gauche: sous forme de charges annuelles ; droites: sous forme de pourcentage lié aux apports industriels (Source: compilation de données issues des rapports CIPEL sur les micropolluants)

En 2008, 39 produits phytosanitaires distincts ont été détectés à une ou plusieurs reprises, dont 2 substances (Diuron et Pymétozine) à des concentrations excédant la valeur de  $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$  [19]. En terme de flux annuels, les quantités totales des 100 produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône ont diminué de plus de moitié avec un total d'environ 700 kg pour l'année 2008 contre 1'600 kg calculés

pour l'année 2007 (Figure 6). En 2009, 43 produits phytosanitaires ont été détectés dans le Rhône à une ou plusieurs reprises, dont 3 substances au-delà de la valeur de  $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$  (Metolachlor, Pymétrozine, Terbutylazine-2-hydroxy). En termes de charges, les flux annuels ont encore diminué, atteignant la valeur de 630 kg en 2009. En 2010, 42 produits phytosanitaires et métabolites distincts ont été détectés à une ou plusieurs reprises, dont 4 substances (Dinoterb, Diuron, Fluazinam et Flumétralin) à des concentrations excédant la valeur de  $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$  [21]. En terme de flux annuels, les quantités totales des 109 produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône ont augmenté par rapport aux années précédentes, avec un total d'environ 1'010 kg (Figure 6). Cette augmentation est principalement liée à des charges importantes de Dinoterb (434 kg) dont l'origine n'a pas été identifiée. Finalement, lors de la campagne 2011, sur les 111 produits phytosanitaires recherchés, un seul produit a excédé la valeur de  $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$  (Mesotrion) pendant une campagne de mesure [22]. Les flux de produits phytosanitaires se sont établis à 845 kg, le Dinoterb n'a été mesuré qu'en trace (correspondant à une charge de l'ordre de 13 kg). Par contre une autre substance, estimée comme étant du Dicyclanil dans un premier temps, a été mesurée toute l'année et correspond à une charge de 114 kg au niveau annuel. La présence de cette substance, un antiparasitaire pour les ovins, non homologué en Suisse et plus produit par Lonza depuis 2008, était pour le moins étonnante. De récentes investigations (Laboratoire SCITEC, communication personnelle, 2013) ont démontré la présence d'un pic avec la même masse d'ion précurseur et le même temps de rétention sur les chromatogrammes que le standard Dicyclanil. Après vérification, le pic de Dicyclanil incriminé peut être considéré comme un faux positif qui ne satisfaisait plus tous les critères de validation.

Pour l'année 2011, les valeurs d'autocontrôle des industries donnent une charge inférieure d'un facteur 2 [22]. L'hypothèse faite est que les substances présentes en très faibles quantités dans les eaux du Rhône sont surévaluées dans le calcul des charges du Rhône dont le débit moyen est de  $150 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ . Ce point sera discuté par la suite.

L'évolution des charges en pesticides véhiculées par le Rhône sont à mettre en parallèle avec l'évolution des concentrations dans le lac Léman (Figure 7, tirée de [23]), où l'on peut constater une baisse régulière des concentrations en certains composés tels que le Foramsulfuron ou le Métalaxyl, substances d'origine industrielle, à une profondeur de 100 m au milieu du Léman (point de prélèvement SHL2 de la CIPEL). La masse totale sur l'échelle de droite est établie sur l'hypothèse d'un mélange complet des eaux du Léman, en tenant compte d'un volume d'eau de  $89 \text{ km}^3$ . La Figure 8 illustre quant à elle l'évolution de la somme des pesticides dans le Léman, de 2004 à 2011 (tiré de [23]), pour différentes profondeurs. Une tendance à la baisse est également constatée, qui suit la tendance mesurée sur le Rhône. Notons que par rapport à la masse totale de pesticides estimée dans le Léman (env. 18 t), le Rhône en contribution annuelle actuelle représente de l'ordre de 5% de la masse totale trouvée dans le Lac Léman. Une modélisation détaillée des flux en pesticides et substances médicamenteuses est actuellement en cours, réalisée par le Centre Ecotox de l'Eawag, la CIPEL et l'OFEV. Cette étude permettra de mieux mettre en valeur la contribution réelle du Rhône à la contamination du Lac Léman.

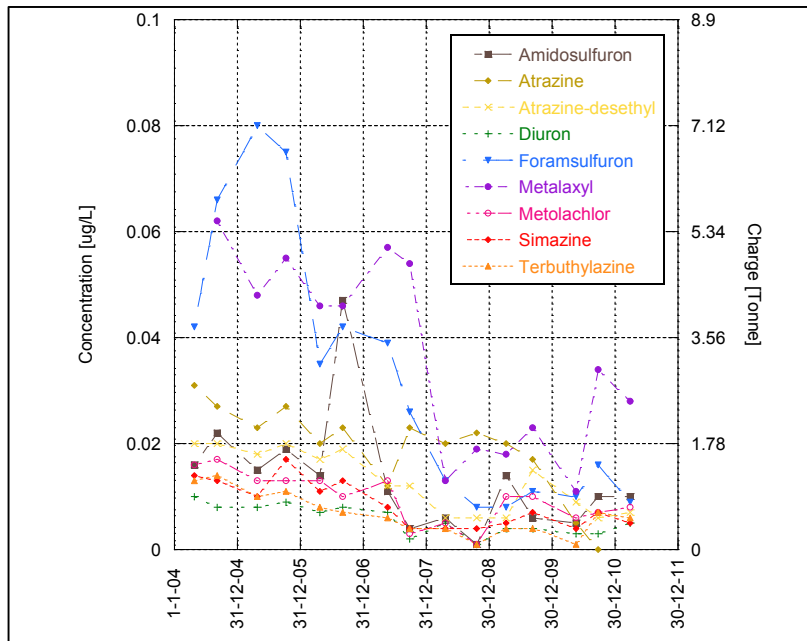


Figure 7: Evolution des concentrations et des charges de différents pesticides au milieu du Lac Léman (Point SHL2) entre 2004 et 2011 pour 9 substances [23]

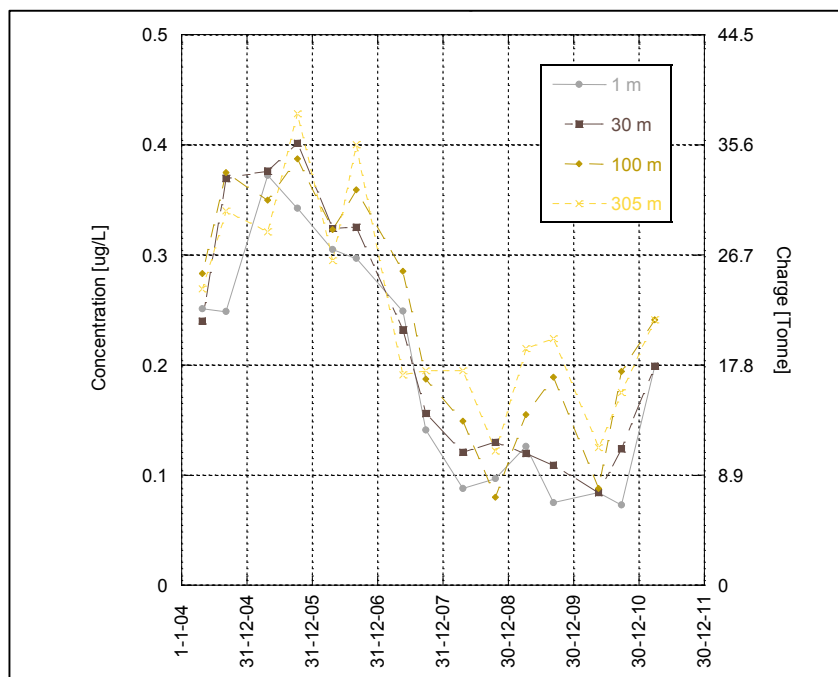


Figure 8: Evolution des concentrations et de la charge totale en pesticides dans le Lac Léman (Point SHL2) entre 2004 et 2011 pour 4 profondeurs différentes (tiré de [23])

### 3.2. Ligne directrice Valaisanne sur les micropolluants

Une ligne directrice en matière de micropolluants «Stratégie micropolluants - Valais» a été adoptée le 24 juin 2008 par le groupe de travail formé des représentants des principales usines chimiques du canton du Valais et du Service de la protection de l'environnement de ce canton [13]. Suite à la mise en œuvre des mesures qui en découle, la baisse des rejets de produits phytosanitaires est clairement marquée et amenée à se poursuivre. Cette ligne directrice a permis de diminuer d'un facteur trois les



exigences de rejets de pesticides par rapport à celles fixées en 2005 dans les autorisations de déversement des effluents. Les rejets ne doivent désormais plus excéder **200 g par jour, par substance**. Cette valeur est à mettre en parallèle avec les dizaines, centaines voire milliers de tonnes de ces différentes substances qui sont fabriquées ou conditionnées chaque année dans les usines du Valais. Les mêmes exigences sont également fixées pour les résidus de médicaments, alors qu'aucune norme n'existait jusqu'alors ni au niveau fédéral ni au niveau cantonal. La ligne directrice fixe également des exigences pour les autres micropolluants d'origine industrielle. Avec cette ligne directrice, les industries valaisannes et le canton du Valais concrétisent les principes fixés dans la loi et l'ordonnance fédérales sur la protection des eaux en accord avec l'Office fédéral de l'environnement (OFEV). La ligne directrice répond ainsi à la nécessité de disposer, aussi bien du côté de l'industrie que des autorités, d'objectifs clairs, quantifiables et contrôlables en matière de micropolluants d'origine industrielle. Cette valeur de  $200 \text{ g j}^{-1}$  fait référence à un taux de dilution de référence correspondant à  $23 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ , soit environ le dixième du débit moyen du Rhône à la Porte-du-Scex.

### 3.3. Mesure des débits sur le Rhône

Le régime hydrologique des affluents du Rhône est complexe, incluant des composantes glaciaires, nivales et pluviales. Les débits sont donc très importants en été, du fait de la fonte des neiges et des glaciers. Avec une altitude moyenne de 2130 m, les 2/3 de la surface du bassin rhodanien en amont du lac Léman ( $5'220 \text{ km}^2$ ) se situent au-dessus de la limite supérieure de la forêt. Les principaux cours d'eau ont un régime hydrologique de type glacio-nival. Les débits d'étiage s'observent en hiver (de novembre à mars) et les hautes eaux en été (juin à août). Les débits estivaux représentent 80% des écoulements annuels et s'accompagnent d'un fort charriage de sédiments fins en suspension dû à la fonte glaciaire. [24]. La probabilité des crues (pointes annuelles), pour la période de mesure de 1955 à 2010 est présentée dans le Tableau 3. Le débit d'étiage ( $Q_{347}$ ) équivaut à  $42 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  [25].

Tableau 3: Statistiques de l'OFEV sur le débit du Rhône<sup>8</sup> à la Porte-du-Scex

Période de retour [années]	2	10	30	100
Débit [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]	623	853	1001	1172

Les débits rencontrés pendant les 3 campagnes de mesures sont illustrés dans la Figure 10. La première campagne s'est déroulée pendant une période pratiquement sans précipitations du 18 mars au 2 avril (4 mm de pluie le 18 mars, données Meteosuisse<sup>9</sup> de Sion). Durant cette période, le débit du Rhône est resté relativement stable, autour de  $100 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ . Cette première campagne correspond à une période de basses eaux. Pendant la deuxième campagne, du 30 avril au 14 mai, le débit moyen a été de l'ordre de  $200 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ , avec des précipitations (33 mm tout au long des 14 jours de prélèvement). Le débit rencontré pendant cette période est également représentatif des conditions habituelles. Lors de la 3<sup>ème</sup> campagne (du 25 juin au 9 juillet), un épisode extrême a été enregistré (15.5 mm de pluie enregistrée à Sion en une journée). Cette crue du Rhône le lundi 2 juillet 2012 résulte de la combinaison de deux phases successives : une période de fonte accélérée du manteau neigeux suivie d'une série d'épisodes orageux concentrés sur le Haut-valais [26]. Le débit engendré correspond à une crue décennale, très difficile à prévoir. Les concentrations mesurées pendant cet épisode sont donc

<sup>8</sup> [http://www.hydrodaten2.admin.ch/fr/2009.html#statistische\\_eckwerte](http://www.hydrodaten2.admin.ch/fr/2009.html#statistische_eckwerte)

<sup>9</sup> Office fédéral de Météorologie et Climatologie, [www.meteosuisse.ch](http://www.meteosuisse.ch)

intéressante à suivre. En dehors de ce cet épisode particulier, les débits enregistrés sont également représentatifs de la période de crue estivale pour le Rhône.

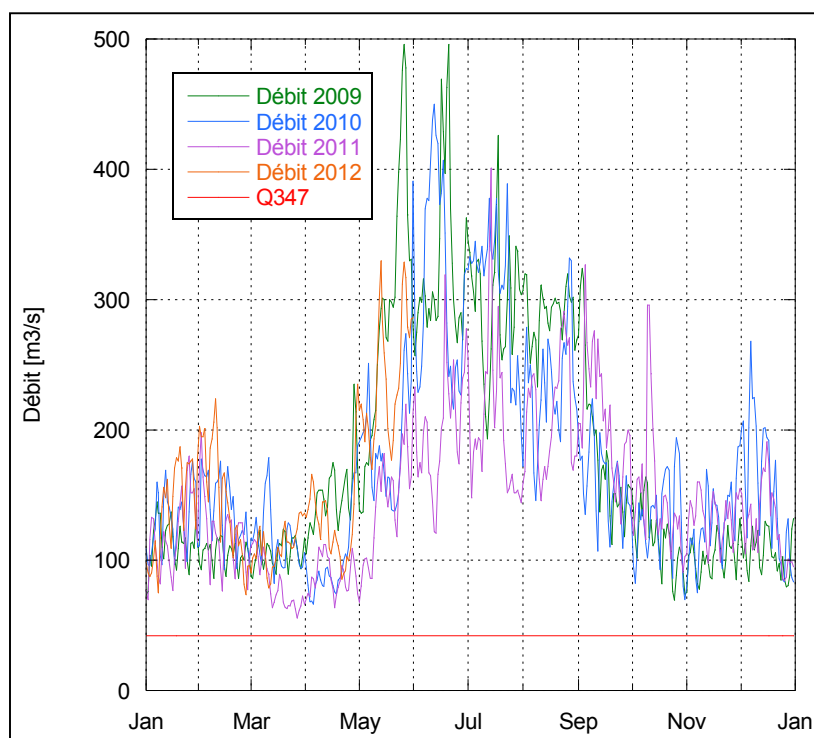


Figure 9: Débits moyens journaliers mesurés pour le Rhône de 2009 à 2012, avec  $Q_{347}$  pour comparaison

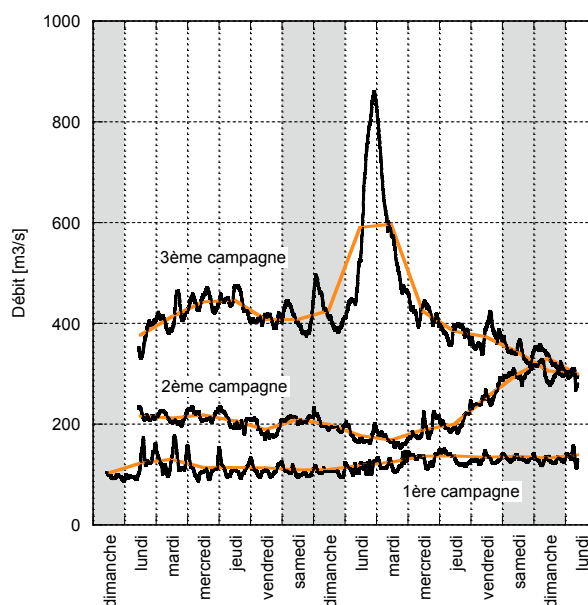


Figure 10: Mesure des débits pendant les 3 campagnes de mesure

### 3.4. Mesure de micropolluants

Lors de cette étude, 3 campagnes de mesure ont été menées pendant des périodes contrastées de l'année à la Porte-du-Scex : en période de basses eaux dans le Rhône (18 mars au 2 avril), pendant la principale période d'application des substances (1<sup>er</sup> mai au 14 mai) et finalement en période de hautes eaux (25 juin au 9 juillet). Le but étant de collecter des échantillons journaliers (étude dynamique) avec des volumes plus importants ( $24 \text{ l j}^{-1}$ , comparé au  $200 \text{ ml j}^{-1}$  habituellement échantillonnés). Les

résultats de mesures pour quelques substances sont présentés dans les graphiques suivant, l'ensemble des résultats sont fournis en annexe de ce document (Annexe 3).

Pour chaque substance, les résultats sont illustrés sous forme de 5 graphiques complémentaires (Figure 11) et sont résumés dans le Tableau 4 sous forme de concentrations médianes, avec une information sur les valeurs maximales et minimales mesurées.

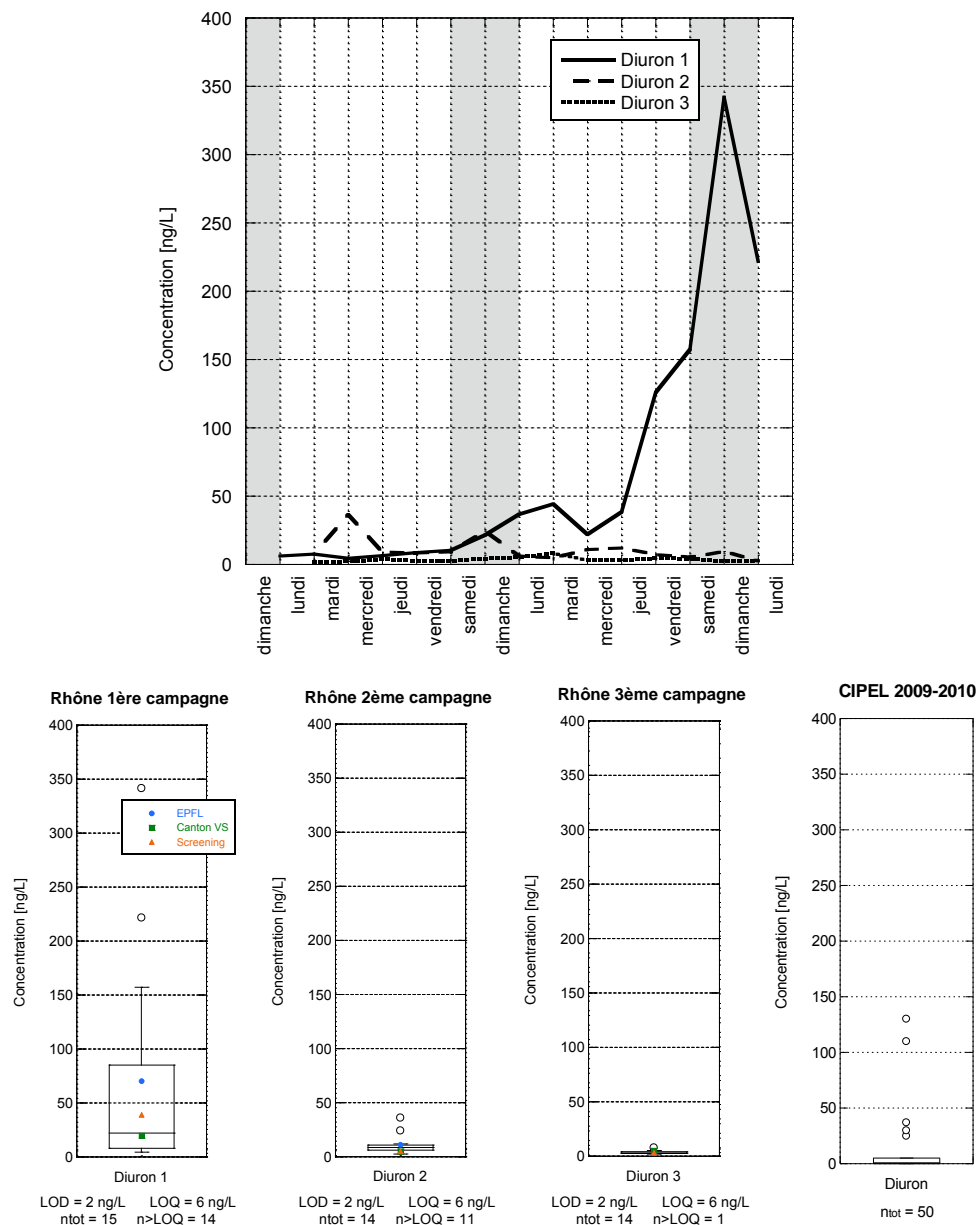


Figure 11: Illustration des résultats des mesures journalières sur le Rhône pour le Diuron. Partie supérieure: évolution des concentrations au long des 3 campagnes (18 mars-02 avril, 01 mai – 14 mai, 25 juin-09 juillet), partie inférieure: Résultats sous forme de BoxPlot pour les 3 campagnes, avec indication des valeurs mesurées par les autres laboratoires. Les résultats CIPEL 2009-2010 sont fournis à titre de comparaison

Dans la Figure 11, le premier graphique récapitule l'évolution des concentrations tout au long des trois campagnes de mesure (exemple : Diuron 1, Diuron 2 et Diuron 3). Les concentrations sont exprimées en  $\text{ng l}^{-1}$ . Les autres graphiques, sous forme de BoxPlot, résument les résultats obtenus lors des 3 campagnes, pour les différents laboratoires impliqués dans les mesures : EPFL, Eawag (méthode de Screening, voir Chapitre 3.6) et analyses opérées pour le compte du Canton du Valais. Notons que lors

de la première campagne, nos résultats n'ont pas pu être comparés avec ceux du laboratoire mandaté par l'Etat du Valais pour cette période, car la bouteille contenant le prélèvement s'est cassée. Les valeurs moyennes 14 jours précédant cette période et ceux des 14 jours suivants ont été moyennés à titre de comparaison. Les résultats mesurés dans le cadre des campagnes de mesures organisée par la CIPEL et l'état du Valais sont également représentés à titre d'information (CIPEL 2009-2010). Les limites de quantification (LOQ), détection (LOD), le nombre de mesures supérieurs à la LOQ ainsi que le nombre total de mesure sont également spécifiés.

Les concentrations mesurées sont généralement très faibles, de l'ordre de quelques nanogrammes par litre, lorsqu'elles se situent au-dessus des limites de quantification. Sur l'ensemble des mesures, les résultats de certaines substances n'ont pas pu être validés au niveau analytique dans cette gamme de concentration : Diazinon, Métamitron, Tébufénozide et Triclosan. A noter que sur ces quatre substances, seul le Diazinon a été identifié lors du screening effectué par l'Eawag à des concentrations entre 1.7 et 7.1 ng l<sup>-1</sup>. Pour les 14 substances mesurées, les concentrations les plus élevées ont été logiquement mesurées lors de la première campagne. En effet, elle correspond d'une part à une période de basses eaux dans le Rhône (dilution moindre) et à l'utilisation intensive de certaines substances pour les activités agricoles. Pour l'Atrazine, les concentrations mesurées sont très faibles, de l'ordre de 1-2 ng l<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont représentatives des diminutions de concentrations mesurées globalement en Suisse dans les lacs et rivières dues à l'interdiction de la substance.

Tableau 4: Résumé des concentrations médianes, valeurs médianes, min et max (ng l<sup>-1</sup>) mesurées lors des 3 campagnes sur le Rhône. Les résultats détaillés sont donnés dans l'Annexe 3

Substances	LOQ	LOD	Rhône 1 18 mars-02 avril			Rhône 2 01 mai – 14 mai			Rhône 3 25 juin-09 juillet		
			médiane	min	max	médiane	min	max	médiane	min	max
Atrazine	0.3	0.1	0.6	0.4	0.8	0.7	<LOD	1.1	0.3	0.1	1.3
Benzotriazole	6	2	140.3	NA	168.4	95.2	NA	115.7	28.1	22.7	44.2
Carbendazime	6	2	NA	NA	NA	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Chloridazon	6	2	6.2	5.9	6.8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Chlortoluron	6	2	11.6	11.5	11.8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Diazinon	6	2	NA	NA	NA	<LOD	<LOD	<LOD	2.4	<LOD	3.9
Diuron	6	2	29	3.4	334.8	8.1	2.7	35.9	3.5	<LOD	8
Ethofémusate	6	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	10.6	<LOD	10.6
Irgarol	1.8	0.6	3.4	3.3	3.5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.8
Isoproturon	3	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mécoprop	3	1	3.2	0.8	16.1	5.7	2.9	11	5	3.1	9.4
Métamitron	70	23	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Méthylbenzotriazole	6	2	76.6	65.3	93.2	29.65	16	46.4	18.6	15.9	40.3
Propiconazole	6	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pymétrozine	60	20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Tébufénozide	*	*	NA	NA	NA	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Terbuthylazine	6	2	44.2	33.7	54.7	<LOD	<LOD	9	9.9	<LOD	16.4
Terbutrine	1	0.3	1.7	1.6	1.7	<LOD	<LOD	<LOD	0.5	0.4	0.5
Triclosan	60	20	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

\*A titre indicatif uniquement

NA : non analysé, pas de validation de la méthode analytique

LOD / LOQ : Limites de détection / limite de quantification

Le pic de Diuron observé lors de la 1<sup>ère</sup> campagne (Figure 11, 350 ng l<sup>-1</sup>) est difficile à expliquer, étant donné qu'il n'y pas eu de précipitations mesurées à Sion à cette période. Des variations de débits n'ont pas non plus été observées sur le Rhône. Ce pic correspond à environ 5.1 kg de Diuron sur une journée. Une origine ponctuelle ou accidentelle pourrait en être la cause.

Pour les substances Carbendazime, Chloridazon, Chlortoluron Isoproturon, Propiconazole, et Pymétozine, les concentrations se situent en dessous de la LOD pendant les trois campagnes de mesure. Les concentrations d'Ethofumésate sont également faibles, par contre avec une concentration légèrement plus élevées lors de la 3<sup>ème</sup> campagne, entre 2 et 14 ng l<sup>-1</sup>, proches de la valeur de quantification (6 ng l<sup>-1</sup>). Un lessivage retardé de cette substance ou une production industrielle pourrait être à l'origine de ce résultat. Pour l'Irgarol, seule une valeur mesurée en début de la 3<sup>ème</sup> campagne dépasse la limite de détection, cette substance se trouve au niveau de trace.

Les concentrations en Mécoprop sont supérieures aux valeurs de LOQ lors des 3 campagnes de mesures et sont de l'ordre de 2 à 7 ng l<sup>-1</sup>. Notons qu'une source urbaine de Mecoprop est également présente, avec des concentrations mesurées en sortie de STEP en Valais de l'ordre de 0.2 µg l<sup>-1</sup> (Marc Bernard, communication personnelle). En considérant une population permanente de 292'000 habitants (la population saisonnière en 2008 s'élevait à 326'000 habitant [27]), un bruit de fond urbain est attendu pour cette substance (cf Chapitre 3.7.3).

La Terbutylazine est mesurée (50 ng l<sup>-1</sup>) uniquement dans un échantillon lors de la première campagne, en très faibles quantités lors de la 2<sup>ème</sup> campagne (à limite de la valeur de quantification de 6 ng l<sup>-1</sup>) et lors de la 3<sup>ème</sup> campagne, avec des concentrations de l'ordre de 10 ng l<sup>-1</sup>.

Finalement, un « bruit de fond » pour la Terbutryne a été détecté lors de la première campagne (1.8 ng l<sup>-1</sup>), cette substance se retrouve en très faible quantités dans les échantillons de la troisième campagne (1.2 ng l<sup>-1</sup>).

### 3.5. Influence des facteurs concentrations et débits sur le calcul des charges annuelles

Les concentrations très faibles mesurées dans le Rhône posent plusieurs problèmes pour leur interprétation. Dans le cadre des sources diffuses dans le Léman, le point clé est la détermination d'une charge annuelle. Deux points sont discutés dans ce chapitre :

- a) Influence du débit et de la concentration sur l'estimation de la charge
- b) Influence des limites de détection et de quantification

Comme présenté dans le Chapitre 3.2, le Canton du Valais a fixé une valeur limite de 200 g j<sup>-1</sup> par substances pour les rejets industriels. En mettant en relation le débit et la concentration, la Figure 12 illustre la plage de mesure pour laquelle cette charge est respectée (pour autant qu'il n'y ait pas d'autres sources de contamination). Si des valeurs se situent dans la partie supérieure de la courbe, une masse supérieure à 200 g j<sup>-1</sup> est mesurée. C'est l'inverse si l'on se situe sous la courbe. Cette information est utile à plusieurs niveaux. Pour un composé donné, en connaissant par exemple sa limite de quantification, on peut estimer à partir de quel débit la valeur limite ne pourra plus être mesurée (droite n° 1 dans la figure). Cela permet également d'identifier les débits (et donc périodes de l'année) pendant lesquels il n'est pas possible de mesurer une substance en dessous de la valeur limite, étant donné sa limite de quantification (droite n°2 dans la figure).

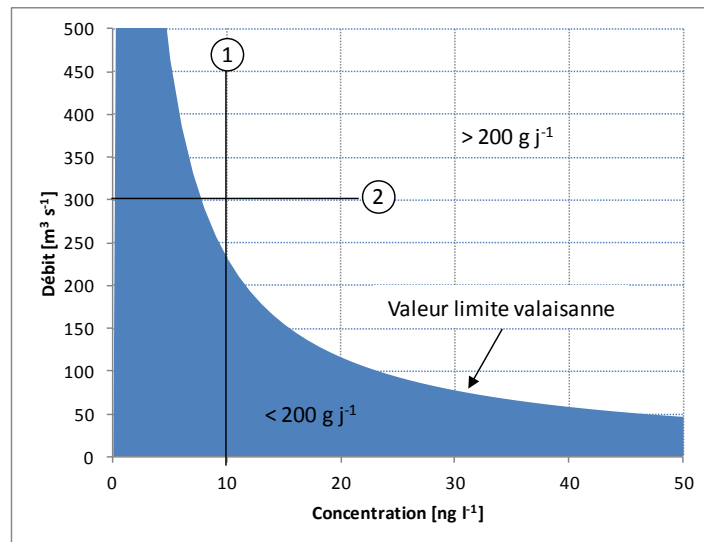


Figure 12: Charge limite valaisanne en fonction du débit à la Porte-du-Scex et des concentrations dans le Rhône. Tous les couples de valeurs débits/concentration dans la zone bleue respecte la valeur de  $200 \text{ g j}^{-1}$ .  
Droite n°1 et 2 : voir explications dans le texte

Ce même calcul a été effectué pour différentes valeurs de charges (Figure 13). Globalement, une limite de quantification la plus basse possible, de l'ordre de  $5 \text{ ng l}^{-1}$ , est souhaitable si la valeur fixée par le Valais doit être contrôlée à la Porte-du-Scex.

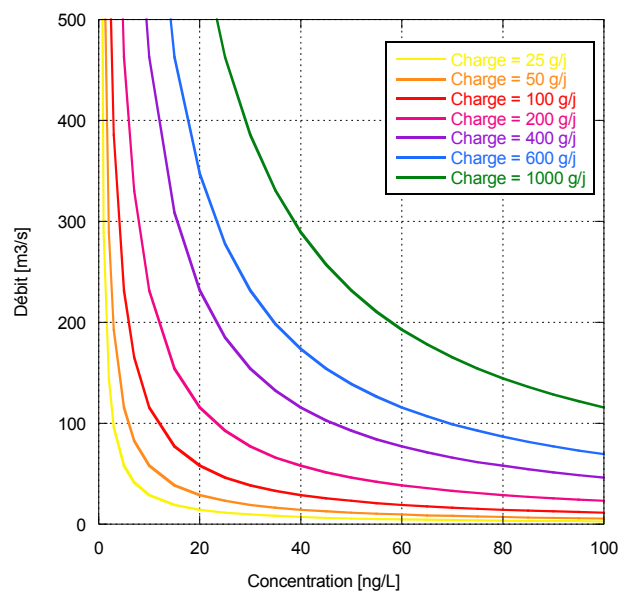


Figure 13: Variation de charges (entre  $25$  et  $1000 \text{ g j}^{-1}$ ) en fonction du débit et des concentrations dans le Rhône. Tous les couples de valeurs débits/concentration dans la zone inférieure des courbes permet d'estimer la charge correspondante.

Quand les concentrations se situent en dessous des valeurs de détections, des valeurs nulles sont adoptées. Quand elles se situent au-dessus du seuil de quantification, les valeurs quantifiées sont utilisées pour calculer une charge. Lorsque les valeurs se situent entre la LOD et la LOQ, ce qui est souvent le cas, se pose la question de la valeur à utiliser pour quantifier la charge. Actuellement, une valeur de  $LOQ/2$  est utilisée pour les calculs. Ce choix peut avoir de grandes conséquences dans les résultats, comme illustré dans l'exemple suivant (Figure 14).

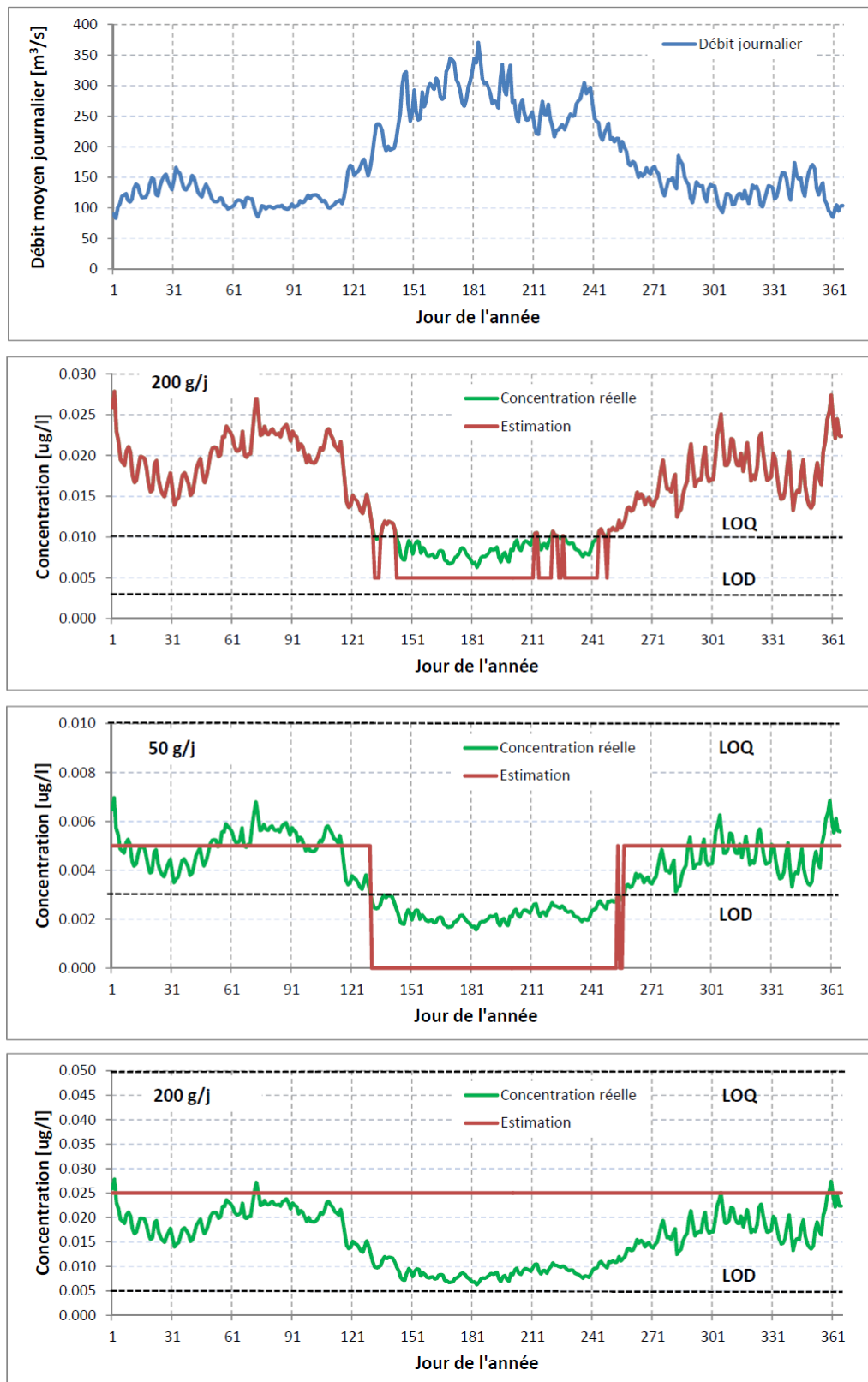


Figure 14: Influence de la LOD et LOQ sur le calcul d'une charge annuelle constante pour le Rhône

Dans cet exemple, on part de l'hypothèse que les débits sont parfaitement connus (moyenne des débits journaliers 2009 – 2012), et qu'une charge constante de 50 ou 200 g j<sup>-1</sup> est rejetée dans le Rhône. Trois variantes sont calculées :

- Charge de 200 g j<sup>-1</sup>, LOD = 0.003 µg l<sup>-1</sup>, LOQ = 0.01 µg l<sup>-1</sup>, si la valeur mesurée se situe entre la LOD et la LOQ, une valeur de LOQ/2 est considérée (0.005 µg l<sup>-1</sup>)
- Même hypothèses, mais avec une charge journalière de 50 g j<sup>-1</sup>
- Charge de 200 g j<sup>-1</sup>, mais avec des limites de détection et quantification plus élevées : LOD = 0.005 µg l<sup>-1</sup>, LOQ = 0.05 µg l<sup>-1</sup>, si la valeur mesurée se situe entre la LOD et la LOQ, une valeur de LOQ/2 est considérée (0.025 µg l<sup>-1</sup>)

Pour les trois cas étudiés, les charges annuelles estimées sont données dans le Tableau 5. La différence entre la charge théorique et la charge calculée est qualifiée d'erreur, car l'hypothèse est faite qu'il n'y a pas d'incertitudes sur les débits ou les concentrations. Dans le cas A, une erreur sur l'estimation de la masse annuelle de l'ordre de 11% est calculée. La majeure partie des valeurs se situant au-dessus de la LOQ, seule la période de hautes eaux en été contribue à diluer la charge suffisamment pour se retrouver dans la zone entre la LOD et la LOQ. Pour le deuxième cas (B), les valeurs mesurées se situent en permanence en dessous de la LOQ, les valeurs estimées sont donc soit la valeur par défaut entre la LOD et la LOQ, soit zéro (quand inférieur à la limite de détection). Une erreur de 27% est générée entre la valeur « réelle » et celle estimée selon les hypothèses retenues. Finalement, dans le 3<sup>ème</sup> cas (C), toutes les valeurs se situent dans la zone entre la LOD et la LOQ. Une concentration constante est générée par calcul en suivant les hypothèses retenues, conduisant à une erreur de 89% sur la masse annuelle. Ce dernier exemple montre qu'il est essentiel de diminuer autant que faire se peut les limites de quantification sur le Rhône.

Tableau 5: Estimation des charges annuelles selon les différentes hypothèses

Scénario	A	B	C
Charge moyenne journalière [g j <sup>-1</sup> ]	200	50	200
LOQ [µg l <sup>-1</sup> ]	0.01	0.01	0.05
LOD [µg l <sup>-1</sup> ]	0.003	0.003	0.005
Charge « réelle » annuelle [kg]	73	18	73
Charge « estimée » annuelle [kg]	65	13	138
Différence « réelle / estimée »	- 11 %	-27%	+89%
Fourchette annuelle [kg]	60 - 77	8 - 27	28 - 276

Pour l'expression des résultats, il est proposé de ne pas utiliser une valeur par défaut pour les concentrations se situant entre la LOD et la LOQ, mais d'exprimer une enveloppe de charges possibles (dernière ligne du Tableau 5). Cette fourchette se calcule dans un premier temps avec la LOD, et dans un deuxième temps avec la LOQ lorsque les valeurs se situent dans cette zone grise entre LOD et LOQ. Dans le cas C, cette fourchette est très importante mais donne une vision plus réaliste de la situation. Notons que la fourchette calculée ainsi ne correspond pas à la différence « réelle/estimée » données dans ce tableau, car les hypothèses de calculs sont différentes. Finalement, il n'est pas tenu compte des incertitudes de mesures dans cet exemple. En se référant à l'estimation des incertitudes sur la mesure des micropolluants, fournie dans le chapitre 6, cette fourchette de valeur sera étendue de l'ordre de 30%.



### 3.6. Screening Eawag

L'apparition de la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) permet de déterminer la masse des molécules avec une extrême précision ( $1.66 \times 10^{-30}$  kg) [28, 29]. Couplée à la chromatographie en phase liquide (LC-HRMS), elle permet d'identifier une grande partie des substances avec une grande sensibilité. Cette méthode ne nécessite pas de substances de référence pour identifier les molécules, ces standards n'interviennent que dans l'étape de quantification. Trois grandes stratégies d'analyse peuvent être adoptées (Figure 15, tirée de [28] et [3]). Un des avantages de la méthode est que les données de haute résolution pourront être utilisées ultérieurement pour identifier de nouveaux composés. C'est le cas par exemple lorsqu'un composé jusque-là inconnu ou considéré comme inoffensif s'avère préoccupant pour la qualité de l'eau. Il est ainsi possible de le rechercher dans les analyses passées et de retracer l'évolution de la contamination au cours du temps.

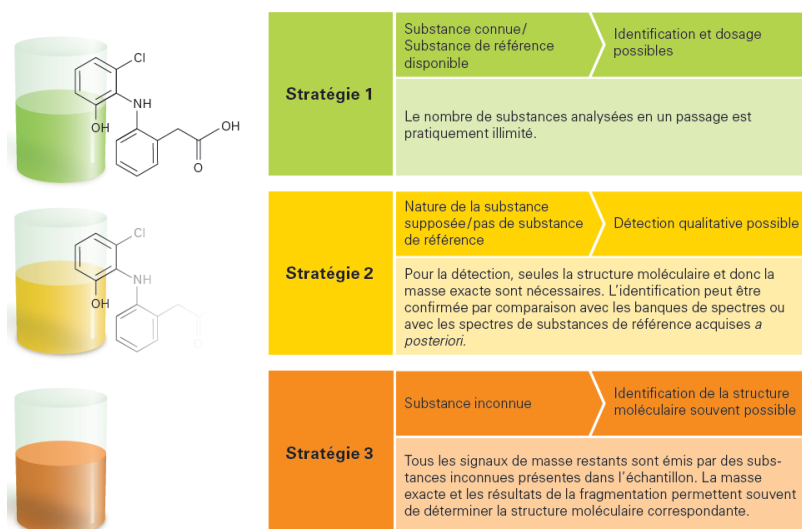


Figure 15: Stratégies possibles pour la détection des polluants par la spectrométrie de masse à haute résolution couplée à la chromatographie en phase liquide (LC-HRMS), tirée de [28] et [3]

L'Eawag a développé en partenariat avec le Service de l'environnement et de l'énergie du canton de Bâle-Ville une stratégie d'analyse basée sur la méthode LC-HRMS pour le suivi du Rhin [3]. L'installation d'une série de stations de mesures sur le Rhin fait suite à la catastrophe de Schweizerhalle en 1986. Dans le cadre du programme de monitoring mis en place, les échantillons collectés sur le Rhin sont analysés par étapes en l'espace de 24 heures pour détecter successivement les substances connues, suspectées et inconnues. La liste des composés connus (fournie notamment de manière confidentielle par les industries) comprend actuellement 318 polluants chimiques et métabolites appartenant aux familles des pesticides, des biocides, des médicaments, des anesthésiants, des produits chimiques industriels, des produits anticorrosion et des édulcorants. Cette liste est actualisée en permanence en fonction des avancées scientifiques et des résultats d'analyse des programmes de surveillance nationaux et internationaux. A titre d'exemple, les analyses montrent que 84 des 318 composés domestiques, industriels et agricoles recensés sont régulièrement détectés dans le Rhin. La moitié d'entre eux sont présents à des concentrations inférieures à  $10 \text{ ng l}^{-1}$ . Un petit nombre de substances dépassent le seuil de  $100 \text{ ng l}^{-1}$  fixé pour les pesticides par l'OEau. Notons que le débit moyen du Rhin est de l'ordre de  $1000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  au point de prélèvement, largement supérieur à celui du Rhône (de l'ordre de  $200 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) et qu'il dessert un bassin de population bien plus important.

Tableau 6: Résultats du Screening Eawag pour les produits pharmaceutiques, les métabolites de ces composés et les produits de type anesthésiques. Toutes les valeurs sont en ng l<sup>-1</sup>.

Composé	n° CAS	Métabolite / sous groupe	LOQ <sup>1</sup>	Rhône 1	Rhône 2	Rhône 3	Rhin <sup>2</sup>
Amisulpride*	71675-85-9		0.5	<b>0.5</b>			0.1-10
Antipyrène (Phenazone)*	60-80-0		1	<b>3.3</b>	<b>1.9</b>	<b>3.1</b>	0.1-10
Atenolol*	29122-68-7		1	<b>8.1</b>	<b>1.9</b>	<b>1.6</b>	10-50
Bezafibrate*	41859-67-0		1	<b>4.7</b>	<b>1.3</b>		<LOQ
Candesartan*	139481-59-7		1.5	<b>6.1</b>	<b>1.9</b>		10-50
Carbamazépine*	298-46-4		0.5	<b>6.6</b>	<b>1.6</b>	<b>1.2</b>	10-50
Celiprolol	57470-78-7		1	<b>1</b>			-
Clarithromycine*	81103-11-9		2	<b>2.7</b>			0.1-10
Clopidogrel*	144457-28-3		1	<b>2.6</b>			0.1-10
Diclofenac*	15307-86-5		0.5	<b>7.1</b>	<b>1.9</b>	<b>9</b>	50-100
Eprosartan*	133040-01-4		5	<b>9.1</b>			0.1-10
Flufenamic Acid	530-78-9		0.2	<b>2.8</b>	<b>0.6</b>	<b>0.3</b>	-
Hydrochlorothiazide*	58-93-5		5	<b>9.7</b>			10-50
Indométhacine*	53-86-1		1	<b>1.2</b>			<LOQ
Iopromide*	73334-07-3		30	<b>150</b>	<b>40</b>	<b>33</b>	<LOQ
Irbesartan*	138402-11-6		2.5	<b>13</b>	<b>3.7</b>	<b>5.1</b>	10-50
Mefenamic acid*	61-68-7		1	<b>8.8</b>	<b>2.4</b>	<b>1.7</b>	0.1-10
Metformin*	657-24-9		10	<b>450</b>	<b>100</b>	<b>81</b>	500-1000
Metoprolol*	37350-58-6		1	<b>5.2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	10-50
Mycophenolic acid <sup>3</sup>	24280-93-1		1	<b>(2.1)</b>	<b>(1.5)</b>	<b>(1.4)</b>	-
Naproxen*	22204-53-1		5	<b>11</b>			<LOQ
Oxybutynin	1508-65-2		2	<b>39</b>			-
Paracétamol (3-Acétamidophénol)*	103-90-2		15	<b>82</b>		<b>18</b>	<LOQ
Sotalol*	3930-20-9		0.3	<b>2.6</b>	<b>0.4</b>		0.1-10
Sulfaméthoxazole*	723-46-6		1	<b>1.5</b>			10-50
Tiapride	51012-32-9		0.5	<b>0.7</b>			-
Valsartan*	137862-53-4		5	<b>33</b>	<b>8.1</b>	<b>5.9</b>	10-50
Xylométoprolol	526-36-3		2	<b>5.5</b>	<b>5.5</b>		-
<b>Métabolites de médicaments</b>							
4-Acétamidoantipyrine (=N-Acetyl-4-Aminoantipyrin-4-AAA)	83-15-8	Aminopyrine/Metamizol	1	<b>19</b>	<b>5</b>	<b>3.7</b>	50-100
4-Formylaminoantipyrine	1672-58-8	Aminopyrine/Metamizol	0.5	<b>6</b>	<b>0.9</b>	<b>1.2</b>	10-50
Atenolol acid* (Metoprolol acid)	56392-14-4	Atenolol/Metoprolol	4	<b>23</b>	<b>5.8</b>	<b>4.2</b>	50-100
Carbamazépine-10,11-dihydro-10,11-dihydroxy	58955-93-4	Carbamazépine	3.5	<b>12</b>	<b>3.9</b>		10-50
Fenofibrac acid	42017-89-0	Fenofibrate	1	<b>3.1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<LOQ
N4-Acetylsulfaméthoxazole*	21312-10-7	Sulfaméthoxazole	0.5	<b>2.7</b>	<b>0.6</b>		<LOQ
O-Desvenlafaxine* + Tramadol**4	93413-62-8	Venlafaxine	1	<b>12</b>	<b>2.4</b>	<b>2</b>	10-50
<b>Anesthésique et métabolite</b>							
Codeine*	76-57-3		0.3	<b>2.5</b>	<b>0.6</b>	<b>0.3</b>	0.1-10
Oxazepam*	604-75-1		0.5	<b>3.3</b>	<b>0.8</b>	<b>0.5</b>	0.1-10
Benzoylcgonine*	519-09-5	Cocaine	0.5	<b>2.9</b>	<b>1</b>	<b>0.8</b>	0.1-10

<sup>1</sup> LOQ = limite de quantification

<sup>2</sup> Concentrations mesurées dans le Rhin dans la période décembre 2010 – janvier 2011

<sup>3</sup> Concentration avec un haut niveau d'incertitude

<sup>4</sup> Concentrations en tant que somme des substances données

- pas quantifié dans les échantillons

\* Structure identique, isotope marqué, standard interne disponible

Dans le cadre de ce projet, trois échantillons moyens sur 15 jours ont été analysés par l'Eawag en suivant le protocole développé sur le Rhin. L'idée est de tester cette approche de screening sur d'autres cours avec une typologie de substances différentes. Les trois échantillons ont été prélevés pendant des périodes contrastées en termes d'utilisation de substances et de débits dans le Rhône, soit en début de période d'application (18.03 – 02.04), en période d'utilisation courante, (01.05 – 14.05) et en été en période de crue (25.06 – 09.07). Les échantillons ont été congelés (-20°C) et maintenu à

l'obscurité avant leur envoi à l'Eawag par poste. Le protocole analytique mis en place est décrit en détail dans la référence [28]. Les deux premières stratégies illustrées dans la Figure 15 ont été utilisées, une substance a été investiguée avec la stratégie n°3. Les résultats complets de l'étude de l'Eawag figurent en annexe de ce rapport (Annexe 6).

### 3.6.1. Résultats

Les résultats complets des analyses effectuées sont présentés dans les tableaux suivants (concentrations exprimées en ng l<sup>-1</sup>), qui contiennent également une information sur les concentrations habituellement rencontrées sur le Rhin. Ces tableaux se divisent entre produits pharmaceutiques et métabolites (Tableau 6), pesticides, métabolites de pesticides et biocides (Tableau 7) et autres substances dont les perfluorés (Tableau 8).

Tableau 7: Résultats du Screening Eawag pour les pesticides, les métabolites de ces composés et les biocides. Les valeurs sont exprimées en ng l<sup>-1</sup>.

Composé	n° CAS	Métabolite / sous groupe	LOQ <sup>1</sup>	Rhône 1	Rhône 2	Rhône 3	Rhin <sup>2</sup>
2,4-D*	94-75-7		1			1.1	<LOQ
Azoxystrobin	131860-33-8		0.5		0.9		<LOQ
Cyprodinil	121552-61-2		2.5	3.1			<LOQ
Diazinon*	333-41-5		1	7.1	1.7	2.1	<LOQ
Dicamba*	1918-00-9		10			13	<LOQ
Dimethachlor	50563-36-5		0.3	0.4		0.5	<LOQ
Ioxynil	1689-83-4		0.2	0.3			<LOQ
Iprovalcarb <sup>3</sup>	140923-17-7		1			(1.2)	-
Isoproturon*	34123-59-6		0.5	0.7			10-50
Linuron	330-55-2		2	45	2.5		<LOQ
Mecoprop*	93-65-2		1	3.7	1.6	2.9	0.1-10
Mesotrione*	104206-82-8		5	12			<LOQ
Metalaxyl	57837-19-1		0.5			0.9	<LOQ
Metolachlor*	51218-45-2		0.2	0.5	0.4	0.8	10-50
Metribuzin	21087-64-9		1	1.1			<LOQ
Metsulfuron-methyl*	74223-64-6		0.5		2.4	1.1	0.1-10
Terbutylazine*	5915-41-3		1	21	3.8	5	<LOQ
<b>Métabolites de pesticides</b>							
2,6-Dichlorobenzamide*	2008-58-4	Dichlobenil	1.5	3.3			0.1-10
3,5,6-Trichloro-2-pyridinol	6515-38-4	Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl	20	35			<LOQ
Acetochlor OXA +Alachlor OXA <sup>4</sup>	194992-44-4/171262-17-2	Acetochlor/Alachlor	2		5.2		<LOQ
Atrazine-desethyl-2-hydroxy (=Prometon-Hydroxy-Desisopropyl)	19988-24-0	Prometon/Atrazin	0.5			0.6	0.1-10
Benzoic acid, 3,5-dibromo-4-hydroxy-	3337-62-0	Bromoxynil	1	2.9	2.2		<LOQ
Terbutylazine-desethyl	30125-63-4	Terbutylazine	1		1	3.1	0.1-10
Trinexapac-acid <sup>3</sup>	104273-73-6	Trinexapac-ethyl		(330)			<LOQ
<b>Biocides</b>							
5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one (CMI)	26172-55-4		5	5.9		8.7	<LOQ
Bronopol <sup>3</sup>	52-51-7		30	(35)			<LOQ
Carbendazim*	10605-21-7		1	1			0.1-10
Diethyltoluamide (DEET)*	134-62-3		2.5	11	4.9	19	10-50
Diuron*	330-54-1		1.5	39	5	3.2	0.1-10

<sup>1</sup> LOQ = limite de quantification

<sup>2</sup> Concentrations mesurées dans le Rhin dans la période décembre 2010 – janvier 2011

<sup>3</sup> Concentration avec un haut niveau d'incertitude

<sup>4</sup> Concentrations en tant que somme des substances données

- pas quantifié dans les échantillons

\* Structure identique, isotope marqué, standard interne disponible

Pour les produits pharmaceutiques, les composés identifiés se retrouvent en plus grande partie lors de la première campagne sur le Rhône, lorsque les débits (et donc le taux de dilution) est le plus faible. Quelques remarques sont formulées pour l'interprétation de ces résultats. Une interprétation plus nuancée nécessite de tenir compte d'une éventuelle production industrielle pour les substances identifiées, information qui ne nous est pas disponible. Généralement, la gamme des concentrations mesurées est très légèrement inférieure à celle sur le Rhin (Figure 16, tiré de l'Annexe 6), à l'exception de certaines substances, dont le Bezafibrate (utilisé pour le traitement du cholestérol notamment) pour lequel les concentrations sont mesurées à un niveau quantifiable dans le Rhône, alors que ce n'est pas le cas dans le Rhin. A noter que cette Figure doit être considérée uniquement à titre indicatif, car le nombre d'échantillons prélevés, de même que les périodes de prélèvement diffèrent entre les deux sites. Les concentrations de Diclofenac sont plus faibles dans le Rhône ( $1-10 \text{ ng l}^{-1}$ ) que dans le Rhin ( $50-100 \text{ ng l}^{-1}$ ), cela peut être lié à une dégradation du produit entre les points de rejets et le point de prélèvement.

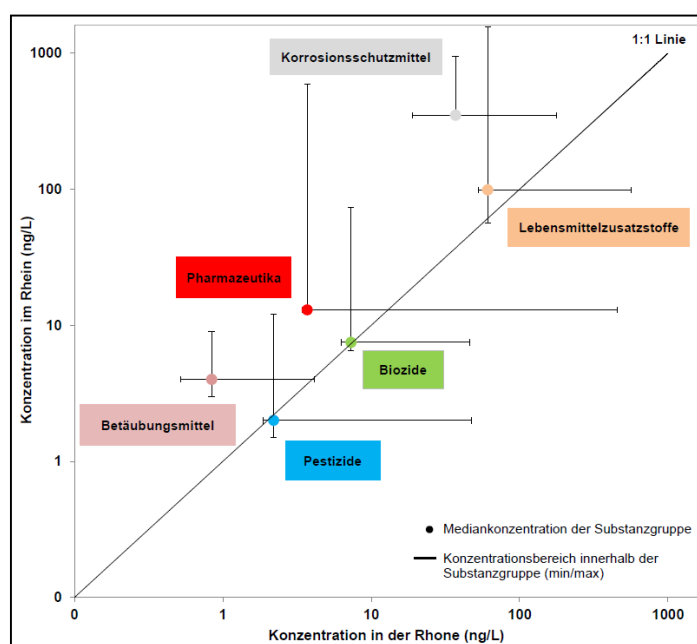


Figure 16: Concentrations médianes et domaine de variation pour les groupes de substances mesurées dans le Rhône et dans le Rhin (Rapport Eawag en annexe, Annexe 6). A noter que le nombre d'échantillons sur le Rhône est très inférieur à celui sur le Rhin et que les périodes de prélèvement sont également différentes.

Le composé Iopromide (produit de contraste iodé) est mesuré en quantités assez importantes ( $> 30 \text{ ng l}^{-1}$ ) dans le Rhône, alors qu'il n'est pas détecté dans le Rhin. Ce résultat n'est pas étonnant, des différences régionales importantes existent dans le choix du type de substance de contraste utilisé en milieu médical. Le Naproxen (anti-inflammatoire) et le Paracétamol (anti-douleur) sont quantifiés dans le Rhône, une analyse plus fine des consommations médicamenteuses en Valais devrait être effectuée pour expliquer ces différences.

Concernant les métabolites, l'acide Fénofibrique (métabolite du Fénofibrate, un agent anti-cholestérol), est quantifié en très faibles quantités dans les 3 campagnes de mesure. Il en est de même pour la métabolite du Sulfaméthoxazole (antibiotique). Les concentrations en produits anesthésiques sont dans le même ordre de grandeur que celles mesurées dans le Rhin. Globalement, pour les produits mentionnés dans le Tableau 6, les concentrations mesurées sont pratiquement identiques à celles trouvées dans le Rhin, une signature industrielle n'est pas identifiée pour les trois échantillons analysés (Figure 16).

Les concentrations mesurées en pesticides sont très faibles, généralement inférieures à 5 ng l<sup>-1</sup>. Quelques exceptions sont présentes, dont le Dicamba (herbicides, utilisé parfois en association avec le Glyphosate (Rondup)) que l'on retrouve en concentration de l'ordre de 13 ng l<sup>-1</sup> lors de la troisième campagne. Les concentrations en Linuron (herbicide sélectif) sont plus élevées lors de la première campagne (45 ng l<sup>-1</sup>) qui correspond à la période d'application de cette substance. La même hypothèse est émise pour le Mesotrione (12 ng l<sup>-1</sup> lors de la première campagne), un herbicide utilisé notamment dans les cultures de maïs. Le caractère agricole du bassin versant inférieur du Rhône explique les concentrations mesurées. Une comparaison avec les productions industrielles pendant la même période serait néanmoins nécessaire pour affiner les résultats. C'est notamment le cas pour la Terbutylazine, un herbicide utilisé en agriculture mais qui pourrait avoir une composante industrielle. Concernant les métabolites de pesticides, une substance liée au Chlorpyrifos (insecticides) a été détectée à une concentration de l'ordre de 35 ng l<sup>-1</sup> lors de la première campagne. Il peut s'agir d'un produit de dégradation de la substance utilisée à cette période de l'année. Etant donné une écotoxicité élevée pour la substance de base, HC<sub>5</sub> = 0.8 ng l<sup>-1</sup> [12], le produit de dégradation devrait être suivi par la suite. Une concentration élevée, mais empreinte de fortes incertitudes, en Trinexapac-acid a été trouvée lors de la première campagne (330 ng l<sup>-1</sup>), une étude plus détaillée de cette substance pourrait être nécessaire. Pour les biocides, les concentrations trouvées sont généralement faibles et peuvent s'expliquer par leur utilisation agricole (Diuron). Les concentrations en Bronopol lors de la première campagne (35 ng l<sup>-1</sup>, proche de la limite de quantification fixée à 30 ng l<sup>-1</sup>) pourraient suggérer une source industrielle. A nouveau, les concentrations trouvées dans le Tableau 7 sont faibles, à l'exception des quelques substances mentionnées, une contribution de type industrielle n'est pas identifiée sur la base des 3 échantillons prélevés.

Tableau 8. Résultats du Screening Eawag pour les composés perfluorés et autres substances, telles qu'additifs alimentaires et produit anti-corrosion notamment. Les valeurs sont exprimées en ng l<sup>-1</sup>.

Composé	n° CAS	Métabolite / sous groupe	LOQ <sup>1</sup>	Rhône 1	Rhône 2	Rhône 3	Rhin <sup>2</sup>
perfluorobutanoic acid (PFBA)*	375-22-4		0.1	<b>1.7</b>	<b>0.7</b>	<b>1</b>	-
perfluorobutyl sulfonate (PFBS)	29420-49-3		0.1	<b>0.1</b>	<b>0.3</b>	<b>0.1</b>	-
perfluorodecanoic acid (PFDA)*	335-76-2		0.1		<b>0.1</b>	<b>0.1</b>	-
perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	375-85-9		0.3			<b>0.4</b>	-
perfluorohexanoic acid (PFHxA)*	307-24-4		0.3		<b>0.5</b>	<b>0.5</b>	-
perfluorohexyl sulfonate (PFHxS)*	3871-99-6		0.1	<b>0.3</b>	<b>1.7</b>	<b>0.5</b>	-
perfluorooctanoic acid (PFOA) <sup>3</sup>	335-67-1		10			<b>(12)</b>	-
perfluorooctyl sulfonate (PFOS)*	2795-39-3		0.1	<b>0.6</b>	<b>2.1</b>	<b>0.9</b>	-
perfluoropentanoic acid (PFPA) <sup>3</sup>	2706-90-3		0.1	<b>(0.6)</b>	<b>(0.1)</b>	<b>(0.5)</b>	-
<b>Autres substances</b>							
Acesulfame*	55589-62-3	Additif alimentaire	10	<b>280</b>	<b>63</b>	<b>61</b>	1000-1500
Cyclamate (Cyclamic acid)*	100-88-9	Additif alimentaire	2	<b>81</b>	<b>17</b>	<b>67</b>	100-500
Saccharin*	81-07-2	Additif alimentaire	10	<b>51</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	100-500
Sucralose*	56038-13-2	Additif alimentaire	7.5	<b>45</b>	<b>11</b>	<b>8.6</b>	50-100
Galaxolidon <sup>3</sup>	256393-37-0	Produit de soin / métabolite Galaxolid	5	<b>(6.9)</b>	<b>(7)</b>	<b>(20)</b>	10-50
4 + 5-Methyl-1H-benzotriazole*	136-85-6	Produit anti-corrosion	15	<b>140</b>	<b>18</b>	<b>40</b>	100-500
Benzotriazole*	95-14-7	Produit anti-corrosion	15	<b>69</b>	<b>34</b>	<b>21</b>	100-500
2-Naphthalenesulfonic acid	120-18-3	Industrie chimique	50		<b>180</b>	<b>110</b>	<LOQ
Caféine*	58-08-2	Traceur	5	<b>&gt;500</b>	<b>260</b>	<b>&gt;&gt;500</b>	<LOQ

<sup>1</sup> LOQ = limite de quantification

<sup>2</sup> Concentrations mesurées dans le Rhin dans la période décembre 2010 – janvier 2011

<sup>3</sup> Concentration avec un haut niveau d'incertitude

<sup>4</sup> Concentrations en tant que somme des substances données

- pas quantifié dans les échantillons

\* Structure identique, isotope marqué, standard interne disponible

Pour les composés listés dans le Tableau 8, les mêmes constats s'appliquent que pour les autres résultats. Il est intéressant de disposer de données pour les produits perfluorés, car ces composés ont tendance à s'accumuler au niveau des poissons et des teneurs relativement élevée ont été mesurées [30] dans des poissons du lac Léman. Les concentrations sont néanmoins au niveau de traces. Pour les autres substances, les additifs alimentaires mesurés dans le Rhône se retrouvent à des concentrations plus faibles que dans le Rhin. Un produit d'origine industrielle, l'acide 2-Naphthalenesulfonic a été mesuré en concentrations relativement élevées lors des deux dernières campagnes (180 et 110 ng l<sup>-1</sup> respectivement). Cette substance est utilisée dans de nombreux processus industriels mais également dans la formulation de pesticides. Ce produit est difficilement biodégradable [31], plus d'informations, notamment sur son écotoxicité est nécessaire pour décider des suites à donner sur son étude.

Sur les 350 substances étudiées, 86 sont détectées dans les eaux du Rhône (25%), ce ratio est identique à celui trouvé pour le Rhin. Les limites de détection très basses qu'offre la LC-HRMS permettent de mesurer et de quantifier des substances à des valeurs très basses (< 1 ng l<sup>-1</sup>), ce qui offre un avantage indéniable pour les grands cours d'eau, surtout lorsque la dilution est importante comme pour le Rhône en été. Néanmoins, cette approche nécessite une automatisation de l'interprétation des résultats pour les substances connues, et une grande expertise dans l'identification de substances non conventionnelles. La stratégie mise en place sur le Rhin fait suite à l'accident de Schweizerhalle, la prise d'échantillons et l'analyse mobilisent 5 personnes à plein temps. Un tel suivi est difficilement envisageable pour le Rhône dans le contexte économique actuel, néanmoins une refonte de la stratégie d'échantillonnage et la possibilité de développer un laboratoire équipé en chromatographie haute résolution devrait être considéré. Rappelons que le Lac Léman est une source d'eau potable pour un bassin de population de plus de 600'000 habitants. Une réflexion sur les substances à suivre serait nécessaire, de façon à ne pas se « perdre » dans un nombre important de composés.

### 3.6.2. Recherche qualitative de substances spécifiques

En plus des 383 composants recherchés suivant la stratégie n° 1 mise en place sur le Rhin (Figure 15), 66 substances spécifiques au bassin du Rhône ont également fait l'objet d'une étude d'un point de vue qualitatif en utilisant la stratégie n°2. Ces substances ne sont pas mesurées habituellement dans le monitoring mis en place sur le Rhin, elles font partie par contre des analyses habituelles menées sur le Rhône. La méthode de détection qualitative pour ces substances est décrite dans l'annexe 6. Sur ces 66 substances, 5 d'entre elles ont été détectées. Il s'agit des produits pharmaceutiques Bupivacaine, Carisoprodol, Mèpivacaine et de deux pesticides, Fenarimol et Isoxaben. Grâce à un standard, la Mèpivacaine a été identifiée de manière formelle. Le Tableau 9 compare ces substances détectées avec les mesures effectuées de manière régulière sur le Rhône. Rappelons que la comparaison des deux résultats est uniquement indicative, les buts de mesure et les techniques utilisées ne sont pas directement comparables. Les limites de détection/quantification sont également différentes. Pour les 3 substances pharmaceutiques les résultats sont cohérents, les substances détectées par l'Eawag l'ont également été lors des mesures régulièrement menées sur le Rhône. Pour les 2 pesticides, les limites de détections peuvent parfaitement expliquer les différences obtenues. Egalement à titre indicatif, certaines substances ont été détectées et non quantifiées pendant les mesures habituelles sur le Rhône, alors qu'elles n'apparaissent pas dans les résultats du screening de l'Eawag. Il s'agit des substances : Amidosulfuron, Difenoconazol, Dinoterb, Prilocaine. A ce niveau de détection extrême, les critères décisionnels quant à la présence ou non d'une molécule dans un chromatogramme

dépendent essentiellement de l'expérience des utilisateurs et de critères spécifiques à chaque laboratoire.

Tableau 9: Résultats de l'analyse qualitative menée par l'Eawag et comparaison avec les valeurs mesurées lors des analyses régulières sur le Rhône. Les substances détectées par l'Eawag sont données en vert clair dans les cases du tableau. Les valeurs sont exprimées en  $\text{ng l}^{-1}$ .

Composé	n° CAS	Rhône 1	Rhône 2	Rhône 3
Bupivacaine	38396-39-3	11*	108	< LOQ**
Carisoprodol	78-44-4	< LOQ*	< LOQ	< LOQ
Mepivacaine	96-88-8	< LOQ*	10.5	< LOQ
Fenarimol	60168-88-9	< LOD*	< LOD	< LOD
Isoxaben	82558-50-7	< LOD*	< LOD	< LOD

\* Pas de données pour la première campagne, valeur mesurée dans l'échantillon du 30.04 .2012

\*\* La LOQ est de l'ordre de  $10 \text{ ng l}^{-1}$

### 3.6.3. Identification des substances inconnues

A côté des 383 substances analysées pour lesquelles des standards étaient disponibles et les 66 substances pour lesquelles la structure moléculaire et la masse exacte est connue, des substances « inconnues » ont été analysées dans les échantillons (stratégie n° 3 dans la Figure 15, voir Annexe 6). Ce travail est particulièrement ardu et requiert passablement de temps. Notons que cette étape n'était pas initialement prévue dans le protocole d'analyse entre l'Eawag, l'OFEV et l'EPFL. A titre d'exemple, un pic avec une haute intensité a été détecté dans un chromatogramme dans le premier échantillon sur le Rhône. Ce pic s'est manifesté après 8.7 minutes, en mode de ionisation négatif. La masse exacte de 300.8634 lie cette substance à une molécule de type  $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_4$ . Suite à une recherche dans des bases de données et des analyses des paramètres analytiques, la structure la plus probable correspond à l'acide Tetrachlorophthalic (CAS 632-58-6), une substance régulièrement utilisée dans l'industrie dans les phases de synthèses [32]. A l'aide d'un standard spécifique, la structure et la substance ont pu être confirmées. Ce même pic avait également été détecté à la sortie d'une station d'épuration se rejetant dans le Rhône (rapport confidentiel, Eawag). Connaissant les débits de la STEP et du Rhône et en se basant sur un standard pour cette substance, il a été possible d'estimer la concentration en sortie de STEP à  $1000 \mu\text{g l}^{-1}$  et une concentration dans le Rhône à  $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$ . Cette substance n'a plus été détectée par la suite dans les 2 autres échantillons dans le Rhône, ce qui tend à démontrer qu'il s'agit d'une substance d'origine essentiellement industrielle utilisée de manière sporadique. Cet exemple illustre l'énorme potentiel de la méthodologie de screening développée par l'Eawag. Rappelons toutefois que la détection de substances inconnues requiert, outre une capacité analytique importante et des connaissances approfondies en LC-HRMS, énormément de temps et ne peut pas être appliquée de manière automatique.

### 3.6.4. Comparaison inter-laboratoire

Les échantillons du Screening de l'Eawag ont été analysés par trois laboratoires différents (CITEC, EPFL-ECOL et Eawag). Le but initial de ce travail n'était pas de réaliser un test inter-laboratoire, néanmoins les résultats de ces trois analyses sont présentés à titre indicatif uniquement dans les différents résultats (Figure 11 et Annexe 3). En effet, l'échantillon de départ et les techniques analytiques sont différents dans chaque cas. Avec la multiplication d'analyses de micropolluants suite à l'introduction notamment de la Stratégie Micropoll pour les stations d'épuration, des échanges d'informations sont particulièrement importants entre les laboratoires afin de valider les résultats obtenus [33, 34]. C'est notamment grâce à ces échanges que des problèmes analytiques ont pu être résolus dans notre laboratoire. La participation à des tests comparatifs sur différentes qualité d'eau est donc fortement

conseillée, surtout lorsque les concentrations environnementales se situent dans des fourchettes de quelques nanogrammes par litre. Pour les analyses effectuées sur le Rhône, les résultats sont globalement cohérents, avec des différences sur les composés Benzotriazole et Méthylbenzotriazole lors des deux premières campagnes.

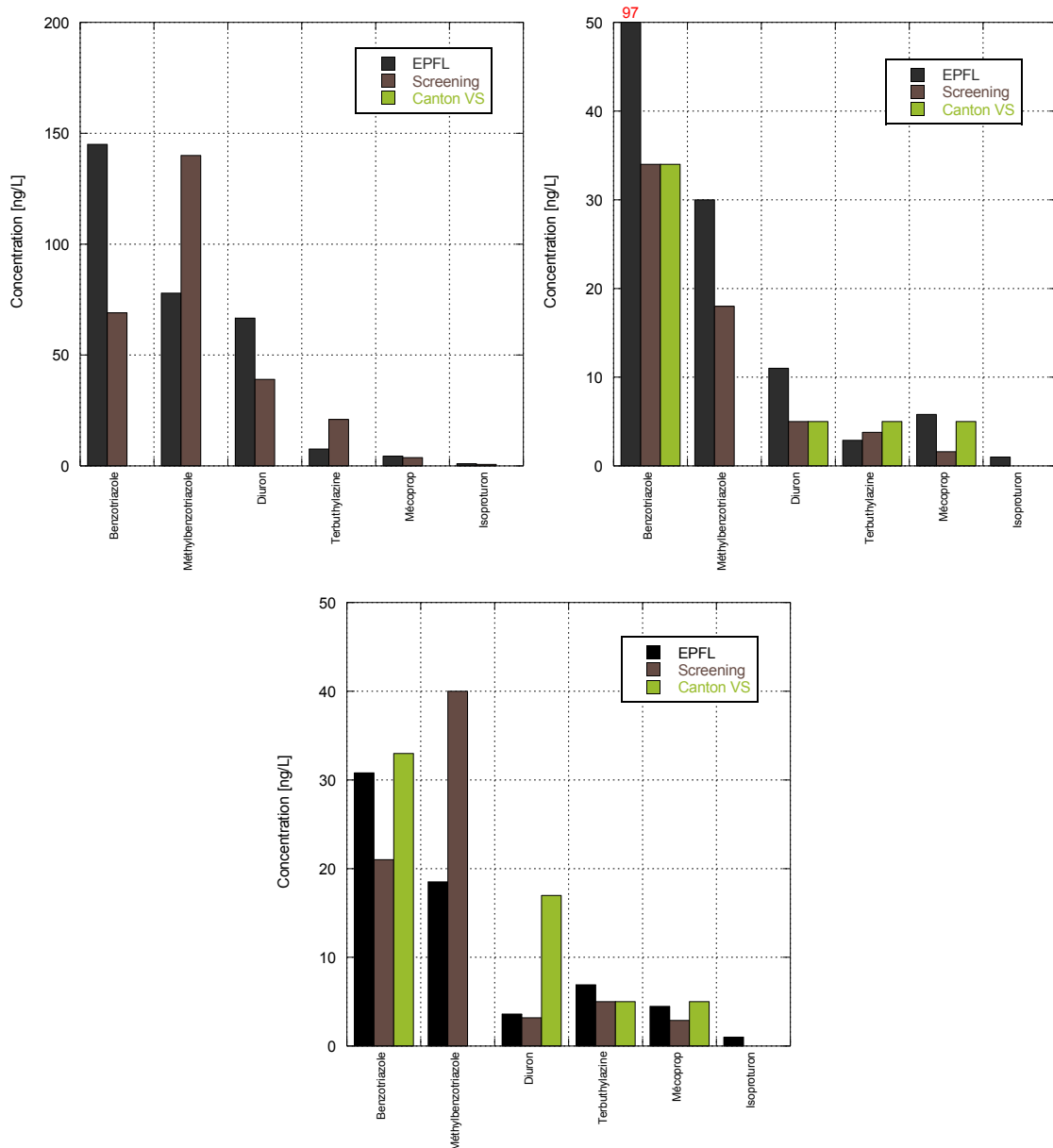


Figure 17: Comparatif des résultats des 3 laboratoires impliqués pour les 3 campagnes de mesure pour 6 substances

### 3.7. Différentiation des sources

Les données mesurées sont à mettre en relation avec les sources de micropolluants. Pour le Rhône, ces sources sont de trois types : agricoles, urbaines et industrielles. Un test de « plausibilité » est conduit dans ce chapitre. L'idée est de partir des masses de substances utilisées en agriculture, dans l'industrie et des données de stations d'épuration pour calculer une concentration potentielle dans le Rhône. Les résultats obtenus sont confrontés aux mesures à la Porte-du-Scex.



### 3.7.1. Données agricoles

Le bassin versant du Rhône a une superficie de 5379 km<sup>2</sup> dont 3'580 ha d'arboriculture, 6'350 ha de viticulture et 33'800 ha de grandes cultures. L'estimation des différentes surfaces se base sur les statistiques suisses de la superficie (Utilisation du sol (NOLU04)<sup>10</sup>), les quantités appliquées sur les données contenues dans la base de données PESTIBASE développée par la CIPEL [35]. Cette base de données Access contient des informations sur les matières actives utilisées pour le traitement des cultures, les quantités consommées, les périodes d'application ainsi que des caractéristiques physico-chimiques et écotoxicologiques des substances recensées. PESTIBASE est également couplée à un SIG (Système d'information Géographique). Notons que les données contenues dans cette base de données sont relativement anciennes (2000-2004), mais constituent actuellement la seule information référencée à l'échelle du bassin versant lémanique. Dans le cadre de ce test de plausibilité des valeurs mesurées, cette information est considérée comme pertinente.

Pour le bassin du Rhône, la Figure 18 présente les différents types de culture, réparties entre arboriculture, viticulture et grandes cultures (données NOLU04). Le terme « grandes cultures » regroupe, au sens large, les terres arables, les prairies naturelles et les pâturages locaux (numéro 221, 222 et 223 selon les données statistiques suisse de la superficie d'utilisation du sol NOLU04, désignée par « Cultures fourragères et de plein champ »). Comme on s'y attend, la plus grande partie des activités agricoles, viticoles et arboricoles se concentre dans la plaine du Rhône.

La surface agricole par type de culture (Tableau 10) a été déterminée grâce aux relevés des structures agricoles de l'Office fédéral de la statistique<sup>11</sup>. Le blé faisant partie de la catégorie « autres céréales », sa part a été estimée à un quart. Il en va de même pour le colza qui fait partie de la catégorie « graine et fruits oléagineux ».

Tableau 10: Superficie agricole en Valais pour la catégorie grande culture, concernée par les pesticides étudiés dans ce rapport

Surface agricole en Valais	[ha]
Maïs grain	229
Orge	36
Blé	66.5
Pomme de terre	92.2
Betterave	163.8
Colza	10.25

Les quantités de substances appliquées sont tirées de PESTIBASE (données non illustrées), exprimées en kilo de matière active par hectare et par an. Les données pour l'arboriculture datent de 2000. Elles différencient les fruits à pépins de ceux à noyaux. L'hypothèse a été faite que la surface se répartit de manière égale entre fruits à pépins et fruits à noyaux. Les données pour la viticulture datent quand à elles de 2004, de même que celles qui concernent les grandes cultures. Les quantités de substances appliquées pour les betteraves fourragères ont été estimées égales à celles des betteraves sucrières. Finalement, en croisant les informations de surface et de quantités appliquées, il est possible d'estimer les quantités de matières actives appliquées par année, qui couvrent l'arboriculture, la viticulture et les grandes cultures (

<sup>10</sup>[http://www.bfs.admin.ch/bfs/portal/fr/index/dienstleistungen/geostat/datenbeschreibung/arealstatistik\\_nolu04.html](http://www.bfs.admin.ch/bfs/portal/fr/index/dienstleistungen/geostat/datenbeschreibung/arealstatistik_nolu04.html)

<sup>11</sup> <http://www.bfs.admin.ch/bfs/portal/fr/index/themen/07/03/blank/data/01/02.html> (fichier Surface agricole et Principales catégories de surface) ainsi que <http://www.atlas.bfs.admin.ch/core/projects/13/fr-fr/viewer.htm?13.14981.fr>

Tableau 11). Notons que ce calcul n’a été effectué que sur les substances mesurées dans notre laboratoire.

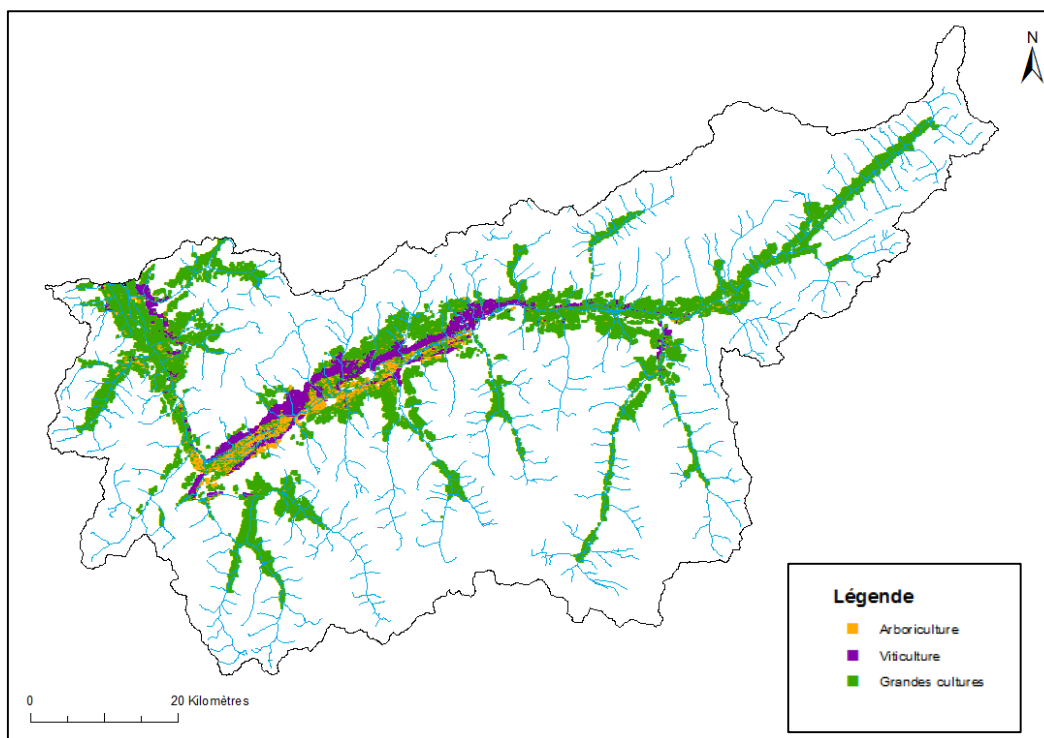


Figure 18: Surface agricole pour l’arboriculture, la viticulture et les grandes cultures en Valais (Statistiques suisses de la superficie NOLU04)

Tableau 11: Quantité de matière active appliquée par an (kg matière active an<sup>-1</sup>) en arboriculture, viticulture et grandes cultures pour le bassin versant du Rhône et pour les substances étudiées dans ce rapport

Substances	Arboriculture	Viticulture	Grandes cultures	Total pour le bassin versant
Atrazine			116.1	<b>116.1</b>
Carbendazim	58.7	0.04	0.1	<b>58.9</b>
Chlortoluron			8.6	<b>8.6</b>
Chloridazon			79.3	<b>79.3</b>
Diazinon	139.6	266.3		<b>405.9</b>
Diuron	702.2	253.7		<b>955.8</b>
Ethofumésate			31.2	<b>31.2</b>
Isoproturon			31.2	<b>31.2</b>
Mecoprop	77.0			<b>77.0</b>
Métamitron			187.2	<b>187.2</b>
Propiconazole			7.5	<b>7.5</b>
Tébufénozide	182.9			<b>182.9</b>
Terbuthylazin	69.8			<b>69.8</b>

Sur la base des résultats du Tableau 11, des concentrations théoriques dans le Rhône pour quelques substances (Atrazine, Isoproturon, Diuron) peuvent être calculées en se basant sur les hypothèses suivantes :

- Un coefficient de perte global
- Une seule application et un lessivage continu et constant de la substance pendant une période de 3 mois
- La substance ne se dégrade pas

Le coefficient de perte globale représente le ratio entre les quantités mesurées dans le milieu récepteur et la consommation totale du produit. Seule une petite fraction des produits phytosanitaires utilisés se retrouve en effet dans les eaux. Des valeurs indicatives de coefficients de perte ont été établis pour l'Atrazine (0.9%), le Diuron (3%) et l'Isoproturon (0.4%) [36]. Ce coefficient est purement indicatif, il est fonction bien entendu des conditions hydrologiques, des caractéristiques des substances, des modes de pulvérisation, du type de sol et sous-sol, de la topographie, etc. En effectuant le calcul pour la période de 2012 sur le Rhône, la Figure 19 illustre les concentrations théoriques que l'on pourrait s'attendre à avoir en suivant ces hypothèses. Une concentration en Diuron de l'ordre de 11 à 47 ng l<sup>-1</sup> est potentiellement atteignable dans le Rhône. Cette concentration est dans le même ordre de grandeur de celle mesurée pendant la campagne de mars-avril (concentration médiane de 30 ng l<sup>-1</sup>, trait horizontal rouge dans la Figure 19). De faibles concentrations estimées en Atrazine, de l'ordre de 1 ng l<sup>-1</sup> et d'Isoproturon (0.1 ng l<sup>-1</sup>) sont également en adéquation avec les mesures effectuées pendant la première campagne sur le Rhône.

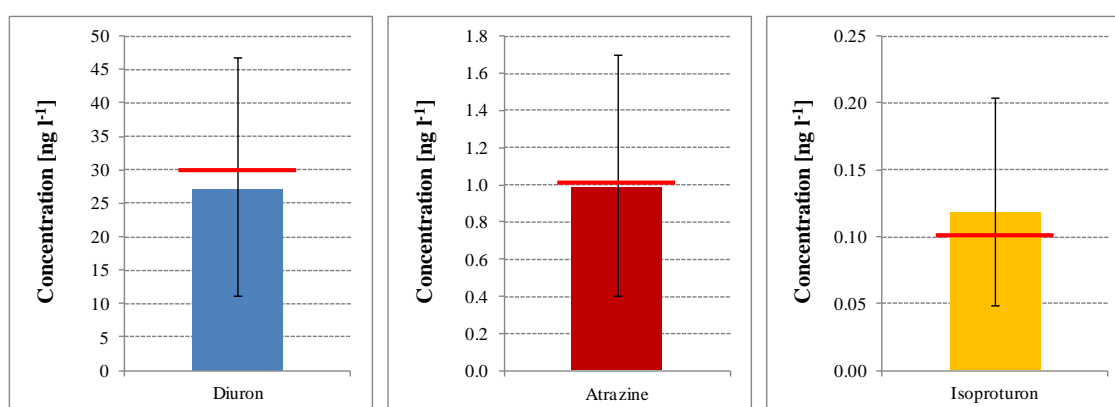


Figure 19: Concentration théorique en Atrazine, Diuron et Isoproturon dans le Rhône selon les hypothèses décrites dans le texte. Pour chaque substance, les concentrations médianes, min et max estimées sont données. Le trait horizontal en rouge correspond à la valeur médiane mesurée lors de la première campagne de mesure sur le Rhône. L'échelle verticale est spécifique à chaque substance pour faciliter la lecture

Bien que très global, cette estimation montre une bonne adéquation entre les quantités appliquées et celle retrouvées dans le Rhône. En termes de masses annuelles rejetées dans lac Léman par le Rhône (source agricole), la multiplication des charges estimées dans le Tableau 11 par les coefficients de pertes donnés pour ces trois substances conduit à une valeur approximative de 28.7 kg an<sup>-1</sup> pour le Diuron, 1.04 kg an<sup>-1</sup> pour l'Atrazine et 0.12 kg an<sup>-1</sup> pour l'Isoproturon. Rappelons que l'Atrazine n'est plus vendue et ne peut plus être utilisée en Suisse depuis 2012. Les concentrations ainsi estimées, basées sur des données antérieures à 2012, peuvent être surestimées.

### 3.7.2. Sources industrielles

Pendant les trois périodes de mesures, les données mesurées à la sortie de la STEP de Monthey (prenant en compte les effluents industriels de la CIMO<sup>12</sup>) nous ont été fournies pour les substances Propiconazole et de Pymétrozine (M. Jacques WERNLY, Syngenta Crop protection, communication personnelle). Il s'agit de valeurs moyennes sur les deux semaines d'échantillonnage, lorsque ces substances étaient synthétisées sur le site (Tableau 12).

<sup>12</sup> <http://www.cimo.ch/>

En tenant compte des débits mesurés pendant ces périodes sur le Rhône et des limites de détection / quantification (LOD / LOQ) de 2 / 60 pour le Propiconazol et 20 / 60 pour la Pymétrozine, les concentrations dans le Rhône se trouvent sous les limites de détection à la Porte-du-Scex

En considérant une charge journalière hypothétique de 200 g, avec les LOD actuelles et en se basant sur la Figure 12, la Pymétrozine serait détectée dès que le débit est inférieur  $115 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  (période d'étiage prononcé) et le Propiconazole pendant toute l'année. La limite de quantification pour la Pymétrozine ne serait jamais atteinte, elle le serait pour le Propiconazol pour des débits inférieurs à env.  $390 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  dans le Rhône (soit en dehors de la période de crue). Ces résultats obtenus pour les composés analysés d'origine industrielle sont cohérents.

Tableau 12: Concentrations moyennes mesurées à la sortie de la STEP de Monthey pendant les 3 périodes de mesure sur le Rhône

Paramètre	Unité	Campagnes		
		1	2	3
Débit	( $\text{m}^3 \text{ j}^{-1}$ )	14354	14286	13364
Propiconazole	$\mu\text{g l}^{-1}$	1.35	1.65	1.35
Propiconazole	$\text{g j}^{-1}$	19.1	23.65	18.05
Pymétrozine	$\mu\text{g l}^{-1}$	< 1.0	< 1.0	< 1.0
Pymétrozine	$\text{g j}^{-1}$	< 14.4	< 14.2	< 13.4
Analyse à la Porte-du-Scex				
Propiconazole	$\text{ng l}^{-1}$	< LOD	< LOD	< LOD
Pymétrozine	$\text{ng l}^{-1}$	< LOD	< LOD	< LOD

### 3.7.3. Sources urbaines

Même si la plupart des substances investiguées sont utilisées exclusivement en agriculture, certaines d'entre elles, comme le Benzotriazole, Diazinon, Diuron, ou Mecoprop sont également utilisées en milieu urbain et sont susceptibles de se retrouver à la sortie des stations d'épuration [4, 37, 38]. Il convient donc d'estimer le bruit de fond urbain dans les mesures à la Porte-du-Scex. Un calcul théorique de concentrations est donc effectué, en tenant compte de la population raccordée en Valais et de concentrations ponctuelles mesurées en sorties de STEP le 27 juin 2012 (M. Bernard, communication personnelle, Tableau 13). Pour le Canton du Valais, la population résidente représente 293'000 habitants en 2010 (328'600 pendant la saison touristique). L'ensemble des eaux usées est traité dans 74 STEPs, le débit moyen par habitant et par jour est de l'ordre de  $436 \text{ l hab}^{-1} \text{ j}^{-1}$  [39]. Sur la base de ces données, du Tableau 13 et des débits mesurés dans Rhône, une concentration théorique est calculée à la Porte-du-Scex (Figure 20). Les hypothèses sont les suivantes :

- Concentrations et débits constants rejetés par les STEP (données du Tableau 13)
- Population constante en période touristique
- Pas de dégradation des composés

Tableau 13: Concentration ponctuelles mesurées en sortie de STEP en Valais et concentration en sortie de STEP à Lausanne [38]

Composé	Valais, Concentration $\mu\text{g l}^{-1}$ (Moyenne, min et max)	Concentration $\mu\text{g l}^{-1}$ (Moyenne, min et max) [38]
Benzotriazole	0.67 0.36 - 1.01	13 4 - 22
Diazinon	0.03 <LOD – 0.04	0.024 0 – 0.048
Diuron	0.056667 < LOD – 0.07	0.19 0 – 0.42
Mecoprop	0.102 < LOD – 0.119	0.5 0 – 1.35

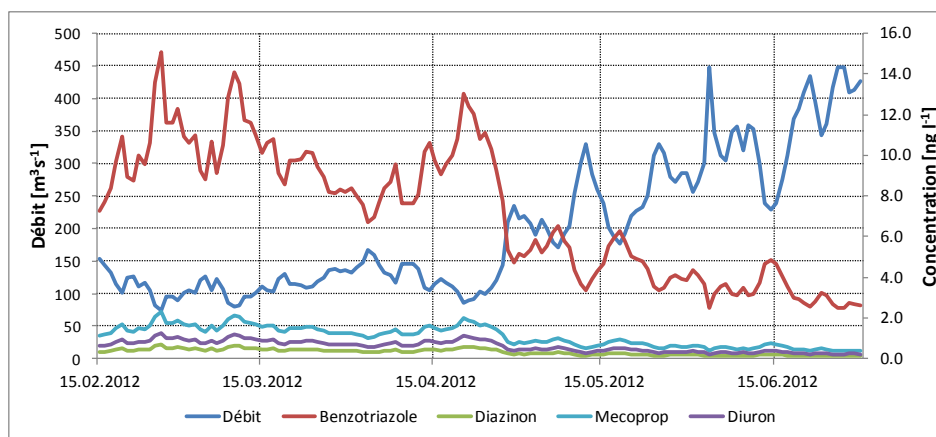


Figure 20: Concentration théoriques en micropolluants d'origine urbaine à la Porte-du-Scex

Des concentrations de l'ordre de  $10 \text{ ng l}^{-1}$  sont estimées dans le Rhône à la Porte du Scex pour le Benzotriazole, selon les hypothèses fixées (Figure 20). Les concentrations estimées pour les autres composées (Diazinon, Mecoprop, Diuron) sont plus faibles, de l'ordre de  $1$  à  $2 \text{ ng l}^{-1}$ . Notons que les concentrations mesurées ponctuellement en Valais en sortie de STEP pour le Benzotriazole sont très faibles ( $0.67 \mu\text{g l}^{-1}$ ), en comparaison avec les autres données du Tableau 13 ( $13 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Ces concentrations en Benzotriazole peuvent être très variables en sortie de STEP [40]. Si l'on refait le calcul avec la valeur  $13 \mu\text{g l}^{-1}$  pour cette substance, une concentration de l'ordre de  $200 \text{ ng l}^{-1}$  est estimée pendant la première partie de l'année dans le Rhône, puis diminue pour atteindre environ  $50 \text{ ng l}^{-1}$  lors de la période de crue du Rhône. Ces dernières valeurs sont en adéquation avec celles mesurées dans les 3 campagnes de mesure ( $170$  et  $30 \text{ ng l}^{-1}$  respectivement). Cette remarque est valable également pour le Diuron et le Mecoprop, substances pour lesquelles les concentrations mesurées ponctuellement sont plus faibles que celles mesurées dans d'autres études. Si on recalcule les concentrations en Mecoprop avec une concentration moyenne en sortie de STEP de l'ordre de  $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$ , la concentration dans le Rhône à la porte du Scex augmente jusqu'aux valeurs mesurées pendant nos trois campagnes de mesures, soit environ  $6 \text{ ng l}^{-1}$  au printemps et environ  $3 \text{ ng l}^{-1}$  en été. Sur la base de ces calculs, il apparaît que :

- Le bruit de fond urbain pour les substances testées est important pour le Benzotriazole, comme on s'y attendait ;
- Ce même bruit de fond est beaucoup plus faible pour des substances telles que Diazinon et Diuron ;
- En termes de charges journalières, les rejets urbains en Diuron ( $8 \text{ g j}^{-1}$ ) soit largement inférieurs à ceux d'origine agricole ( $318 \text{ g j}^{-1}$ ) pendant les périodes d'application ;

- Selon les hypothèses prises en compte, le Mecoprop pourrait avoir une composante urbaine marquée ;
- Des informations plus détaillées sur les concentrations en sortie de STEP pour un échantillon représentatif de STEP valaisanne est nécessaire pour affiner ce bilan.

Globalement, le test de plausibilité conduit dans cette étude en mettant en relation les mesures de terrain et certaines hypothèses quand aux sources agricoles, industrielle et urbaines est consistant.

#### Résumé des résultats sur le Rhône

1. L'étude des données de mesures historiques sur le Rhône montrent une diminution de moitié des apports de produits phytosanitaires entre 2006 et 2012 ;
2. La part des rejets industriels à ces apports représente 90% en 2006, contre 40% en 2011 ;
3. La ligne directrice valaisanne sur les micropolluants a eu un effet très bénéfique sur les rejets industriels de phytosanitaires ;
4. Les débits mesurés pendant nos campagnes de mesures sont représentatifs des conditions normales sur le Rhône, mis en part une crue extrême (temps de retour 10 ans) lors de la 3<sup>ème</sup> campagne ;
5. Les concentrations mesurées dans le Rhône sont faibles lors des 3 campagnes, seul le Diuron montre une composante dynamique sur la période de 14 jours de mesures. Un prélèvement moyen sur 14 jours, en dehors de conditions particulières (accident...) semble adéquat ;
6. Les conditions de débits permettant de mesurer la valeur limite de 200 g j<sup>-1</sup> fixée pour les rejets industriels montrent qu'il faut assurer des limites de quantifications de l'ordre de 5 ng l<sup>-1</sup> pour pouvoir s'assurer qu'elle n'est pas dépassée tout au long de l'année ;
7. Si les valeurs se situent entre la LOD et la LOQ, les résultats doivent être exprimés sous forme de fourchette de valeur. L'utilisation d'une valeur consensuelle (par exemple LOQ/2) peut entraîner une sur- ou sous-estimation des valeurs jusqu'à un facteur 2 dans le calcul de la charge (sans tenir compte des incertitudes de mesure) ;
8. Les résultats du Screening mené par l'Eawag (procédure identique à celle conduite sur le Rhin) donnent des valeurs similaires à celles mesurées dans notre laboratoire. 86 des 350 substances recherchées (25%) se retrouvent à des valeurs quantifiables ;
9. Les concentrations mesurées pendant ce Screening sont généralement faibles, typiques d'un bassin tel que celui du Rhône, une signature industrielle n'a pas été identifiée pendant la période échantillonnée ;
10. Un screening qualitatif sur 66 composés non analysés sur le Rhin conduit à l'identification de 5 substances spécifiques ;
11. Un composé *a priori* inconnu d'origine probablement industrielle a pu être identifié grâce à la stratégie utilisée. La détection de ces composés « inconnus » nécessite un énorme investissement, mais conduit à des résultats quantifiables ;
12. Un des avantages de la méthode LC-HRMS est l'utilisation *a posteriori* des résultats pour l'identification des composés non quantifiés ou identifiés lors des précédentes analyses ;
13. La mise en place d'une approche de screening identique à celle sur le Rhin est recommandée. Au préalable, une réflexion sur les substances cibles est nécessaire. Cette technique nécessite une très bonne expérience analytique, la mise en place d'un équipement adéquat et ne peut être envisagée sans personnel qualifié ;
14. La comparaison des résultats entre plusieurs laboratoires a permis d'identifier des problèmes analytiques et de corriger certains résultats. La participation à des campagnes de mesure interlaboratoire est indispensable ;
15. Sur la base d'un certain nombre d'hypothèse sur les sources agricoles, industrielles et urbaines des composés analysés, les résultats obtenus dans cette étude sont tout à fait plausibles.

## 4. Résultats des mesures sur la Chamberonne

Le bassin versant de la Chamberonne se situe à l'ouest de Lausanne. Ce bassin est représentatif des bassins versants lémaniques, car il possède une partie amont très agricole et une partie aval fortement urbanisée. La Mèbre à l'est et la Sorge à l'ouest se rejoignent près de l'Université de Lausanne (UNIL) pour former la Chamberonne avant de se jeter dans le lac Léman. Sa proximité avec l'UNIL et l'EPFL ont en fait un bassin test pour différentes approches de modélisation, notamment un modèle pluie-débit permettant de représenter la dynamique de génération des crues [41]. Le bassin versant a une imperméabilité globale de 37% environ sur une taille globale de 40 km<sup>2</sup>. Le tronçon à l'ouest (Petite Chamberonne-Sorge-Chamberonne) a une longueur d'environ 14 km. Une grande partie du tronçon Cheseaux-EPFL est enterrée.

Deux stations de mesure du canton de Vaud (Service des eaux, sols et assainissement, SESA) se trouvent dans le bassin versant étudié (Figure 21). Une station se trouve sur la Mèbre à 260 m en amont de l'embouchure dans la Sorge (Station Mèbre aval), la deuxième sur la Chamberonne en aval du voûtage de l'UNIL (Station Chamberonne). Le point de prélèvement utilisé dans le cadre de cette étude se situe à proximité de cette dernière station et mesure donc le débit provenant de tout le bassin versant.

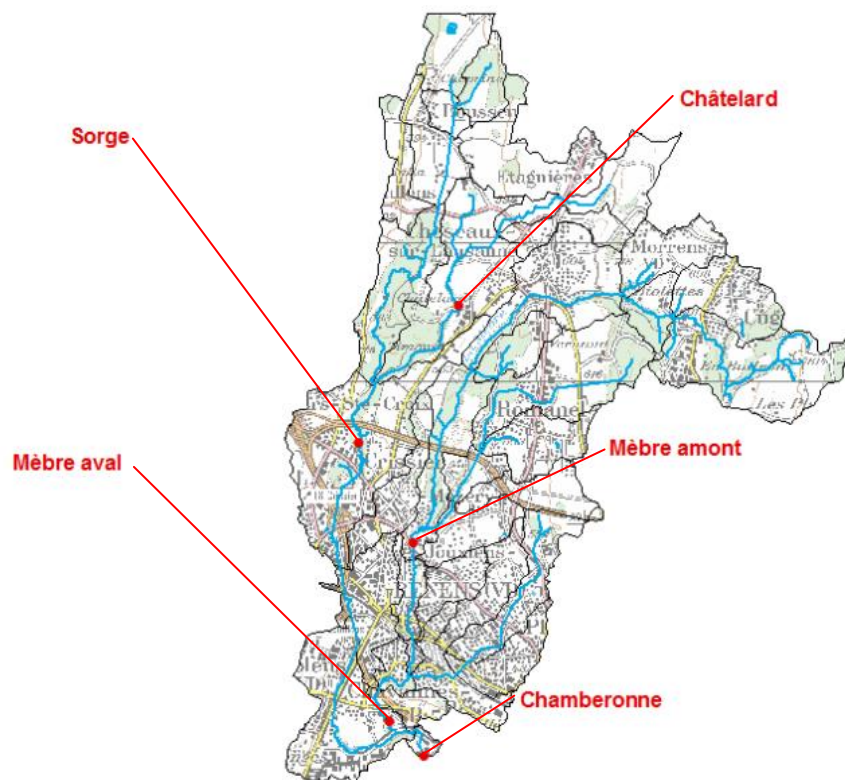


Figure 21: Emplacement des différents points de mesure sur le bassin de la Chamberonne

Les trois autres sites en amont de la station Chamberonne (Mèbre amont, Sorge, Châtelard) ont été aménagés et doté de préleveur pour les besoins d'une étude du laboratoire ECHO<sup>13</sup> de l'EPFL. La station « Châtelard », située sur un affluent de la Sorge (la petite Chamberonne), est d'un intérêt particulier dans la mesure où cette station se situe à proximité d'une zone étudiée en détail en termes d'utilisation de produits phytosanitaires (voir Chapitre 4.5).

#### 4.1. Historique des mesures et analyses sur la Chamberonne

L'utilisation de produits phytosanitaires dans le bassin versant de la Chamberonne a été étudiée récemment dans le cadre d'un projet à l'EPFL [42]. Par le passé, des informations ont été récoltées par le SESA sur ce cours d'eau. Un contrôle a été effectué (Figure 22) pour voir si la Chamberonne est un cours d'eau représentatif des rivières vaudoises en termes de contaminations en pesticides. Afin de simplifier la présentation résultats, les données de la Venoge, dont les résultats sont présentés dans le chapitre suivant, sont également illustrées.

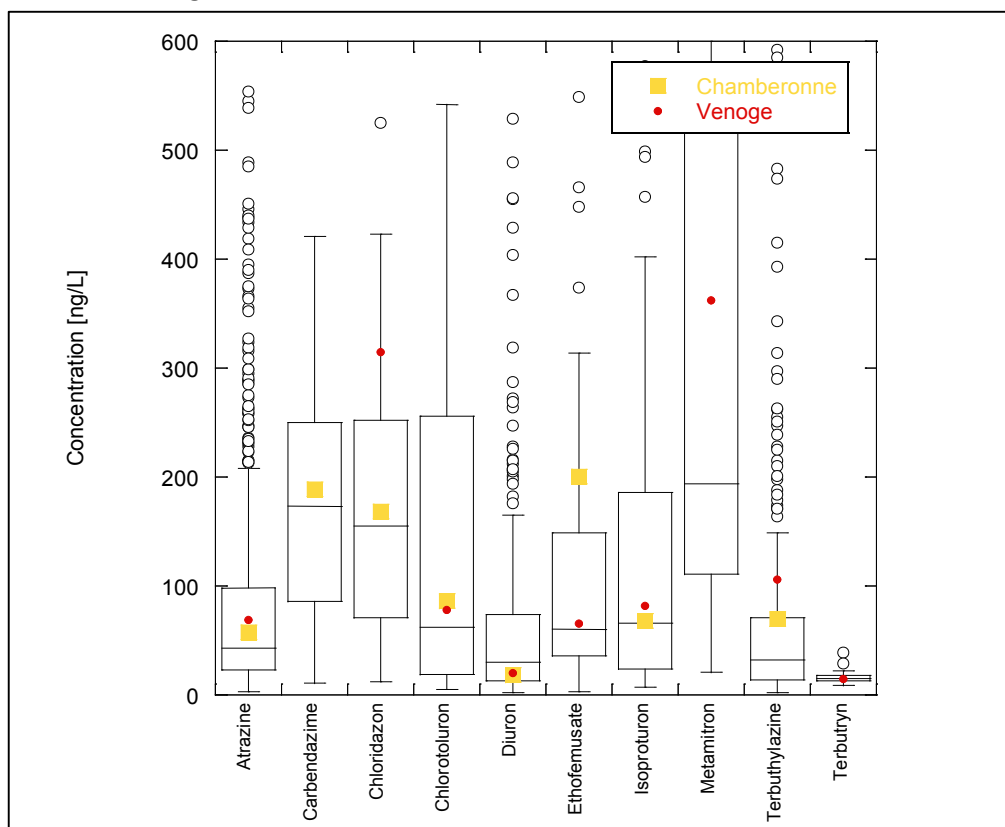


Figure 22: Concentrations mesurées dans les cours d'eau vaudois par le SESA entre 2000 et 2011. Seules les valeurs « positives », soit supérieures aux valeurs de quantifications sont représentées (SESA, communication personnelle). Les points rouges et jaunes se réfèrent aux valeurs moyennes mesurées sur la Venoge respectivement la Chamberonne pendant la même période.

La Figure 22 représente sous forme de Boxplot l'ensemble des données mesurées dans le Canton de Vaud pour quelques substances également mesurées dans notre étude. Des valeurs « extrêmes », pouvant atteindre plus de 45'000 ng l<sup>-1</sup>, n'ont pas été illustrées pour des raisons graphiques. A noter que dans cette figure, qui résume les concentrations mesurées de 2000 à 2011 sur les cours d'eau

<sup>13</sup> Projet FNS en cours : Catchment-scale hydrologic transport of herbicides: theory, observations, ecological risk assessment, Prof. A. Rinaldo, Dr N. Chèvre



vaudois (env. 1200 analyses), seules les valeurs au-dessus des limites de quantifications ont été représentées. Les points en rouge et en jaune correspondent respectivement aux valeurs moyennes mesurées sur la Venoge et la Chamberonne. On peut ainsi constater que les concentrations mesurées dans ces deux cours d'eau sont représentatives de celles habituellement retrouvées dans les rivières vaudoises. Les concentrations en Ethofumésate et Métamitron (résultats non illustrés) semblent plus importantes sur le bassin versant de la Venoge, par rapport aux concentrations mesurées dans les autres cours d'eau.

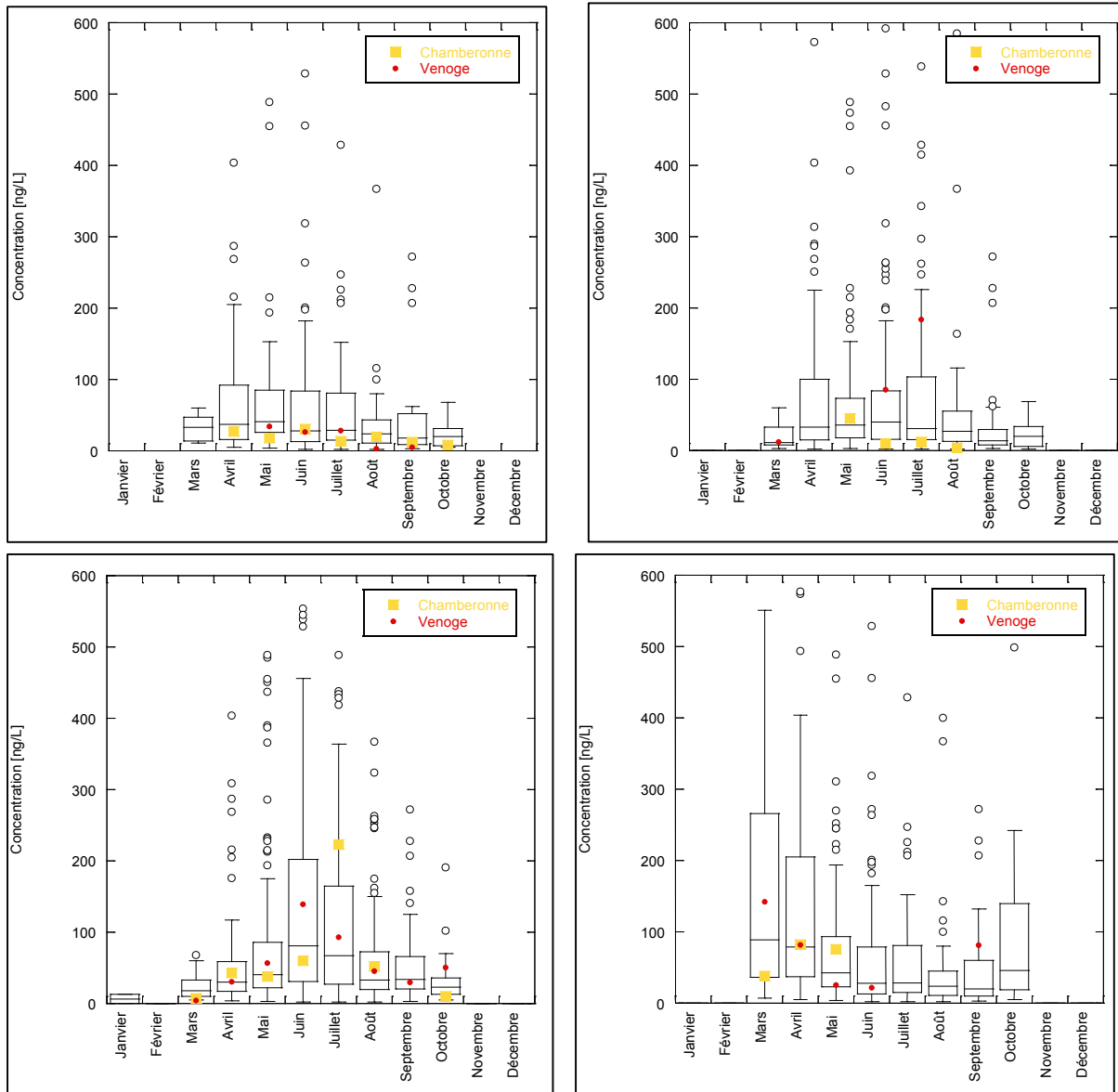


Figure 23: Evolution des concentrations en Diuron (haut à gauche), Terbuthylazine (haut à droite), Atrazine (bas à gauche), Isoproturon (bas à droite) en fonction des mois de l'année. Seules les valeurs « positives », soit supérieures aux valeurs de quantifications sont représentées (SESA, communication personnelle). Les points rouges et jaunes se réfèrent aux valeurs médianes mesurées sur la Venoge respectivement la Chamberonne pendant la même période.

Pour évaluer la dynamique temporelle, les valeurs du SESA ont également été représentées sous forme de Boxplot en fonction des mois de l'année pour quatre substances : Diuron (haut à gauche), Terbuthylazine (haut à droite), Atrazine (Bas à gauche), Isoproturon (Bas à droite) dans la Figure 23. Globalement les deux cours d'eau suivent la tendance observée sur les cours d'eau vaudois. Des différences sont toutefois observées pour la Terbuthylazine dans la Venoge, qui montre des

concentrations plus élevées que les valeurs médianes des autres cours d'eau. Une analyse plus détaillée des données du SESA permettrait d'affiner les résultats représentés dans la Figure 22 et dans la Figure 23, notamment en prenant en compte les valeurs qui se situent en dessous des limites de quantification. Cette étude sera menée dans le cadre d'autres projets et dépasse le cadre de ce mandat.

## 4.2. Mesure des débits

La station de mesure de la Chamberonne est active depuis 1993. Les données hydrométrique de la station sont collectées par le SESA<sup>14</sup> et permettent de définir différents temps de retour (Tableau 14). En 2008, une crue importante ( $40.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) a provoqué des dégâts au niveau des infrastructures de l'UNIL. Le débit d'étiage  $Q_{347}$  de la Chamberonne est de  $0.226 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  [25]. Pour rappel, les débits mesurés sur cette station sont influencés par les rejets des systèmes de pompes à chaleur de l'UNIL et de l'EPFL [8]. Les débits mesurés (valeurs moyennes journalières) au cours des années 2009 à 2012 sont illustrés dans la Figure 24. Le régime hydrologique est identique à celui des cours d'eau vaudois, (en dehors des zones montagneuses), avec une période d'étiage marquée en été. Pendant la période de mesure en 2012, les débits ont été caractéristiques des années précédentes.

Tableau 14: Probabilité de crues pour la Chamberonne, statistiques basées sur les données du SESA<sup>15</sup>

Période de retour [années]	2	10	50	100
Débit [ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ]	23	31	40	43

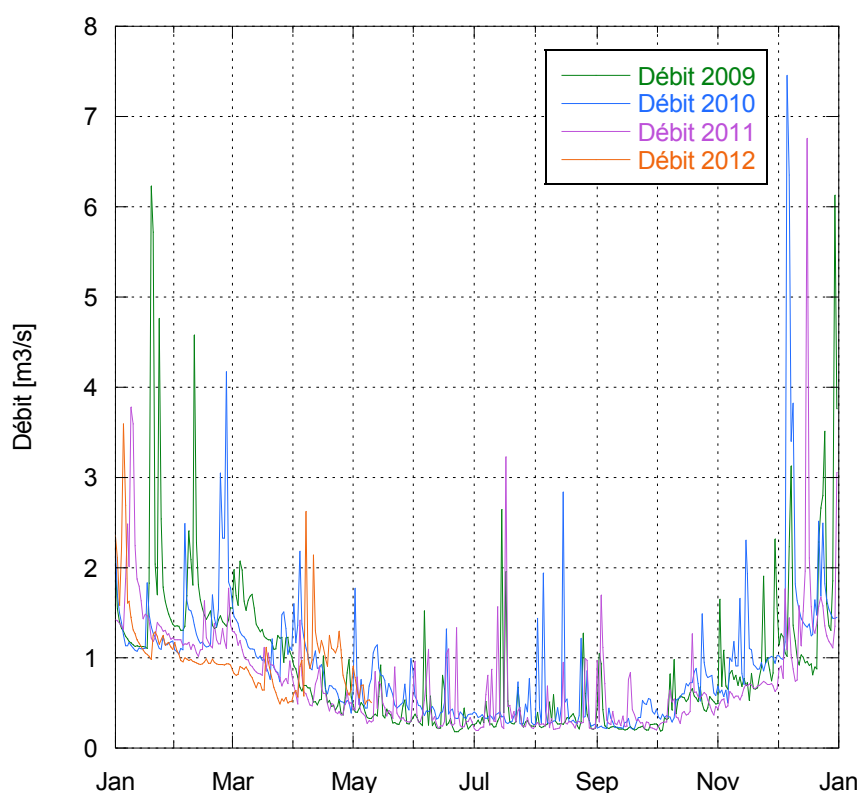


Figure 24: Débits moyens journaliers mesurés sur la Chamberonne entre 2009 et 2012 (Données du SESA)

<sup>14</sup> <http://www.vhv.ch/>

<sup>15</sup> <http://www.vhv.ch/>

### 4.3. Résultats

Les concentrations mesurées dans la Chamberonne, durant les campagnes de prélèvements temps sec (5 échantillons moyens 24h) et par temps pluie (7 événements de pluie) sont résumées dans le Tableau 15. Sur l'ensemble des résultats, 7 substances (Ethofumésate, Irgarol, Isoproturon, Propiconazole, Pymétrozine, Tébufénozide, Triclosan) n'ont pas été détectées dans la Chamberonne, que ce soit par temps sec ou temps de pluie, dans les échantillons prélevés.

Tableau 15: Concentrations mesurées dans la Chamberonne lors des campagnes de mesure par temps sec et temps pluie. Les cases en couleur correspondent à des valeurs supérieures aux valeurs d'effets (NA : non analysé)

Concentration en ng/L			Chamberonne							
			Temps sec				Temps pluie			
Substances	LOQ	LOD	Méd.	Moy.	min	max	Méd.	Moy.	min	max
Atrazine	0.3	0.1	10.6	12.6	7.5	22.5	10.0	16.1	NA	58.3
Benzotriazole	6	2	181.0	245.1	164.6	373.7	445.4	595.5	NA	2300.5
Carbendazime	6	2	4.5	3.0	NA	5.8	< LOD	2.0	NA	14.5
Chloridazon	6	2	< LOD	1.3	< LOD	6.4	< LOD	5.9	< LOD	45.9
Chlortoluron	6	2	7.4	7.4	< LOD	15.4	< LOD	4.6	NA	18.4
Diazinon	6	2	< LOD	< LOD	NA	< LOD	< LOD	5.0	< LOD	62.4
Diuron	6	2	12.3	13.8	NA	31.5	NA	20.9	NA	142.3
Ethofémusate	6	2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Irgarol	1.8	0.6	< LOD	< LOD	< LOD	3.4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Isoproturon	3	1	< LOD	< LOD	NA	< LOD	NA	< LOD	NA	< LOD
Mécoprop	3	1	< LOD	0.7	NA	3.3	630.0	940.0	NA	3497.1
Métamitron	70	23	< LOD	22.2	< LOD	71.7	NA	8.8	NA	145.5
Méthylbenzotriazole	6	2	113.5	119.5	78.0	157.3	438.0	465.7	NA	1593.9
Propiconazole	6	2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Pymétrozine	60	20	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Tébufénozide	A titre indicatif		< LOD	< LOD	NA	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Terbutylazine	6	2	< LOD	1.1	< LOD	5.5	5.4	27.7	NA	212.7
Terbutrine	1	0.3	2.2	2.2	1.8	2.7	2.9	4.7	< LOD	54.5
Triclosan	60	20	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	NA	< LOD

Bon nombres de substances se retrouvent à des concentrations relativement faibles, de l'ordre de 10 ng l<sup>-1</sup>. C'est le cas pour la Carbendazime, Chloridazon, Chlortoluron, et Terbutrine. Des concentrations plus élevées par temps de pluie pour l'Atrazine, Diuron, Mécoprop, Diazinon et Terbutylazine témoignent d'un lessivage de ces substances lors des événements pluvieux, soit en provenance de l'agriculture, soit du milieu urbain. Lors de ces événements, deux substances, Diazinon et Terbutylazine, dépassent les valeurs NQE.

Les concentrations élevées en Benzotriazole par temps sec et pluvieux trouvent vraisemblablement leur origine dans la partie urbaine du bassin versant, sous forme de rejet diffus urbains [43].

Des échantillons ont été prélevés tout au long des événements de pluie, ce qui permet d'étudier le comportement de ces substances. L'événement du 31 mai 2012 illustre bien la problématique de la dynamique des substances pendant un événement de pluie (Figure 25). Le Diazinon suit en quelque sorte le comportement hydrologique du bassin versant, les concentrations sont pratiquement

corrélées au débit. Pour le Diuron, un comportement similaire est observé, avec néanmoins des concentrations qui restent relativement élevées en fin d'événement de pluie. Pour le Mécoprop, le comportement est diamétralement opposé, les concentrations augmentent peu à peu vers la fin de l'événement de pluie, démontrant un effet de lessivage retardé. Finalement, la Terbutylazine a un comportement également différent, avec une forte augmentation des concentrations lors du pic de débit et une augmentation en fin d'événement. Seules des démarches de modélisation permettront d'expliquer ces résultats, qui peuvent provenir de l'utilisation de ces substances en différents endroits du bassin versant, drainés ou non. Par exemple, on peut imaginer que l'augmentation des concentrations en fin d'événement est due à la contribution hydraulique et polluive des parties agricoles les plus éloignées du bassin versant. Les informations collectées lors de cette étude sont donc essentielles pour les travaux de recherche actuellement en cours sur ce bassin versant.

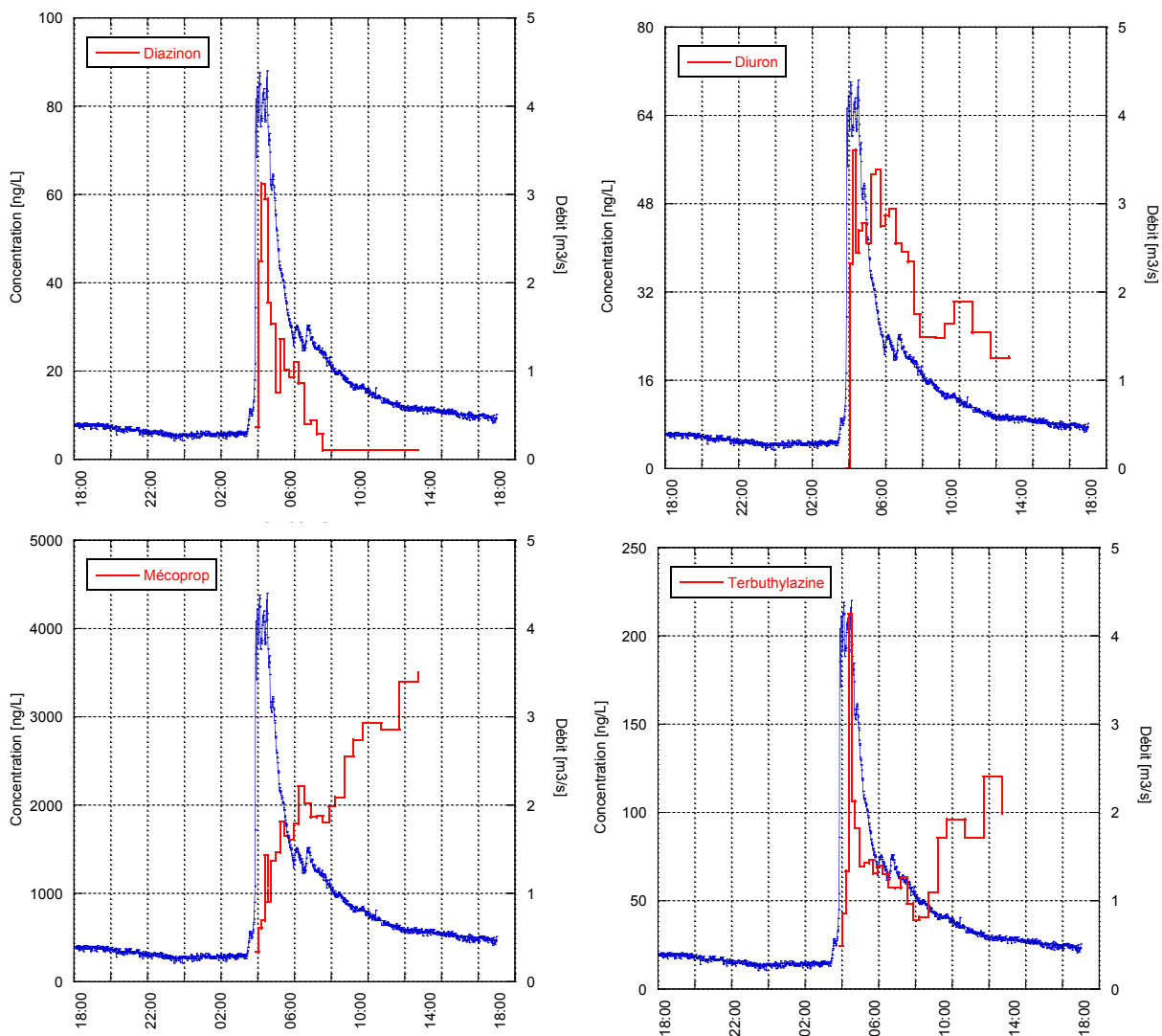


Figure 25: Dynamique des concentrations au cours d'un événement de pluie (31.05.2012) pour 4 substances : Diazinon, Diuron, Mécoprop et Terbutylazine.

Il faut noter que les dynamiques peuvent être différentes d'un événement de pluie à un autre, même pour une même substance. De plus, les durées des événements de pluie et leurs intensités sont chaque fois différentes. Il est donc nécessaire de pouvoir représenter les résultats sous une forme comparable.

Pour pouvoir comparer plusieurs événements, ceux-ci peuvent être représentés en unités adimensionnelles, que l'on nomme pollutogramme [44-46]. On exprime ainsi la charge cumulée d'une substance en fonction du volume de ruissellement cumulé, ces deux grandeurs sous forme de pourcentage de la charge ou du volume total. Si la substance est présente en quantité plus ou moins constante pendant tout l'événement (Figure 26), la représentation en unité adimensionnelle montrera une droite à 45°. Un effet de lessivage en début d'événement de pluie s'identifie par une courbe concave (Figure 27), alors qu'un effet de lessivage retardé se présentera plutôt sous forme d'une courbe convexe.

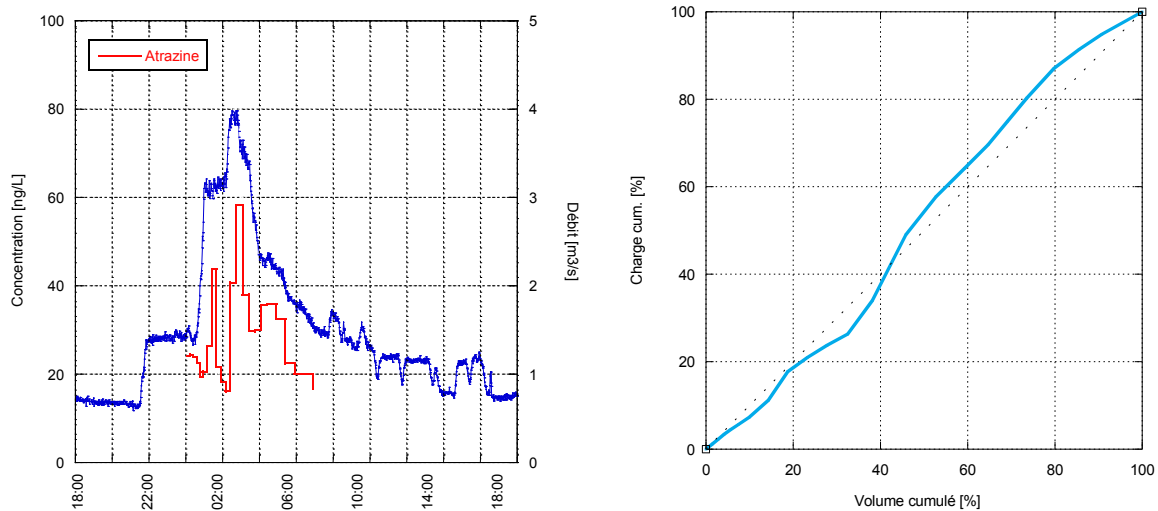


Figure 26: Evolution des concentrations en Atrazine pour l'événement du 1er mai 2012 dans la Chamberonne, sous forme "classique" à gauche et sous forme de "pollutogramme" dans la partie de droite.

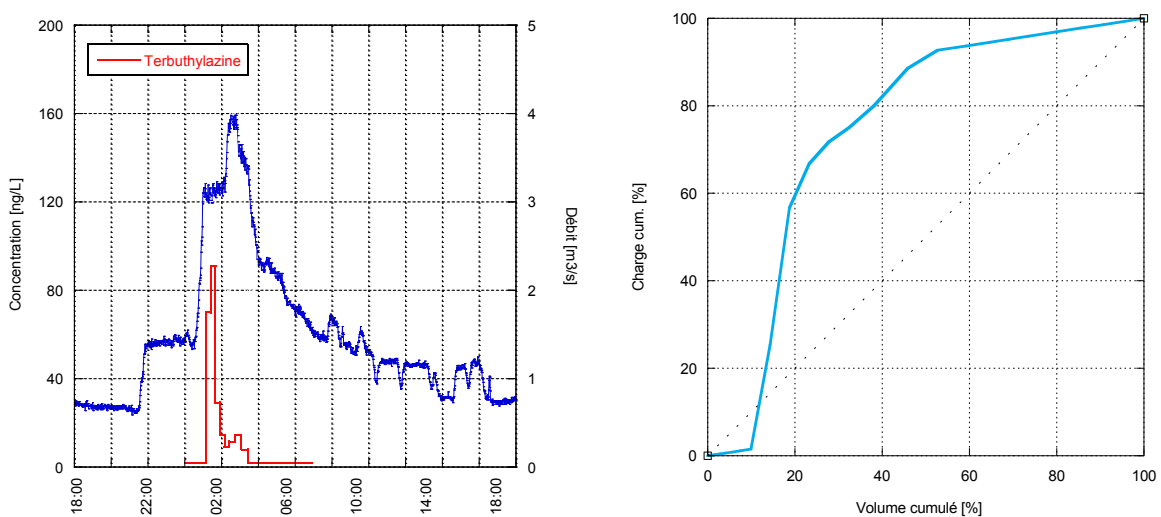


Figure 27: Evolution des concentrations en Terbutylazine pour l'événement du 1er mai 2012 dans la Chamberonne, sous forme "classique" à gauche et sous forme de "pollutogramme" dans la partie de droite.

Dans les deux exemples illustrés, l'Atrazine (Figure 26) a tendance à être corrélée avec le volume ruisselé, alors que la Terbutylazine (Figure 27) est lessivée en début d'événement de pluie. Cette forme de représentation permet par exemple de montrer que dans ce dernier cas 60% de la charge (soit la multiplication de la concentration par le débit) se retrouve dans les premier 20 % du volume cumulé de l'événement de pluie. L'avantage de cette représentation est qu'elle offre la possibilité de comparer plusieurs événements de pluie et plusieurs substances.

#### 4.4. Evolution des concentrations au sein du bassin versant

Pour la compréhension des processus de lessivage et de transport des contaminants dans un bassin versant, il est important de disposer d'informations en différents endroits de ce bassin. Pour la Chamberonne, 5 sites de mesures ont été installés et serviront par la suite à différents travaux de recherche. Il n'a malheureusement pas été possible, pour des raisons de logistiques, d'avoir les 5 stations de mesures équipées en parallèle au début des campagnes de mesure. Des tests ont néanmoins été menés en dehors des périodes d'applications pour évaluer la démarche de prélèvements simultanés sur les 5 sites de mesure. En septembre (09.09.2012), des échantillons ont ainsi été prélevés pendant une période de temps sec (échantillons moyens sur 24 heures) sur les 5 sites simultanément (Figure 28). Les résultats montrent une concentration élevée en Diuron et Mécoprop dans la partie supérieure du bassin versant, au niveau du point de mesure « Châtelard ». Ce point correspond à un petit cours d'eau (débit très faible, une dizaine de litre par seconde) à proximité directe de cultures intensives. Les concentrations élevées en Mécoprop sur la station « Mèbre aval » s'expliquent par une composante urbaine de contamination, étant donné que les concentrations sur la station « Mèbre amont » sont pratiquement nulles. Après la jonction des deux cours d'eau Mèbre et Sorge, Les concentrations mesurées sur la Chamberonne sont à nouveau très faibles, liées à la dilution des eaux de la Mèbre par la Sorge. Plusieurs campagnes de mesures seront nécessaires pour affiner ces résultats provisoires.

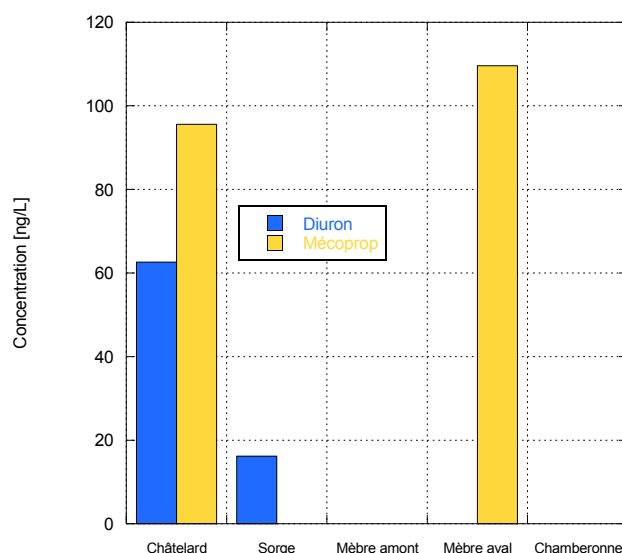


Figure 28: Prélèvements par temps sec (24 h) simultanés sur les 5 sites du bassin versant de la Chamberonne en date du 09.09.2012, résultats des analyses pour le Diuron et le Mécoprop

Par temps de pluie, l'évolution des concentrations en Diuron et Atrazine (Figure 29) sont très intéressantes. Dans ce cas précis, il s'agit d'un événement de pluie qui est survenu le 10 octobre 2012. Un échantillon par temps de pluie a été reconstitué sur chacun des 5 sites. On constate pour le Diuron une diminution des concentrations entre la partie amont du bassin versant ( $100 \text{ ng l}^{-1}$ ) et la partie en aval avant rejet dans le lac ( $62 \text{ ng l}^{-1}$ ). La concentration résultante sur ce site correspond à la somme des contributions des 2 cours d'eau Mèbre et Sorge, et tient compte également compte des concentrations en Diuron qui peuvent provenir des zones urbaines du bassin versant [4]. En effet, la concentration est plus élevée dans la Chamberonne que dans ses affluents, la Mèbre et la Sorge. Un apport urbain est donc suspecté. Par temps de pluie, des concentrations relativement élevées en Diuron (jusqu'à  $200 \text{ ng l}^{-1}$ ) ont déjà été observées dans les eaux de ruissellement de zones urbaines [4]. Les concentrations en Atrazine restent plus ou moins constantes sur chaque point de mesure, alors

que les volumes ruisselés sont différents pour chacun de ces points. Le comportement de l'Atrazine est consistant avec l'étude de la dynamique de cette substance (Figure 26), à savoir une dynamique corrélée au débit et une provenance agricole. Un suivi à long terme, sur plusieurs événements de pluie sur les 5 sites, permettra de mieux comprendre le comportement des substances et jettera les bases de développement d'une approche de modélisation détaillée pour ce bassin versant.

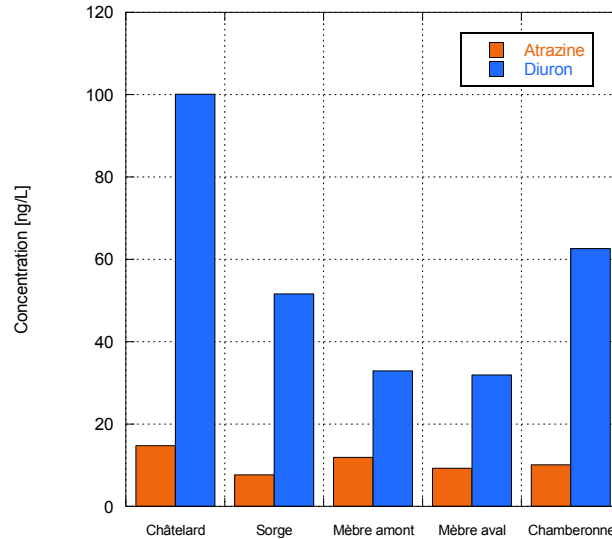


Figure 29: Prélèvements simultanés par temps de pluie (échantillons moyens temps pluie) sur les 5 sites du bassin versant de la Chamberonne, en date du 10.10.2012 ; résultats des analyses pour le Diuron et le Mécoprop

#### 4.5. Estimation des sources agricoles

L'estimation de la contribution des différentes surfaces se base sur les statistiques suisses de la superficie (Utilisation du sol (NOLU04)<sup>16</sup>), les quantités appliquées sur les données contenues dans la base de données PESTIBASE développée par la CIPEL [35]. Pour le bassin de la Chamberonne, la Figure 30 présente les différents types de culture, réparties entre arboriculture, viticulture, horticulture et grandes cultures (données NOLU04). Le contraste entre la partie supérieure de bassin versant, très agricole, et la partie inférieure, très urbanisées, est clairement illustré dans cette figure. Comme pour le cas du Rhône, les quantités de substances utilisées dans le bassin versant sont données dans le Tableau 16.

Notons que les données de base utilisées dans les calculs datent de la période 2000-2004 et peuvent être remises en cause pour certaines substances dont l'Atrazine, interdite depuis 2010. Pour mener de telles évaluations, il est indispensable de disposer de données à jour sur les substances utilisées dans les différentes activités agricoles des bassins versant.

<sup>16</sup>[http://www.bfs.admin.ch/bfs/portal/fr/index/dienstleistungen/geostat/datenbeschreibung/arealstatistik\\_nolu04.html](http://www.bfs.admin.ch/bfs/portal/fr/index/dienstleistungen/geostat/datenbeschreibung/arealstatistik_nolu04.html)

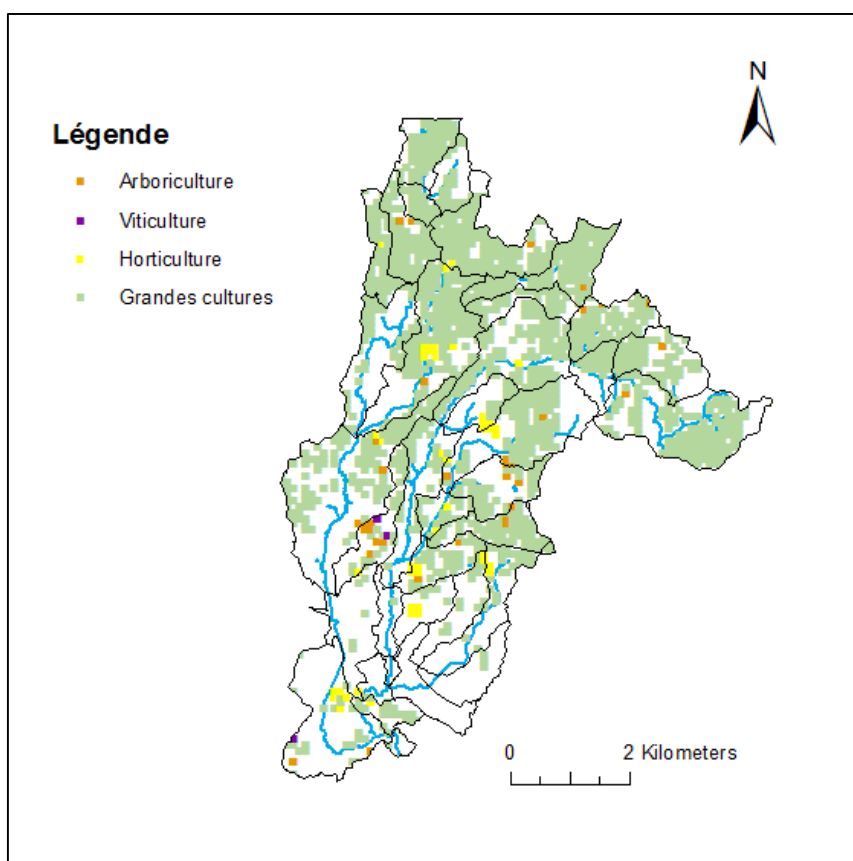


Figure 30: Surface agricole pour l'arboriculture, la viticulture, l'horticulture et les grandes cultures pour le bassin versant de la Chamberonne (Statistiques suisses de la superficie NOLU04)

Tableau 16: Synthèse des quantités de substances utilisées dans différentes catégories d'activités sur le bassin versant de la Chamberonne [kg par année]

Substances	Arboriculture	Viticulture	Grandes cultures	Total
Atrazine			34.08	34.08
Carbendazim	0.50	0.00002	0.47	0.97
Chlortoluron			17.59	17.59
Chloridazon			42.16	42.16
Diazinon	1.18	0.12		1.30
Diuron	5.93	0.11		6.05
Ethofumésate			16.60	16.60
Isoproturon			45.36	45.36
Mécoprop	0.65			0.65
Métamitron			99.50	99.50
Propiconazole			4.13	4.13
Tébufénozide	1.55			1.55
Terbutylazine	0.59			0.59

Sur la base des données du Tableau 16, il est possible de calculer une masse annuelle rejetée par la Chamberonne dans le Léman en utilisant un coefficient de perte globale, comme illustré dans pour le Rhône (Chapitre 3). Rappelons que ce coefficient de perte globale représente le ratio entre les quantités mesurées dans le milieu récepteur et la consommation totale du produit. Seule une petite fraction des produits phytosanitaires utilisés se retrouve en effet dans les eaux. Les mêmes valeurs indicatives de coefficients de perte que pour le Rhône ont été retenues pour 3 substances : l'Atrazine (0.9%), le Diuron (3%) et l'Isoproturon (0.4%) [36]. Ce coefficient est purement indicatif, il est fonction



bien entendu des conditions hydrologiques, des caractéristiques des substances, des modes de pulvérisation, du type de sol et sous-sol, de la topographie, etc. Pour le bassin de la Chamberonne, les quantités rejetées annuellement dans le Léman seraient de l'ordre de 0.31 kg pour l'Atrazine, 0.18 kg pour le Diuron et 0.18 kg pour l'Isoproturon. Pour rappel, les masses annuelles estimées pour le Rhône (Chapitre 3.7.1) sont de respectivement 1.04 kg pour l'Atrazine, 28.7 kg pour le Diuron et 0.12 kg pour l'Isoproturon. Pour le cas de l'Isoproturon, la masse annuelle estimée pour la Chamberonne est supérieure à celle du bassin versant du Rhône. Il est essentiel de tenir compte des caractéristiques agricoles des bassins versants pour l'estimation des charges annuelles.

En plus des données relativement anciennes fournies par la CIPEL, un sondage auprès d'agriculteurs a été mené dans la partie supérieure du bassin versant de la Chamberonne [42]. La zone de sondage se trouve au nord de la station de mesure « Petite Chamberonne ». Dans cette zone, les propriétaires des parcelles agricoles ont été identifiés à l'aide de l'outil GeoPlanet<sup>17</sup>. Les propriétaires ont été contactés par téléphone et les exploitants, représentant une majeure partie de cette zone, ont été réunis lors d'une séance d'information. Toutes les personnes présentes se sont déclarées prêtes à fournir des informations sur les dates d'application et les quantités appliquées sur chaque parcelle lors de la campagne de mesure au printemps 2013. Ceci fera partie du projet Projet FNS en cours « *Catchment-scale hydrologic transport of herbicides: theory, observations, ecological risk assessment* », mené par le Prof. A. Rinaldo (EPFL-ECHO) et Dr N. Chèvre (UNIL).

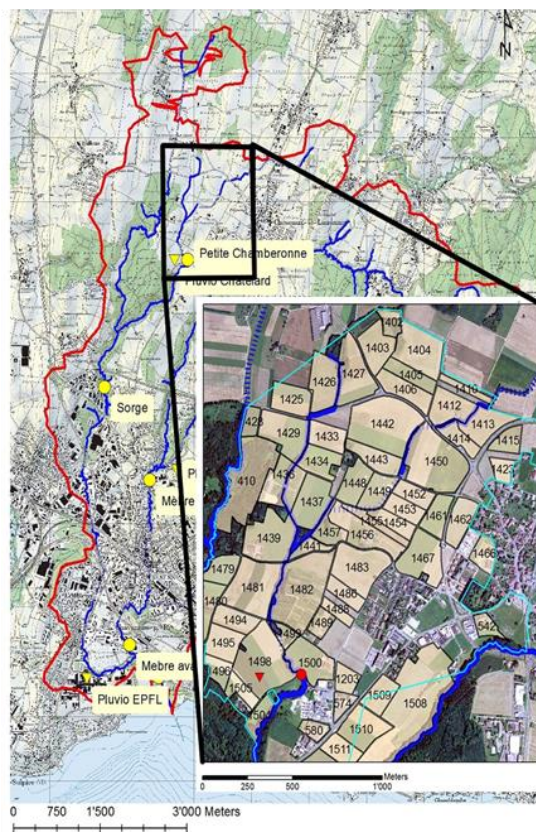


Figure 31: Zone d'étude détaillée pour l'utilisation des substances dans le versant de la Chamberonne

<sup>17</sup> <http://www.geoplanet.vd.ch/>

Des informations sur les surfaces de cultures et les produits appliqués précédemment ont également été recensées. Il ressort des premières informations analysées que les données sur le type de substance et les périodes d'application sont très similaires à celles disponibles chez AGRIDEA<sup>18</sup>, l'Association suisse pour le développement de l'agriculture et de l'espace rural [10]. Par contre des différences ont été constatées entre les quantités de substances réellement appliquées et les données AGRIDEA. Les informations collectées jusqu'à maintenant devront encore faire l'objet d'analyses plus poussées, en intégrant également les informations de 2013. Comme les valeurs contenues dans la base de données PESTIBASE s'inspirent largement des données AGRIDEA, l'utilisation de ces informations, même relativement anciennes, semble toujours d'actualité.

### Résumé du chapitre

1. L'analyse des concentrations mesurées par le SESA dans les cours d'eau vaudois montre que les rivières Venoge et Chamberonne sont représentatives (en terme de concentration en pesticides) des autres cours d'eau du Canton ;
2. Cette représentativité se retrouve également dans l'analyse des concentrations mensuelles ;
3. Les débits mesurés en 2012, pendant notre campagne de mesure, sont également représentatifs des conditions hydrologiques de la station ;
4. Les concentrations pendant les prélèvements de temps sec et les événements de pluie sont faibles pour la plupart des substances. Cependant, 2 substances (Diazinon et Terbutylazine) dépassent les valeurs de NQE proposées ;
5. L'étude des concentrations dynamique montre des résultats contrastés d'un événement à un autre, mais également d'une substance à l'autre. Ces résultats sont particulièrement intéressants pour mettre en place une approche de modélisation ;
6. Une analyse de temps sec, menée simultanément sur les 5 stations du bassin versant, montre que les concentrations sont plus élevées dans la partie supérieure du bassin versant (petit cours d'eau avec faible débit);
7. La même analyse simultanée sur les 5 sites mais par temps pluie montre également le même comportement. Des analyses complémentaires sont nécessaires pendant les périodes d'application ;
8. Les quantités de substances utilisées dans le bassin versant ont été estimées (pour les substances analysées dans cette étude) sur la base de données géo-référencées et des données de PESTIBASE ;
9. Une analyse détaillée des consommations de pesticides par les agriculteurs a été menée sur la partie supérieure du bassin versant. Les résultats provisoires obtenus sont en adéquation avec les informations fournies par AGRIDEA ;
10. La mise en place d'un réseau de suivi des exploitations agricoles à plus large échelle est recommandée.

<sup>18</sup> <http://www.agridea-lausanne.ch/pages/presentation.htm>

## 5. Résultats Venoge

La Venoge est une rivière emblématique<sup>19</sup> du canton de Vaud située entièrement sur territoire vaudois. Son bassin versant, le plus grand de la rive nord du Lac Léman, est essentiellement agricole. L'urbanisation est plus forte dans son cours inférieur, ainsi que dans la région de Cossonay. La Venoge prend sa source à l'Isle et se jette dans le Lac Léman 41 km en aval entre St-Sulpice et Préverenges à proximité de la station de pompage d'eau potable de St-Sulpice. Une des particularités du bassin versant est la présence de 21 stations d'épuration, pour la plupart de petites dimensions. Depuis 1990, la Venoge est protégée par le PAC (plan de protection de la Venoge). Ce plan vise à maintenir un équilibre entre les divers intérêts en présence dans le but de garantir le développement harmonieux de la rivière et de sa région d'influence de façon à assurer la sécurité et améliorer le cadre de vie de la population.

### 5.1. Historique des mesures de produits phytosanitaires sur la Venoge

Les eaux de la Venoge sont analysées régulièrement par le SESA, d'autres études sporadiques sont menées dans le cadre de différents projets. Dans un rapport concernant les pesticides dans les cours d'eau vaudois de 2002 à 2004, le SESA donne des notes qualité des cours d'eau par rapport aux pesticides [47]. Cinq points de mesures ont ainsi été évalués sur la Venoge, et un sur le Veyron. Pour chaque site, entre 5 et 7 campagnes de mesures (échantillons moyens journaliers) ont été prélevés. 33 substances phytosanitaires ont été recherchées lors de ces études. La somme des concentrations des 33 substances est calculée puis associée à une note. Cette note finale pour chaque site est obtenue en moyennant la note des différents prélèvements : une note comprise entre 1 et 1.5 signifie que la qualité est bonne, entre 1.5 et 2 qu'elle est moyenne, et la qualité est jugée mauvaise si la note est supérieure à 2.

Le Veyron et la haute Venoge ont une bonne qualité, alors que plus bas la qualité devient moyenne et même mauvaise au site de Prélèvement Venoge les Bois. Dans le 8 % des cas le seuil fixé par l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux, 1998) de  $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$  est dépassé. Depuis 2007, 34 substances ont été ajoutées à la liste des pesticides recherchés, ce qui représente un total de 119 substances recherchées. Ces pesticides sont mesurés sur les six sites le long de la Venoge (Figure 32).

<sup>19</sup> <http://www.topio.ch/lavenoge.php>

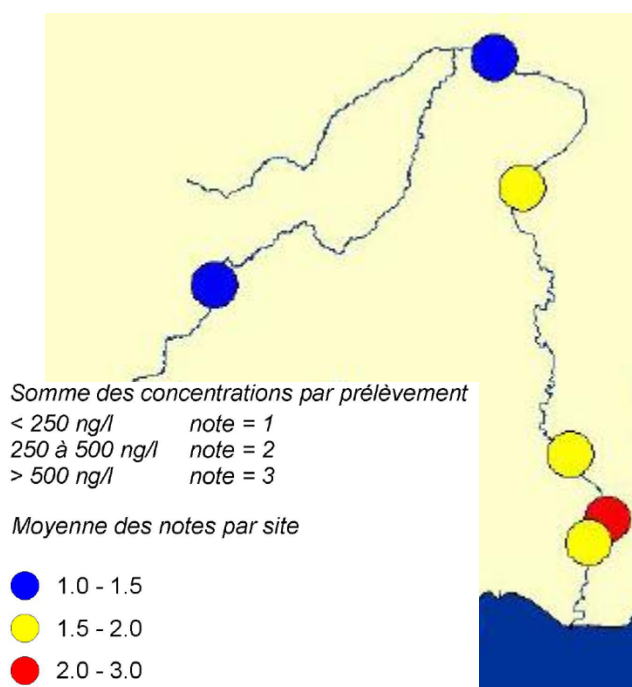


Figure 32: "Carte de qualité pesticides" des cours d'eau vaudois. Résultats 2002-2004 [47]

Des informations sur les concentrations en pesticides dans la Venoge peuvent également être trouvées dans le rapport partiel de Fischnetz [48]. 11 pesticides ont été mesurés dans 4 cours d'eau dont la Venoge. Le rapport final de ce projet a été publié en 2004 [49]. Les concentrations de 12 substances ont été mesurées ponctuellement dans 3 sites du bassin versant de la Venoge : Ecublens, Bussigny et Montrichier (le Veyron). Les mesures ont été effectuées de mai à septembre 2002. Dans cette étude, les concentrations mesurées dans la Venoge sont plus hautes que dans les trois autres cours d'eau étudiés. Ce qui concorde avec l'intensité plus élevée de l'agriculture dans le bassin versant de la Venoge.

Tableau 17: Concentration médiane, minimum et maximum de 5 substances dans la Venoge [48]

Substance	LOQ [ng/L]	Médiane [ng/L]	Min [ng/L]	Max [ng/L]
Atrazine	1	80	23	764
Diazinon	3	8	1	16
Diuron	4	11	4	103
Isoproturon	1	15	3	129
Mecoprop	4	41	4	326

L'atrazine a été la substance mesurée avec la concentration la plus haute en 2002. Sa principale période d'application, mi-mai à fin juin, coïncide avec la période durant laquelle les concentrations les plus élevées ont pu être observées.

D'autre part, la CIPEL possède un guichet cartographique<sup>20</sup> dans lequel deux points de mesures pour la Venoge sont répertoriés. Deux points de mesure de pesticides sont disponibles pour les années 2003-2005 et un seul pour les années 2007-2009 (Figure 33). Pour les deux périodes la qualité est jugée comme étant moyenne, c'est-à-dire qu'il y a au moins une substance active qui s'y trouve à une concentration entre 0.1 et 1 µg l<sup>-1</sup>. Dans les rivières voisines, notamment pour la Morge, le Boiron de

<sup>20</sup> <http://ge.ch/geoportail/cipel/>

Morges et l'Aubonne, la qualité est moyenne et même mauvaise, au moins une substance active a été mesurée à une concentration plus élevée que  $1 \mu\text{g l}^{-1}$ .

La CIPEL a effectué deux campagnes de mesures complémentaires de pesticides en novembre 2009 et mai 2010 [23]. A cette occasion, 306 pesticides ont été analysés. Les herbicides représentent 80% des substances retrouvées, le reste étant composé de fongicides (18%) et plus rarement d'insecticides (2%). Des concentrations plus hautes au printemps ont pu être observées pour la majorité des substances, pendant et juste après la période d'application (avril à fin juin). Des concentrations d'atrazine et d'isoproturon supérieur à  $0.01 \mu\text{g l}^{-1}$  ont été mesurées durant la campagne de novembre 2009 et durant celle de mai 2010 pour le Chloridazon et le Métamitron.

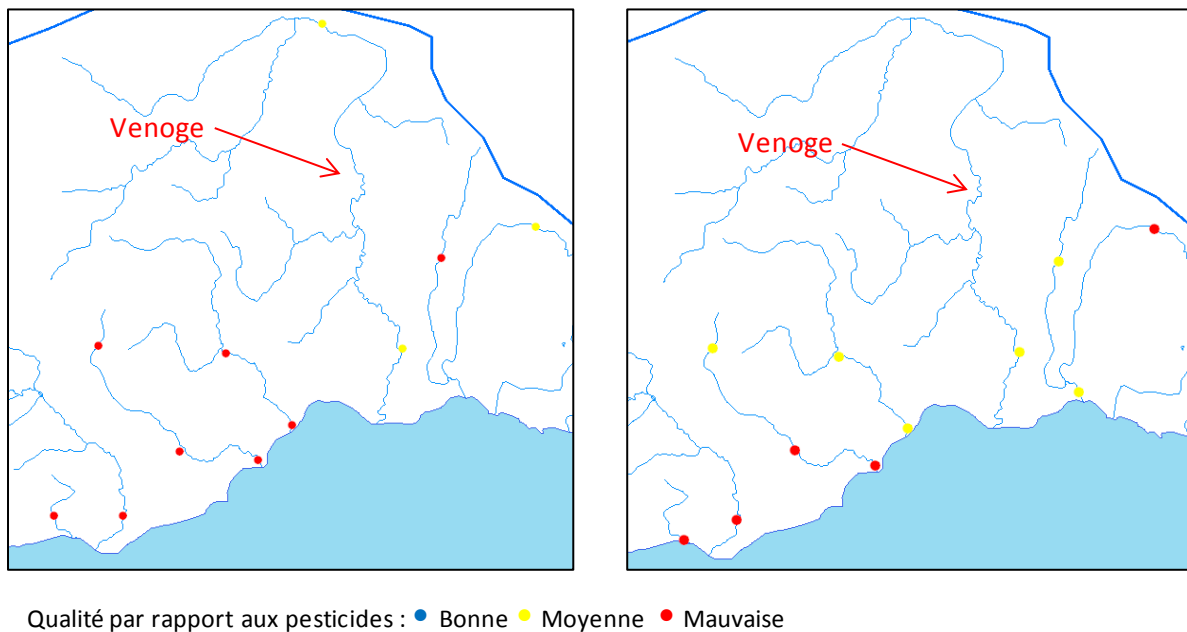


Figure 33: Qualité des eaux de la Venoge, en fonction des critères établis par la CIPEL (Source : guichet cartographique de la CIPEL)

La Venoge est suivie régulièrement pour d'autres problèmes que les pesticides. Plusieurs entreprises font l'objet d'un suivi par le Canton (SESA) plus particulier au niveau de leurs rejets d'eau usée dans la Venoge. Des quantités importantes de PCB ont été mesurées dans un petit affluent de la Venoge, le Rosey, probablement lié à la présence de deux décharges [50].

## 5.2. Mesure des débits

Le débit moyen de la Venoge à son embouchure est de  $4.7 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  (moyenne annuelle sur la période 1965-2009) [51]. Le régime hydrologique est « nivo-pluvial », caractérisé par des débits plus forts vers le mois d'avril et une période d'étiage allant de juin à octobre [52]. Bien que les débits soient généralement plus importants aux printemps, de fortes crues peuvent avoir lieu de novembre à avril. Les probabilités de crues, basées sur la période de mesure de 1979 à 2010, est donnée dans le Tableau

18. Le débit  $Q_{347}$ <sup>21</sup> est de l'ordre de  $550 \text{ l s}^{-1}$  (estimé sur la base de mesures de de 1979 à 1996 pour une surface de  $231 \text{ km}^2$ ) [25].

Les débits journaliers mesurés pour les années 2009 à 2012 sont illustrés dans la Figure 34. Pendant notre campagne de mesure, les débits observés peuvent être considérés comme représentatifs de conditions habituelles sur ce cours d'eau.

Tableau 18: Probabilité des crues pour la Venoge, Statistiques de l'OFEV

Période de retour [années]	2	10	30	100
Débit [ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ]	48	77	92	107

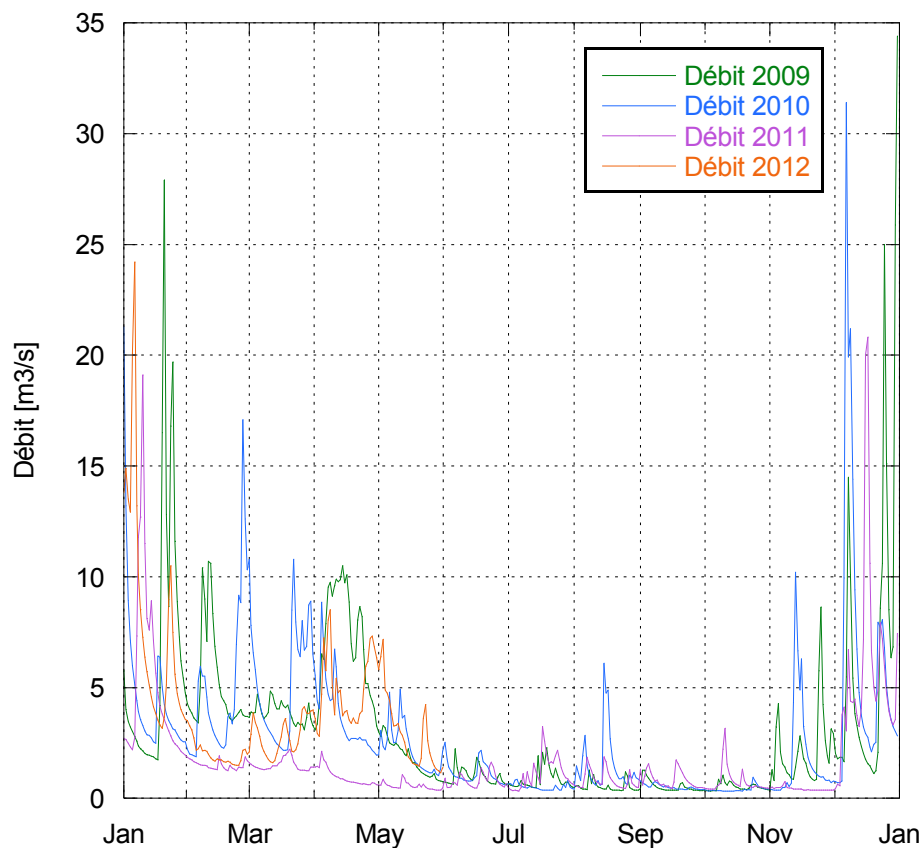


Figure 34 : Débit mesuré sur la Venoge (moyenne journalière), à la station de mesure « Venoge » du METAS

La Venoge fait partie du projet GesReau<sup>22</sup>, un système de gestion intégrée des eaux du canton de Vaud. Cet outil permet de consulter des données et possède des outils d'analyses hydrauliques et hydrologiques. D'autre part, une modélisation hydrologique du bassin versant de la Venoge en continu fourni des informations en temps réel et des prévisions de crues sur ce bassin versant ([www.swissrivers.ch](http://www.swissrivers.ch)).

<sup>21</sup> Le débit  $Q_{347}$  est défini comme étant le débit d'un cours d'eau atteint ou dépassé pendant 347 jours par année, dont la moyenne est calculée sur une période de dix ans et qui n'est pas influencé sensiblement par des retenues, des prélèvements ou des apports d'eau.

<sup>22</sup> <http://www.vhv.ch/Gesreau/pages/introduction.shtml>

### 5.3. Résultats des mesures sur la Venoge

Les concentrations mesurées dans la Venoge, durant les campagnes de temps sec (4 échantillons moyens 24h) et par temps pluie (6 événements de pluie) sont résumées dans le Tableau 19.

Tableau 19: Concentrations mesurées dans la Venoge lors des campagnes de mesure par temps sec et temps pluie. Les cases en couleur correspondent à des valeurs supérieures aux valeurs d'effets (NA : non analysé)

Concentration en ng/L			Venoge							
			Temps sec				Temps pluie			
Substances	LOQ	LOD	méd.	moy.	min	max	méd.	moy.	min	max
Atrazine	0.3	0.1	7.8	7.4	5.0	9.1	6.8	11.0	< LOD	37.9
Benzotriazole	6	2	968.2	852.6	NA	1474.0	743.7	785.5	131.2	2380.2
Carbendazime	6	2	2.9	3.3	NA	7.5	< LOD	1.7	< LOD	12.2
Chloridazon	6	2	< LOD	1.9	< LOD	7.7	< LOD	1.4	< LOD	12.0
Chlortoluron	6	2	6.5	7.2	< LOD	15.7	< LOD	2.8	< LOD	10.9
Diazinon	6	2	< LOD	< LOD	NA	< LOD	< LOD	2.4	< LOD	14.4
Diuron	6	2	9.1	8.7	NA	16.5	18.2	17.6	4.7	40.6
Ethofémusate	6	2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Irgarol	1.8	0.6	< LOD	0.9	< LOD	3.4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Isoproturon	3	1	< LOD	< LOD	NA	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Mécoprop	3	1	32.9	67.0	NA	202.2	203.2	268.5	< LOD	938.8
Métamitron	70	23	12.5	18.5	< LOD	49.0	< LOD	1.1	< LOD	8.1
Méthylbenzotriazole	6	2	356.4	299.1	87.4	396.3	326.7	323.9	35.8	1095.3
Propiconazole	6	2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	4.0	5.4	< LOD	28.3
Pymétozine	60	20	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Tébufénozide	A titre indicatif		< LOD	< LOD	NA	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Terbutylazine	6	2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	19.6	120.3	< LOD	770.1
Terbutrine	1	0.3	1.8	1.7	< LOD	3.0	2.6	3.6	0.8	11.6
Triclosan	60	20	< LOD	< LOD	NA	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Certaines substances (Pymétozine, Tébufénozide, Triclosan) n'ont pas été détectées dans la Venoge, que ce soit par temps sec ou temps de pluie. Certaines substances se rencontrent par temps sec, mais se retrouvent sous les valeurs de détection par temps pluie. C'est le cas notamment pour l'Irgarol (présent en très faibles concentrations par temps sec) ou le Métamitron. Bon nombres de substances se retrouvent à des concentrations relativement faibles, de l'ordre de 10 ng l<sup>-1</sup>. C'est le cas pour la Carbendazime, Chloridazon, Chlortoluron, et Terbutrine. Des concentrations plus élevées par temps de pluie pour l'Atrazine, Diuron, Mécoprop, Propiconazole témoignent d'un lessivage de ces substances par temps de pluie. Egalement par temps de pluie, deux substances, Diazinon et Terbutylazine, dépassent les valeurs de NQE proposées dans ce rapport (Cf Chapitre 2.2).

Les concentrations élevées en Benzotriazole témoignent de rejets urbains. Rappelons la présence de la vingtaine de petites STEP sur l'ensemble du bassin versant de la Venoge et l'existence de plusieurs déversoirs d'orage. Une source de contamination d'origine industrielle en Benzotriazole, liée à des décharges ou des activités d'élimination des déchets pourrait expliquer les concentrations plus élevées par temps de pluie. Par rapport aux mesures menées par le SESA (Canton de Vaud) sur les cours d'eau vaudois entre 2002 et 2005, les concentrations mesurées dans cette étude sont assez faibles pour la majeure partie des composés. Les concentrations en Diuron restent similaires aux valeurs mesurées par le Canton.

Par rapport aux études habituellement menées sur la Venoge, ce travail apporte une composante dynamique, à savoir l'évolution des concentrations au cours d'un événement de pluie. Cette information est essentielle pour la compréhension des processus de lessivage/érosion des substances appliquées par temps de pluie. Cette dynamique est illustrée dans la Figure 35 pour les substances Atrazine, Chlortoluron, Diuron et Mécoprop au cours d'un événement de pluie (3 juin 2012) sur la Venoge. L'ensemble des résultats dynamiques, sous forme graphique, est donnée en annexe (Annexe 5). Dans l'exemple illustré, il est intéressant d'observer les différences de comportement des différentes substances. Un effet de lessivage retardé est clairement marqué pour l'Atrazine, avec des concentrations qui augmentent plutôt en fin d'événement de pluie. Des substances comme le Chlortoluron et le Diuron varient sensiblement en fonction du débit, avec toutefois également une augmentation en fin d'événement de pluie, comme pour l'Atrazine. Pour le Mecoprop, le comportement est différent, avec un premier pic en début d'événement suivi par un effet de dilution lors de la pointe de débit. Les concentrations augmentent à nouveau en fin d'événement. Notons également que les gammes de concentrations varient d'un facteur 7 pour l'atrazine (entre 5 et 35 ng l<sup>-1</sup>), tandis que cette gamme est plus réduite pour d'autres substances : facteur 2 pour Chlortoluron et Diuron, facteur 5 env. pour le Mecoprop. Ces résultats sont variables d'un événement à un autre et renforcent également l'importance de bien planifier l'échantillonnage si l'on souhaite caractériser cette dynamique.

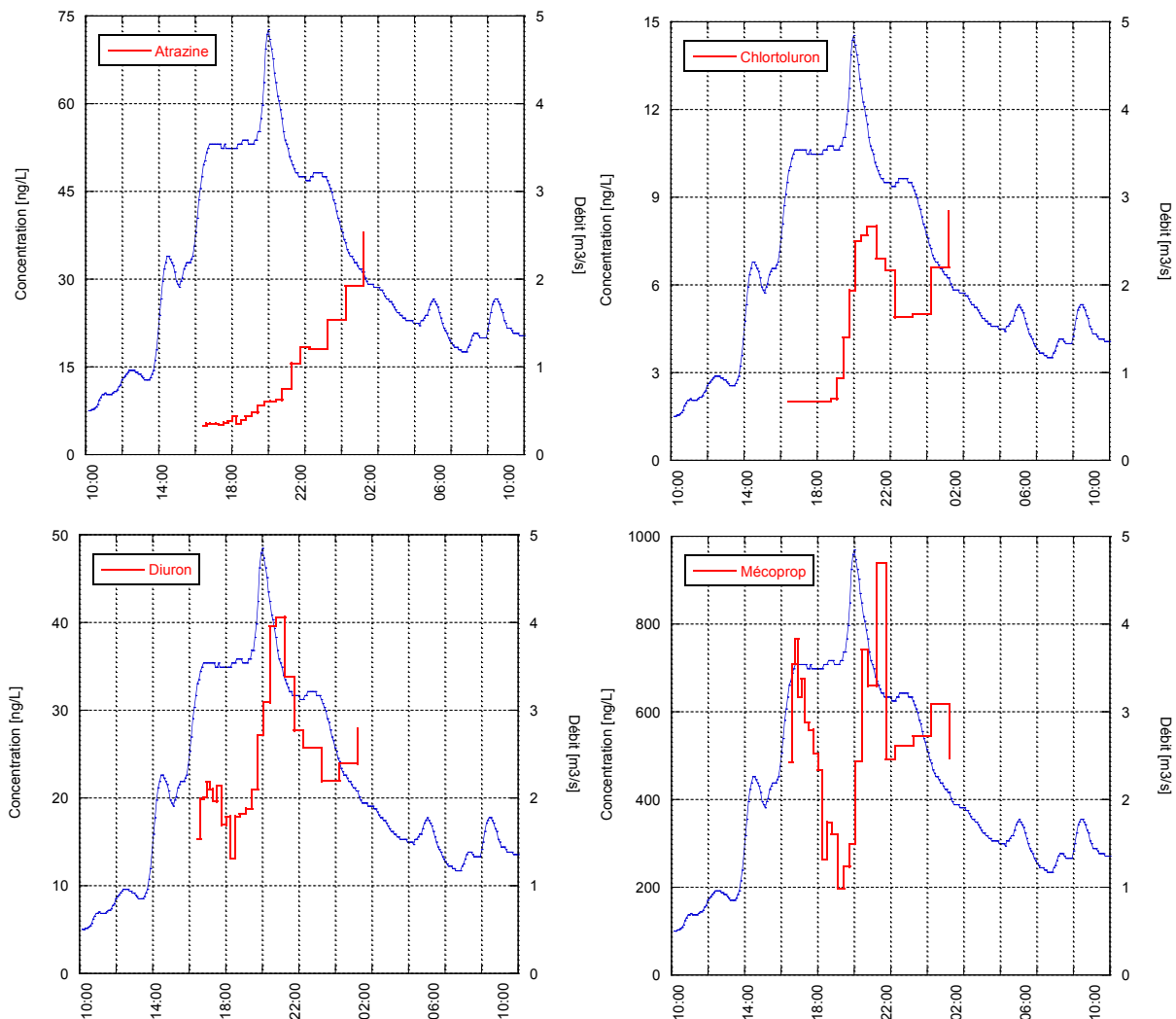


Figure 35: Dynamique de concentrations au cours d'un événement de pluie (3 juin 2012) pour les 4 substances Atrazine, Chlortoluron, Diuron et Mécoprop



Exprimées sous forme de graphiques adimensionnels (pollutogrammes), comme décrit dans le chapitre sur la Chamberonne, cette dynamique est illustrée pour différentes substances lors de 2 événements de pluie (Figure 36). On peut constater lors du premier événement que les substances ont un comportement similaire au cours de l'événement de pluie du 22 mai 2012 (Figure de gauche), avec un léger effet de lessivage (environ 70% de la charge véhiculée se retrouve dans les premier 50% du volume). Lors du 2<sup>ème</sup> événement (Figure de droite, pluie du 3 au 4 juin 2012) le comportement des substances est sensiblement différent. On peut observer un effet de « retard » pour la Terbutylazine (env. 30% de la charge se retrouve dans les premier 50% du volume ruisselé), alors que les charges en Diuron et Mécoprop suivent pratiquement la dynamique des débits. Ces deux exemples illustrent à nouveau la complexité des processus de lessivage et transport, et seront particulièrement utiles pour la mise en place d'outils de modélisation.

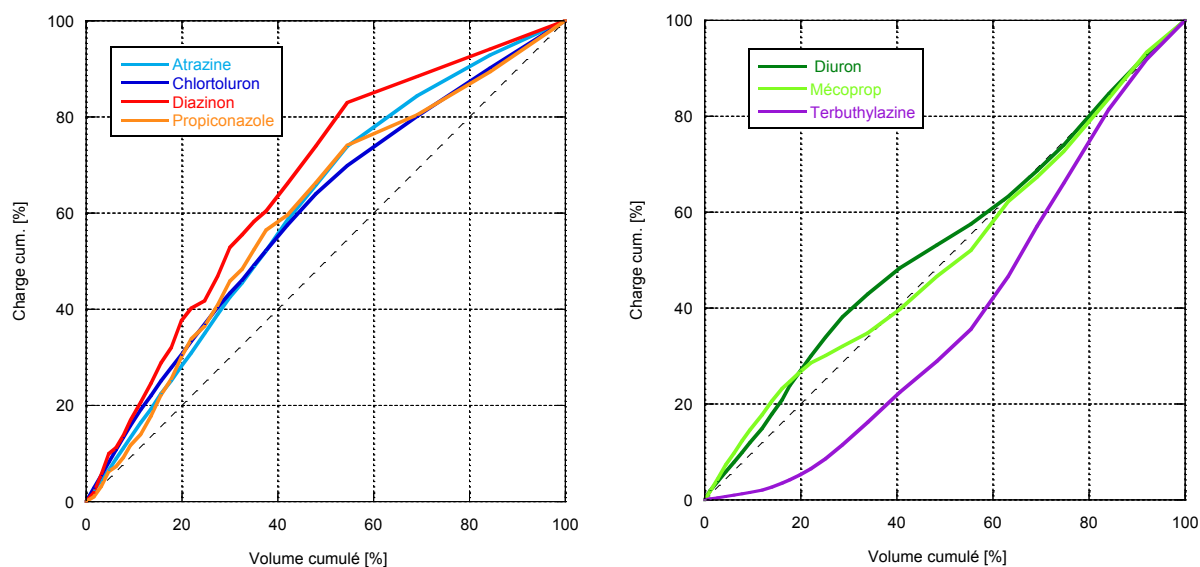


Figure 36: Dynamique polluante sous forme de pollutogramme pour deux événements de pluie sur la Venoge (22.05.2012 à gauche et du 03.06 au 04.06.2012 à droite) pour différentes substances

#### 5.4. Estimation des apports pour le bassin de la Venoge

Comme pour le cas du Rhône (Chapitre 3), la combinaison d'informations géo-référencées sur le bassin de la Venoge, issues notamment des cartes d'occupation du sol (Figure 37), et des informations contenues dans la base de donnée de la CIPEL (PESTIBASE, [35]) permet de prédire les quantités de substances actives utilisées. Les surfaces dédiées à l'arboriculture (0.87% de la surface agricole totale), la viticulture (0.33%), l'horticulture (0.18%) sont minimes sur ce bassin versant (en tout 1.37% de la surface agricole totale) mais consomment 40% des substances considérées dans cette étude (Tableau 20). Ainsi, ces surfaces doivent faire l'objet d'un suivi particulièrement important pour éviter des rejets importants au niveau du milieu récepteur. Notons que les données de base utilisées dans les calculs datent de la période 2000-2004 et peuvent être remises en cause pour certaines substances dont l'Atrazine, interdite depuis peu. Il est essentiel de pouvoir disposer de données à jour sur les substances utilisées dans les différentes activités agricoles des bassins versant.

Par rapport aux autres sources de contamination, notamment urbaines, les concentrations issues des stations d'épuration présentent sur la Venoge ont été étudiées lors d'un travail spécifique [52], nous n'y reviendrons pas ici.

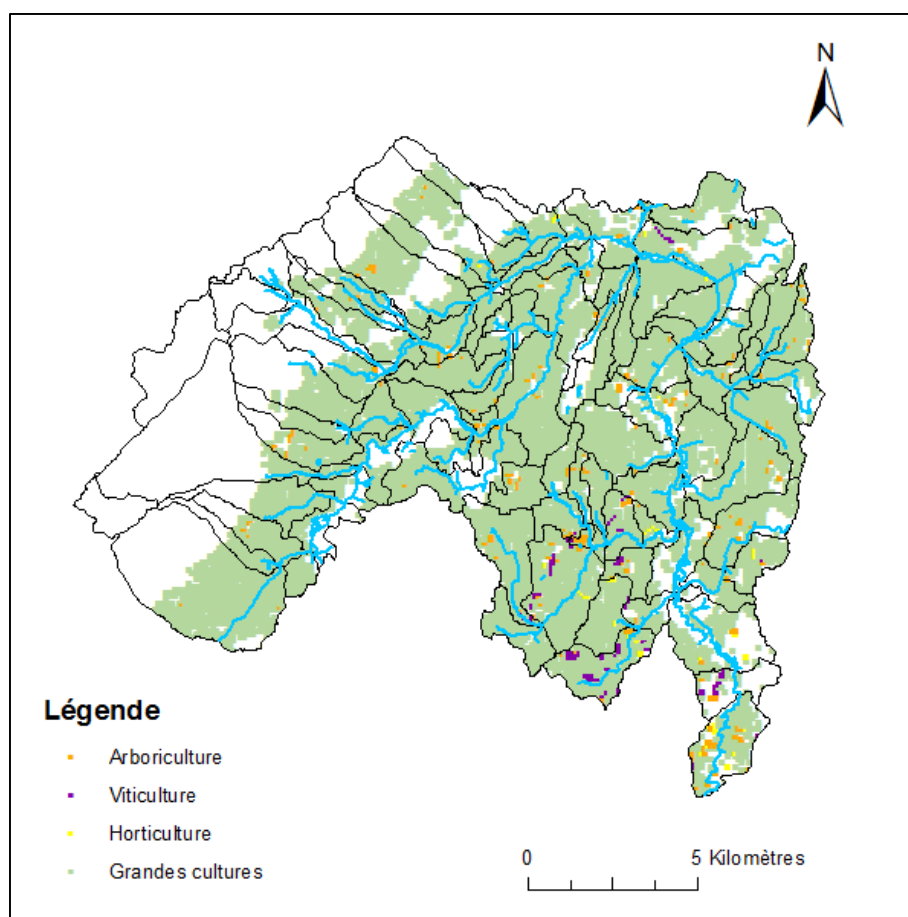


Figure 37: Superficies arboricoles, viticoles, horticoles et grandes cultures sur le bassin versant de la Venoge

Tableau 20: Synthèse des quantités de substances utilisées dans différentes catégories d'activités agricoles sur le bassin versant de la Venoge [kg an<sup>-1</sup>]

Substances	Arboriculture	Viticulture	Grandes cultures	Total
Atrazine			211.75	211.75
Carbendazim	49.60	0.002	2.94	52.54
Chlortoluron			109.32	109.32
Chloridazon			261.96	261.96
Diazinon	117.99	11.89		129.88
Diuron	593.41	11.33		604.74
Ethofumésate			103.16	103.16
Isoproturon			281.87	281.87
Mecoprop	65.10			65.10
Métamitron			618.30	618.30
Propiconazole			25.66	25.66
Tébufénozide	154.57			154.57
Terbutylazine	59.02			59.02

Sur la base des données du Tableau 20, il est possible de calculer une masse annuelle rejetée par la Venoge dans le Léman en utilisant un coefficient de perte globale, comme illustré pour le Rhône (Chapitre 3) ou la Chamberonne (Chapitre 4). Rappelons que ce coefficient de perte globale représente le ratio entre les quantités mesurées dans le milieu récepteur et la consommation totale du produit. Seule une petite fraction des produits phytosanitaires utilisés se retrouve en effet dans les eaux. Les mêmes valeurs indicatives de coefficients de perte que pour le Rhône ont été retenues pour 3 substances : l'Atrazine (0.9%), le Diuron (3%) et l'Isoproturon (0.4%) [36]. Ce coefficient est purement indicatif, il est fonction bien entendu des conditions hydrologiques, des caractéristiques des

substances, des modes de pulvérisation, du type de sol et sous-sol, de la topographie, etc. Pour le bassin de la Venoge, les quantités rejetées annuellement dans le Léman seraient de l'ordre de 1.9 kg pour l'Atrazine, 18.1 kg pour le Diuron et 1.1 kg pour l'Isoproturon.

### Synthèse du chapitre

1. Les concentrations mesurées dans la Venoge sont relativement faibles lors des événements de pluie investigués ;
2. Pour 2 substances, les valeurs mesurées sont supérieures aux valeurs NQE (Diazinon et Terbutylazine) ;
3. Une dynamique des substances a pu être mise en évidence, qui pourra être utilisée pour de futurs travaux de modélisations ;
4. Les petites surfaces viticoles et horticoles (1.3% de la surface agricole) contribuent à plus de 40% des substances mesurées dans cette étude. Des investigations ciblées sur les utilisations de pesticides en viticulture et arboriculture sont recommandées, spécifiquement pour le bassin versant de la Venoge ;
5. Des données à jour de consommation de substances pour les différentes activités agricoles sont indispensables pour prédire la contamination des eaux.



## 6. Proposition d'outils d'échantillonnage pour les pollutions diffuses

Comme on a pu le voir dans les chapitres précédents, les micropolluants d'origine diffuse se rencontrent à des concentrations souvent très faibles dans l'environnement, rendant leurs mesures difficiles à estimer correctement et précisément. De plus, ces contaminants sont diversifiés et nombreux, de sorte que leurs propriétés sont très différentes, en termes de solubilité, biodégradabilité, provenance, adsorption, variabilité des concentrations dans l'eau, etc. Certaines substances ont une affinité particulière pour la phase solide et s'adsorbent très bien à la surface de particules. D'autres composés sont très solubles et sont complètement dissous dans l'eau. Certains sont très persistants alors que d'autres sont dégradés rapidement. De plus, les usages de ces composés sont très variés [53]. Les produits phytosanitaires ne vont pas se retrouver dans l'environnement de manière similaire [54] et les apports peuvent être uniformes et continus (pollution provenant des ménages typiquement), cycliques (traitement agricole) ou ponctuels (industries, accident). Le cas du Rhône est un bon exemple de cette problématique.

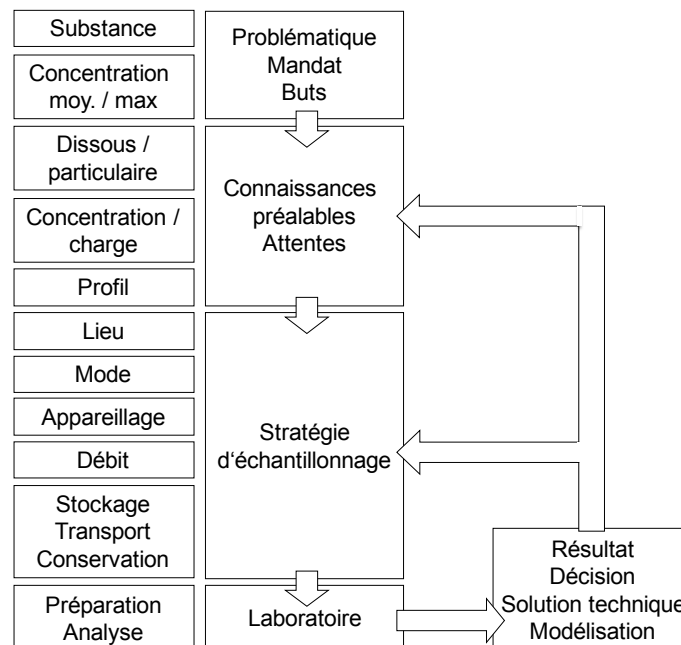


Figure 38: Procédure analytique classique pour la prise d'échantillons. A noter qu'il s'agit d'une procédure itérative, la stratégie d'échantillonnage est adaptée en fonction des résultats obtenus [55]

Des données représentatives sont essentielles pour la compréhension des processus d'acheminement ou de la mise en place d'un réseau de monitoring. La prise de mesures passe par différentes étapes : une fois les objectifs d'une étude définis, on commence par réaliser un plan d'échantillonnage qui indique quand, comment, où et à quelle fréquence les échantillons seront pris (Figure 38) ; les échantillons sont ensuite extraits, stockés, conservés et analysés en laboratoire [56]. Parfois, il faut mesurer plusieurs variables pour calculer un paramètre d'intérêt. Par exemple, pour calculer les charges de polluants dans les eaux, il faut également mesurer les débits. Or, chacune de ces étapes génère des erreurs qu'il est souhaitable, sinon nécessaire de maîtriser et de quantifier. Dans le cas contraire, les données récoltées peuvent être fortement biaisées et même inexploitable [57]. Cela peut aboutir à des interprétations incomplètes ou totalement fausses [58].

En pratique, les professionnels se réfèrent généralement à des normes qui définissent de quelle manière les polluants doivent être prélevés, stockés et analysés [59, 60]. Malheureusement, ces

normes n'ont pas toujours des bases scientifiques [57], notamment en ce qui concerne la partie de l'échantillonnage proprement dite (volume d'échantillon, fréquence, etc.).

Pierre Gy a proposé une théorie de l'échantillonnage basée sur des concepts mathématiques et la notion d'hétérogénéité [61-63]. Il y expose les différentes erreurs qui sont commises lors d'un relevé et propose des outils qui permettent de choisir une stratégie appropriée. L'outil SamplingHelper [64], site web d'aide à la décision pour sélectionner une stratégie d'échantillonnage, est basé entre autres sur cette théorie de l'échantillonnage ([www.samplinghelper.com](http://www.samplinghelper.com)). Il est utilisé dans ce travail pour identifier les incertitudes et proposer des améliorations pour les différents sites de prélèvements étudiés.

Pour 3 bassins versants spécifiques, Rhône Vuachère et Aabach, les incertitudes liées à la mesure des micropolluants d'origine diffuses ont été quantifiées. Ces bassins versants ont été sélectionnés sur la base des très nombreuses données disponibles. Des recommandations sont proposées pour de futures campagnes de mesure. L'incertitude totale est calculée sur la masse annuelle de substance chimique véhiculée par ces cours d'eau.

## 6.1. Aspects théoriques

Pour être représentatif un échantillon doit répondre à deux critères. Ces critères répondent aux questions a) comment prendre un échantillon ? et b) en quelle quantité ? Par rapport à la première question, un échantillon doit d'abord résulter d'une sélection correcte, ce qui assure sa justesse. Une sélection est considérée comme correcte quand tous les éléments constitutifs d'un cours d'eau ont une même probabilité non-nulle d'être sélectionnés et que l'échantillon n'est pas altéré par le prélèvement. Typiquement, dans le cas qui nous intéresse cette condition est remplie quand la section du cours d'eau où a lieu le prélèvement peut être considérée comme homogène. C'est habituellement le cas pour de petits cours d'eau, surtout par temps de pluie, il n'en va pas de même, a priori, pour un fleuve comme le Rhône.

Mais la première condition, préalable nécessaire, n'est pas suffisante. La représentativité requiert en outre la reproductibilité qui assure une variance tolérable. Cette variance dépend des propriétés quantitatives de l'échantillon (masse, nombre de prélèvements, etc.). Cette deuxième condition est évaluée en fonction des caractéristiques de la substance à prélever et des fluctuations temporelles. Ainsi, intuitivement, on se rend compte que si la dynamique d'une substance est importante, il faut un plus grand nombre d'échantillons pour caractériser cette variabilité.

Concrètement, la théorie de l'échantillonnage permet d'estimer une erreur globale d'échantillonnage (Global estimation error, GEE) qui fournit une information sur la qualité de la mesure dans son ensemble, considérant l'ensemble des étapes illustrées dans la Figure 38. Cette erreur se calcule en utilisant la propriété de la variance des différentes erreurs qui la compose, considérées comme indépendantes:

$$s(\text{GEE}) = \sqrt{s^2(\text{PSE}) + s^2(\text{FSE}) + s^2(\text{PME}) + s^2(\text{SWE}) + s^2(\text{TAE})}$$

- GEE: Erreur globale d'échantillonnage (global estimation error)
- PSE: Erreur de sélection ponctuelle (point selection error).
- FSE: Erreur fondamentale d'échantillonnage (fundamental sampling error)
- PME: Erreur de matérialisation (point materialization error)
- SWE: Erreur lié aux débits (Weighting error)
- TAE: Erreur liée à l'analyse chimique (Total analytical error)

Un bref descriptif des différentes erreurs est fourni dans ce document, en présentant les hypothèses considérées pour le calcul. Pour plus d'informations, se référer à la littérature présentée dans l'introduction de ce chapitre.

### 6.1.1. Erreur de sélection ponctuelle (PSE)

L'erreur de sélection ponctuelle (PSE) correspond à l'erreur commise lorsque la fréquence d'échantillonnage est trop faible et ne parvient pas à capturer correctement les variations de la teneur d'un composé. En d'autre terme, plus la teneur de ce composé est hétérogène dans le temps ou dans l'espace, plus la fréquence d'échantillonnage doit être importante. Gy [57, 61, 62] a étudié ce concept en alliant la notion d'hétérogénéité à un outil statistique, le variogramme. Un variogramme est une fonction qui permet de déceler la corrélation entre deux points quelconques sur un axe temporel ou spatial (autocorrélation). Sur la base de ce variogramme, des fonctions auxiliaires et des fonctions génératrices d'erreur sont construites (Figure 39) et permettent de quantifier l'incertitude correspondant à une fréquence d'échantillonnage et à trois stratégies d'échantillonnage : systématique, stratifiée au hasard, aléatoire [57, 61, 62, 65].

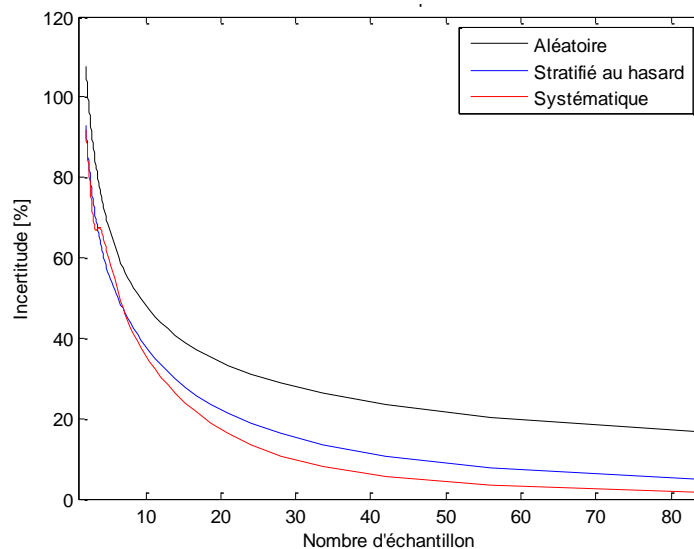


Figure 39: Exemple de calcul d'erreur de sélection ponctuelle : Incertitudes associées à la fréquence de prélèvements. Plus le nombre de prélèvement augmente, plus l'incertitude diminue. Les échantillons prélevés de manière systématique génèrent habituellement des incertitudes plus faibles.

Le calcul du variogramme nécessite de disposer de données de débits et de concentrations pour une période d'intérêt. Plusieurs scénarios pour le Rhône et deux rivières urbaines et rurales sont utilisés dans nos calculs.

### 6.1.2. Erreur fondamentale d'échantillonnage, FSE

Cette erreur est liée aux caractéristiques intrinsèques de la substance à prélever (dissoute, adsorbée, concentration environnementale...). Elle permet de définir le volume d'échantillon à prélever, en tenant compte des propriétés de ce composé. On parle d'erreur fondamentale car c'est la seule qui ne peut pas être annulée, car liée aux caractéristiques intrinsèques des substances. Des valeurs par défaut sont proposées dans *Samplinghelper* pour les différents paramètres qui composent cette erreur, les valeurs utilisées pour les différents scénarios sont données dans le Tableau 22.

### 6.1.3. Erreur de matérialisation (PME)

L'erreur de matérialisation (PME) comprend les erreurs associées au matériel utilisé, à son installation et à son utilisation d'une part, et les erreurs commises lors du transport, de la conservation et de la préparation d'un échantillon en vue de son analyse d'autre part [66]. Dans de très bonnes conditions (mélange homogène de l'écoulement, préleveur isocinétique réfrigéré, moins de 24h entre prise d'échantillon et analyse...), l'incertitude liée à l'erreur de matérialisation est de l'ordre de 10 %, dans des conditions normales de 20 % et dans de mauvaises conditions, elle peut dépasser 100 % [64]. Dans les calculs effectués pour les pollutions diffuses, une valeur de 20% est retenue.

### 6.1.4. Erreur lié aux débits (SWE)

La mesure du débit joue un rôle clé dans l'estimation des charges annuelles, car l'incertitude sur la mesure du débit se répercute directement sur le résultat. Les incertitudes commises lors de la mesure des débits dans des conditions normales sont de l'ordre de 6 à 19% mais peuvent atteindre 42% avec certains cas (débit estimé à l'aide de l'équation de Manning-Strickler, lit instable, transport solide important, mauvaise conditions hydrologiques). Elle sont en revanche de 3% dans des conditions idéales (conditions hydrologiques idéales, structure de contrôle calibrée, rivière stable) [67]. Pour les rivières naturelles, les débits sont généralement estimés sur la base de relations niveau-débit. Pour se faire, le niveau d'eau est mesuré puis convertit en débit. C'est la méthode de détermination utilisée pour le Rhône notamment. La cause majeure des incertitudes liées à cette méthode d'évaluation du débit sont la variation de la géométrie de la rivière et les changements de végétation [67]. Ces incertitudes sont de l'ordre de  $\pm 10$  et 20 [%] (rivière stable ou non). On y ajoute encore  $\pm 10$  [%] si le lit est mobile. Dans les différents scénarios retenus, l'erreur liée à la mesure des débits est estimée de manière réaliste à 20%.

### 6.1.5. Erreur liée à l'analyse chimique (TAE)

L'erreur totale d'analyse correspond à l'erreur qui est commise lors de la mesure des propriétés d'un composé. En pratique, il existe deux manières d'évaluer les incertitudes analytiques : une approche analytique et une approche statistique.

L'approche analytique consiste à évaluer toutes les sources d'incertitudes rencontrées lors des travaux de laboratoire (incertitude liée au matériel, au personnel, à la méthode utilisée, etc.) et de les grouper pour obtenir l'incertitude analytique totale. Un programme spécifique pour quantifier les incertitudes engendrées lors d'analyses chimiques (UncertaintyManager©) a par exemple été développé par l'EMPA<sup>23</sup>.

L'approche statistique quant à elle consiste à répéter plusieurs fois une analyse sur un même échantillon (et si possible par différents laboratoires). L'écart-type des mesures effectuées sert d'estimateur à l'incertitude. Pour l'estimation de l'erreur analytique totale, une valeur globale de 20% est prise en compte dans les différents scénarios de notre étude. Cette valeur dépend des paramètres analysés et de la gamme de concentration notamment. La valeur retenue est représentative si l'on compare les résultats de tests menés sur un même échantillon par plusieurs laboratoires (Ring tests, Tableau 21). Mais dans certains cas, les incertitudes analytiques peuvent atteindre 50%. Notons que dans le cas de faibles concentrations, l'écart-type n'est pas linéaire mais évolue avec la concentration

<sup>23</sup> <http://www.uncertainty-manager.com/> dernier accès: 21.02.2013



(hétéroscédasticité de la variance). Les écart-types sont plus faibles pour les concentrations plus importantes [68].

Tableau 21: Exemple de résultats interlaboratoire : micropolluants mesurés en sortie de station d'épuration, (octobre 2011), impliquant 8 différents laboratoires [69]

	Concentration moyenne	Ecart-type	%
Benzotriazole	1918	348	18%
Mecoprop	380	62	16%
Atrazine	19	3	16%
Atrazine-déséthyl	9	5	56%
Simazine	64	21	33%
Terbutylazine	44	17	39%
Diuron	90	39	43%
Isoproturon	92	45	49%
Diazinon	7	2	29%
Metolachlor	10	2	20%
Metalaxyl	4	1	25%

## 6.2. Résultats

Les calculs d’incertitudes se basent sur 3 cas spécifiques : Rhône, Vuachère et Aabach. Pour chaque cas d’études, différents scénarios sont calculés, en considérant différentes substances, différentes années et différents volume d’échantillonnage (Rhône) ou en modifiant la fréquence et le type d’échantillonnage (Vuachère et Aabach).

Tableau 22: Paramètres utilisés pour le calcul des incertitudes dans *Samplinghelper* et résultats obtenus pour les différents cas d’étude et les différents scénarios. Les cases en bleu clair correspondent aux données d’entrée, les cases en bleu foncé aux différences par rapport aux scénarios précédents.

Cas d’étude :			Rhône				Vuachère			Aabach		
Scénario:			Diuron 2009	Pym 2006	Pym 2009	Pym 2009	20/an	40/an	40/an	20/an	40/an	40/an
Nbre échantillons	n	-	365	365	365	365	20	40	40	20	40	40
Type échantillon <sup>1</sup>	-	-	Syst.	Syst.	Syst.	Syst.	Al.	Al.	Syst.	Al.	Al.	Syst.
Erreur sur nbre d’échantillons	PSE	-	0%	0%	0%	0%	80%	56%	49%	73%	52%	13%
Concentration	C <sub>moy</sub>	mg/l	3.69E-06	1.15E-04	3.27E-05	3.27E-05	1.44E-06	1.44E-06	1.44E-06	9.05E-05	9.05E-05	9.05E-05
	Min	mg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Max	mg/l	3.70E-05	1.20E-03	2.19E-04	2.19E-04	2.47E-05	2.47E-05	2.47E-05	1.14E-03	1.14E-03	1.14E-03
Taille particules	d <sub>m</sub>	cm	1.0E-08	0.0032	0.0032	0.0032	1.0E-08	1.0E-08	1.0E-08	1.0E-08	1.0E-08	1.0E-08
	Min	cm	1.00E-09	0.0008	0.0008	0.0008	1.00E-09	1.00E-09	1.00E-09	1.0E-09	1.0E-09	1.0E-09
	Max	cm	1.00E-07	0.0065	0.0065	0.0065	1.00E-07	1.00E-07	1.00E-07	1.00E-07	1.00E-07	1.00E-07
Facteurs gran.	B	-	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5
	Min		0.30	0.1	0.1	0.1	0.30	0.30	0.30	0.45	0.45	0.45
	max		0.50	0.31	0.31	0.31	0.50	0.50	0.50	0.55	0.55	0.55
	F	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	G	-	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Volume éch.	V	l	0.192	0.192	0.192	24	1	1	1	1	1	1
Erreur fond.	FSE		0%	68%	128%	11%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Erreur de mat.	PME	-	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
Incertitude débits	SWE	-	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
Erreur analyse	TAE	-	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
<b>Erreur globale</b>	<b>GEE</b>	-	<b>35%</b>	<b>76%</b>	<b>133%</b>	<b>36%</b>	<b>87%</b>	<b>66%</b>	<b>60%</b>	<b>81%</b>	<b>62%</b>	<b>37%</b>

<sup>1</sup> Syst. = systématique, Al. = aléatoire

### 6.2.1. Rhône

Pour le Rhône, trois scénarios sont considérés pour le calcul des incertitudes. Ces scénarios sont issus des mesures régulièrement effectuées par le Canton du Valais [16, 17, 19-21]. Le premier scénario (Figure 40) se réfère à l’utilisation d’une substance telle que le diuron en agriculture à une période donnée, avec un « bruit de fond » urbain. Les deux autres scénarios prennent en compte des rejets industriels (Pymétozine) liés à la production de cette substance (Figure 41 et Figure 42). Les profils de 2006 et 2009, mesurés dans le Rhône, sont considérés, pour voir l’influence de la stratégie d’échantillonnage sur l’estimation de la charge annuelle. La concentration maximale mesurée en 2009 (32 ng l<sup>-1</sup>) est inférieure à celle de 2006 (115 ng l<sup>-1</sup>).

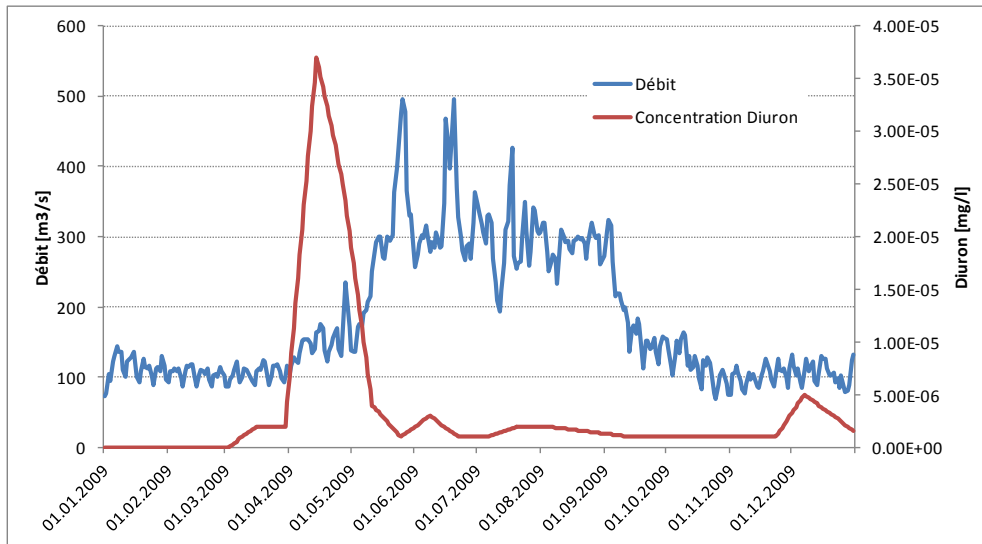


Figure 40: Débit et concentration en Diuron mesurés dans le Rhône en 2009 [20]

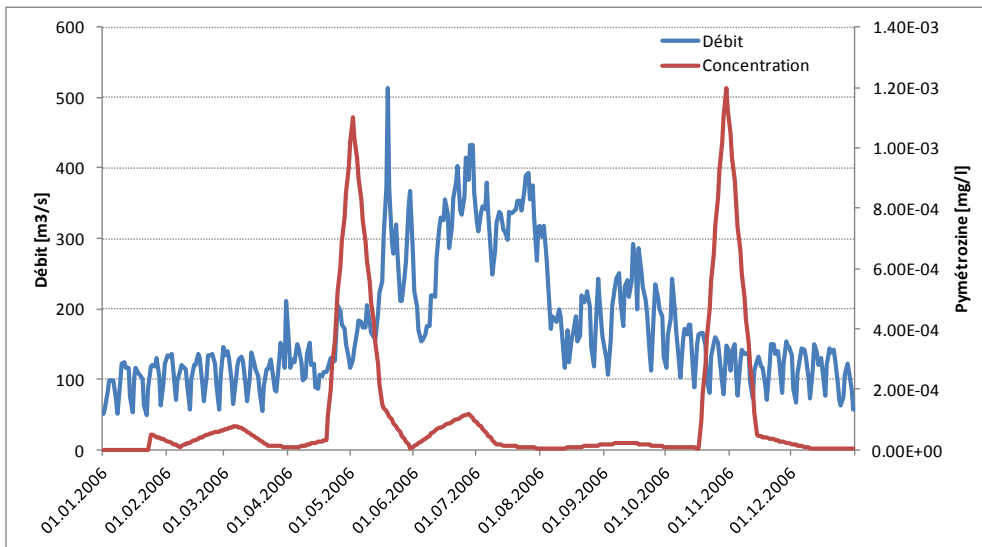


Figure 41: Débit et concentration en Pymétozine mesurés dans le Rhône en 2006 [16]

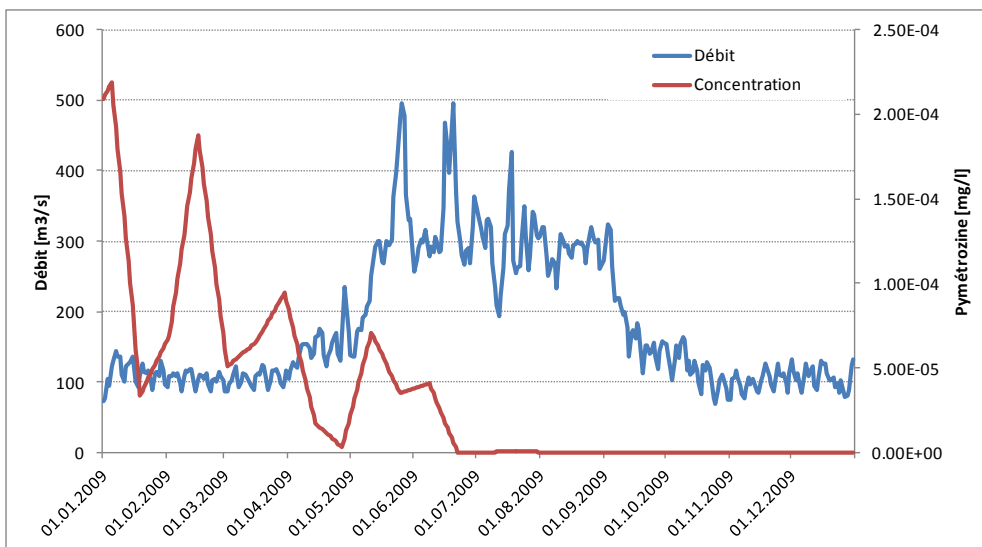


Figure 42: Débit et concentration en Pymétozine mesurés dans le Rhône en 2009 [20]

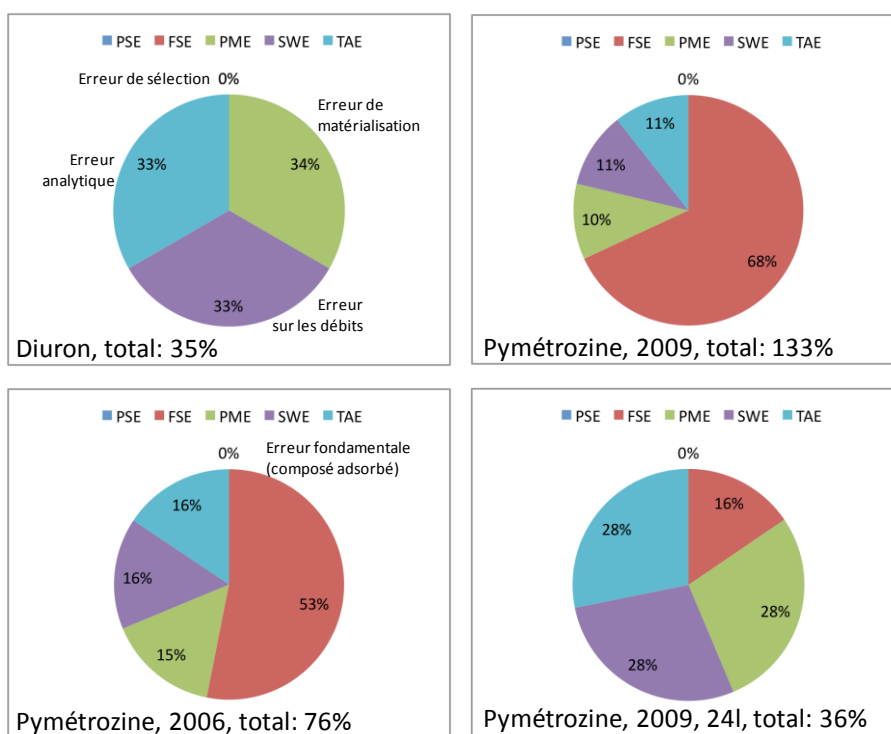


Figure 43: Résultats des différents scénarios sur le Rhône : estimation des incertitudes pour les différents scénarios.

L'erreur de sélection PSE est proche de zéro pour le Rhône, étant donné que les échantillons sont prélevés chaque jour. Une fluctuation importante au niveau journalier n'est pas attendue pour un cours d'eau de cette taille. L'erreur fondamentale FSE joue un rôle important pour les composés adsorbés, tels que la pymétrozyne. Elle est pratiquement nulle, comme prévu par la théorie, pour les composés dissous (hypothèse d'homogénéité). FSE augmente entre les scénarios de 2006 et 2009 (de 76% à 133%, Tableau 22), ceci étant lié notamment à la concentration. En effet, comme démontré dans la théorie, plus la concentration est faible pour les composés adsorbés, plus le volume de prélèvement doit être élevé pour assurer une même qualité d'échantillonnage. Notons que l'incertitude estimée sur la mesure de la Pymétrozyne est en accord avec les discussions qui ont eu lieu suite à la publication des résultats du Rhône : les industries ont en effet mis en avant le fait que les valeurs mesurées dans le Rhône ne sont pas en accord avec les valeurs d'auto-contrôle qu'elles effectuent. Cette différence de résultats peut s'expliquer par l'incertitude calculée. Pour limiter FSE, l'augmentation du volume de prélèvement joue un rôle clé. En prélevant un volume de 24 litres (hypothèse 4 dans le Tableau 22), l'erreur globale d'échantillonnage (36%) est ramenée pratiquement à la valeur obtenue pour les composés dissous tels que le Diuron (35%). Un nouveau design du système de prélèvement en place est de ce fait suggéré à la station Porte-du-Scex. Cela n'implique pas de conserver les 24 litres chaque jours, mais de mettre en place une étape de réduction supplémentaire (sans sources d'erreurs !) pour arriver à un échantillon manipulable.

L'erreur de matérialisation PME est considérée de manière globale (20%), il n'existe a priori pas de manière de la calculer. Pour rappel, trois réductions de volume ont lieu avant que les échantillons soient analysés. Il s'agit de la phase de pompage durant laquelle une fraction de l'eau du Rhône est prélevée en continu (première réduction). Ensuite, toutes les 20 minutes, un échantillon de 2 ml est prélevé (deuxième réduction) et est mélangé aux prises précédentes (échantillon proportionnel au temps). Pour finir, arrivé en laboratoire, l'échantillon est réduit avant d'être stabilisé pour limiter les coûts et les volumes de stockage (troisième réduction). Une des facteurs influençant PME est

l'hypothèse d'homogénéité de l'écoulement (mélange complet vertical et horizontal). La prise d'eau sur le Rhône étant située à proximité de la rive droite, il est important de vérifier que ce point de prélèvement est représentatif de l'ensemble du cours d'eau. En effet, une des sources importantes de substances se trouve à Monthey, soit à environ 13 kilomètres en amont (zone industrielle). Les distances de mélange vertical et transversal Figure 44 ont été ainsi calculés pour le Rhône [7, 70].

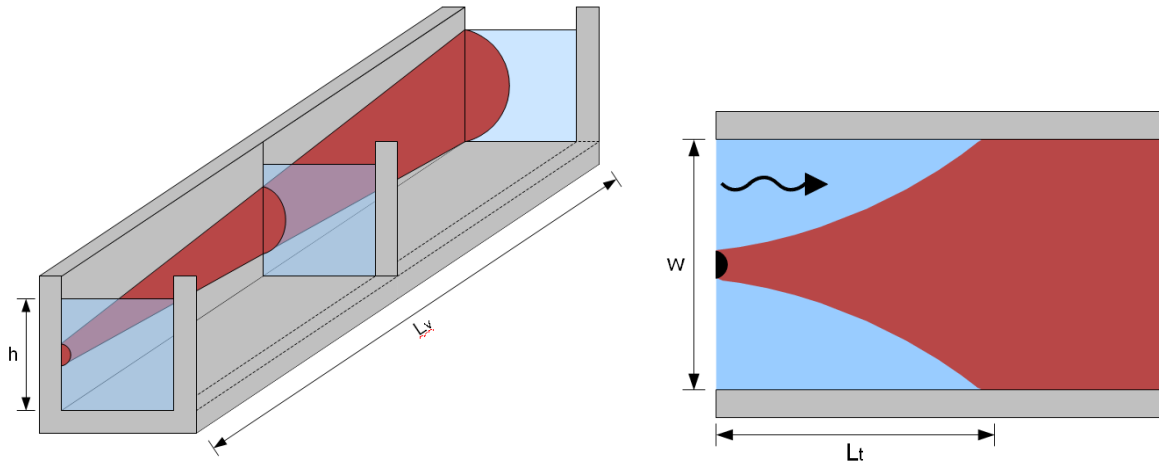


Figure 44: Distance de mélange vertical ( $L_v$ ) et longitudinal ( $L_t$ ) lors du rejet d'une substance dans un cours d'eau

Le transport vertical étant généralement beaucoup plus rapidement atteint que le mélange transversal dans le cas de grande rivière, c'est ce dernier élément qui joue un rôle prépondérant. Dans le cas du Rhône, la Figure 45 montre que le mélange latéral est complet au niveau du point de prélèvement, même pour un coefficient alpha petit (correspondant à un faible taux de turbulence pour un canal rectiligne). Il existe également un site d'essai (épandage) à environ 3 kilomètres en amont du point de prélèvement. Même dans ce cas, le mélange transversal peut également être considéré comme complet avec l'hypothèse que le Rhône est sinueux entre le site d'essai et la station de mesures.

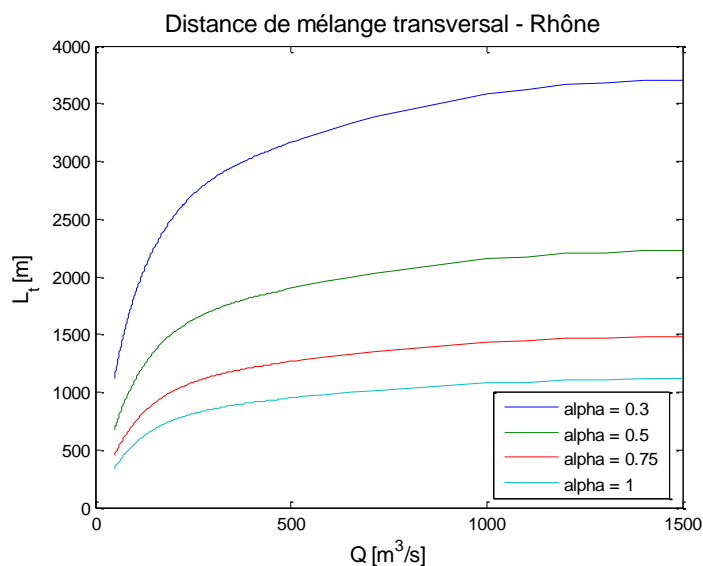


Figure 45: Distance de mélange transversal pour le Rhône. Le coefficient alpha est un coefficient de turbulence. Il vaut 0.3 pour un écoulement rectiligne et 1 ou plus pour un écoulement avec beaucoup de méandres [70].

Un autre élément constituant l'erreur de matérialisation est lié à la conservation de l'échantillon entre son moment de prélèvement et son analyse. Dans le scénario calculé, l'hypothèse est qu'un échantillon

est prélevé et amené au laboratoire chaque jour. Dans la stratégie d'échantillonnage actuelle sur le Rhône, il se passe 15 jours entre les premiers échantillons prélevés et l'analyse en laboratoire. Une expérience a cependant montré que la plupart des pesticides testés sont stables jusqu'à 21 jours s'ils sont réfrigérés et à l'abri de la lumière [71]. La valeur de PME pourrait être évaluée à la hausse en fonction de la stabilité des composés considérés avec la stratégie actuelle.

Deux approches sont utilisées pour calculer les incertitudes correspondantes à la mesure des débits (SWE) sur le Rhône. Pour la première, on part du principe que les variations morphologiques de la section se répercutent sur la hauteur d'eau, ce qui fausse le débit calculé. Pour cette première approche, des variations aléatoires du profil existant ont été générées et l'influence de ces variations sur la détermination du débit ont été analysés [7]. La seconde méthode se base sur la différence observée entre une série de débits mesurés et les débits calculés à l'aide de la relation niveau-débit. Les résultats obtenus pour la première méthode se basent sur une variation du lit du fond entre 20 et 50 centimètre, ce qui correspond à peu près au charriage d'un boulet ou à des modifications morphologiques très peu marquées pour un fleuve de cette taille. Dans ce cas, l'incertitude sur la mesure des débits varie entre environ  $\pm 10$  et 20 % [7]. Les résultats de la deuxième méthode (basés sur une analyse des données hauteur-débits, Figure 46), une incertitude de l'ordre de 17% est calculée [7]. L'ordre de grandeur des incertitudes sur la mesure des débits du Rhône est similaire pour les deux approches, et est proche des valeurs habituellement reportées dans la littérature. La valeur de 20% considérée dans nos calculs est considérée comme réaliste.

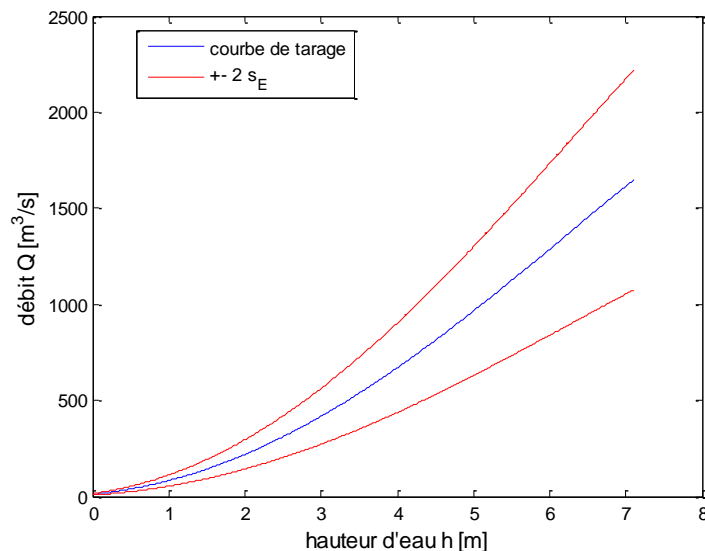


Figure 46: Courbe de tarage et intervalle de confiance à 95% pour la méthode de comparaison des débits mesurés et des débits calculés sur le Rhône [7]

Pour une substance telle que le Diuron, l'incertitude globale sur la charge annuelle, EEG, est estimée à 35%. Cette valeur peut être considérée comme tout à fait acceptable pour des échantillons environnementaux [56]. Il est possible d'agir sur ses composantes pour diminuer cette valeur. Il est difficilement envisageable de diminuer l'erreur sur la mesure des débits, cela nécessiterait des investissements importants (stabilisation de la section, mesures de vitesse doppler permanentes *in situ...*), pour réduire au maximum à 10% la valeur de cette incertitude. L'erreur de matérialisation pourrait être quantifiée plus précisément, en utilisant par exemple un traceur et en simulant l'ensemble de la chaîne de prélèvement/analyse. L'erreur analytique va également diminuer avec

l'amélioration des niveaux de détections et de quantification. En réduisant ces composantes d'erreur à 10% chacune, EEG atteindrait la valeur de 17%. Pour les composés adsorbés, le volume d'échantillonnage actuel n'est pas suffisant. Un nouveau design est recommandé, pour permettre de prélever des volumes plus importants, mais qui peuvent être par la suite réduits dans une deuxième étape pour arriver à un échantillon de laboratoire d'un volume d'environ 1 litre. Le temps entre le premier prélèvement et l'analyse en laboratoire, 15 jours actuellement, est un facteur d'interrogation pour l'analyse de substances potentiellement dégradables. Des prélèvements à intervalles de temps plus court est à recommander.

### 6.2.2. Vuachère

Le bassin versant de la Vuachère a été étudié dans le cadre du projet Léman21<sup>24</sup> et une modélisation des débits [72] ainsi que de certains biocides issus des peintures de façades (Terbutryne, Carbendazime, Diuron) a été conduite dans le cadre du module 2 de ce projet [4]. Ce bassin versant de 15 km<sup>2</sup>, avec un taux d'imperméabilité de l'ordre de 34%, est essentiellement urbain et les résultats obtenus sont utilisés pour générer un profil type de source diffuse de polluants d'origine urbaine (Figure 48). Par rapport aux rejets diffus d'origine agricole, les apports sont distribués tout au long de l'année.

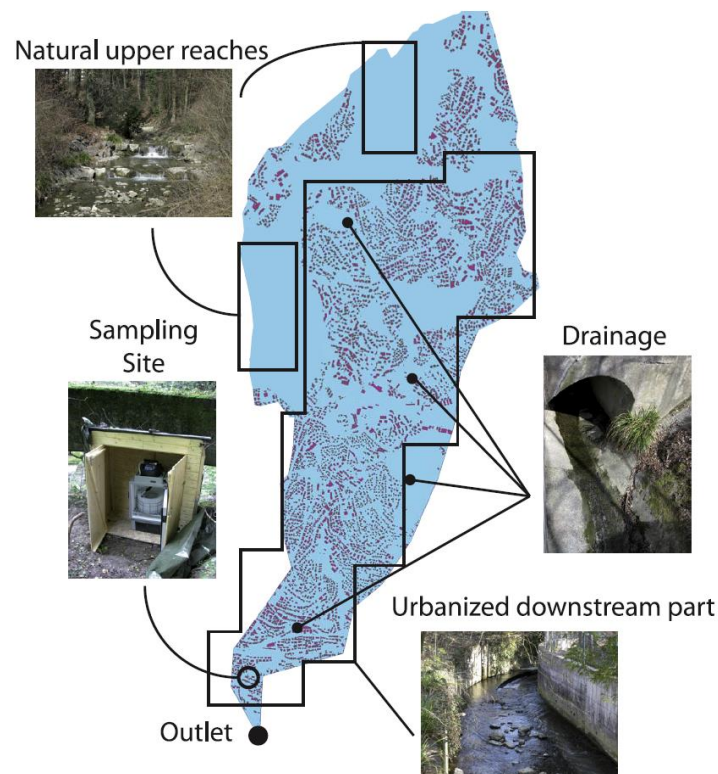


Figure 47: Vue d'ensemble du bassin versant de la Vuachère, situé à l'est de la ville de Lausanne (frontière avec la ville de Pully). Les immeubles (source de biocides) sont représentés en rose. Le point de prélèvement se situe proche du rejet dans le Lac Léman [4]

<sup>24</sup> [www.leman21.ch](http://www.leman21.ch)

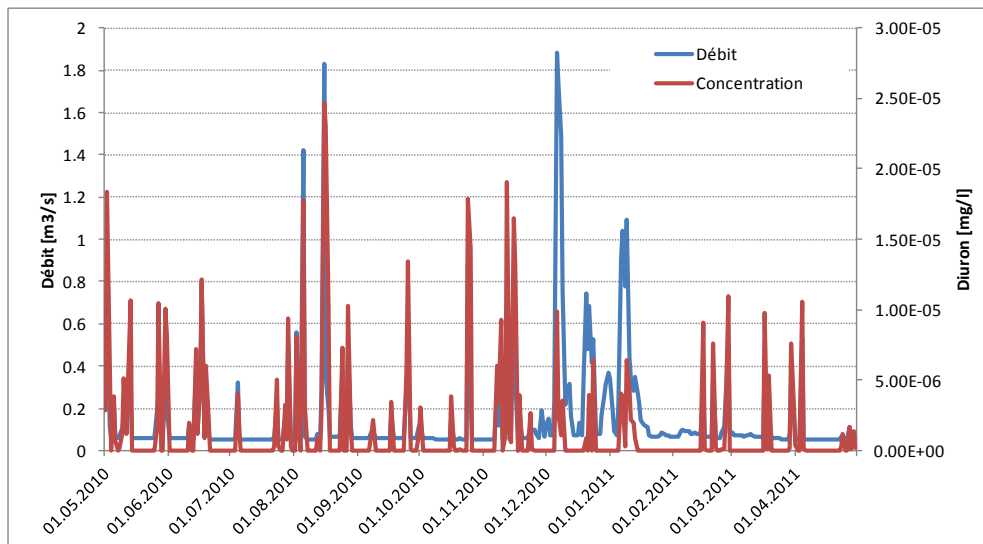


Figure 48: Débit et concentration en Diuron simulés dans la Vuachère [4]

Pour le cas de la Vuachère et contrairement au cas du Rhône, c'est l'erreur de sélection, soit le nombre d'échantillons prélevés sur 24 heures tout au long de l'année, qui prédomine. L'estimation de la charge annuelle doit donc soit reposer sur un nombre importants de prélèvements, ou alors sur les résultats d'une modélisation, avec le modèle calé sur un nombre restreint de prélèvements.

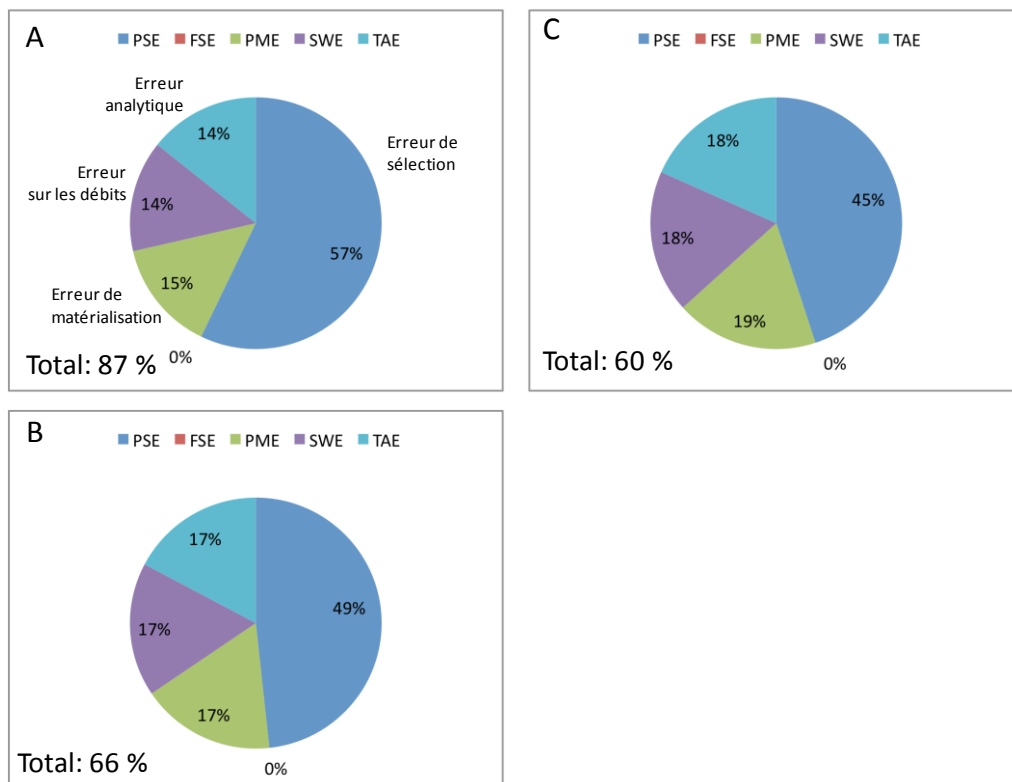


Figure 49: Résultats de l'analyse d'erreur pour le cas de la Vuachère. Le cas A) correspond à 10 prélèvements aléatoires sur 24h, le cas B à 20 prélèvements aléatoires sur 24h et le cas C) à 20 prélèvements aléatoires sur 24h

L'estimation d'une charge annuelle, basée uniquement sur quelques échantillons (<10) prélevés tout au long de l'année est sujette à caution car ce résultat génère une incertitude très importante, de l'ordre de 100%. Des campagnes ponctuelles peuvent donner un instantané de la contamination d'une



rivière et une dynamique pendant un événement de pluie, mais en aucun cas une estimation plausible de la charge annuelle.

Les mêmes réflexions que dans le cas du Rhône s’appliquent quand aux différentes erreurs. Notons que les erreurs sur les débits peuvent être importantes sur les petites rivières si ces valeurs s’appuient uniquement sur une courbe de tarage. La différence de végétation entre été et hiver joue un rôle clé, il est recommandé d’utiliser plusieurs courbe de tarage ou de d’avoir recours à des mesures de hauteurs et de vitesse d’écoulement en continu.

### 6.2.3. Aabach

Pour évaluer l’incertitude globale d’un petit cours d’eau drainant un bassin versant essentiellement agricole, le cas de l’Aabach est utilisé (Figure 50). Ce cours d’eau à fait l’objet d’un monitoring important [73, 74], et à récemment fait l’objet d’une modélisation détaillée [75]. Le profil de concentration et de débits issus de cette modélisation est utilisé pour évaluer l’incertitude sur les mesures (Figure 51). Par hypothèse, on estime que les cours d’eau drainant des régions agricoles en région lémanique génèrent des profils de concentration identiques.



Figure 50: Localisation du Bassin versant de l’Aabach (46 km<sup>2</sup>) se rejetant dans le lac du Greifensee [75]

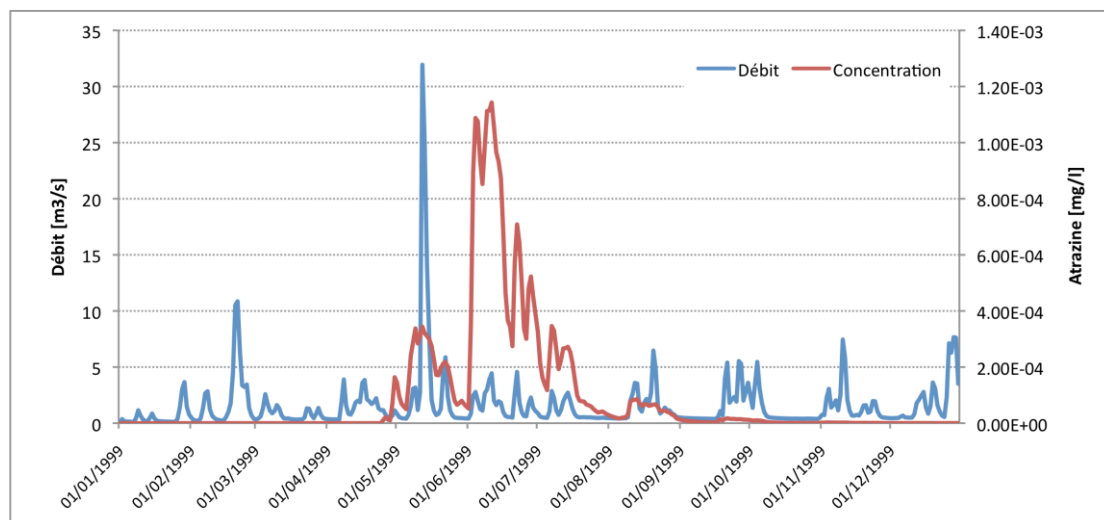


Figure 51: Débit et concentration en Atrazine simulés dans la Rivière Aabach pour l’année 1999 [75]

A l'image des résultats obtenus sur la Vuachère, c'est également l'erreur de sélection (PSE) qui joue un rôle clé dans les erreurs générées au niveau de la masse annuelle (Figure 52). Lors de l'étude de ce cours d'eau, un monitoring conséquent avait été mis en place, conduisant à la prise d'échantillons sur toute l'année. Dans ce cas précis, à l'image du monitoring sur le Rhône, la valeur de PSE est fortement réduite (1%).

Pour ce type de cours d'eau, l'incertitude sur la masse annuelle de contaminants peut être élevée si seuls quelques échantillons sont prélevés sporadiquement. De plus, on ne traite ici que le cas des substances dissoutes, pour des substances plutôt adsorbées viendra s'ajouter l'erreur fondamentale FSE.

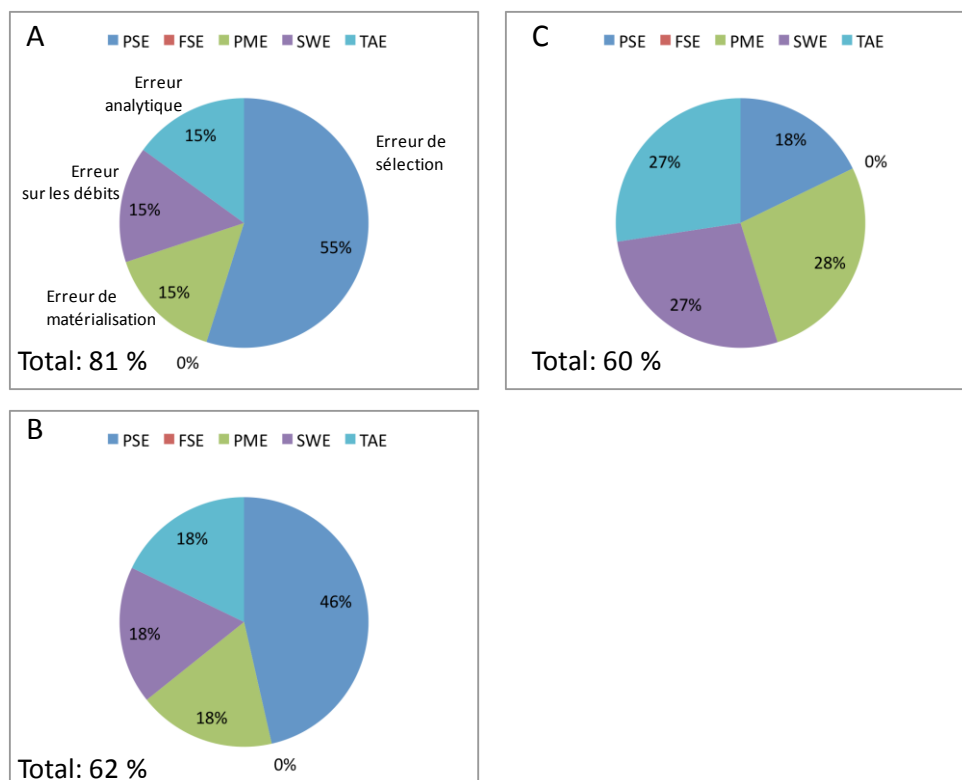


Figure 52: Résultats de l'analyse d'erreur pour le cas de l'Aabach. Le cas A) correspond à 10 prélèvements aléatoires sur 24h, le cas B à 20 prélèvements aléatoires sur 24h et le cas C) à 20 prélèvements aléatoires sur 24h

### 6.3. Résultats et discussions

Les incertitudes sur les résultats de mesure en rivières et fleuve jouent un rôle important sur l'estimation des masses annuelles rejetées dans le Lac Léman. Différents scénarios ont été testés, afin d'estimer l'ampleur de ces incertitudes. Les principaux résultats peuvent se résumer de la manière suivante :

- Il est essentiel d'inclure toute la chaîne analytique, depuis le prélèvement lui-même jusqu'au résultat de laboratoire dans l'estimation des incertitudes ;
- Des recommandations sur ces différentes étapes doivent être disponibles pour les usagers, de manière à éviter d'investir dans des mesures qui ne seront pas représentatives ;

- L'étude de scénarios est fortement recommandée avant de se lancer dans la prise d'échantillons, cela permet d'anticiper les résultats et mieux formuler la stratégie d'échantillonnage ;
- Pour la question de la pollution diffuse, d'autres cours d'eau, pour lesquelles des substances spécifiques ou des utilisations du sol particulières (vigne, arboriculture...) devront être étudié afin de fournir aux autorités des bases solides pour de futures campagnes de mesures ;
- Un document de travail, destinés aux autorités, est suggéré dans ce sens. Concrètement, il contiendrait des informations sur la première question essentielle « *comment prendre un échantillon* » (position de la crépine dans l'écoulement, type de préleveur utilisé, mode de prélèvement...) soit les conditions garantissant une sélection aussi correcte que possible. Il faut également veiller à éviter toutes modifications des caractéristiques de l'échantillon pendant le transport et le stockage en donnant des recommandations sur ce point [66] ;
- Le deuxième aspects crucial, « *combien prendre d'échantillons* », doit également être étudié avec soin, les variations de concentrations et de débit déterminent la fréquence d'échantillonnage [76]. Si le débit fluctue peu, un mode d'échantillonnage proportionnel au temps peut être suffisant. Par contre, s'il varie beaucoup, il vaut mieux choisir une méthode d'échantillonnage proportionnel au débit ou au volume [77] ;
- Pour limiter les erreurs de pondération, il faut choisir un système de mesure des débits précis et calibrer régulièrement les appareils de mesure ;
- Il est possible de réduire les incertitudes sans pour autant devoir acheter du nouveau matériel onéreux à condition que l'erreur de sélection ponctuelle et/ou l'erreur fondamentale soient des composantes importantes de l'erreur globale d'échantillonnage. C'est le cas pour les micropolluants adsorbés où l'erreur fondamentale représente une part importante de l'erreur globale d'échantillonnage. Pour le Rhône, en considérant la capacité de l'échantillonneur comme fixe (2 litres), il est possible d'optimiser le couple fréquence d'échantillonnage et volume de prélèvement qui minimise l'erreur globale d'échantillonnage. Une augmentation de volume entraîne donc une diminution de la fréquence d'échantillonnage. En d'autres termes, la réduction de l'erreur fondamentale induit l'augmentation de l'erreur de sélection ponctuelle ;
- Pour l'erreur de matérialisation, il faudrait réaliser des expériences pour mieux l'estimer et voir quelles actions permettraient de la réduire. Pour les autres erreurs, la diminution des incertitudes demande l'acquisition ou le développement de technologies plus précises ;
- Pour réduire l'erreur de sélection ponctuelle, il faut augmenter la fréquence d'échantillonnage. Il n'est pas forcément nécessaire de multiplier les analyses puisqu'on s'intéresse seulement à la représentativité de l'échantillon et non pas à diminuer le pas de temps des données. Par exemple, dans le cas hypothétique où il faudrait un prélèvement par heure pour connaître la concentration journalière d'une substance, il n'est pas nécessaire de mesurer la concentration 24 fois (une fois par heure), mais seulement une fois (concentration de l'échantillon composite). La fréquence d'échantillonnage pour réaliser l'échantillon composite est dictée par la précision souhaitée. La fréquence d'analyse est dictée par les besoins de l'étude, suivant que l'on s'intéresse aux valeurs maximales rencontrées (risque écotoxicologique) ou la masse annuelle rejetée dans le Léman ;
- Les incertitudes lors de la préparation et l'analyse en laboratoire font l'objet de publications spécialisées, il n'est pas nécessaire d'y revenir ici [78]. Les recommandations sur les techniques appropriées, les volumes, les étapes de préparation, les erreurs de manipulation, l'utilisation de standard interne et de matrice de référence certifiée, les analyses interlaboratoires, etc, permet d'évaluer l'incertitude d'une méthode d'analyse ou d'un protocole plus précisément. D'autre part, les limites de détection et de quantification des appareils de mesures peuvent donner lieu à des valeurs manquantes (incertitudes plus élevées lors du traitement de telles informations). C'est notamment le cas du Rhône puisque les concentrations sont souvent en-dessous des limites de quantification ou de détection, comme montrer dans le chapitre dédié aux résultats sur le Rhône.

- Notons que pour les autorités cantonales et fédérales, la mesure des concentrations joue un rôle plus important que celle des charges polluantes. Le but est en effet de contrôler que les échantillons ne dépassent pas une valeur normative (NQE). Pour les gestionnaires de lacs, la charge véhiculée joue au contraire un rôle clé, dans la mesure où elle permet de cibler des actions à entreprendre en priorisant les différents bassins versants.

L'incertitude liée à l'erreur globale d'échantillonnage est donnée par la somme des carrés des incertitudes correspondant aux diverses erreurs. En d'autres termes, il s'agit d'une somme pondérée où le poids associé à chaque incertitude correspond à l'incertitude elle-même. De cette manière, plus une incertitude est élevée, plus elle a de poids sur l'incertitude globale. De cette relation, on peut conclure que:

- Si les différentes incertitudes sont du même ordre de grandeur, il faut chercher à les diminuer simultanément. Il n'est pas très bénéfique de diminuer drastiquement une seule de ces incertitudes (voir Tableau 23).
- Si une incertitude est largement plus importante que les autres, il faut chercher à la diminuer fortement.

Le Tableau 23 montre un exemple théorique avec trois incertitudes. On voit qu'il est plus bénéfique de diminuer de moitié les trois incertitudes plutôt que d'en annuler deux (comparaison des trois premières lignes). De même, lorsqu'une incertitude est prépondérante (4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> ligne), il est plus judicieux de la réduire fortement plutôt que de réduire les autres sources d'incertitudes (comparaison des deux dernières lignes).

Tableau 23: Réduction de l'incertitude globale en agissant sur ses composantes

SWE	PME	TAE	s(EG)
30%	30%	30%	<b>52.0%</b>
15%	15%	15%	<b>26.0%</b>
30%	0%	0%	<b>30.0%</b>
100%	15%	15%	<b>102.2%</b>
100%	0%	0%	<b>100.0%</b>

De manière générale, une incertitude de l'ordre de 30% sur les masses annuelles de micropolluants d'origine diffuse est une valeur acceptable, en-dessous de laquelle il est difficile de descendre sans procéder à des investissements conséquents. En termes financiers, la planification de campagnes de mesures doit beaucoup plus prendre en compte une phase de réflexion sur les concentrations attendues, le mode d'échantillonnage, etc.

### Résumé du chapitre

1. Les pollutions diffuses d'origine urbaine ou agricoles nécessitent une fréquence d'échantillonnage élevée. Même avec 40 échantillons moyens journaliers par année, l'incertitude demeure de l'ordre de 60% sur la charge annuelle. Le recours à des outils de simulation, calé sur les mesures locales, est recommandé pour diminuer cette incertitude ;
2. L'étude de scénarios est fortement recommandée avant de se lancer dans la prise d'échantillons, cela permet d'anticiper les résultats et mieux formuler la stratégie d'échantillonnage;
3. Les incertitudes sur la mesure de polluants dissous sur le Rhône est de l'ordre de 35%. Cette incertitude est plus importante sur les composés adsorbés. Une augmentation du volume de prélèvement est donc nécessaire ;
4. Une directive sur l'échantillonnage, et plus généralement sur la procédure analytique dans son ensemble, à l'intention des autorités et des différents acteurs, est souhaitable.



## 7. Définition d'indicateurs de pollution diffuse d'origine agricole pour le classement de bassins versant

Les nombreux cours d'eau qui se jettent dans le lac Léman font l'objet d'un suivi par les autorités cantonales, à l'image des analyses régulières menées sur la Venoge, la Chamberonne ou le Rhône. Néanmoins, ce suivi est surtout effectué sur des cours d'eau d'une certaine importance, et souvent à une fréquence qui ne permet pas d'estimer une charge annuelle en polluants de manière précise. Cet état de fait se justifie notamment par la charge de travail représentée par ce suivi, le manque de données disponibles pour chaque bassin versant et les nombreuses substances entrant en jeu compliquent la réalisation d'une analyse simple sur l'état d'un cours d'eau.

Afin d'optimiser ce travail, un outil permettant de prioriser les cours d'eau en fonction de leur degré de contamination est indispensable. Dans ce chapitre, une approche de priorisation est présentée, basée sur des informations géo-référencées disponibles au niveau des différents bassins versants. De tels outils ont été développés ou sont en cours de développement, notamment en France et en Europe<sup>25</sup>. On peut citer par exemple le projet ARPEGES<sup>26</sup> : *Analyse de Risque Pesticides pour la Gestion des Eaux de Surface* [79]. ARPEGES propose, en particulier, de mieux prendre en compte et hiérarchiser les causes d'altérations de l'état chimique des cours d'eau liées aux pesticides en considérant les trois aspects essentiels de la contamination : les usages, la vulnérabilité du milieu aux transferts et les propriétés des substances utilisées. Un autre exemple d'outil, en cours de développement à l'ONEMA<sup>27</sup> (Office national de l'eau et des milieux aquatiques), est le projet MERCAT'EAU : *développement d'un Modèle national pour l'Evaluation des Risques de Contamination diffuses des milieux Aquatiques par les produits phytosanitaires dans le cadre de la mise en œuvre de la directive cadre sur l'EAU et de mesures de gestion nationale de certaines molécules*. Ce projet vise à mettre à disposition de l'ONEMA un outil permettant des évaluations de risque du niveau d'impact ou contamination en fonction des pressions de pesticides pour toutes les masses d'eau et rivières en France. En Suisse, de telles approches ont commencé à voir le jour, par exemple par le biais de la CIPEL avec l'outil PESTIBASE [35] ou par le biais de l'Eawag [80]. La CIPEL vient également d'établir un cahier des charges pour le développement d'une approche de risque basée sur une échelle territoriale logique (bassin versant). La surveillance des cours d'eau et lacs en Suisse se base plutôt actuellement sur la mise en place de listes de substances prioritaires. Une telle liste pour les pollutions diffuses est en cours de développement par l'Eawag, en collaboration avec l'OFEV [81]. Des listes de substances prioritaires ont également été établies pour différentes problématiques en lien avec le Lac Léman, avec une approche de type SIRIS<sup>28</sup> [82-85].

Notons que les deux types d'approches mentionnées (listes prioritaires et hiérarchisation des bassins versants) sont complémentaires, dans le sens que la hiérarchisation des bassins versants devrait tenir compte des substances qui y sont utilisées, et qu'une liste de substances ne suffit pas pour déterminer les bassins versants à risque.

<sup>25</sup> <http://www.eu-footprint.org/fr/>

<sup>26</sup> <http://cemadoc.irstea.fr/cemoa/PUB00037696>

<sup>27</sup> <http://www.onema.fr/>

<sup>28</sup> <http://www.ineris.fr/siris-pesticides/accueil>

La définition d'un outil d'application pour les pollutions d'origine diffuse tient compte de nombreux paramètres, dont le degré de complexité, l'accès aux données, le degré de justesse des résultats, etc. Ces éléments sont globalement illustrés dans la Figure 53. Plus un modèle est complexe, plus la quantité d'information nécessaire augmente, de même que le temps à y consacrer. Par contre les résultats seront détaillés, et si des informations pour le calage du modèle sont disponibles, le modèle en question aura une grande capacité prédictive. Ce type de modèle est plutôt utilisé, actuellement, dans le domaine scientifique. A l'inverse, un modèle relativement simple ne nécessitera que peu de données, sera assez facile à mettre en place, mais délivrera des résultats approximatifs. Entre ces deux extrêmes se situe un modèle que l'on peut qualifier d'optimal, dans le sens où il possède le meilleur rapport coûts / bénéfice. C'est ce type de modèle qui est visé dans notre approche. Il doit pouvoir être utilisé par les responsables cantonaux pour une classification des priorités de traitement et / ou d'action de protection au niveau des différents bassins versants suisses. Il doit se baser sur des données existantes, notamment au niveau local, et pouvoir être appliqué à différentes échelles géographiques.

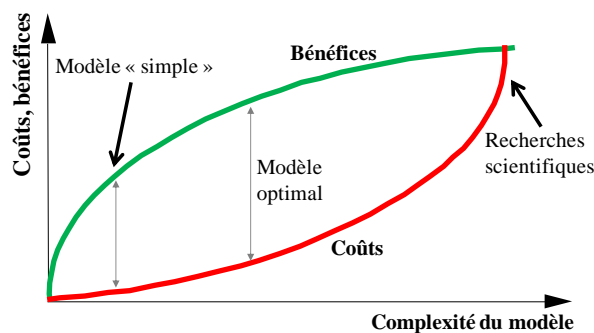


Figure 53: Illustration du rapport coût/bénéfice d'un modèle en fonction de la complexité de celui-ci et de ses avantages et inconvénients (tiré de [86])

Les bassins versants de la Chamberonne et de la Venoge ont été utilisés comme bassins versants tests pour la définition d'une démarche de priorisation se basant sur une approche de type GIS. Celle-ci a été proposée dans le cadre d'un travail d'étudiants [87], en s'inspirant de la méthode ARPEGES. Ce document peut être téléchargé sur le site <http://infoscience.epfl.ch/record/183590> (dernier accès : 18.02.2013). Des modifications ont été apportées à l'approche ARPEGES, car les données de base, notamment au niveau SIG, sont fondamentalement différentes en Suisse et en France.

## 7.1. Démarche

L'évaluation de la pollution diffuse d'origine agricole se fait en deux étapes (Figure 54). Deux aspects sont pris en compte indépendamment l'un de l'autre :

- l'activité agricole du bassin versant
- la vulnérabilité de ce bassin versant

Pour chaque aspect, différents paramètres sont considérés auxquels sont attribuées des valeurs sous forme de points d'évaluation (PE) qui sont additionnés ou retranchés suivant leurs caractéristiques. Cette démarche est similaire à celle développée par l'OFEV dans le domaine de la protection des eaux lors de l'évacuation des voies de communication [88]. Il existe en effet de fortes similitudes entre les polluants diffus d'origine routière et ceux d'origine agricole. L'utilisation de PE, bien que subjective, permet de simplifier considérablement l'acquisition d'information. De plus, les autorités ont l'habitude désormais de travailler avec ce type d'information. Ces PE sont attribués à la fois pour classer l'activité agricole (partie de gauche de la Figure 54) et la vulnérabilité du bassin versant (partie de droite). Une



valeur élevée de PE correspond à une activité agricole importante au niveau d'un bassin versant, et d'une forte vulnérabilité de ce bassin versant face aux pressions agricoles. Trois classes de qualité sont définies pour chaque partie (faible, moyenne, élevée) qui sont recombinaées dans une matrice de croisement (Tableau 24).

Dans la suite de ce chapitre nous résumons l'approche appliquée par Chollet et Letenneur (2013) pour caractériser l'activité agricole et la vulnérabilité du bassin versant. Des informations plus détaillées sont disponibles dans le rapport séparé déjà mentionné [87]. Notons que dans ce rapport les valeurs de PE proposées sont présentées uniquement à titre indicatif, de manière à illustrer la possibilité d'utiliser la méthode. Comme pour le cas des pollutions diffuses issues des voies de communication, c'est un groupe d'expert qui doit définir l'importance relative de chaque paramètre.

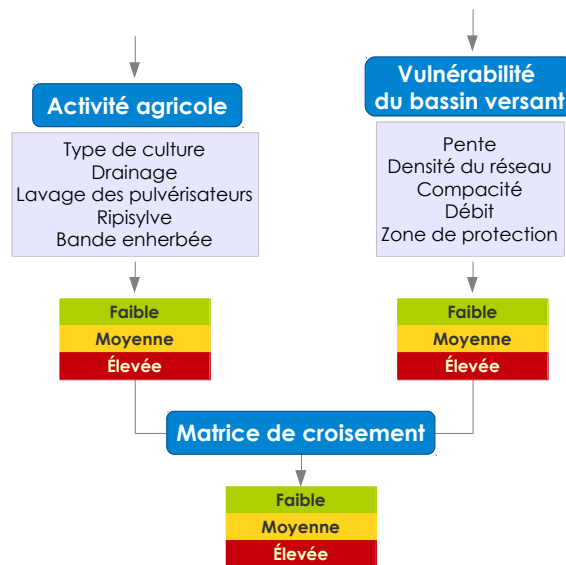


Figure 54: Démarche de la méthode de classification des bassins versants

Tableau 24: Matrice de croisement entre activité agricole et vulnérabilité du bassin versant

Vulnérabilité du bassin versant	Intensité de l'activité agricole		
	Faible	Moyenne	Élevée
Faible	Faible	Moyenne	Moyenne
Moyenne	Faible	Moyenne	Élevée
Élevée	Moyenne	Élevée	Élevée

Le résultat final se présente ainsi sous forme de classes de qualité globale (faible, moyenne ou élevée) permettant de cibler les bassins versant prioritaires. Notons que le nombre de classes peut être augmenté à cinq si cela s'avère nécessaire, de manière à être en adéquation avec les classifications du système modulaire gradué<sup>29</sup>.

<sup>29</sup> <http://www.modul-stufen-konzept.ch/f/synthese-f.htm>

## 7.2. Activité agricole du bassin versant

Pour la classification de l'activité agricole d'un bassin versant, quatre paramètres sont proposés :

1. Type de culture
2. Présence de drainage ou non
3. Possibilité de lavage des pulvérisateurs
4. Présence de ripisylve et bandes enherbées

1) L'un des paramètres le plus important identifié pour la caractérisation des risques liés aux activités agricoles au niveau du bassin versant est le **pourcentage de surface agricole** [35, 79]. La statistique suisse de la superficie<sup>30</sup> distingue différents types de surfaces agricoles. Certaines sous-catégories doivent donc être agrégées et 5 types ont été finalement proposés dans notre approche, à savoir les surfaces viticoles, horticoles, arboricoles, cultures fourragères et de plein champs, alpages. Bien entendu, le nombre de type de culture peut être modifié sans problèmes, en fonction d'informations cartographiques pertinentes.

2) Pour la **surface agricole drainée ou non**, une approche similaire à celle proposée dans l'outil ARPEGES est utilisée [79].

3) L'impact des activités agricoles peut être réduit notamment au moyen d'un rinçage approprié des pulvérisateurs, comme c'est le cas par exemple pour l'installation pilote implantée pour le Boiron de Morges (VD)<sup>31</sup>. Les restes de produits phytosanitaires sont récupérés afin d'être traités convenablement, et ne risquent donc pas d'être rejetés au-dessus d'une grille d'eaux pluviales ou ailleurs dans un cours d'eau. Des valeurs de PE négatives peuvent donc être attribuées si une **stratégie de lavage des pulvérisateurs** est proposée aux exploitants agricoles sur le bassin versant.

4) La présence de **forêt ou de bandes tampons enherbées** entre les surface agricoles et le cours d'eau peuvent avoir un effet positif sur la rétention des produits phytosanitaires. La prise en compte de ces paramètres est directement inspirée dans notre cas de celle développée dans l'outil ARPEGES.

Une fois les différents paramètres combinés, un certain nombre de points PE sont additionnés à l'échelle du bassin versant ou des sous-bassins versant, selon le degré de détail disponible. Un exemple de résultat pour l'activité agricole des bassins versants de la Venoge et de la Chamberonne est illustré dans la Figure 55. Notons qu'il s'agit d'une représentation à titre illustratif uniquement, destinée à démontrer la faisabilité de la méthode. On constate néanmoins pour la Venoge que les zones de forte activité agricole semblent logiques, au niveau des zones relativement planes du bassin versant. Les zones potentiellement peu « actives » d'un point de vue agricole (en vert), comme les zones de forêt, sont également identifiables. Pour la Chamberonne, les zones urbaines dans la partie basse du bassin versant, de même que les zones de forêt se retrouvent bien dans la catégorie 1, soit la plus faible d'un point de vue de l'activité agricole. Une analyse de sensibilité sur le système de points PE attribués, de même qu'une validation plus approfondie de ces résultats serait nécessaire, mais dépasse le cadre de ce travail.

<sup>30</sup> <http://www.bfs.admin.ch/bfs/portal/fr/index/themen/02/03.html>

<sup>31</sup> <http://www.vd.ch/themes/environnement/eaux/rivieres/phytosanitaires/projet-boiron-i/>

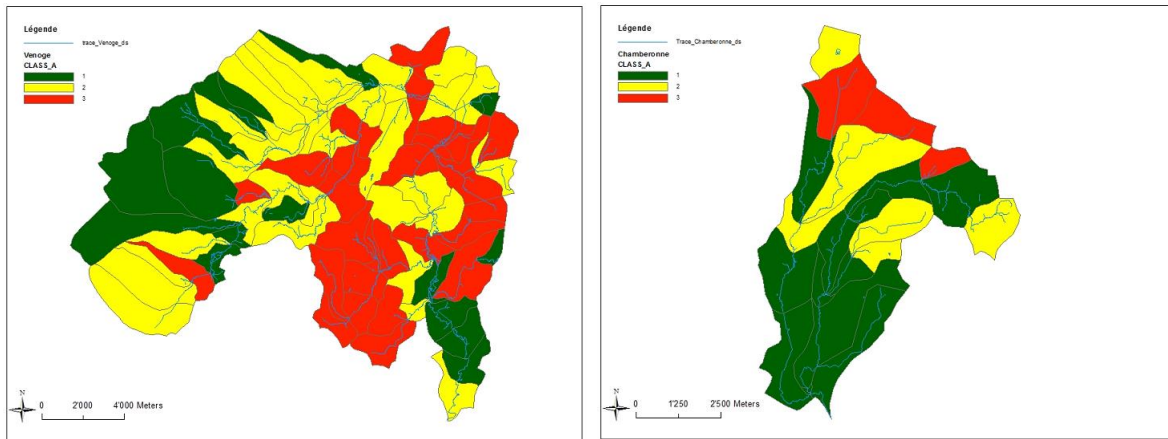


Figure 55: Exemple de classification des bassins versant de la Venoge (à gauche) et de la Chamberonne (à droite) en tenant compte de l'activité agricole des bassins versants (tiré de [87]). La répartition en 3 classes est purement indicative.

### 7.3. Vulnérabilité du bassin versant

Cette deuxième partie s'attarde sur les paramètres propres aux caractéristiques du bassin versant ayant des conséquences sur sa vulnérabilité face aux risques de pollution diffuse. Ces indicateurs sont de natures principalement topographique et hydrologique. Les paramètres proposés sont inspirés également de la méthode ARPEGES, et comprennent :

1. la pente moyenne des surfaces agricoles du bassin versant
2. les caractéristiques morphologiques du bassin versant (densité du réseau hydrographique, coefficient de compacité)
3. un facteur hydrologique (Fast Flow Index)
4. une appréciation de l'importance du bassin versant quant aux ressources en eau potable.

1) Le paramètre « **pente** » se trouve dans la plupart des modèles développés pour caractériser les impacts des activités agricoles sur les eaux de surface [79, 80]. En effet, la pente joue un rôle non négligeable dans le transfert des pesticides vers les cours d'eau. Notons que c'est la pente moyenne des surfaces agricoles et non la pente moyenne sur tout le bassin versant qui est considérée ici.

2) Le choix de la **densité du réseau hydraulique** se justifie par le fait que plus un bassin versant présente un réseau hydraulique dense, plus la distance cours d'eau/parcelles agricoles est faible. Ainsi, les cours d'eau à proximité directe des lieux d'application de produits phytosanitaires sont potentiellement plus vulnérables [79]. Le deuxième paramètre touchant à la morphologie du réseau hydraulique est la **forme du bassin versant**. Selon que le bassin versant présente une forme plutôt ronde ou plutôt elliptique, la réponse hydrologique et polluative à l'exutoire de ce bassin va être différente. Un bassin versant de forme allongée va notamment induire un lissage des débits de crue à l'exutoire<sup>32</sup>.

3) Un paramètre important à prendre en compte dans cette analyse est la **réponse hydrologique du bassin versant**. En particulier, on s'intéresse à la relation entre le débit de base ( $Q_{base}$ ) et le débit par temps de pluie ( $Q_{storm}$ ) du cours d'eau. L'originalité de l'approche proposée dans notre méthode réside dans le fait qu'elle considère directement la réponse hydrologique du bassin versant aux précipitations qu'il reçoit. Elle est donc plus rigoureuse que les approches considérant uniquement les précipitations,

<sup>32</sup> <http://echo2.epfl.ch/e-drologie/chapitres/chapitre2/chapitre2.html>

comme ARPEGES, qui utilise le cumul des précipitations mensuelles. L'utilisation directe de la réponse hydrologique d'un bassin versant n'est par contre possible que si l'on dispose des données de débits en continu durant la période d'application des pesticides. A l'échelle de la Suisse, de telles données peuvent être obtenues par simulation en utilisant par exemple l'outil Swissrivers<sup>33</sup>, outils permettant de simuler les débits en temps réel par bassin versant sur l'ensemble du territoire. Grâce à cette simulation pluie-débit, il est possible de calculer un paramètre de type FFI (Fast Flow Index), déjà proposé dans d'autres approches sur l'évaluation des risques de pollution diffuse des eaux de surface [80].

4) Finalement, un paramètre subjectif lié à l'importance de l'approvisionnement en eau potable au niveau du bassin versant est proposé sous forme de PE supplémentaire. C'est un point important pour la classification, mais la manière de le considérer (présence de zones de captage et superficie, aires d'alimentation...) nécessite une étude approfondie, dépassant le cadre de ce travail.

Une fois les PE des différents paramètres additionnés, une carte de la vulnérabilité du bassin versant quant aux pollutions diffuses peut être générée pour les bassins versants de la Venoge et de la Chamberonne (Figure 56). Les différents niveaux 1, 2 et 3, correspondant à une vulnérabilité respectivement faible, moyenne et élevée sont donnés uniquement à titre indicatif. Au même titre que les résultats sur l'activité agricole, une validation de la méthodologie, incluant une validation avec des données de terrain, une analyse de sensibilité sur les paramètres et un consensus d'expert sur les paramètres utilisés sont nécessaires.

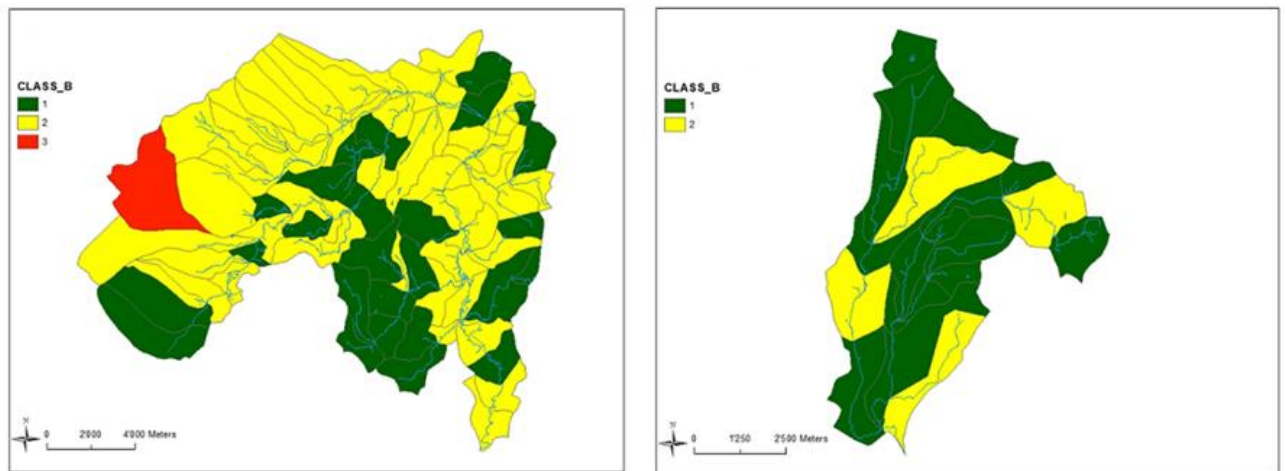


Figure 56: Exemple de classification des bassins versants de la Venoge (à gauche) et de la Chamberonne (à droite) en tenant compte de la vulnérabilité des bassins versants (tiré de (Chollet and Letenneur 2013)). La répartition en 3 classes est purement indicative

Pour la Venoge, la combinaison des deux aspects « activité agricole » et vulnérabilité du bassin versant » est illustrée dans la Figure 57. Comme précédemment, il s'agit d'un résultat destiné à démontrer la faisabilité de la méthode, une validation des résultats est nécessaire avant de les exploiter.

<sup>33</sup> <http://swissrivers.ch/>

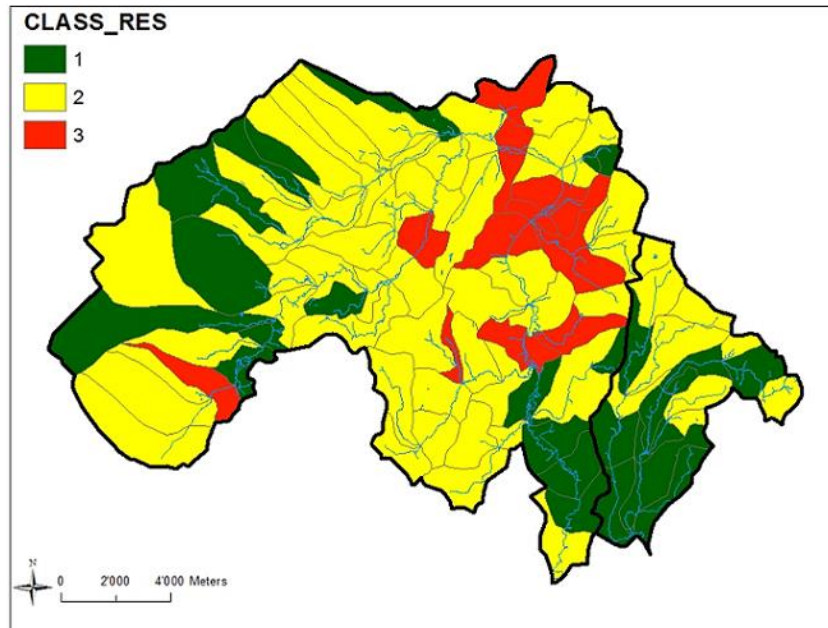


Figure 57: Exemple de classification des bassins versant de la Venoge en combinant les aspects d'activités agricole et la vulnérabilité des bassins versants (tiré de (Chollet and Letenneur 2013) [87]). La répartition en 3 classes est purement indicative

#### 7.4. Discussions

Un des buts de ce rapport est de proposer une approche de priorisation pour la pollution diffuse d'origine agricole. Plutôt que de s'orienter vers une liste de substances prioritaire, l'idée retenue ici est d'agrèger différentes information sous forme de points (PE) et d'appliquer une approche de type GIS similaire à celle proposée en France dans le modèle ARPEGES. Par rapport à l'approche française, des modifications sont nécessaires car les données de base, notamment celles géo-référencées, ne sont pas les mêmes. La méthodologie proposée présente trois avantages:

- approche par bassins versants, indépendamment des limites administratives, afin de présenter une cohérence hydrologique, tant au niveau de la problématique polluative que de la prise de décision (mise en place d'actions) qui en résulte ;
- méthode simple : elle doit être réalisable à partir de données disponibles facilement et idéalement des données officielles : fédérales, cantonales, communales ou locales. De plus, l'utilisation de la notion des substances en elles-mêmes doit être dépassée du fait de la multiplicité de celles-ci et de leurs caractéristiques propres ;
- l'approche multi-échelle : elle doit être adaptée aussi bien au niveau d'un important bassin versant tel que celui du Rhône, que des bassins versants classiques tels que la Venoge ou la Chamberonne et leurs sous-bassins versant respectifs.

Une différenciation des bassins versants (et sous bassins versant) a pu être effectuée dans le cadre de cette étude [87], et les résultats obtenus sont encourageants.

Un affinage et une validation de cette approche est cependant nécessaire avant son utilisation généralisée à l'ensemble du territoire. L'attribution des points équivalents attribués pour chaque paramètre demande à être précisée et validée, notamment par la mise en place d'un groupe de travail

composé d'experts chargés de pondérer chaque paramètre par rapport aux autres et de définir le nombre de points adéquats à ajouter ou retrancher. Une fois validé, un tel outil permettra d'identifier les sous-bassins les plus sensibles d'un point de vue de la pollution diffuse et de tester différents scénarios (p.ex. mise en place de zones tampons, accès à des systèmes de lavage des pulvérisateurs, sensibilisation des exploitants, etc.). Ces résultats permettront également de prioriser le positionnement des points de prélèvement sur les cours d'eau et de planifier des campagnes d'échantillonnage adéquates et beaucoup plus ciblées qu'actuellement. Une approche de modélisation plus détaillée, validée sur ces données pertinentes, pourrait par exemple être appliquée sur des bassins versants contrastés en termes de pollution diffuse [75].

De plus, une présentation cartographique des résultats à également l'avantage de faciliter la communication avec les différentes instances politiques et le public, à condition bien entendu que ces résultats soient validés.

Par contre, la prise en compte des zones urbaines reste à éclaircir, dans la mesure où l'on souhaite une étude globale de la pollution diffuse : agricole et urbaine. Les surfaces urbaines peuvent également être une source de contamination diffuse pour les cours d'eau [4].

### Résumé du chapitre

1. Une démarche conduisant à la définition d'indicateurs de pollution diffuse d'origine agricole pour le classement de bassins versants est proposée ;
2. Cette démarche se base sur une classification des bassins versants, en fonction de leur activité agricole et de leur vulnérabilité ;
3. Les indicateurs proposés sont similaires à ceux utilisés dans des approches développées en France, certains ont dû être adaptés au contexte helvétique ;
4. Un test d'application a été mené sur les bassins versants de la Chamberonne et de la Venoge, démontrant la faisabilité de la démarche en utilisant les outils et données disponibles en Suisse et particulièrement sur le bassin versant du Léman ;
5. Les résultats de telles approches sont particulièrement utiles pour la planification de mesures pour réduire les sources de contaminations diffuses ;
6. Les critères et les poids à attribuer aux différents indicateurs doivent être discutés par un groupe d'expert ;
7. La CIPEL entend proposer un outil afin de mieux connaître les risques de transfert de contaminants à l'échelle de territoires pertinents, à l'image de la démarche proposée dans ce rapport. Cette initiative devrait être soutenue par les autorités.

## 8. Conclusions et perspectives

Les buts du projet étaient les suivants:

1. Identifier et quantifier les sources diffuses de micropolluants dans le lac Léman par le biais de prélèvements et d'analyse sur 3 affluents du Léman
2. Développer une approche méthodologique pour l'échantillonnage de sources diffuses de micropolluants
3. Proposer une approche conceptuelle pour l'ensemble des apports diffus dans le lac Léman

Pour le premier point, les campagnes d'échantillonnage mises en place ont permis de répondre aux questions posées et d'accumuler des informations pertinentes pour la suite des recherches sur les bassins versant investigués. En plus des données collectées dans cette étude, l'analyse des données existantes sur les 3 bassins versants a permis de consulter un nombre incroyable d'informations qui sont, à notre avis, peu valorisées. Une analyse des données existantes est souhaitable avant de se lancer dans de nouvelles campagnes de mesures.

Pour illustrer avec un exemple les résultats obtenus, des charges annuelles ont été estimées pour les 3 bassins versants étudiés. Sur la base des données d'utilisation du sol et de consommation de substances, la Figure 58 résume ainsi ces quantités annuelles estimées pour trois substances (Diuron, Atrazine et Isoproturon) rejetées dans le Léman. On peut observer que pour un débit moyen 100 fois inférieur à celui du Rhône, la Venoge véhicule seulement deux fois moins de Diuron que le Rhône. La masse d'Atrazine rejetée dans le Léman par la Venoge est estimée supérieure à celle du Rhône. Pour l'Isoproturon, le bassin versant de la Chamberonne génère une masse plus importante que le bassin du Rhône. Ces résultats illustrent la complexité liée à l'estimation des apports diffus.

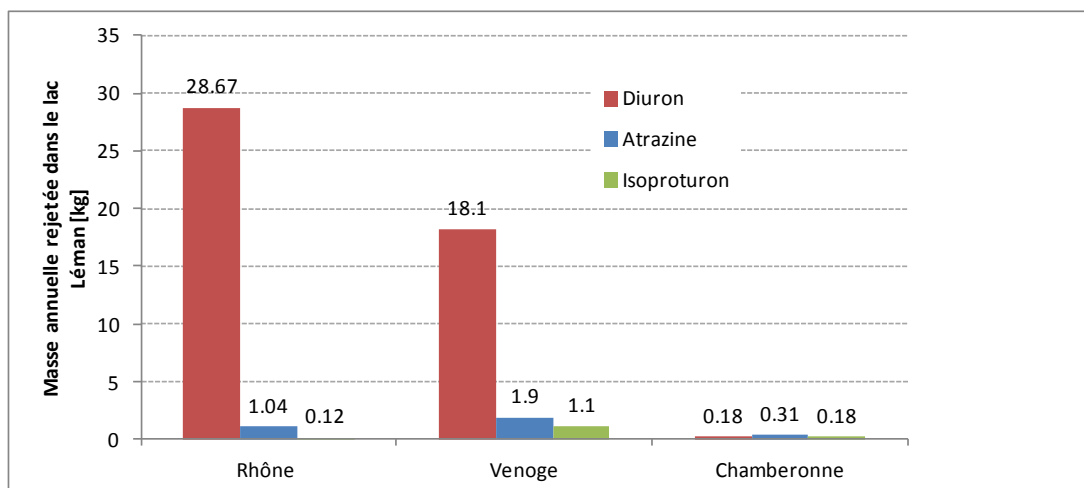


Figure 58: Estimation des masses annuelles rejetées dans le Léman pour 3 substances

Pour ce qui concerne le deuxième but de l'étude, à savoir le développement d'une approche **méthodologique** pour l'échantillonnage de sources diffuses de micropolluants, l'étude de la représentativité des informations collectées a été menée en utilisant des outils basés sur la théorie de l'échantillonnage. Pour le Rhône, des incertitudes de l'ordre de 35% sur les masses annuelles de micropolluants sont estimées pour les composés dissous, en suivant la méthodologie actuelle. Pour la mesure des composés adsorbés, une modification du système de prélèvement est souhaitable pour

limiter ces incertitudes. Dans le cas des autres cours d'eau, la prise d'échantillons sur 24 heures pendant l'année ne permet pas d'estimer correctement les charges annuelles (incertitudes de l'ordre de 60% même avec 40 échantillons journaliers par an). L'étude de scénarios est fortement recommandée avant de se lancer dans des programmes de monitoring. La mise en place d'un guide ou d'une directive sur l'échantillonnage de composés diffus est fortement recommandée.

Les buts actuels de la mesure sont plutôt orientés sur la détection de valeurs pouvant induire un risque écotoxicologique sur les cours d'eau. Cette information est pertinente au niveau du milieu récepteur « cours d'eau », mais pas suffisante pour permettre d'estimer une charge annuelle véhiculée par ces cours d'eau dans le Léman. Il convient donc de mieux articuler les buts de ces mesures en fonctions des attentes

Une démarche conduisant à la définition d'indicateurs de pollution diffuse d'origine agricole pour le **classement de bassins versants** est proposée, basée sur l'activité agricole et la vulnérabilité des bassins versants. Un test d'application a été mené sur les bassins versants de la Chamberonne et de la Venoge, démontrant la faisabilité de la démarche en utilisant les outils et données disponibles dans le contexte lémanique. Les critères et les poids à attribuer aux différents indicateurs doivent être discutés par un groupe d'expert. Une priorisation des bassins versants, en termes de pollution diffuse, est souhaitable sur le pourtour du lac Léman afin de cibler au mieux les actions à entreprendre pour préserver cet environnement.

A titre de conclusion, on constate que la mesure de micropolluants dans différents cours d'eau est considérée actuellement comme un but en soit, alors qu'il s'agit d'une information destinée à alimenter des outils de gestion pour préserver le milieu naturel. Ces outils font, à l'heure actuelle, cruellement défaut. Une meilleure planification des campagnes de mesure, basées sur des scénarios et des buts précis quant à l'utilisation des résultats *a posteriori* est absolument indispensable pour éviter d'accumuler des informations peu ou pas représentatives.

La création d'un réseau d'information sur l'utilisation de produits phytosanitaires par les agriculteurs doit être une priorité. C'est uniquement sur cette base que des mesures d'accompagnement pourront être ciblées. Cette démarche est en cours au niveau de l'OFAG, elle doit être accompagnée par un réseau dense en Suisse romande et plus particulièrement sur le bassin versant du Léman.

#### **Recommandations :**

- Développer des outils pour valoriser les informations collectées et permettre de mettre en place des stratégies de protection des ressources en eau ;
- Etablir une priorisation des bassins versants, en termes de masses annuelles et de risques pour les cours d'eau ;
- Proposer un guide/recommandation pour l'échantillonnage, mettre plus l'accent sur les buts et attentes des mesures avant de se lancer dans les campagnes d'échantillonnage ;
- Développer un réseau dense d'exploitations agricoles fournissant des données d'utilisation des produits. Des données spécifiques en arboriculture, horticulture et viticulture sont nécessaires.



## 9. Bibliographie

1. Götz, C., J. Hollender, and R. Kase, *Mikroverunreinigungen Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Studie im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)*, 2010, Eawag: Dübendorf.
2. Margot, J., et al., *Traitement des micropolluants dans les eaux usées - Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne)*, 2011, Ville de Lausanne [www.lausanne.ch/micropolluants](http://www.lausanne.ch/micropolluants) (last access: 25.10.2012).
3. Singer, H., et al., *Multikomponenten-Screening für den Rhein bei Basel. Abschlussbericht.*, B.f.U. BAFU, Editor 2009, Eawag: Dübendorf. p. 62.
4. Coutu, S., et al., *Modeling of facade leaching in urban catchments*. Water Resources Research, 2012. **48**(12).
5. Coutu, S., et al., *Temporal Variability of Antibiotics Fluxes in Wastewater and Contribution from Hospitals*. PLoS ONE, 2013. **8**(1): p. e53592.
6. Daouk, S., et al., *Dynamics and environmental risk assessment of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in a small vineyard river of the Lake Geneva catchment*. Environmental Toxicology and Chemistry, Accepted.
7. Gorgerat, S., *Evaluation des incertitudes dans la mesure des micropolluants*, in *Master Thesis2011*, EPFL ENAC ECOL: Lausanne.
8. Sidler, J., *Impacts de la station de pompage d'eau du lac de l'EPFL et de l'UNIL sur la Chamberonne*, in *Master EPFL2013*, EPFL ENAC ECOL: Lausanne. p. 97.
9. Gatenby, P., *La Venoge*, 2011, EauService: Lausanne. p. 66.
10. Dugon, J., et al., *Pratiques phytosanitaires dans un réseau d'exploitations de grandes cultures de 1992 à 2004*. Recherche Agronomique Suisse, 2010. **1**(11-12): p. 416-423.
11. Chèvre, N., et al., *Determination of water quality standards for chemical mixtures: Extension of a methodology developed for herbicides to a group of insecticides and a group of pharmaceuticals*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2008. **71**(3): p. 740-748.
12. Chèvre, N., et al., *Pesticides dans les eaux superficielles de Suisse. Critères de qualité basés sur les effets des substances*. Gas Wasser Abwasser (GWA), 2007. **7**: p. 529-539.
13. Valais, C.d., *Groupe "stratégie micropolluants VS" Ligne directrice*, d.l.é.e.d.l.e. Département des transports, Service de la protection de l'environnement, Editor 2008, Canton du Valais: Sion. p. 7.
14. Edder, P., D. Ortelli, and S. Ramseier, *Métaux et Micropolluants Organiques*, in *Rapports sur les Etudes et Recherches Entreprises dans le Bassin Lémanique2006*, Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman (CIPEL): Genève.
15. Ortelli, D. and P. Edder, *Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2012. **Campagne 2011**: p. 51-66.
16. Bernard, M., et al., *Micropolluants dans les eaux du Rhône*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2007. **Campagne 2006**: p. 163-172.
17. Bernard, M. and C. Arnold, *Micropolluants dans les eaux du Rhône*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2008. **Campagne 2007**: p. 139-148.
18. OEaux, *Ordonnance du 28 octobre 1998 sur la protection des eaux (OEaux)*, Confédération suisse, Editor 1998.
19. Bernard, M. and C. Arnold, *Micropolluants dans les eaux du Rhône*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2009. **Campagne 2008**(145-155).
20. Bernard, M. and C. Arnold, *Micropolluants dans les eaux du Rhône*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2010. **Campagne 2009**: p. 131-142.
21. Bernard, M., C. Arnold, and P. Mange, *Micropolluants dans les eaux du Rhône*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2011. **Campagne2010**: p. 87-98.
22. Bernard, M., et al., *Micropolluants dans les eaux du Rhône*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2012. **Campagne 2011**: p. 122-138.

23. Ortelli, D., et al., *Métaux et micropolluants organiques dans les rivières et les eaux du Léman*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2011. **Campagne 2010**: p. 65-86.
24. Valais, C.d., *Qualité des cours d'eau en valais*. Département des transports, de l'équipement et de l'environnement, Service de la protection de l'environnement, 2007.
25. OFEFP, *Débits résiduels convenables - Comment les déterminer?* Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage, 2000.
26. CREALP, *Analyse hydro-météorologique de la crue du Rhône du 2 juillet 2012*. 2012.
27. Bernard, M. and P. Mange, *Bilan d'épuration des eaux usées en Valais*, S.d.l.p.d. l'environnement, Editor 2009, Canton du Valais: Sion, CH. p. 76.
28. Krauss, M., H. Singer, and J. Hollender, *LC-high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010. **397**(3): p. 943-951.
29. Singer, H., *Micropolluants: bientôt la fin de l'incognito ?*, in *Eawag News*2012, Eawag: Dübendorf. p. 6-11.
30. Ortelli, D., P. Edder, and F. Rapin, *Micropolluants dans les poissons et écrevisses du Léman*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2009. **Campagne 2008**: p. 73-89.
31. Song, Z., S.R. Edwards, and R.G. Burns, *Treatment of naphthalene-2-sulfonic acid from tannery wastewater by a granular activated carbon fixed bed inoculated with bacterial isolates *Arthrobacter globiformis* and *Comamonas testosteroni**. Water Research, 2006. **40**(3): p. 495-506.
32. Dolzhenko, A.V., et al., *Synthesis and Biological Activity of Substituted Tetrachlorophthalic Acid Monoamides*. Pharmaceutical Chemistry Journal, 2005. **39**(8): p. 409-412.
33. Farré, M., et al., *First interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drugs analysis in environmental samples*. Talanta, 2008. **76**(3): p. 580-90.
34. Strawczynski, A., *Rapport 2009 de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution. Campagne 2008. Analyses comparatives interlaboratoires*, 2009, Cipel. [www.cipel.org](http://www.cipel.org).
35. Klein, A., F. Manco, and R. Charles, *Pesticides d'origine agricole dans le bassin versant suisse du Léman*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2007. **Campagne 2006**: p. 187-201.
36. Wittmer, I., *Influence of agricultural pesticide and urban biocide use on load dynamics in surface waters*, in *Eawag*2010, ETH: Zürich. p. 217.
37. Zobrist J., et al., *Quality of Roof Runoff for Groundwater Infiltration*. Wat. Res., 2000. **34**(5): p. pp. 1455-1462.
38. Morasch, B., et al., *Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010. **29**(8): p. 1658-1668.
39. Bernard, M. and P. Mange, *Bilan d'épuration des eaux usées en Valais, année 2010*, S.d.l.p.d.l.e.d. Valais, Editor 2010, DETEC: Sion. p. 76.
40. Giger, W., C. Schaffner, and H.-P.E. Kohler, *Benzotriazole and Tolytriazole as Aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes†*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(23): p. 7186-7192.
41. Imfeld, C., *Développement d'un modèle précipitation-débit géomorphologique pour les zones tempérées : Application au bassin versant de la Chamberonne*, in *Projet de Master, EPFL*2011, EPFL: Lausanne.
42. Stalder, P., *Identification des sources de pesticides agricoles dans le bassin versant de la Chamberonne*, in *Projet SIE EPFL ENAC*2013, EPFL: Lausanne. p. 41.
43. Stauer, P. and C. Ort, *Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen. Faktenblatt"Diffuse Mikroverunreinigungs-Emissionen aus Siedlungen (DIMES)*, Eawag, Editor 2012, Eawag: Dübendorf. p. 120.
44. Bertrand-Krajewski J.-L., Chebbo G., and S. A., *Distribution of pollutant mass vs volume in stormwater discharges and the first flush phenomenon*. Wat res, 1998. **32**(8): p. 2341-2356.

45. Rossi, L., et al., *Stochastic modeling of total suspended solids (TSS) in urban areas during rain events*. Water Research, 2005. **39**(17): p. 4188-4196.
46. Rossi, L., *Qualité des eaux de ruissellement*, in *DGR - IGE1998*, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL): Lausanne.
47. Vioget, P. and A. Strawczynski, *Pesticides dans les cours d'eau vaudois en 2002, 2003 et 2004, 2005*, Service des eaux, sols et assainissement: Lausanne. p. 8.
48. Götz, C., et al., *Emme, Necker, Liechtensteiner Binnenkanal, Venoge: Gebietscharakterisierung, Pestizidmessungen, Toxizitätsabschätzung.*, in *Fischnetz-Publikation.*, Eawag, Editor 2003, Eawag: Dübendorf. p. 32.
49. Fischnetz, *Sur la trace du déclin piscicole, Rapport final.*, 2004, Eawag / OFEFP: Dübendorf, Bern. p. 188.
50. de Alencastro, L., et al., *Passive sampling for monitoring PCBs in river waters*, in *2nd VNU - HCM International Conference for Environment and Natural Resources (ICENR-2010)*2010: Ho Chi Minh City, Vietnam.
51. Rapin, F. and A. Klein, *Les Apports par les affluents au Léman et au Rhône à l'aval de Genève et leur qualité*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2010. **Campagne 2009**: p. 109-130.
52. Gregorio, V., *Application du modèle GREAT-ER pour simuler le transport de substances pharmaceutiques dans une rivière: cas de la Venoge*. PdM SSIE EPFL, 2008.
53. Chèvre, N. and L. Rossi, *Micropolluants organiques dans l'environnement aquatique*. Gas, Wasser und Wasserfaches, 2007. **12**: p. 679-686.
54. Comoretto, L. and S. Chiron, *Comparing pharmaceutical and pesticide loads into small Mediterranean river*. Science of the Total Environment, 2005. **349**: p. 201-210.
55. Rossi, L., et al. *Minimisation of sampling uncertainties by sampling and on-line measurements in PEAK Course*. 2005. Dübendorf.
56. Rossi, L., *Qualité des eaux de ruissellement urbaines*, 1998, EPFL: Lausanne.
57. Gy, P., *L'échantillonnage des lots de matière en vue de leur analyse*. Sciences de l'ingénieur1996, Paris: Masson. 148.
58. Ort, C. and W. Gujer, *Sampling for representative micropollutant loads in sewer systems*. Water Science & Technology, 2006. **54**(6-7): p. 169-176.
59. ISO, *Water quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*, 2006: Genève, Switzerland.
60. EPA, *Handbook for sampling and sample preservation of water and wastewater*. Vol. EPA-600/4-82-029. 1982, Cincinnati: USEPA.
61. Gy, P., *Hétérogénéité, échantillonnage, homogénéisation*1988, Paris: Masson.
62. Pitard, F.F., *Pierre Gy's sampling theory and sampling practice, volume I, heterogeneity and sampling*1989, Boca Raton, Florida: CRC Press Inc.
63. Pitard, F.F., *Pierre Gy's sampling theory and sampling practice, volume II, sampling correctness and sampling practice*1989, Boca Raton, Florida: CRC Press Inc.
64. Rossi, L., et al., *Sampling-helper: A web-based tool to assess the reliability of sampling strategies in sewers and receiving waters*. Selected for publication in Water Science & Technology, 2010.
65. Petersen, L. and K.H. Esbensen, *Representative process sampling for reliable data analysis - a tutorial*. Journal of Chemometrics, 2005. **19**(11-12): p. 625-647.
66. Li, Y. and K. Migliaccio, *Water Quality Concept, Sampling, and Analysis*2010, Portland: CRC Press Inc. 333.
67. Harmel, R.D., et al., *Cumulative uncertainty in measured streamflow and water quality data for small watersheds*. Transactions of the Asabe, 2006. **49**(3): p. 689-701.
68. Horwitz, W., C.R. Kamps, and K.W. Bayer, *Quality assurance in the analysis of foods and trace constituents*. J. Assoc. Off. Ana. Chem., 1980. **63**(6): p. 1344-1354.
69. Strawczynski, A., *Analyses comparatives interlaboratoires*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2012. **Campagne 2011**: p. 151-160.

70. Rutherford, J.C., *River Mixing* 1994, Chichester, U.K.: John Wiley and Sons Ltd.
71. Strawczynski, A., *Analyses comparatives interlaboratoires*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2008, 2009: p. 167-173.
72. Coutu, S., et al., *Parsimonious hydrological modeling of urban sewer and river catchments*. Journal of Hydrology, 2012. **464–465**(0): p. 477-484.
73. Chèvre, N., et al., *Including mixtures in the determination of water quality criteria for herbicides in surface water*. Environmental Science and Technology, 2006. **40**(2): p. 426-435.
74. Leu, C., et al., *Comparison of Atrazine Losses in Three Small Headwater Catchments*. J. Environ. Qual., 2005. **34**(5): p. 1873-1882.
75. Bertuzzo, E., et al., *Catchment-scale herbicides transport: Theory and application*. Advances in Water Resources, 2013. **52**(0): p. 232-242.
76. Ort, C., et al., *Sampling for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and illicit drugs in wastewater systems: are your conclusions valid? A critical review*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(16): p. 6024-6035.
77. Ort C., G.W., *Sampling for representative micropollutant loads in sewer systems*. Water Science & Technology, 2006. **54**(6-7): p. 169-176.
78. Meyer, V.R. and R.E. Majors, *Minimizing the effect of sample preparation on measurement uncertainty*. LC-GC Europe, 2002: p. 2-5.
79. Gauroy, C., et al., *ARPEGES : Analyse de Risque Pesticides pour la Gestion des Eaux de Surface. Evaluation du risque de contamination par les produits phytosanitaires des masses d'eau de surface*, 2012, Irstea-Onema: Lyon, France. p. 103.
80. Siber, R., C. Stamm, and P. Reichert, *Modeling potential herbicide loss to surface waters on the Swiss plateau*. Journal of Environmental Management, 2009. **91**(1): p. 290-302.
81. Wittmer, I., et al., *Erhebungs und Beurteilung für Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen, Studie im Auftrag des BAFU.*, in Bearbeitung, Eawag: Dübendorf.
82. Jouany, J.-M., *Etablissement d'une liste de substances phytosanitaires utilisées en agriculture à surveiller dans le bassin lémanique: méthodologie*. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 1995. **Campagne 1994**: p. 217-233.
83. Guerbet, M. and J.M. Jouany, *Value of the SIRIS method for the classification of a series of 90 chemicals according to risk for the aquatic environment*. Environmental Impact Assessment Review, 2002. **22**(4): p. 377-391.
84. Gregorio, V., *Méthode de sélection de pesticides prioritaires à surveiller dans l'eau des sources appartenant à Eauservice*, 2009, eauservice: Lausanne. p. 113.
85. Copin, P.-J., *Liste des pesticides utilisés en agriculture à surveiller dans le bassin versant lémanique*, 2008, Université de Lausanne: Lausanne. p. 11.
86. Nix, S.J., *Urban Storm Modeling and Stimulation* 1994: Lewis Publ.
87. Chollet, Q. and D. Letenneur, *Définition d'indicateurs de pollution diffuse d'origine agricole pour le classement de bassins versant*, P.E.E. SIE, Editor 2013, EPFL: Lausanne. p. 63.
88. OFEFP, *Protection des eaux lors de l'évacuation des eaux des voies de communication, in L'environnement pratique* 2002, OFEFP: Berne. p. 57.

## **ANNEXES**



## Annexe 1 :

### Caractéristiques physico-chimiques des substances analysées

19 substances ont été analysées : Atrazine, Benzotriazole, Carbendazime, Chloridazon, Chlortoluron, Diazinon, Diuron, Ethofumésate, Irgarol, Isoproturon, Mécoprop, Métamitron, Méthylbenzotriazole, Propiconazole, Pymétroline, Tébufénozide, Terbutylazine, Terbutrine, Triclosan.

Les données présentées proviennent de *The Pesticide Properties Database* (PPDB 2009). Lorsque le  $K_{oc}$  linéaire n'était pas disponible le  $K_{foc}$  de Freundlich a été pris dans PPDB. Les illustrations des formules planes viennent de la base de données *PubChem* (Bolton, Wang et al. 2008).

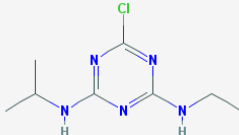
Les normes de qualité environnementale (NQE)<sup>1</sup> proviennent de l'INERIS ou du centre ecotox de l'Eawag. Quand ces valeurs n'étaient pas disponibles, d'autres valeurs (Chèvre N. 2007; Chèvre N. 2008) ont été considérées.

Les périodes d'application proviennent du document de l'Agriidea « Pratiques phytosanitaires en grandes cultures de 1992 à 2004 » ainsi que de l'index des produits phytosanitaires du site de la confédération<sup>2</sup>.

#### Atrazine

L'atrazine est un herbicide de la famille des triazines. Elle est utilisée pour la lutte contre les graminées et les dicotylédones dans les cultures de maïs, de sorgho, de canne à sucre et, dans une moindre mesure pour d'autres cultures et pour l'entretien du paysage, des routes et des voies de chemin de fer (Solomon, Baker et al. 1996). Cette substance agit par inhibition de la photosynthèse et peut porter atteinte aux végétaux, à la faune et à la flore aquatique (phytoplancton, algues, etc.) (PPDB 2009).

L'atrazine est également un perturbateur endocrinien. Elle démasculinise les gonades mâles produisant des lésions aux testicules chez les poissons, les amphibiens, les reptiles et les mammifères et induit une féminisation totale ou partielle chez les poissons, les amphibiens et les reptiles (Hayes, Anderson et al. 2011). Entre 1988 et 1994 une restriction à l'application de l'atrazine est mise en place (restrictions des quantités et des durées d'application et interdiction totale pour l'entretien des voies ferrées), d'autres produits de substitution apparaissent sur le marché. Depuis 2011 elle est interdite de vente et d'utilisation en Suisse (OFEV 2009).

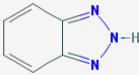
Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Triazine	
N° CAS	-	1912-24-9	
Formule brute	-	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	
Poids moléculaire	[g/mol]	215.68	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	35	
Point de fusion	[°C]	175.8	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	2.7	
pKa (à 25 °C)	[-]	1.7	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	100	
NQE	[µg/L]	0.6	

<sup>1</sup> NQE : définie comme la « concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement » ([www.ineris.fr](http://www.ineris.fr))

<sup>2</sup> <http://www.blw.admin.ch/psm/produkte/index.html?lang=fr&item=546>

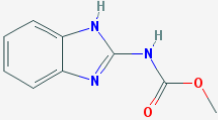
## Benzotriazole

Le benzotriazole est couramment employé comme additif anticorrosif dans les liquides de refroidissement industriels ainsi que dans les fluides hydrauliques et dans les fluides dégivreurs et anti-givre utilisés en aviation (Xu et al., 2010). Une étude a démontré les effets négatifs du benzotriazole sur un poisson (*Oryzias melastigma*): système endocrinien perturbé, croissance et reproduction compromise, altération du développement, altération de la biosynthèse des hormones (Tangtian et al., 2012).

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Triazole	
N° CAS	-	95-14-7	
Formule brute	-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	
Poids moléculaire	[g/mol]	119,124	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	19	
Point de fusion	[°C]	99	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	1.23	
pKa (à 25 °C)	[-]	-	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	-	
NQE	[µg/L]	246	

## Carbendazime

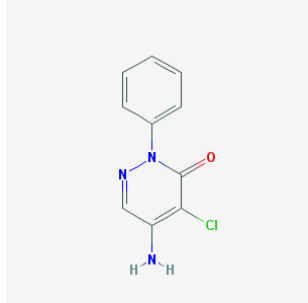
La carbendazime est un fongicide de la famille des benzimidazole. Il est largement utilisé contre les maladies fongiques des cultures de céréales, de colza, de fruits et légumes ainsi que pour les plantes ornementales. Les peintures extérieures pour les façades en contiennent aussi. Cette substance agit par inhibition de la mitose et de la division cellulaire. (PPDB 2009). Les résidus de carbendazime dans le sol ont des effets toxique sur les microorganismes du sol et des changements dans les processus biologique peuvent avoir lieu (Wang, Song et al. 2012). La Carbendazime est interdite dans l'union européenne depuis octobre 2009. L'application de la substance a lieu pendant la floraison pour les arbres fruitiers (*Il y a eu plusieurs problèmes avec des jus d'oranges provenant du Brésil qui contenaient des traces de carbendazime*).

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Benzimidazole	
N° CAS	-	10605-21-7	
Formule brute	-	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
Poids moléculaire	[g/mol]	191.21	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	8.0	
Point de fusion	[°C]	305	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	1.48	
pKa (à 25 °C)	[-]	4.2	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	225	
NQE	[µg/L]	0.1	



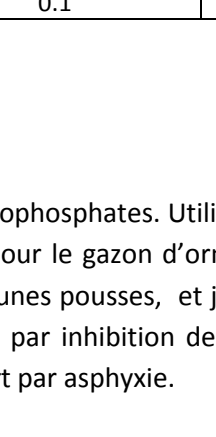
## Chloridazon

Le chloridazon est un herbicide de la famille des pyridazinone. Il est appliqué en pré- et post-levée contre les mauvaises herbes annuelles dans les cultures de betteraves sucrières, fourragères et de betteraves à salade. Il agit par les feuilles et les racines et perturbe la fonction chlorophyllienne des adventices.

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Pyridazinone	
N° CAS	-	1698-60-8	
Formule brute	-	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O	
Poids moléculaire	[g/mol]	221.6	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	422	
Point de fusion	[°C]	206	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	1.19	
pKa (à 25 °C)	[-]	3.38	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	120	
NQE	[µg/L]	0.1	

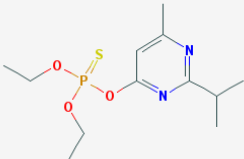
## Chlortoluron

Le chlortoluron est un herbicide de la famille des urées. Il est utilisé dans les cultures de céréales d'automne dont le blé, l'orge, l'épeautre et le seigle. Il est appliqué principalement en automne et est absorbé par les racines et les feuilles. Il agit par inhibition des électrons de transport de la photosynthèse.

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Urée	
N° CAS	-	15545-48-9	
Formule brute	-	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O	
Poids moléculaire	[g/mol]	212.68	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	74	
Point de fusion	[°C]	148.1	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	2.5	
pKa (à 25 °C)	[-]	Pas d'information disponible : pas de dissociation	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	196	
NQE	[µg/L]	0.1	

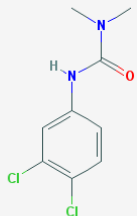
## Diazinon

Le diazinon est un insecticide de la famille des organophosphates. Utilisé pour les cultures de colza, de fruits et légumes, de fleurs coupées et plantes en pots, pour le gazon d'ornement et les terrains de sport. Il est appliqué en hiver jusqu'au débourrement, sur les jeunes pousses, et jusqu'au stade fin développement des boutons floraux. Insecticide non systémique, il agit par inhibition de l'acétylcholinestérase (AChE), ce qui mène à une paralysie musculaire, convulsions et mort par asphyxie.

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Organophosphate	
N° CAS	-	333-41-5	
Formule brute	-	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	
Poids moléculaire	[g/mol]	304.35	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	60	
Point de fusion	[°C]	Non applicable	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	3.69	
pKa (à 25 °C)	[-]	2.6	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	609	
NQE	[µg/L]	0.0027	

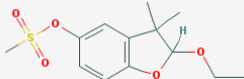
## Diuron

Le diuron est un herbicide de la famille des phénylurées. Il est utilisé pour toutes les cultures d'arboriculture et de viticulture. Herbicide systémique, il est absorbé par les racines et agit par une forte inhibition de la photosynthèse.

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Phénylurée	
N° CAS	-	330-54-1	
Formule brute	-	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	
Poids moléculaire	[g/mol]	233.09	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	35.6	
Point de fusion	[°C]	157	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	2.87	
pKa (à 25 °C)	[-]	Pas d'information disponible : pas de dissociation 13.55 <a href="http://www.microkat.gr/msdspd90-99/Diuron.htm">http://www.microkat.gr/msdspd90-99/Diuron.htm</a>	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	813	
NQE	[µg/L]	0.2	

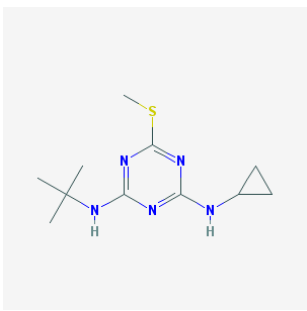
## Ethofumésate

L'éthofumésate est un herbicide de la famille des benzofuranes. Il est appliqué dans les cultures de betteraves sucrières, fourragères et de betteraves à salade : application post-levée.

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Benzofurane	
N° CAS	-	26225-79-6	
Formule brute	-	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S	
Poids moléculaire	[g/mol]	286.34	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	50	
Point de fusion	[°C]	70.1	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	2.7	
pKa (à 25 °C)	[-]	Pas d'information disponible : pas de dissociation	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	187.3	
NQE	[µg/L]	32	

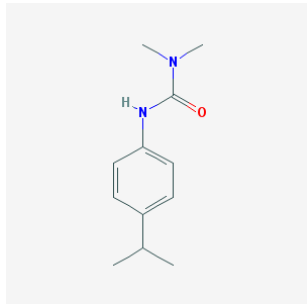
## Irgarol

L'Irgarol ou cybutryne est un biocide pesticide algicide puissant de la famille des triazines, utilisé dans les antifoulings et les peintures. Il agit en inhibant la photosynthèse, par blocage du transport des électrons dans le processus photosynthétique.

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Triazine	
N° CAS	-	28159-98-0	
Formule brute	-	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	
Poids moléculaire	[g/mol]	253,367	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	faible	
Point de fusion	[°C]	-	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	-	
pKa (à 25 °C)	[-]	-	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	-	
NQE	[µg/L]	0.004	

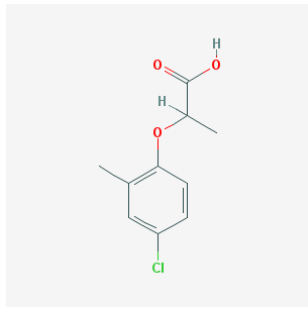
## Isoproturon

L'isoproturon est un herbicide de la famille des urées substituées. Il est utilisé principalement dans les cultures de blé, d'orge, de seigle et d'épeautre. Il est absorbé par les racines et les feuilles et agit comme inhibiteur de la photosynthèse.

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Urée	
N° CAS	-	34123-59-6	
Formule brute	-	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	
Poids moléculaire	[g/mol]	206.28	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	70.2	
Point de fusion	[°C]	157.3	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	2.5	
pKa (à 25 °C)	[-]	Pas d'information disponible : pas de dissociation	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	122	
NQE	[µg/L]	0.3	

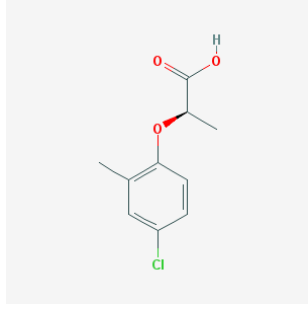
## Mécoprop

Le mécoprop est un herbicide utilisé dans les cultures de céréales, les fruits, les prairies et pâturages, les gazons d'ornement et les terrains de sport. Son application a lieu au printemps et automne. Le mécoprop est une des cinq substances indicatrices de l'OFEV.

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Acide aryloxyalkanoïque	
N° CAS	-	7085-19-0	
Formule brute	-	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	
Poids moléculaire	[g/mol]	214.65	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	250'000	
Point de fusion	[°C]	94	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	-0.19	
pKa (à 25 °C)	[-]	3.11	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	31	
NQE	[µg/L]	4.4	

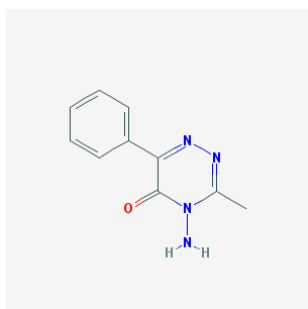
### Mécoprop-P

Le mécoprop-p est un des deux stéréo-isomères du mécoprop. Utilisé sur les cultures de céréales, les fruits, les prairies et pâturages, les gazons d'ornement et les terrains de sport. Application : Printemps et automne

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Acide aryloxyalkanoïque	
N° CAS	-	16484-77-8	
Formule brute	-	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	
Poids moléculaire	[g/mol]	214.65	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	860	
Point de fusion	[°C]	95.4	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	0.02	
pKa (à 25 °C)	[-]	3.86	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	31	

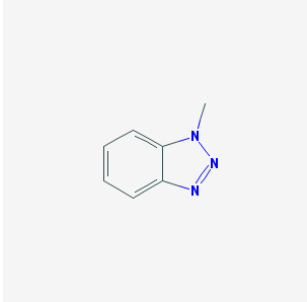
### Métamitron

Le métamitron est un herbicide de la famille des triazinone largement utilisé dans les cultures de betteraves à sucre, à salades, fourragères et les fraises. Sa grande solubilité de ce produit indique qu'il peut être très mobile après son application sur les champs. Il agit par l'inhibition de la photosynthèse. Substitut de l'atrazine. Application : Printemps

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Triazinone	
N° CAS	-	41394-05-2	
Formule brute	-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	
Poids moléculaire	[g/mol]	202.21	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	1770	
Point de fusion	[°C]	166.6	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	0.85	
pKa (à 25 °C)	[-]	Pas d'information disponible : pas de dissociation	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	77.7	
NQE	[µg/L]	10	

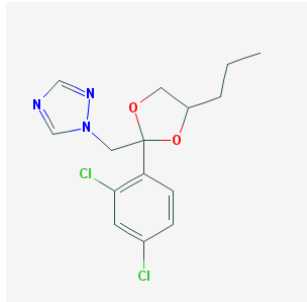
## Méthylbenzotriazole

Produit de dégradation du benzotriazole.

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Triazole	
N° CAS	-	13351-73-0	
Formule brute	-	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	
Poids moléculaire	[g/mol]	133.15	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	-	
Point de fusion	[°C]	-	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	-	
pKa (à 25 °C)	[-]	-	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	-	
NQE	[µg/L]	200	

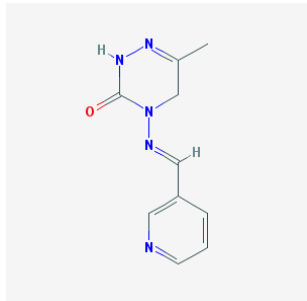
## Propiconazol

Le propiconazol est un fongicide de la famille des triazoles. Il est utilisé dans les cultures de seigle, blé, orge, épeautre, betterave à sucre ainsi que pour le gazon de sport. Il empêche la croissance cellulaire des champignons.

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Triazole	
N° CAS	-	60207-90-1	
Formule brute	-	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
Poids moléculaire	[g/mol]	342.22	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	150	
Point de fusion	[°C]	-23	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	3.72	
pKa (à 25 °C)	[-]	1.09	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	1221	
NQE	[µg/L]	5.8	

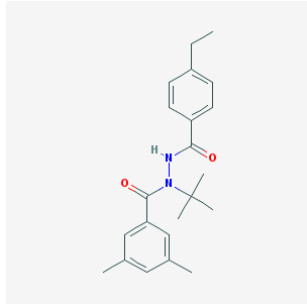
## Pymétroline

Le pymétroline est un insecticide de la famille des pyridines qui interfère avec le système nerveux des insectes. Il interfère dans la régulation nerveuse du comportement alimentaire, les insectes meurent de faim quelques jours après (Mercan, Yilmaz et al. 2007). Le pymétroline serait un cancérigène potentiel d'après l'Agence de protection environnementale des Etats Unis (Shen, Hu et al. 2009).

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Pyridine	
N° CAS	-	123312-89-0	
Formule brute	-	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O	
Poids moléculaire	[g/mol]	217.23	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	270	
Point de fusion	[°C]	Se décompose avant la fusion	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	-0.19	
pKa (à 25 °C)	[-]	4.06	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	1510	
NQE	[µg/L]	-	

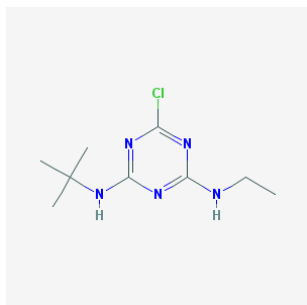
## Tébufénozide

Le tébufénozide est un insecticide de la famille des diacylhydrazine utilisé dans les cultures de légumes, fruits à pépins et vigne. Il perturbe le développement larvaire. Cette substance cause différents effets hormonaux chez certains insectes et crustacés arthropodes (Hahn, Liess et al. 2001).

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Diacylhydrazine	
N° CAS	-	112410-23-8	
Formule brute	-	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Poids moléculaire	[g/mol]	352.47	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	0.83	
Point de fusion	[°C]	191	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	4.25	
pKa (à 25 °C)	[-]	Pas d'information disponible : pas de dissociation	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	572	
NQE	[µg/L]	-	

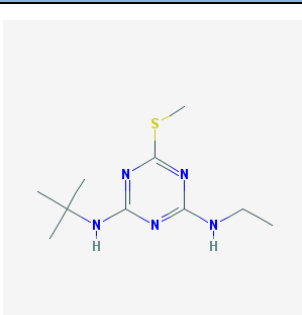
## Terbuthylazine

Le terbuthylazine est un herbicide de la famille des triazines et est un substitut de l'atrazine. Il est utilisé contre les mauvaises herbes dans les cultures de maïs, sorgho et fruits à pépins. Il est absorbé par les racines et les feuilles et agit comme inhibiteur de la photosynthèse (Sanvicens, Varela et al. 2012).

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Triazine	
N° CAS	-	5915-41-3	
Formule brute	-	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	
Poids moléculaire	[g/mol]	229.71	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	6.6	
Point de fusion	[°C]	176	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	3.4	
pKa (à 25 °C)	[-]	1.9	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	231	
NQE	[µg/L]	0.06	

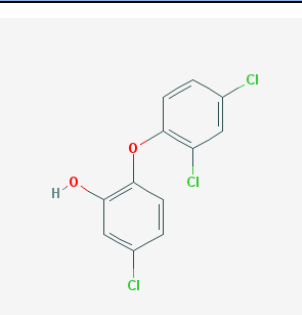
## Terbutrine

La terbutrine est un herbicide de la famille des triazines et était un des substituts de l'atrazine. Elle est utilisée contre les mauvaises herbes dans les cultures de céréales, légumes et arbres fruitiers (Moretti, Marcarelli et al. 2002), et est également présente dans les peintures de façades. Elle est absorbée par les racines et les feuilles et agit comme inhibiteur de la photosynthèse (Sanvicens, Varela et al. 2012).

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Triazine	
N° CAS	-	886-50-0	
Formule brute	-	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	
Poids moléculaire	[g/mol]	241.36	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	25	
Point de fusion	[°C]	104	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]	3.66	
pKa (à 25 °C)	[-]	4.3	
K <sub>oc</sub>	[ml/g]	2432	
NQE	[µg/L]	0.17	

## Triclosan

Le triclosan est un antibactérien à large spectre de la famille des organochloré. On le trouve dans des savons, des déodorants, des dentifrices, et beaucoup de produits de consommation courante sont imprégnés de triclosan : ustensiles de cuisine, jouets, literie, sacs poubelle... (Honkisz, Zieba-Przybylska et al.)

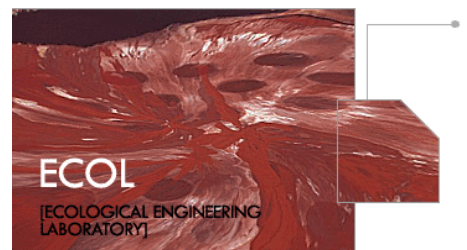
Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	Organochloré	
N° CAS	-	3380-34-5	
Formule brute	-	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
Poids moléculaire	[g/mol]	289.54	
Solubilité dans l'eau	[mg/L]	10	
Point de fusion	[°C]	56	
Log(K <sub>ow</sub> )	[-]		
pKa (à 25 °C)	[-]		
K <sub>oc</sub>	[ml/g]		
NQE	[µg/L]	0.05	

## Références

- Bolton, E. E., Y. Wang, et al. (2008). Chapter 12 PubChem: Integrated Platform of Small Molecules and Biological Activities. Annual Reports in Computational Chemistry. A. W. Ralph and C. S. David, Elsevier. **Volume 4**: 217-241.
- Chèvre N., M. E., Loepfe C., Becker-van Slooten K. (2007). "Pesticides dans les eaux superficielles de Suisse." Gas Wasser und Gewässer **7**: 529-539
- Chèvre N., M. E., Loepfe C., Becker-van Slooten K. (2008). "Determination of water quality standards for chemical mixtures: Extension of a methodology developed for herbicides to a group of insecticides and a group of pharmaceuticals." Ecotoxicology and Environmental Safety **71**: 740-748.
- Hahn, T., M. Liess, et al. (2001). "Effects of the hormone mimetic insecticide tebufenozide on *Chironomus riparius* larvae in two different exposure setups." Ecotoxicology and Environmental Safety **49**(2): 171-178.
- Hayes, T. B., L. L. Anderson, et al. (2011). "Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes." The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology **127**(1–2): 64-73.
- Honkisz, E., D. Zieba-Przybylska, et al. "The effect of triclosan on hormone secretion and viability of human choriocarcinoma JEG-3 cells." Reproductive Toxicology(0).
- Mercan, H., E. Yilmaz, et al. (2007). "Determination of insecticide pymetrozine by differential pulse polarography/application to lake water and orange juice." Journal of Hazardous Materials **141**(3): 700-706.
- Moretti, M., M. Marcarelli, et al. (2002). "In vitro testing for genotoxicity of the herbicide terbutryn: Cytogenetic and primary DNA damage." Toxicology in Vitro **16**(1): 81-88.
- PPDB (2009). "The pesticide properties database (PPDB) developed by the agriculture and environment research unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project." ([FP6-SSP-022704](#)) [online].
- Sanvicens, N., B. Varela, et al. (2012). "Development of an immunoassay for terbutryn: Study of the influence of the immunization protocol." Talanta **89**: 310-316.
- Shen, G., X. Hu, et al. (2009). "Kinetic study of the degradation of the insecticide pymetrozine in a vegetable-field ecosystem." Journal of Hazardous Materials **164**(2-3): 497-501.
- Solomon, K. R., D. B. Baker, et al. (1996). "Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters." Environmental Toxicology and Chemistry **15**(1): 31-76.
- Tangtian H., bo L., Wenhua L., Shin P. K.S., Wu R. S.S., 2012, Estrogenic potential of benzotriazole on marine medaka, Ecotoxicology and Environmental Safety, n°80, pp. 327-332
- Wang, X., M. Song, et al. (2012). "Response of soil bacterial community to repeated applications of carbendazim." Ecotoxicology and Environmental Safety **75**(1): 33-39.
- Xu B., Wu F., Zhao X., Liao H., 2010, Benzotriazole removal from water by Zn-Al-O binary metal oxide adsorbent: Behavior, kinetics and mechanism, Journal of Hazardous Materials **184**, pp. 147-155



Laboratoire de Technologie Ecologique  
EPFL-ENAC-IIE-ECOL



# Protocole d'Analyse des Micropolluants

Par SPE-online avec UPLC/MS-MS

Version 1.0

## 1. Domaine d'Application

Ce protocole s'applique à la détermination des micropolluants dans les eaux naturelles, les eaux usées et les eaux des hôpitaux.

## 2. Principe

En préparation, les échantillons sont acidifiés avec HCl et filtrés à travers de la membrane filtrante de 0.7 µm. En suite, ils sont extraits en phase solide à l'aide de cartouche SPE-online, directement suivi par l'analyse chromatographique couplé avec une spectrométrie de masse en tandem.

## 3. Matériel

- 3.1 Un bécher en verre de 500 mL
- 3.2 Bécher 'poubelle' en plastique
- 3.3 Vial d'injection de 10 mL par échantillon
- 3.4 Seringue gastight 50 µL
- 3.5 Membranes filtrantes en fibre de verre : GF/D 2.7 µm, 47 mm (en cas de pré-filtration)
- 3.6 Membranes filtrantes en cellulose ester mix : ME 25 0.45 µm, 47 mm
- 3.7 Disques filtrantes en fibre de verre : GF 0.2 µm
- 3.8 Seringues en PP de 10 mL avec pas de vis pour disque filtrante ci-dessus
- 3.9 Système de filtration sous vide pour multitude d'échantillons
- 3.10 Bouteille ambrée de 500 mL avec l'orifice GL45

## 4. Appareils

- 4.1 pH mètre: HACH HQ 40d
- 4.2 Balance 1: XS603S DeltaRange®
- 4.3 Vortex: YellowLine® TTS-2
- 4.4 UPLC/MS-MS avec l'autosampler/extracteur: Waters® XEVO triple Quadrupoles
- 4.5 Bain ultrason

## 5. Réactifs

- 5.1 Acétonitrile (Qualité supra pur)
- 5.2 Méthanol (Qualité supra pur)
- 5.3 Eau déionisée millipore (18.2 MΩ)
- 5.4 Iso-Propanol
- 5.5 Acide Chlorhydrique HCL 25%
- 5.6 Acide Formique (99% pure)
- 5.7 STD surrogates mix

## 6. Préparation d'échantillons

### **6.1. Acidification**

Pour ajuster le pH des échantillons, verser environ 300 mL dans le bécher en verre à 500 mL (*Réf.3.1*).

Mettre l'électrode de pH pré-calibrée (*Réf.4.1*) dans l'échantillon et noter le pH initial une fois stable.

Sortir l'électrode de l'échantillon et mettre HCl 25% (*Réf.5.5*) goutte à goutte et bien homogénéiser pour faire baisser le pH.

Une fois arrivé vers pH 2.0-2.2, arrêter et noter la valeur.

### **6.2. Première Filtration**

Monter le système de filtration sous vide (*Réf.3.9*) et le rincer une fois avec de l'eau millipore (*Réf.5.3*).

Placer les pré-filtres à 2.7 µm (*Réf.3.5*) en cas de pré-filtration, si non placer directement les membranes filtrantes à 0.45 µm (*Réf.3.6*).

Pour le filtrat, mettre la bouteille ambrée de 500 mL (*Réf.3.10*). En cas de pré-filtration, mettre d'abord une bouteille de 1 L du système de filtration pour le filtrat intermédiaire.

Filtrer d'abord environ 50 mL des échantillons et voir si l'écoulement est fluide. Si oui, verser tout le reste d'échantillon dans l'entonnoir. Si non, continuer à filtrer par tranche de 50 mL.

Si l'analyse n'est pas de suite, garder les bouteilles ambrées au congélateur de -20 °C jusqu'au jour de l'analyse.

### 6.3. Deuxième filtration et Ajout de Standard Surrogates

Tarer les vials d'injection de 10 mL (*Réf.3.3*) au préalable sur la balance (*Réf.4.2*).

Prendre à l'aide d'une seringue en PP (*Réf.3.8*) 10 mL d'échantillon dans les bouteilles ambrées, déjà décongelées une nuit avant. Ceci est un rinçage et donc le vider dans le bécher poubelle (*Réf.3.2*).

Aspirer à nouveau 10 mL d'échantillon et expulser jusqu'à ce qu'il reste précisément 8 mL dans la seringue, puis éjecter le dans le vial de 10 mL.

Une fois filtré tous les échantillons, repeser les vials de 10 mL et noter les masses.

Agiter bien les flacons de Standards Surrogates Mix (*Réf.5.7*) sur le vortex (*Réf.4.3*) et prendre 20 µL à l'aide de la seringue gastight (*Réf.3.4*).

Replacer le vial sur la balance, remettre à zéro et éjecter 20 µL directement dans le vial. Noter la masse.

Fermer les vials avec les bouchons et agiter les sur le vortex.

## 7. Analyse

### 7.1. Préparation des éluants

Il y a 7 éluants à préparer pour tout le système.

- Eluant aqueux de SPE Online, préparer 1 L d'eau MilliQ avec 1% acide.
- Eluant organique de SPE Online, remplir du méthanol MeOH dans la bouteille ambrée de 2.5 L prévu à cet effet.
- Phase mobile aqueuse, pour la méthode basique, préparer 95% d'eau MilliQ, 5% d'Acetonitrile et 0.1% d'hydroxide d'ammonium. Pour la méthode neutre, préparer de la même manière sans hydroxide d'ammonium. Le volume final dépend de nombre d'injections en allant de 200 mL à 500 mL.
- Phase mobile organique, pour la méthode basique, préparer 95% d'Acetonitrile, 5% d'eau MilliQ et 0.1% d'hydroxide d'ammonium. Quant à la méthode neutre, préparer de la même manière sans hydroxide d'ammonium. Le volume se situe entre 100 mL et 350 mL en dépendant de nombre d'injections.
- Liquide de rinçage fort, 25% d'Acetonitrile, 25% de méthanol, 25% d'isopropanol et 25% d'eau MilliQ. Préparer entre 300 mL et 500 mL.
- Liquide de rinçage faible, 50% de méthanol et 50% d'eau MilliQ entre 300 mL et 500 mL.
- Liquide de rinçage pompe, 80% d'eau MilliQ et 20% d'Acetonitrile en volume de 200 mL.

### 7.2. Nettoyage des cones

Vérifier que l'azote est coupé et enlever le gas cone et le sample cone de la chambre d'ionisation.

Séparer le sample cone du gas cone à l'aide de l'extracteur. Enlever également l'O-ring.

D'abord frotter les deux cones avec le papier jaune imprégné d'oxyde d'alumine. Ensuite, les mettre dans le bécher contenant 100 mL du mélange eau-méthanol 1 :1. Laisser agiter ce bécher pendant 30 minutes dans un bain ultrason (*Réf.4.5*).

Au bout de 30 minutes, bien sécher les deux cones sous le courant d'azote et réinstaller dans la chambre d'ionisation.

Rétablir le courant d'azote.

### **7.3 Analyses**

Il y a 2 méthodes d'analyse pour couvrir toutes les substances :

(1) Méthode basique

(2) Méthode neutre

La seule différence entre deux méthodes est du milieu pH : l'une avec un tampon basique et l'autre sans. Le volume d'injection est de 5.0 mL. Tout ce volume est injecté dans la colonne SPE qui contient la phase stationnaire hydrophile-lipophile. Puis, les composés recherchés extraits sur la phase de SPE sont élués par la phase mobile d'UPLC et entraîné à la colonne de séparation. Les composés séparés les uns des autres à la sortie de colonne sont identifiés par le tandem de spectrométrie de masse en mode de MRM (Multiple Reaction Monitoring), consiste en modes 'Precursor' et 'Product'.

Les sept standards de calibration sont préparés pour faire la droite d'étalonnage. De plus, les 3 vials de concentration connue qui contiennent les mêmes substances que celles recherchées, sont systématiquement ajoutés dans la séquence d'acquisition afin de contrôler le bon fonctionnement.

Des vials qui contiennent le blanc (éluant aqueux) sont passés également à plusieurs endroits de séquence afin de vérifier le carry over.

## **8. Calcul**

Le calcul de concentration des échantillons s'effectue par le logiciel TargetLynx à l'aide du taux de récupération des standards internes et de la droite de régression.

## **9. Expression des résultats**

Les résultats sont exprimés en ng/L.

## **10. Limite de détection et de quantification**

Limites de détection et de quantification peuvent se consulter dans l'annexe 2.

## 11. Références

Development of a screening method for micropollutants, Contract no.: 07.0142.PJ / G354-1137. Prof. Tamar Kohn and Dr. Barbara Morasch, EPFL-LCE

## Annexe: 1

## Liste des Substances

	Function	Substance
Pharmaceuticals	Lipid Regulators	Acipimox Bezafibrate Clofibrac acid Fenofibrate Gemfibrozil Pravastatin Simvastatin
	Antiepileptic	Carbamazepine Gabapentin
	Analgesics	Diclofenac Ibuprofen Ketoprofen Mefenamic acid Naproxen Paracetamol Primidone
	Beta Blockers	Atenolol Metoprolol Nadolol Propranolol Sotalol
	Antibiotics	Azithromycin Ciprofloxacin Clarithromycin Clindamycin Metronidazole Norfloxacin Ofloxacin Sulfadimethoxine Sulfamethoxazole Trimethoprim
	X-Ray Contrast Media	Diatrizoic + Iothalamic acid Iohexol Iomeprol Iopamidol Iopromide

	Function	Substance
Biocides / Corrosion Inhibitors	Corrosion Inhibitors	Benzotriazole Methylbenzotriazole
	Biocide	Triclosan
	Herbicides	Atrazin Chloridazon Diuron Isoproturon Mecoprop Tebufenozide
	Fungicides	Carbendazim IPBC Propiconazol
	Insecticide	Diazinon
Hormone-like Substances	Algicides	Irgarol Terbutryn
	Steroides / derivatives	17- $\alpha$ -Estradiol 17- $\beta$ -Estradiol Estriol Estrone 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol
	Endocrine Disrupting	Bisphenol A Nonylphenol

Annexe: 2**Limite de Détection et de Quantification des substances analysées**

No.	Substances	Limit of Detection (LOD) ng/L	Limit of Quantification (LOQ) ng/L
1.	Isoproturon	1	3
2.	Pymetrozine	20	60
3.	Chloridazon	2	6
4.	Terbutryn	0.3	1
5.	Irgarol	0.6	1.8
6.	Diazinon	2	6
7.	Propiconazole	2	6
8.	Tebufenozide	10	30
9.	Triclosan	20	60
10.	Mecoprop	1	3
11.	Benzotriazole	2	6
12.	Methylbenzotriazole	2	6
13.	Carbendazim	2	6
14.	Metamitron	3	9
15.	Chlortoluron	2	6
16.	Atrazine	1.3	4
17.	Terbutylazine	2	6
18.	Diuron	2	6
19.	Ethofumesate	2	6



## Annexe: 3

**Paramètres Tuning de 19 pesticides recherchés**

Substance	Masse		Dwell (s)	Cone (V)	Collision (eV)	Ionisation
	Parent	Daughter				
Isoproturon	207.00	47.00	0.008	25.00	16.00	ESI +
	207.00	72.00	0.008	25.00	22.00	
Pymetrozine	218.00	79.00	0.005	28.00	30.00	ESI +
	218.00	105.00	0.005	28.00	20.00	
Chloridazon	222.03	77.00	0.005	40.00	30.00	ESI +
	222.03	92.03	0.005	40.00	25.00	
Terbutryn	242.10	91.00	0.023	28.00	28.00	ESI +
	242.10	186.10	0.023	28.00	19.00	
Irgarol	254.34	83.08	0.023	32.00	29.00	ESI +
	254.34	198.14	0.023	32.00	18.00	
Diazinon	305.10	96.90	0.020	20.00	35.00	ESI +
	305.10	169.00	0.020	20.00	22.00	
Propiconazole	342.00	69.00	0.035	37.00	22.00	ESI +
	342.00	159.00	0.035	37.00	34.00	
Tebufenozide	353.10	133.00	0.020	10.00	20.00	ESI +
	353.10	297.10	0.020	10.00	10.00	
Triclosan ( <i>SIR mode</i> )	287.00	-	0.005	18.00	-	ESI -
Mecoprop	213.00	71.00	0.005	16.00	12.00	ESI -
	213.00	140.90	0.005	16.00	18.00	
Benzotriazole	120.15	65.02	0.005	39.00	16.00	ESI +
	120.15	92.08	0.005	39.00	15.00	

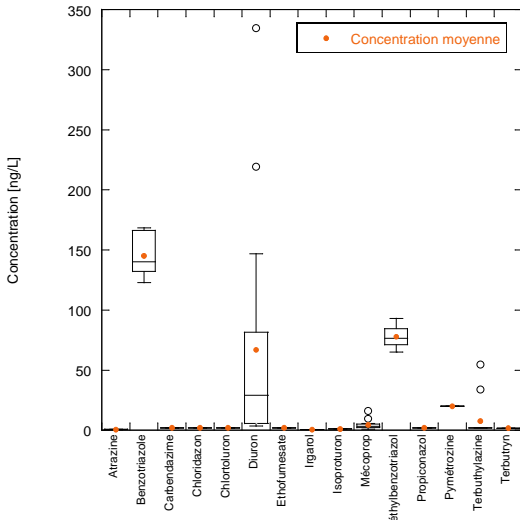
## Annexe 2 – Protocole analytique

Methylbenzotriazole	134.18	79.06	0.005	35.00	17.00	ESI +
	134.18	106.12	0.005	35.00	12.00	
Carbendazim	192.10	132.10	0.017	24.00	28.00	ESI +
	192.10	160.10	0.017	24.00	18.00	
Metamitron	203.10	104.10	0.005	28.00	22.00	ESI +
	203.10	175.10	0.005	28.00	16.00	
Chlortoluron	213.00	46.00	0.005	23.00	16.00	ESI +
	213.00	72.00	0.005	23.00	18.00	
Atrazine	216.10	96.10	0.005	29.00	23.00	ESI +
	216.10	174.00	0.005	29.00	18.00	
Terbutylazine	230.00	96.00	0.018	28.00	28.00	ESI +
	230.00	174.00	0.018	28.00	16.00	
Diuron	233.00	46.30	0.011	30.00	14.00	ESI +
	233.00	72.10	0.011	30.00	30.00	
Ethofumesate	287.10	121.10	0.041	27.00	15.00	ESI +
	287.10	259.10	0.041	27.00	10.00	

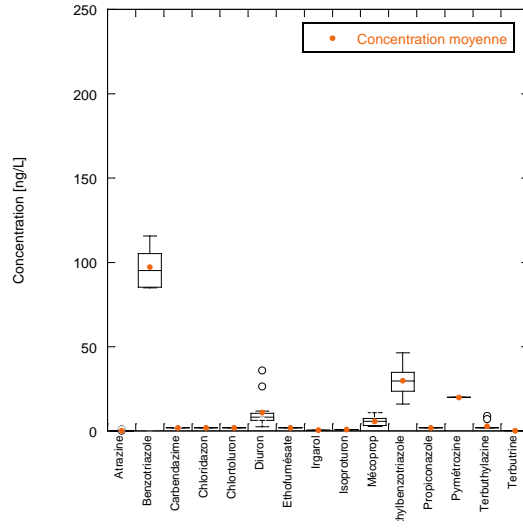


\*\*Les valeurs en rouge sur fond rose sont les valeurs dépassant la NQE.

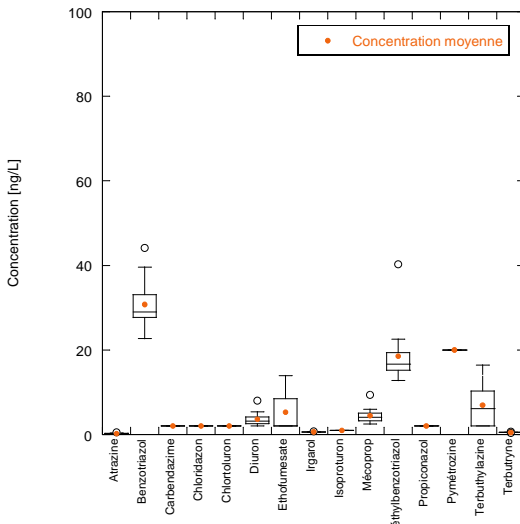
**Concentrations de différents pesticides dans le Rhône 1ère campagne**



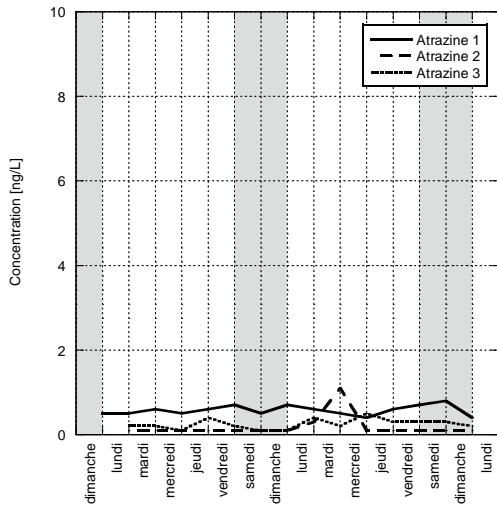
**Concentrations de différents pesticides dans le Rhône 2ème campagne**



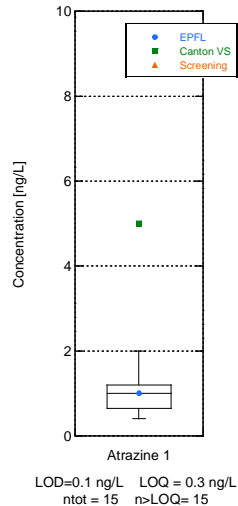
**Concentrations de différents pesticides dans le Rhône 3ème campagne**



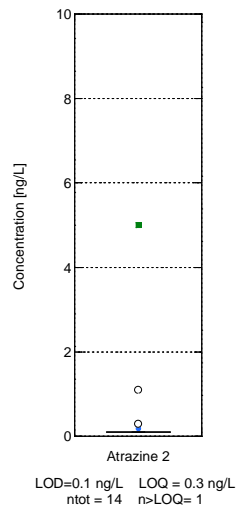
**Rhône**



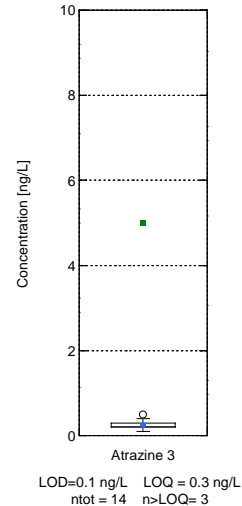
**Rhône 1ère campagne**



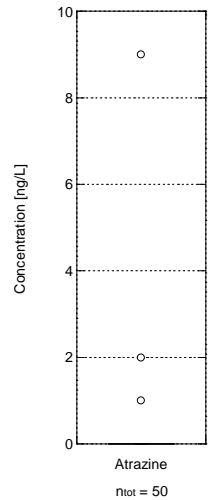
**Rhône 2ème campagne**

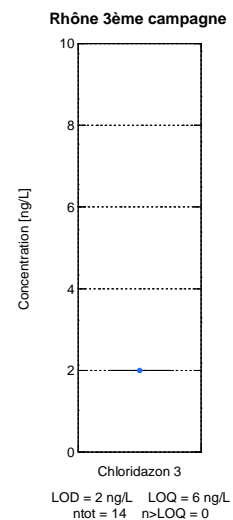
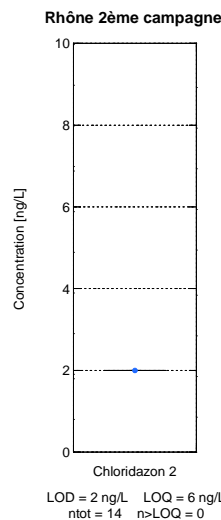
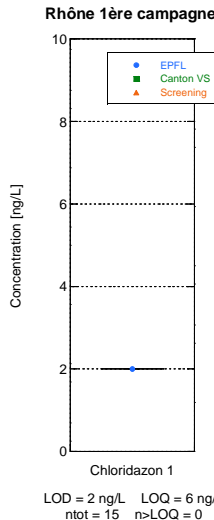
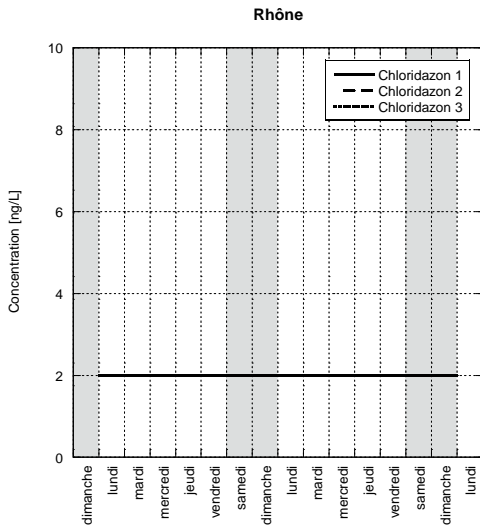
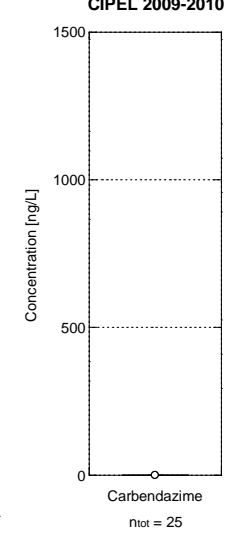
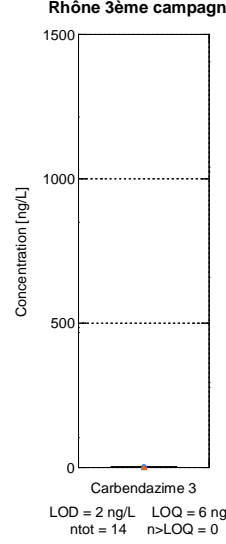
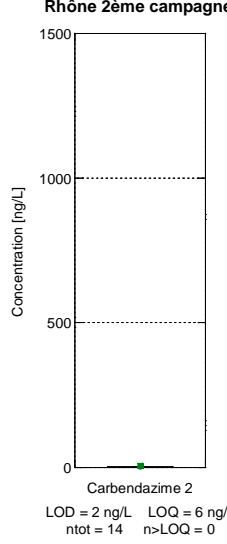
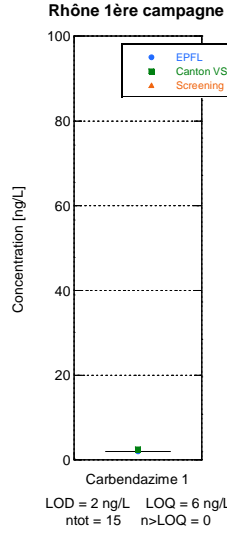
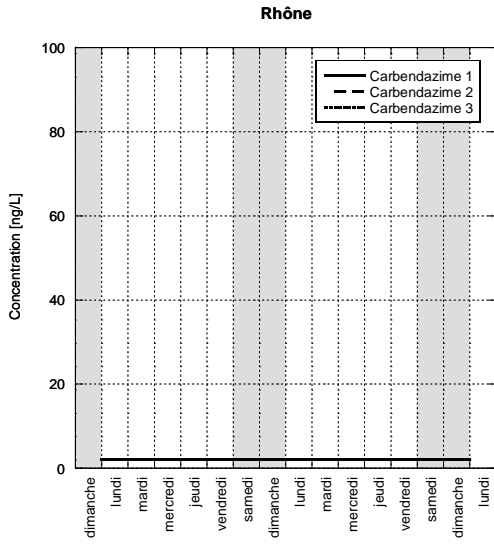
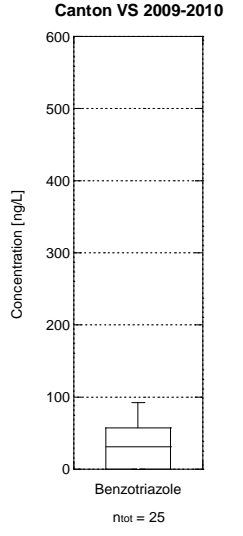
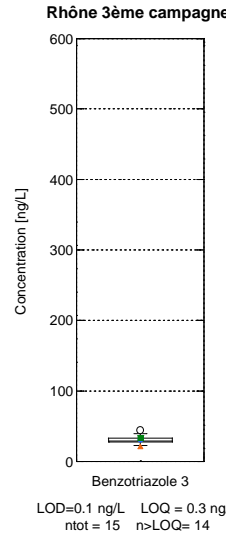
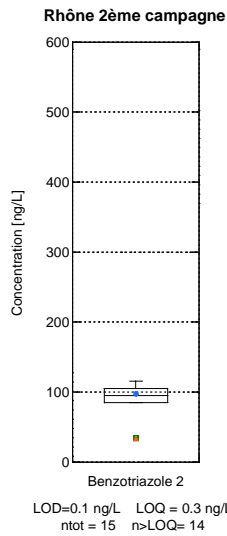
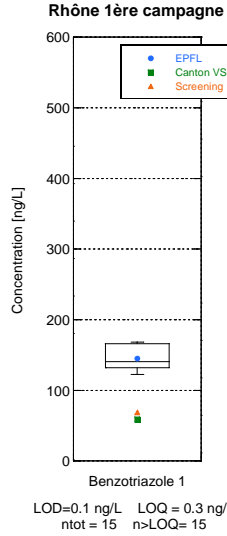
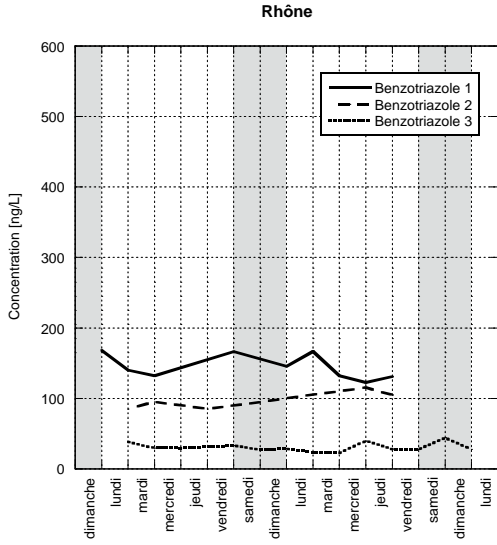


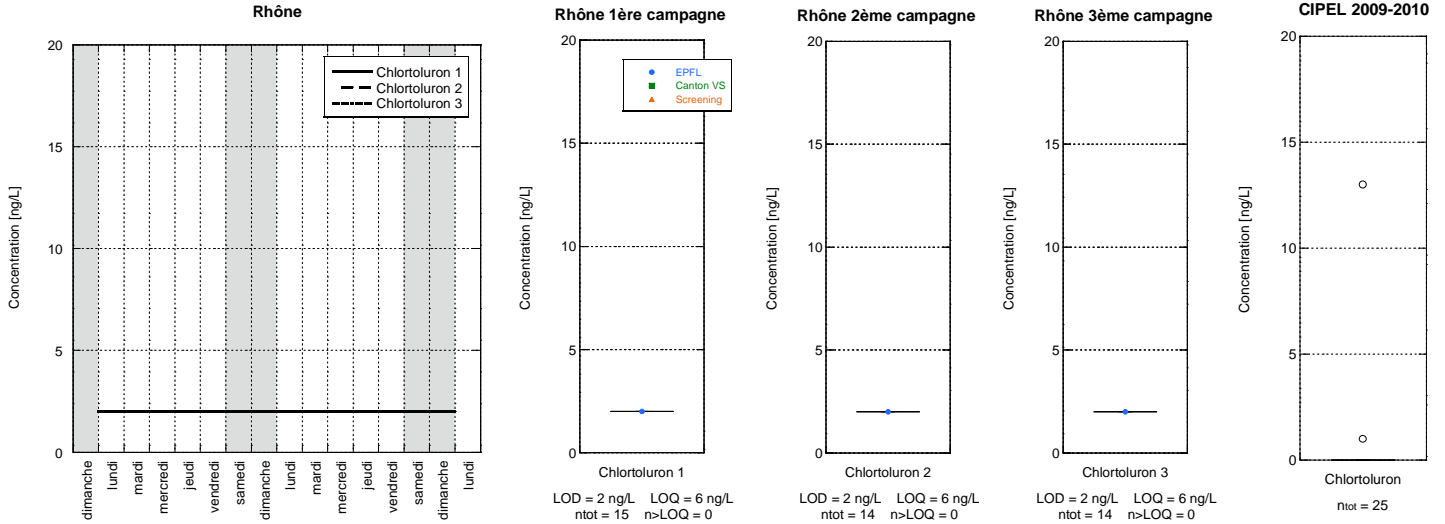
**Rhône 3ème campagne**



**Canton VS 2009-2010**

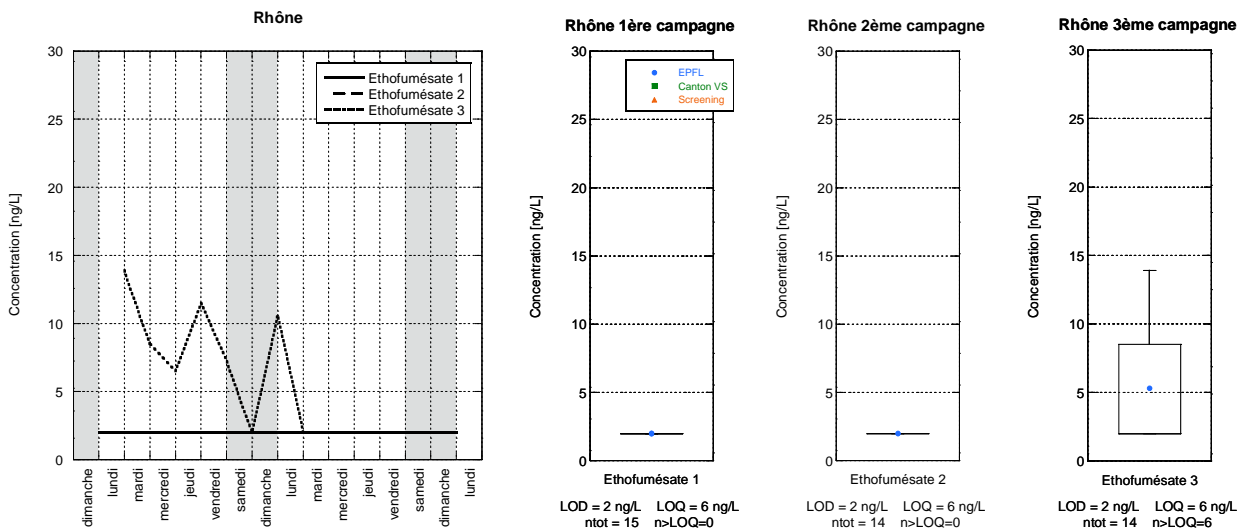
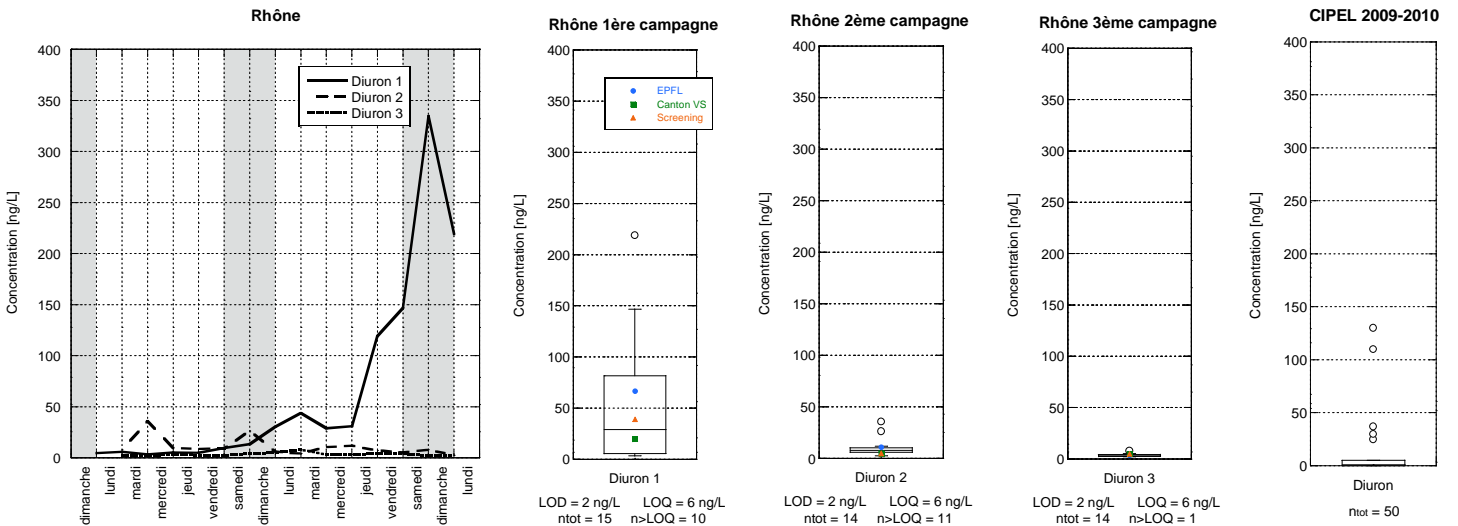


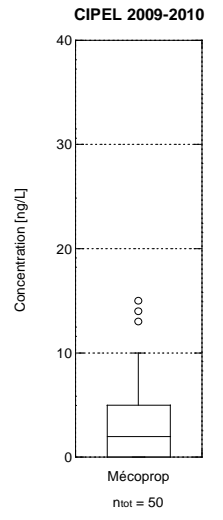
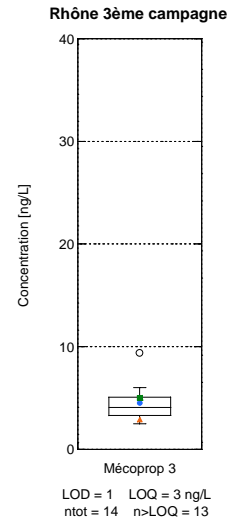
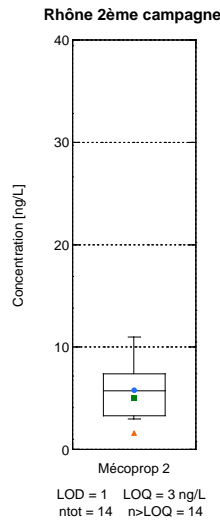
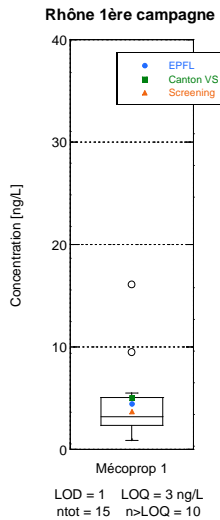
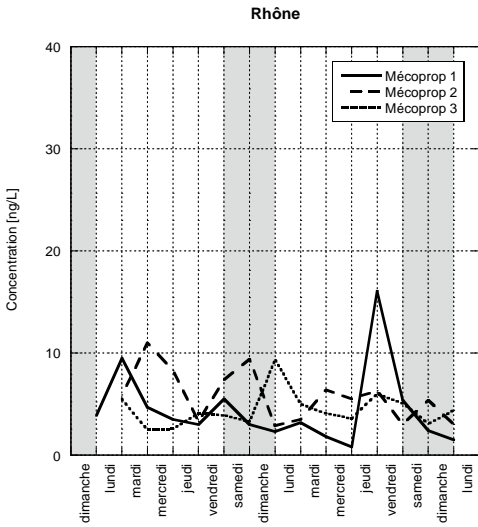
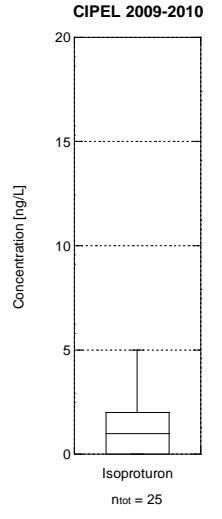
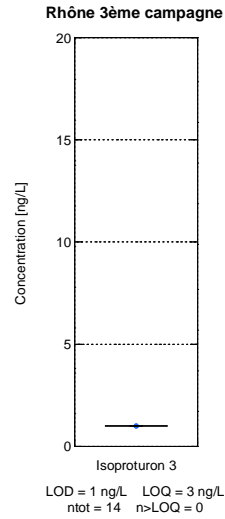
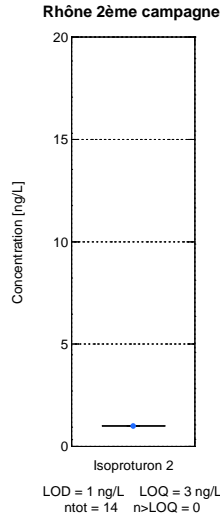
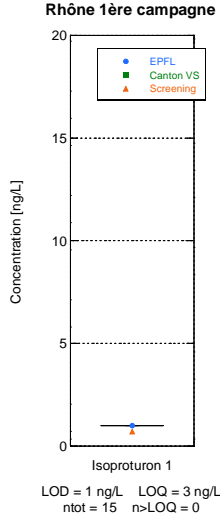
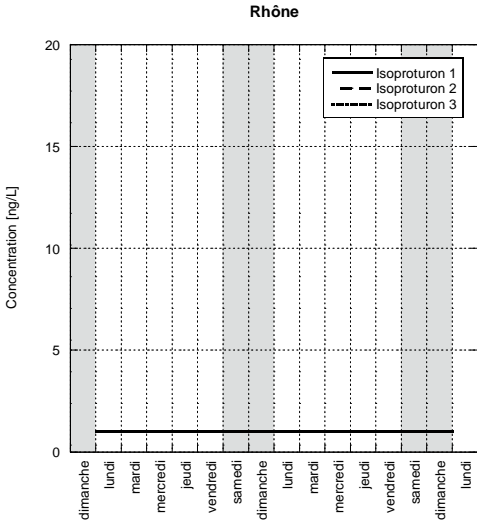
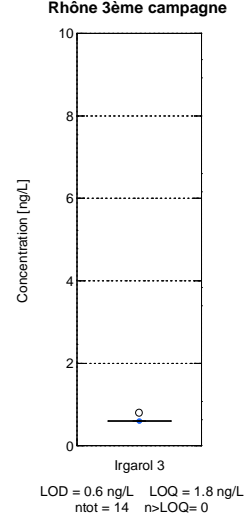
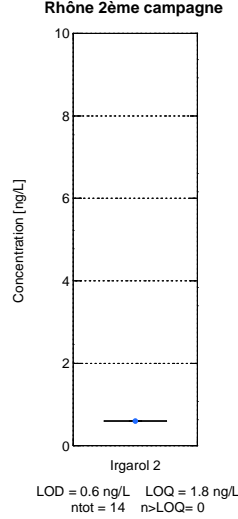
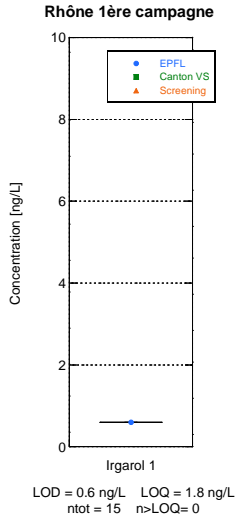
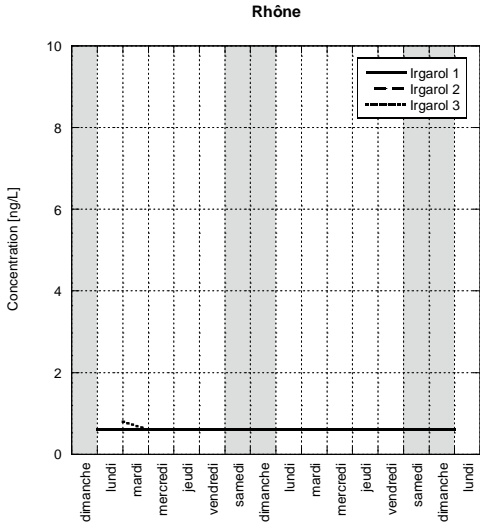




**Diazinon :**

Le diazinon a subi une hydrolyse qui n'a pas été la même pour les échantillons et les standards préparés plusieurs mois à l'avance. Les résultats ne sont donc pas fiables. Aucune concentration n'est donc disponible.

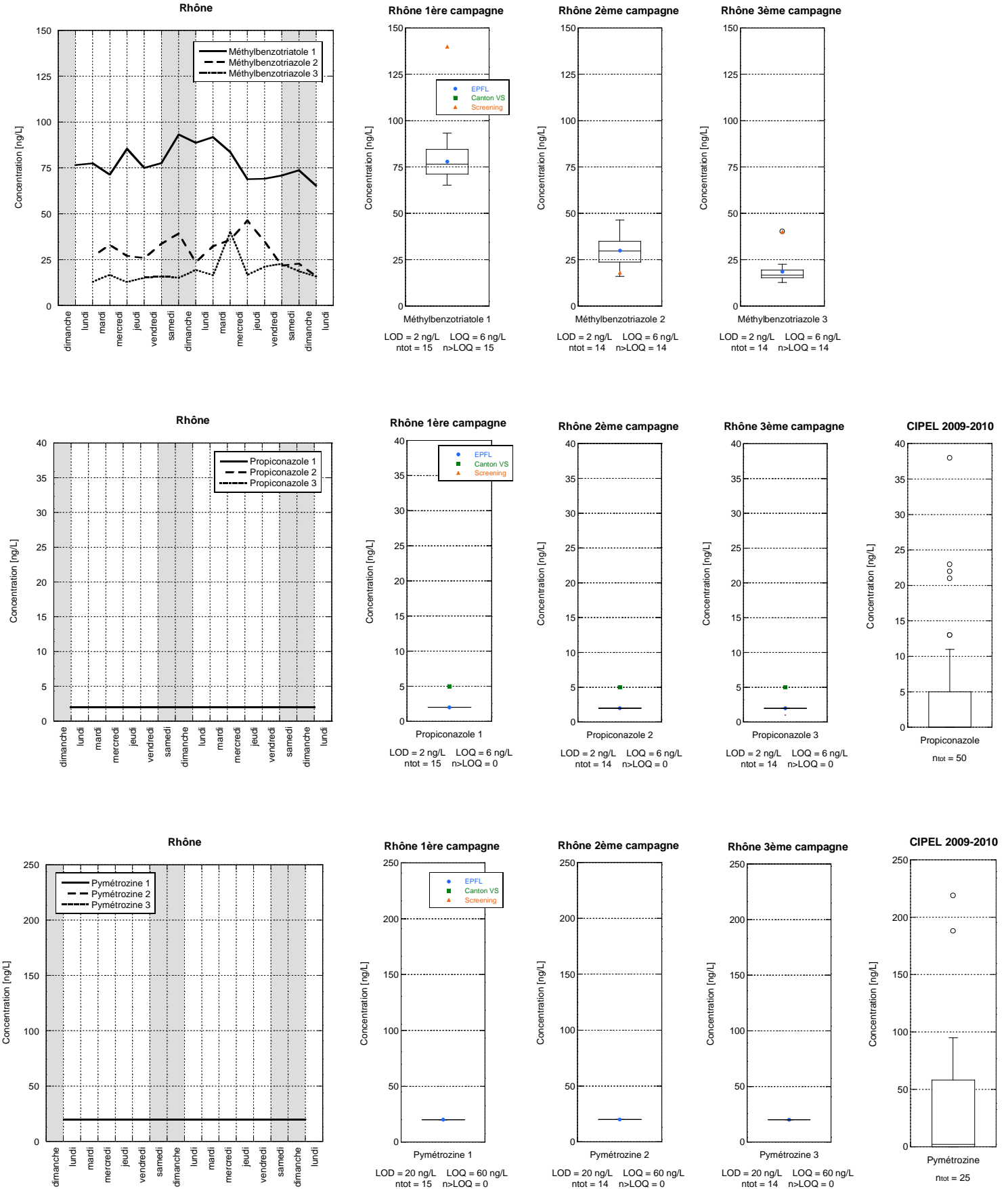


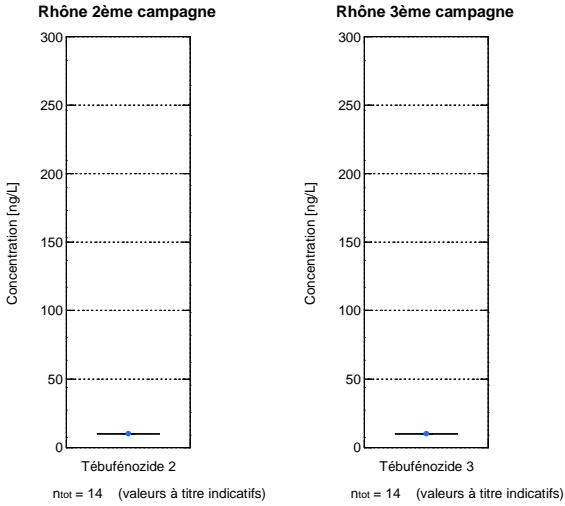




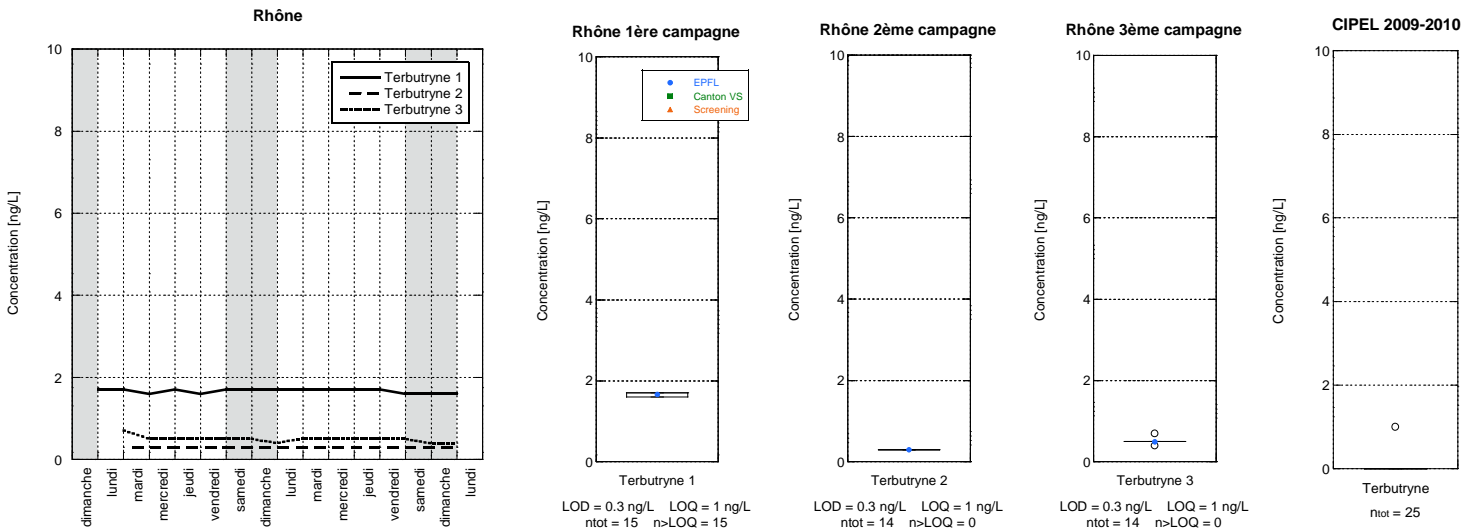
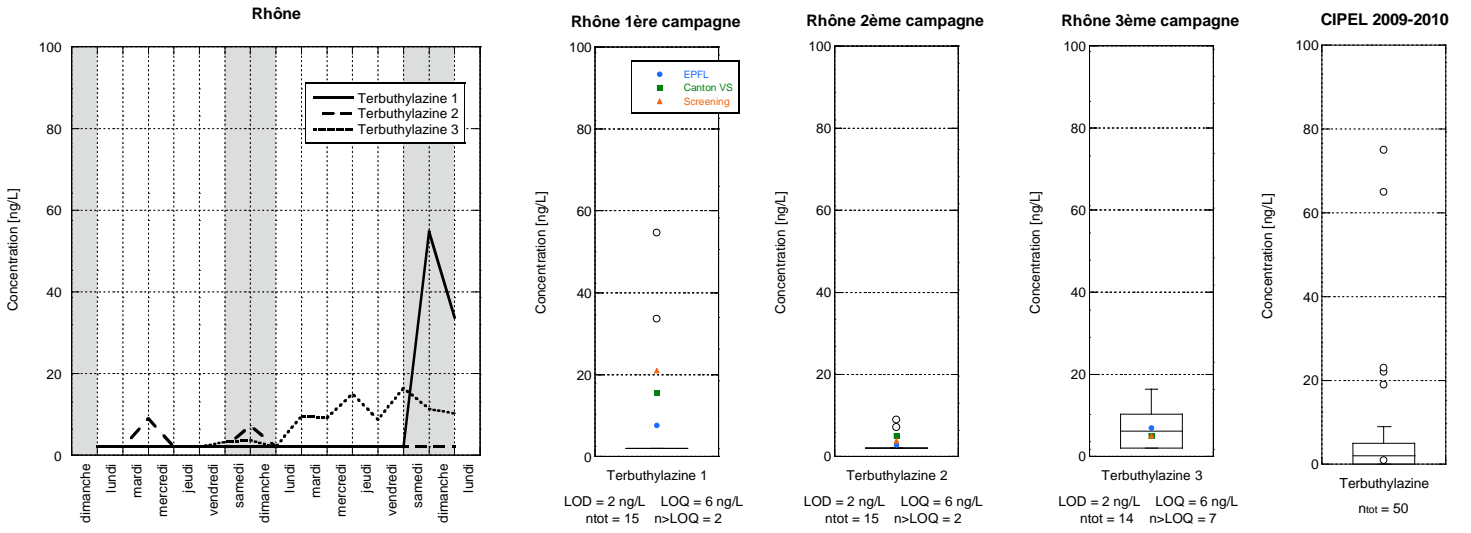
Métamitron :

L'intensité de la deuxième transition n'est pas suffisante. Les concentrations ne peuvent donc pas être prises en compte.





Pas analysé par Canton VS. Pour la première campagne beaucoup de bruit de fond et les pics sont shiftés => analyse pas fiable !



Triclosan :

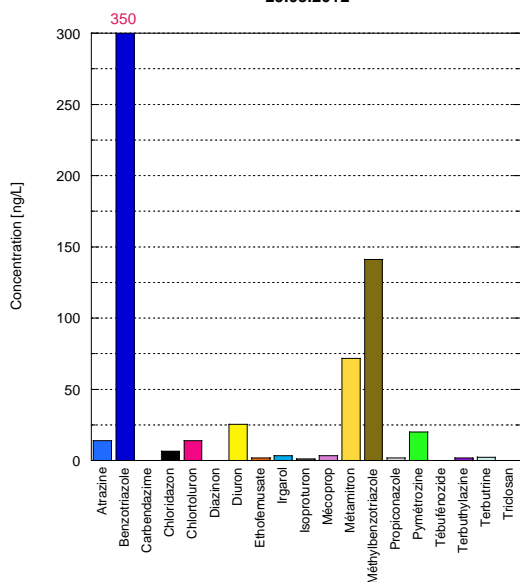
Les analyses du triclosan ne sont pas fiables car il y a beaucoup de bruit de fond et les pics sont shiftés.



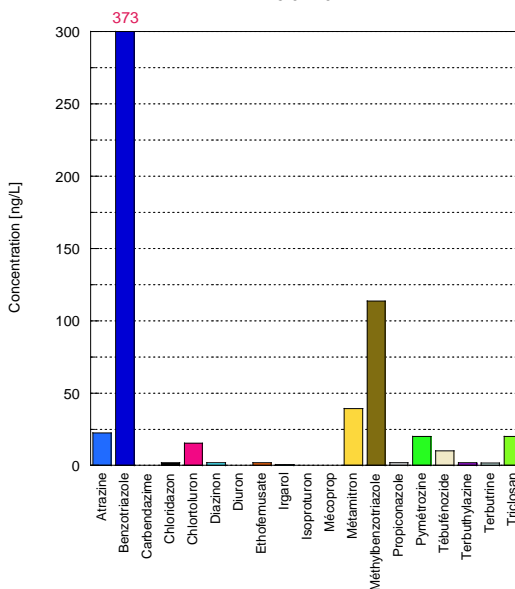


Chamberonne			Châtellard 1TS	Sorge 1TS	Mèbre amont 1TS	Mèbre aval 1TS	Châtellard 1TP	Sorge 1TP	Mèbre amont 1TP	Mèbre aval 1TP
Concentration en ng/L	LOQ	LOD	09.09.2012	09.09.2012	09.09.2012	09.09.2012	12.10.2012	12.10.2012	12.10.2012	12.10.2012
n° échantillon										
Atrazine	0.3	0.1	10.1	9.2	10.2	9.4	14.8	7.7	11.9	9.3
Benzotriazole	6	2	NA	315.9	293.0	253.0	NA	NA	NA	NA
Carbendazime	6	2	12.8	8.3	7.2	7.4	7.1	5.4	5.4	6.3
Chloridazon	6	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Chlortoluron	6	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7.9	7.4
Diazinon	6	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Diuron	6	2	62.6	16.2	NA	NA	100.1	51.6	32.9	31.9
Ethofémusate	6	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Irgarol	1.8	0.6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Isoproturon	3	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mécoprop	3	1	95.6	NA	NA	109.6	NA	NA	19.7	NA
Métamitron	70	23	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Méthylbenzotriazole	6	2	1116.7	367.1	139.8	125.6	100.4	117.3	86.0	103.2
Propiconazole	6	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pymétroline	60	20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Tébufénozide	A titre indicatif		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Terbutylazine	6	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4.8	<LOD	5.3
Terbutrine	1	0.3	2	1.5	2.8	3.3	2.6	2	2.8	2.4
Triclosan	60	20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

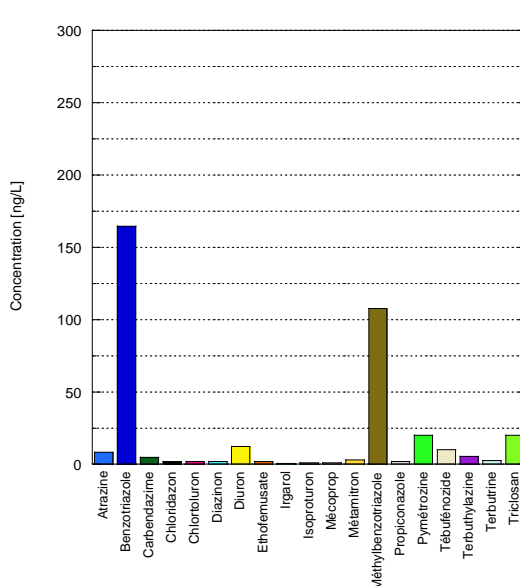
Chamberonne 1 T.S.  
29.03.2012



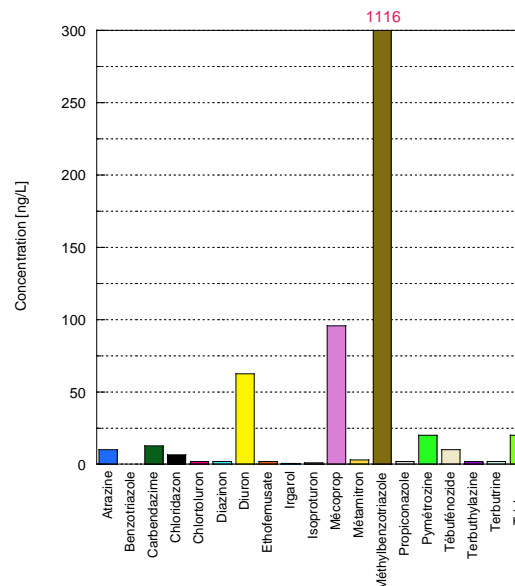
Chamberonne 2 T.S.  
29.04.2012



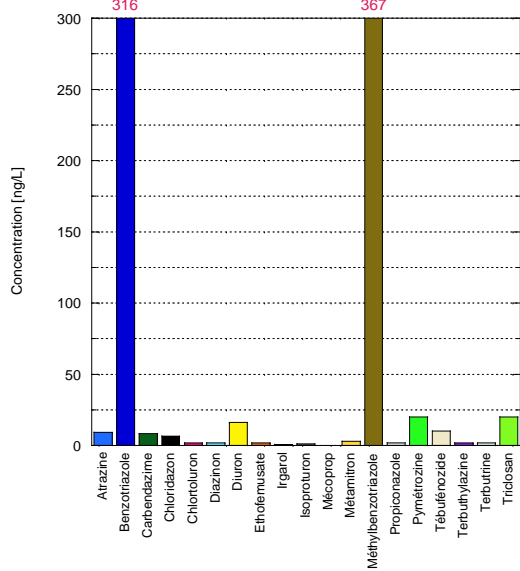
Chamberonne 3 T.S.  
20.08.2012



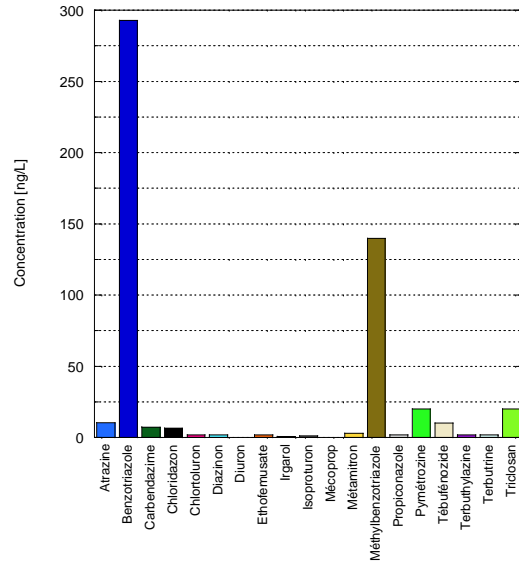
Châtellard 1 T.S.  
09.09.2012



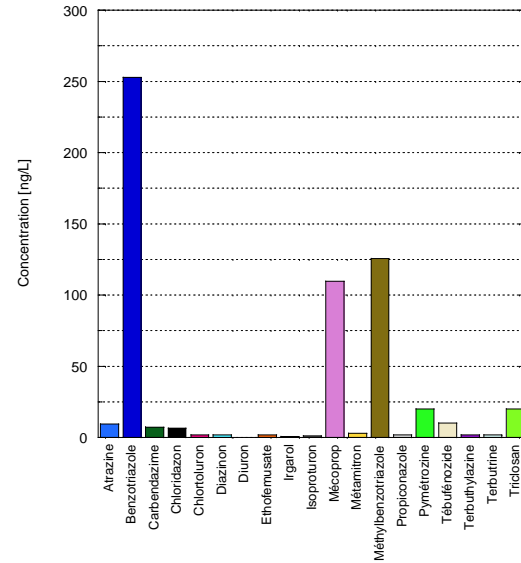
**Sorge 1 T.S.**  
09.09.2012



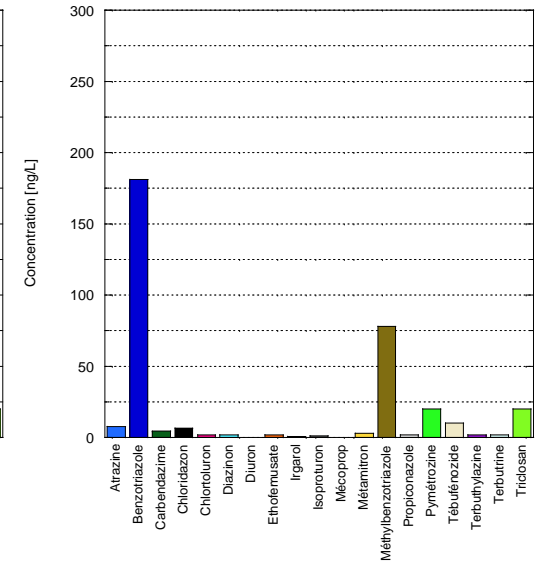
**Mèbre amont 1 T.S.**  
09.09.2012



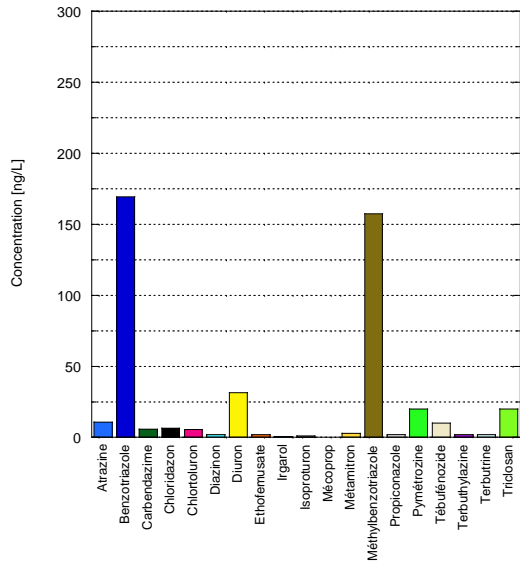
**Mèbre aval 1 T.S.**  
09.09.2012



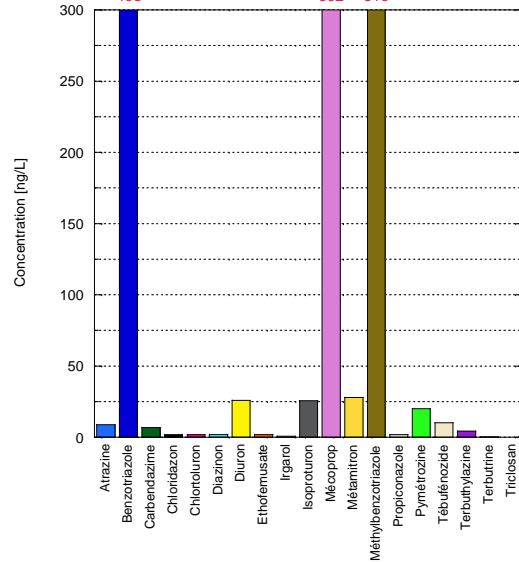
**Chamberonne 4 T.S.**  
09.09.2012



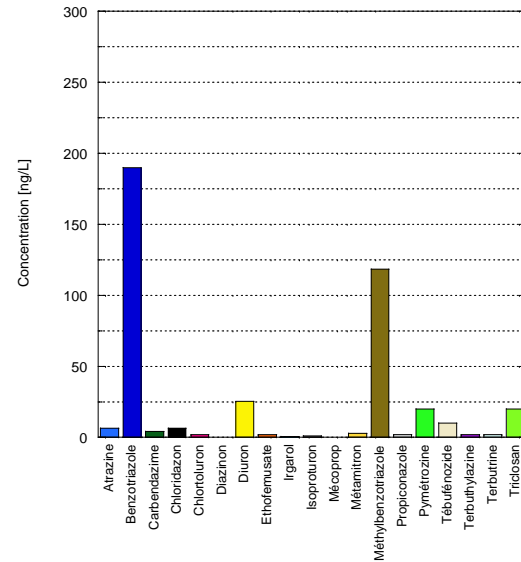
**Chamberonne 5 T.S.**  
25.09.2012



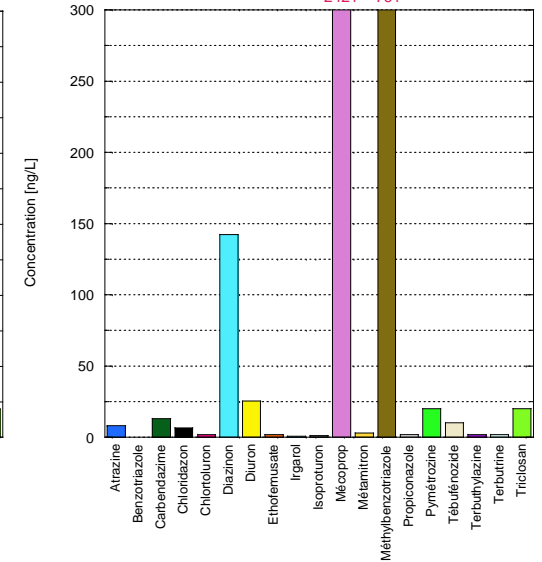
**Chamberonne 3 T.P. moyen**  
12.05.2012



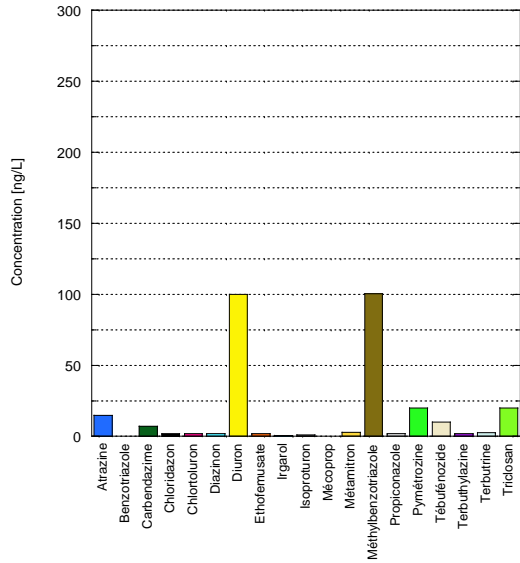
**Chamberonne 5.1 T.P.**  
15.08.2012



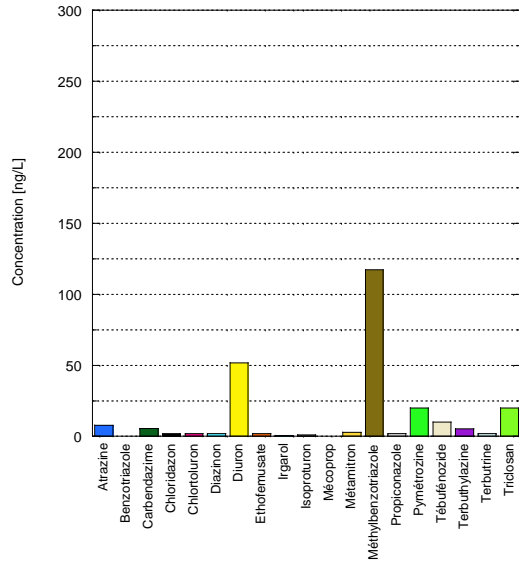
**Chamberonne 5.2 T.P.**  
15.08.2012



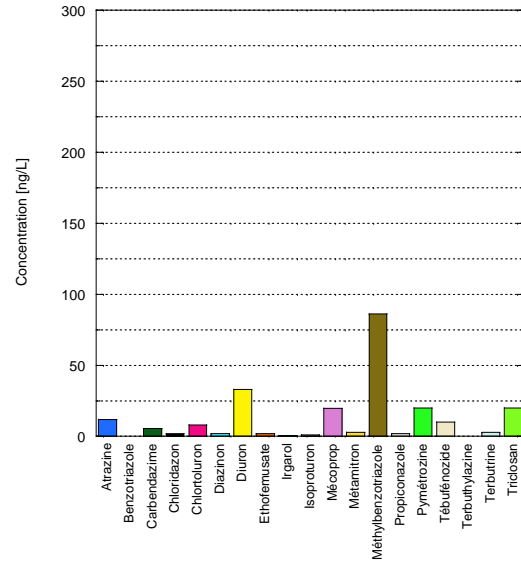
**Châtelard 1 T.P.**  
10.10.2012



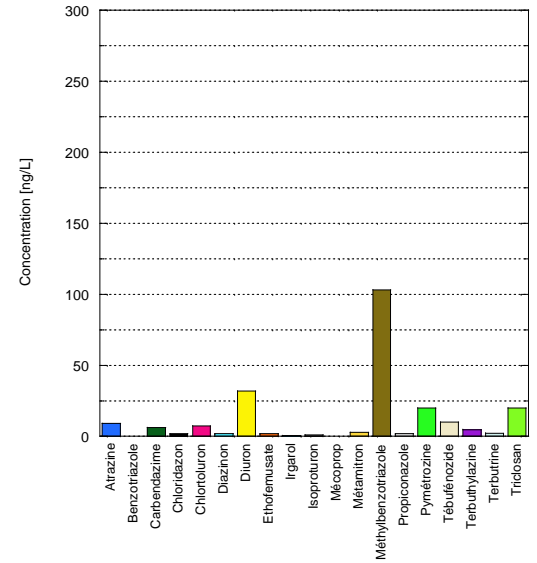
**Sorge 1 T.P.**  
10.10.2012



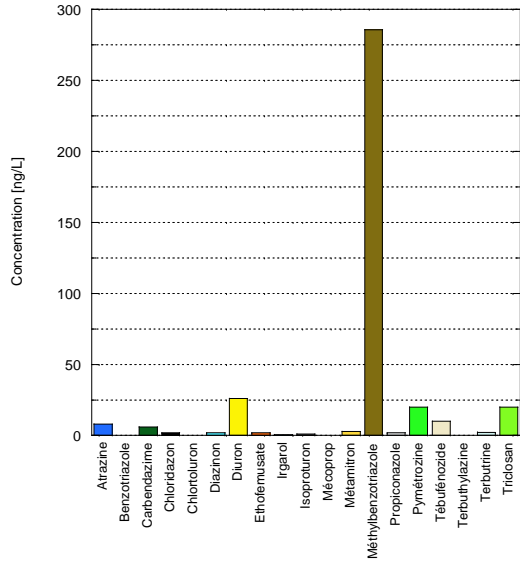
**Mèbre amont 1 T.P.**  
10.10.2012



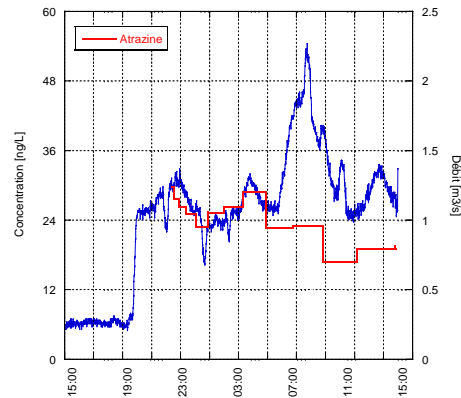
**Mèbre aval 1 T.P.**  
10.10.2012



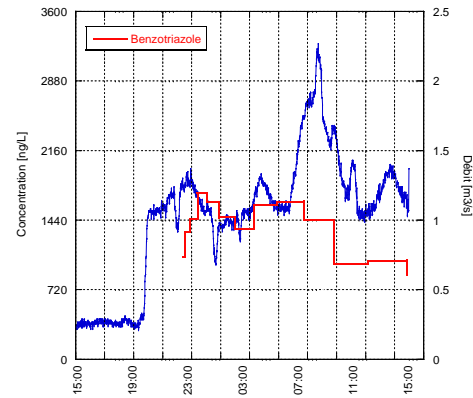
**Chamberonne 7 T.P.**  
10.10.2012



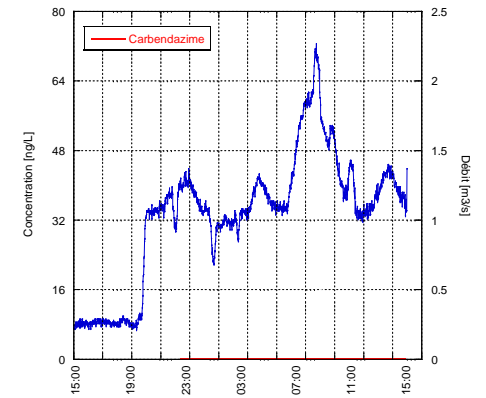
**Chamberonne 1 T.P.**  
03.04.2012 au 04.04.2012

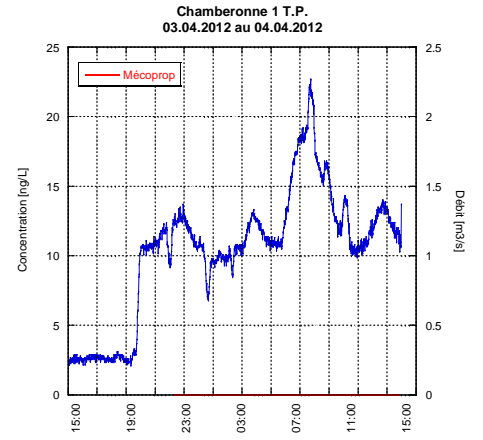
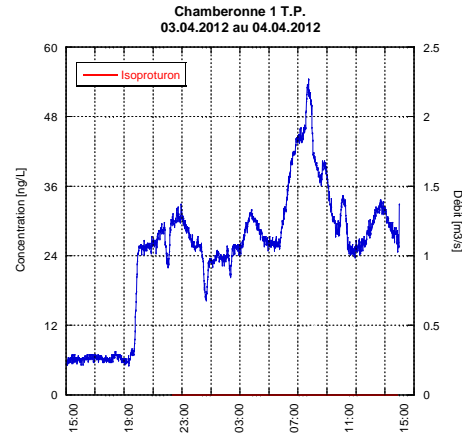
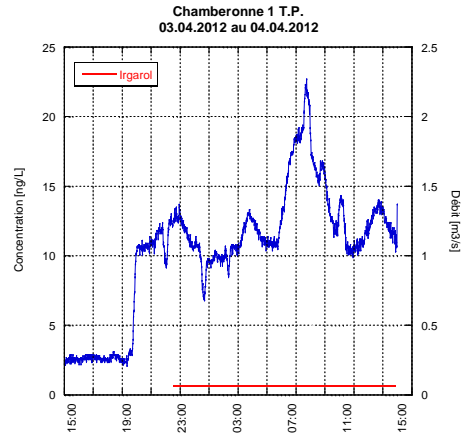
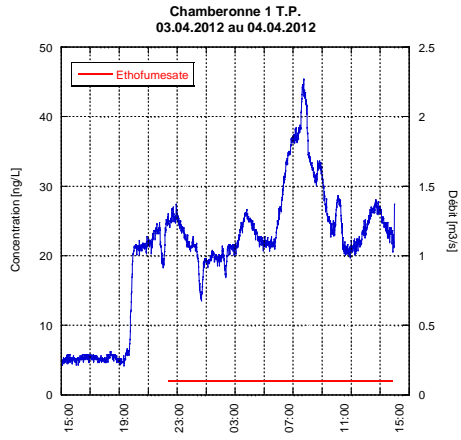
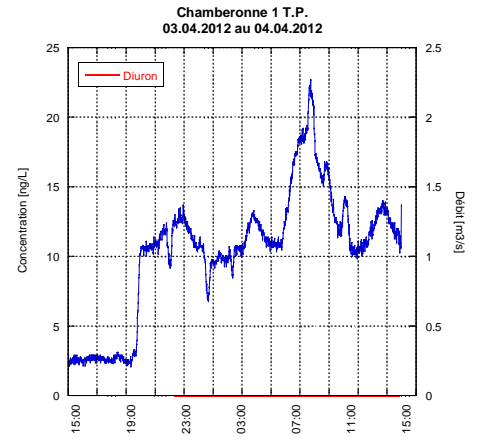
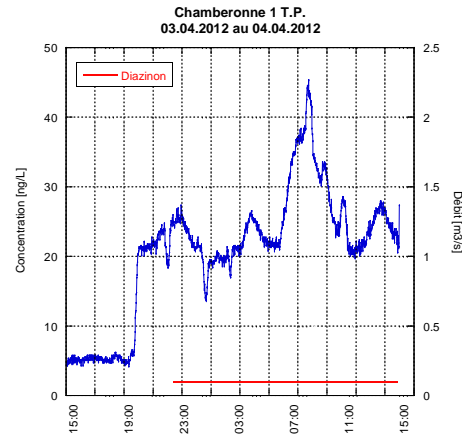
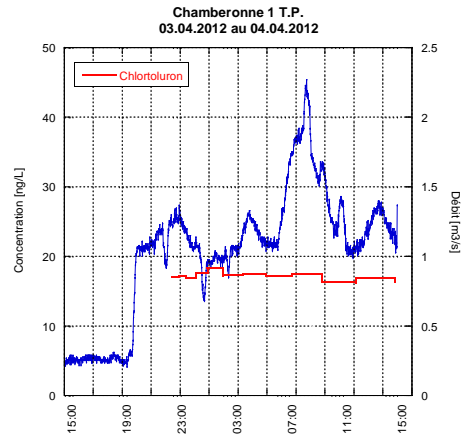
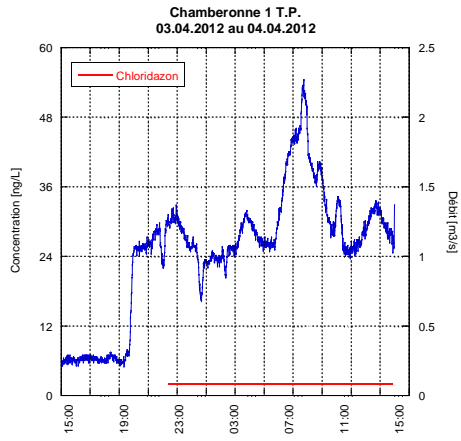


**Chamberonne 1 T.P.**  
03.04.2012 au 04.04.2012

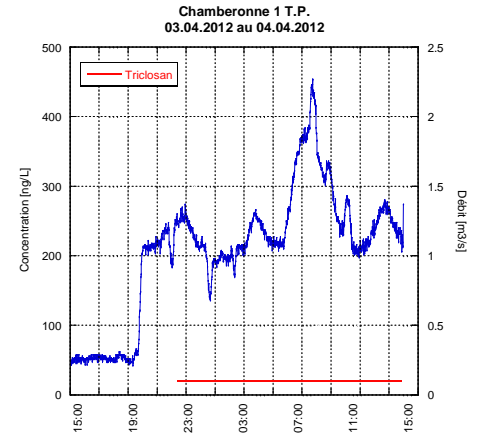
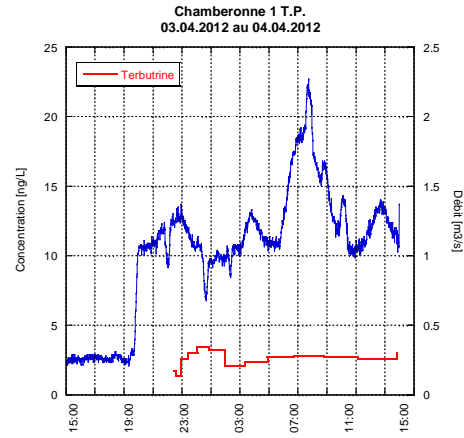
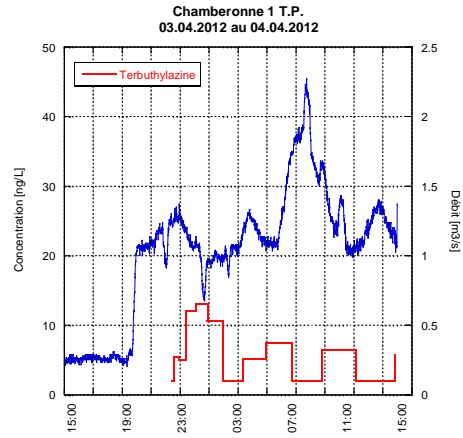
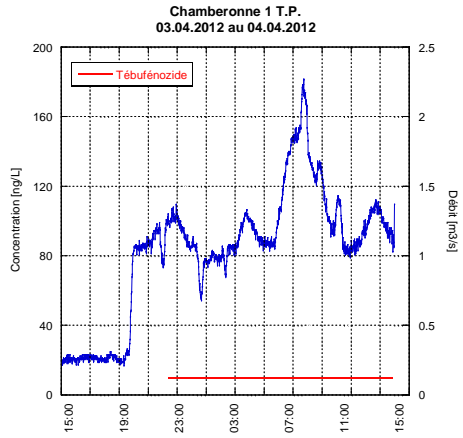
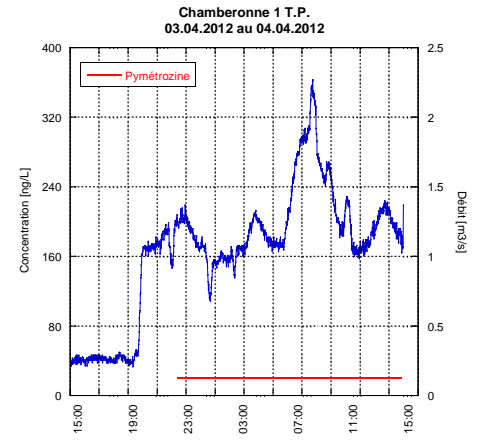
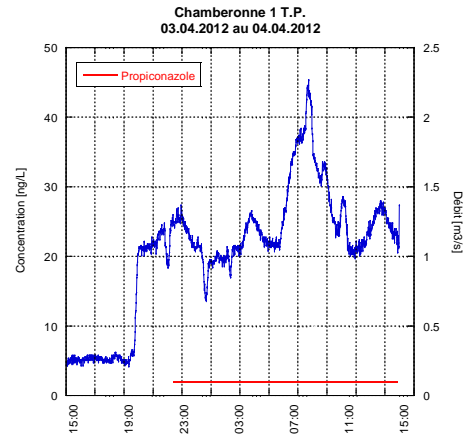
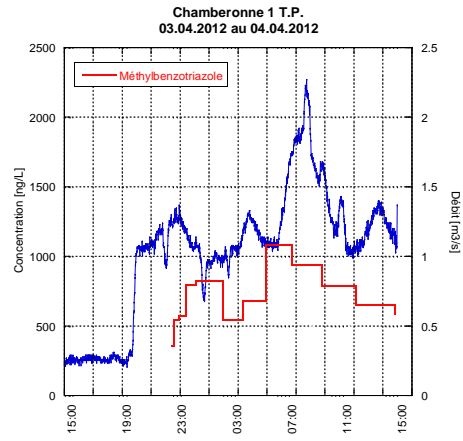
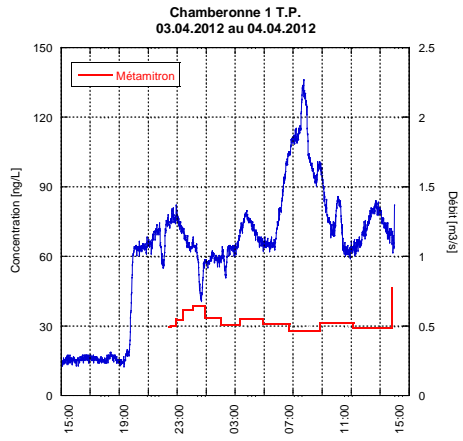


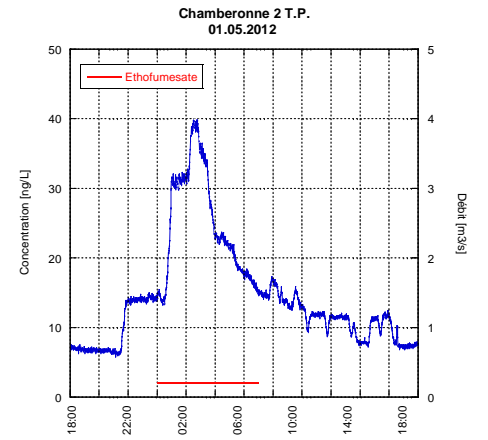
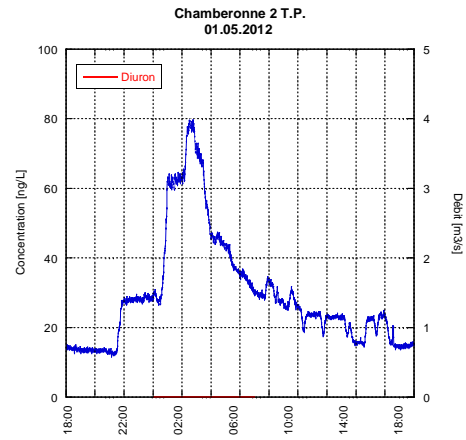
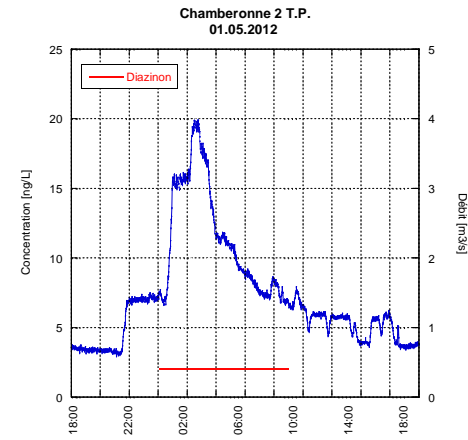
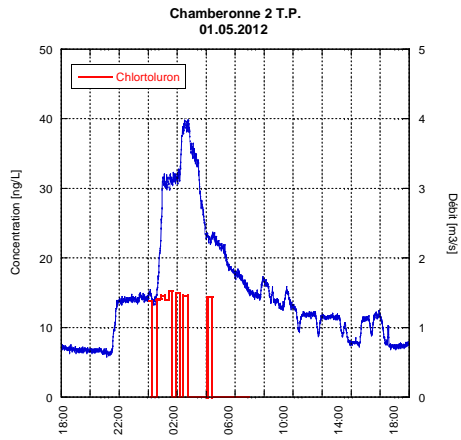
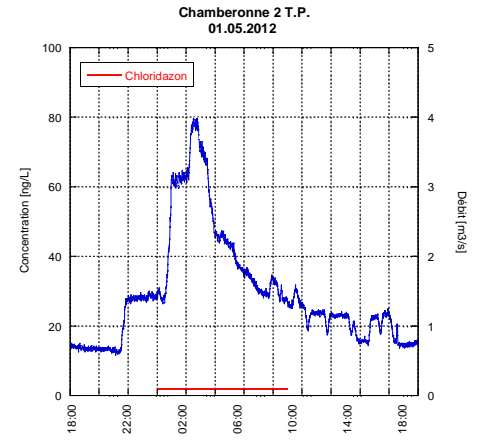
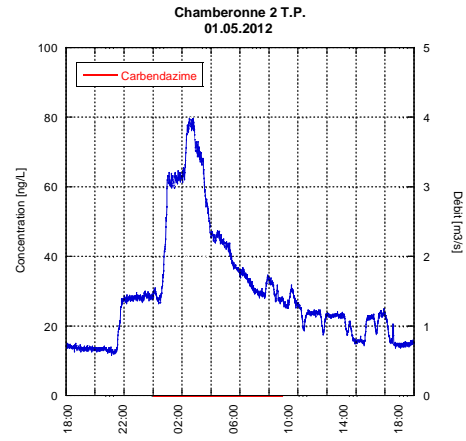
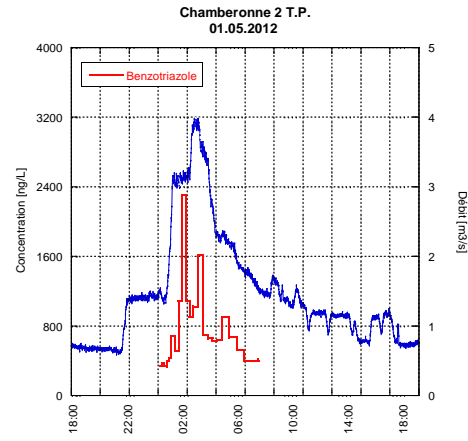
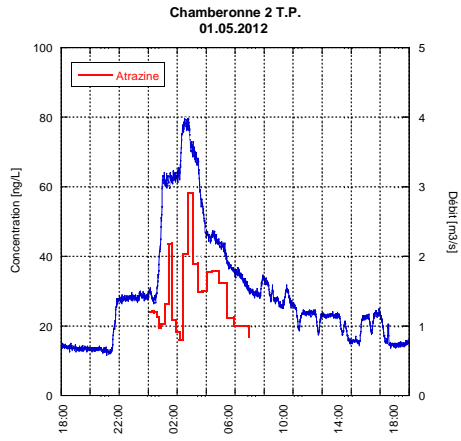
**Chamberonne 1 T.P.**  
03.04.2012 au 04.04.2012

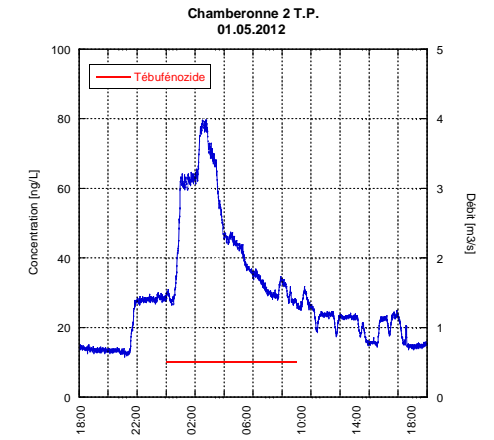
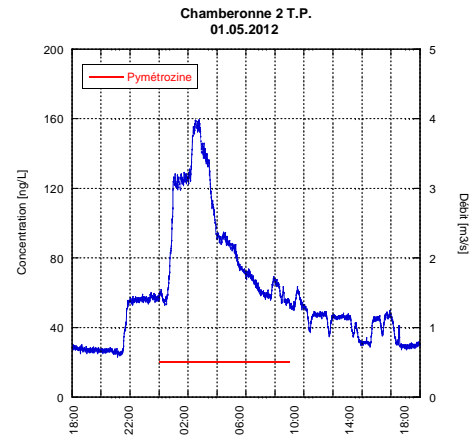
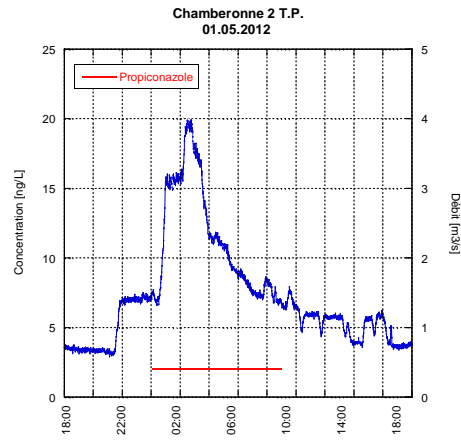
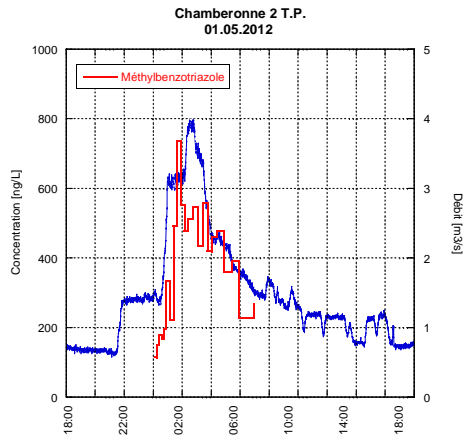
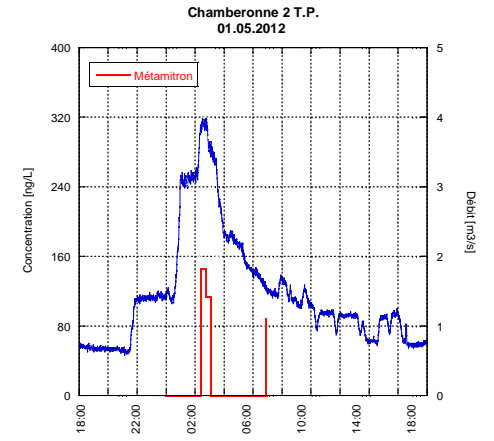
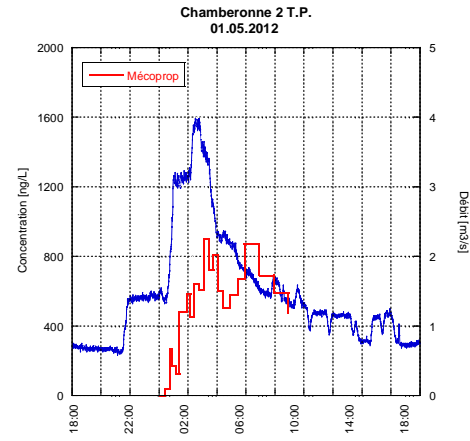
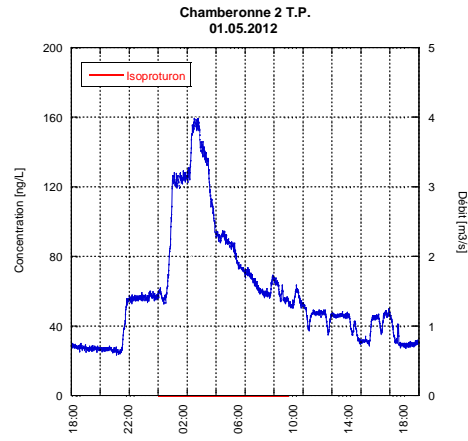
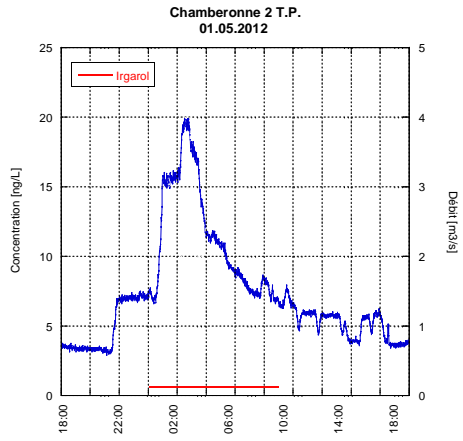


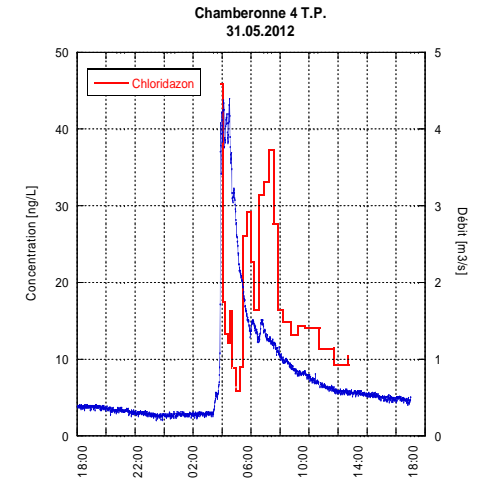
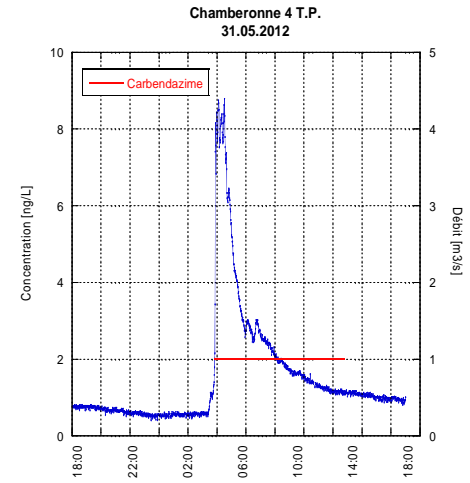
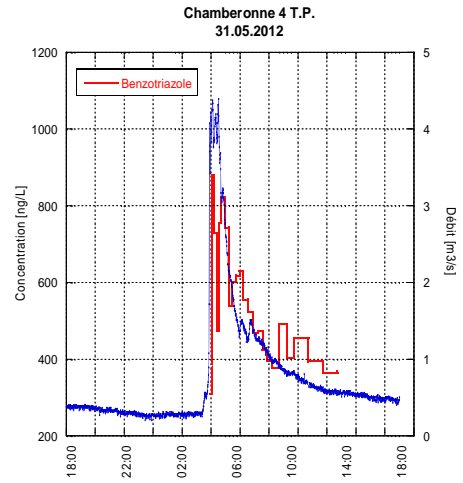
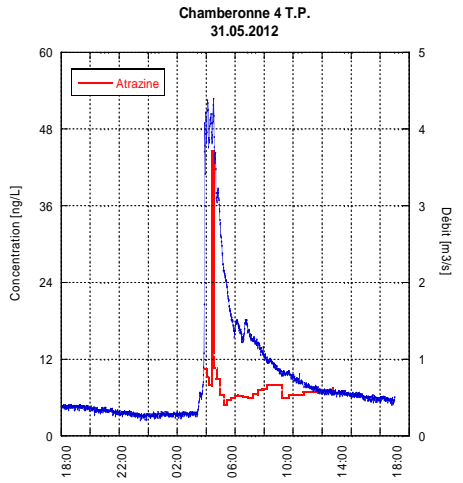
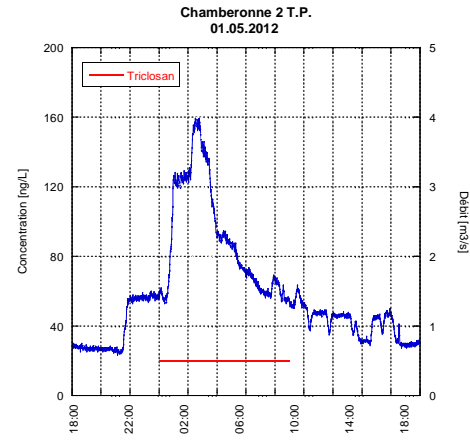
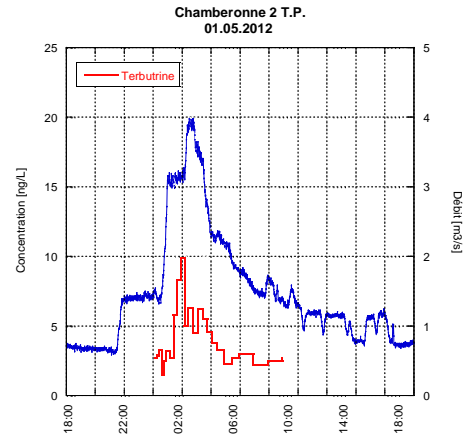
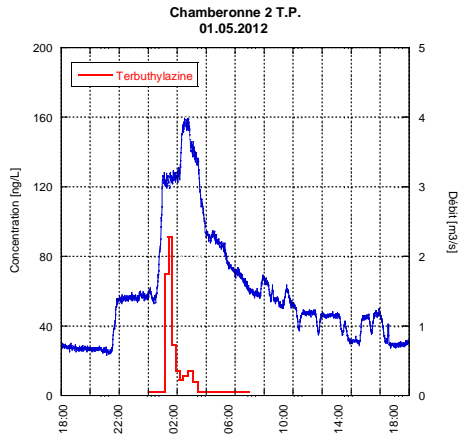


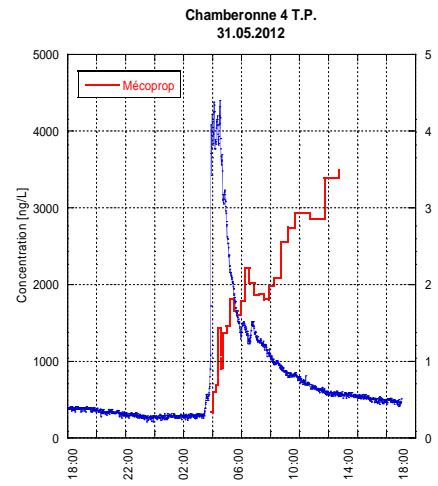
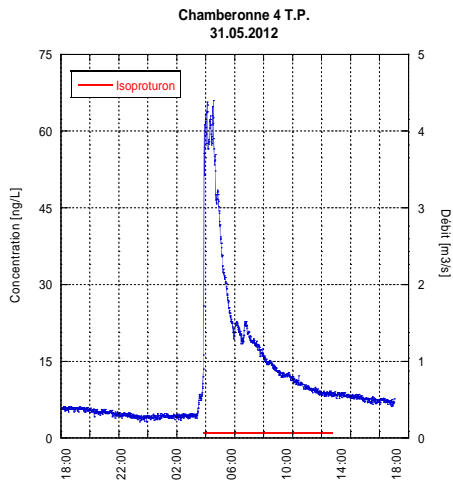
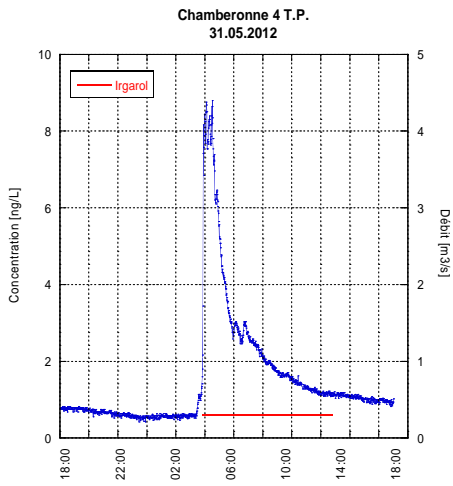
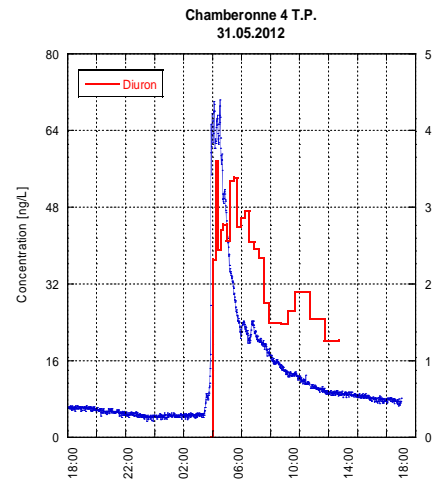
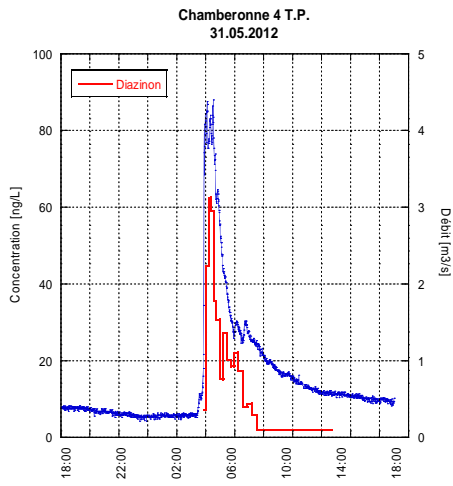
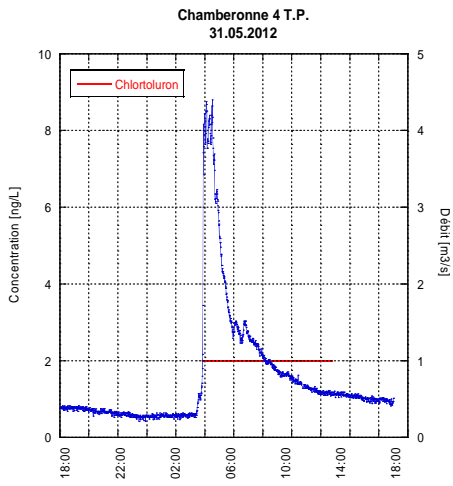


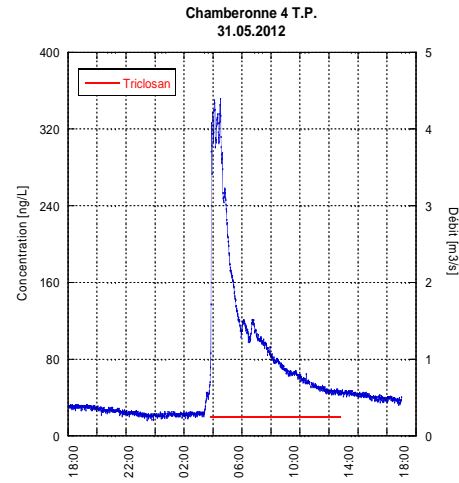
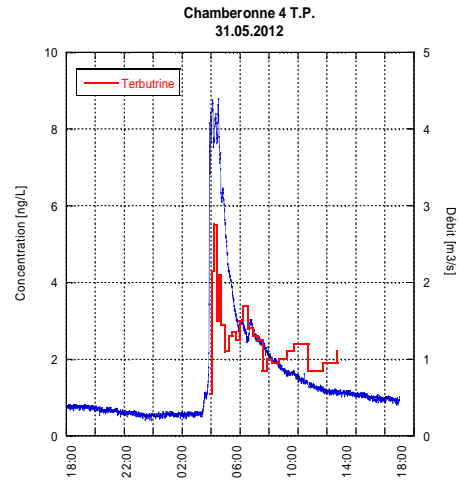
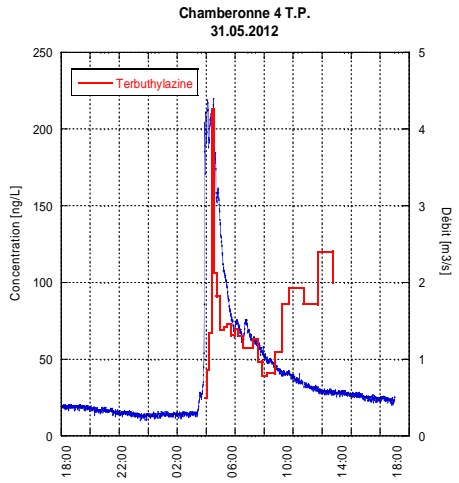
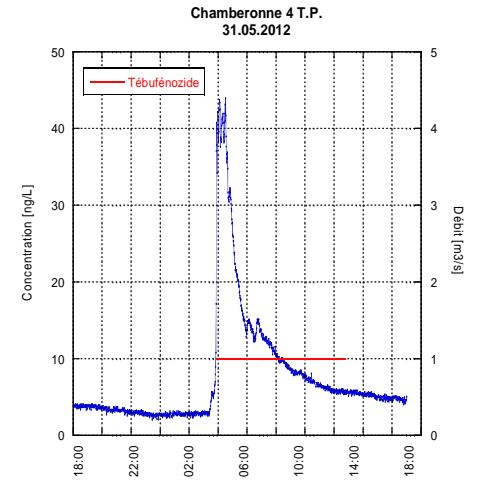
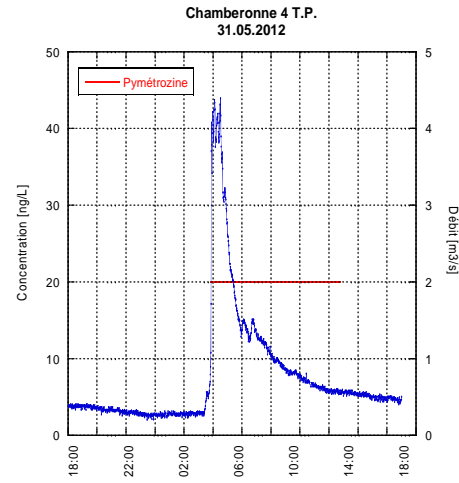
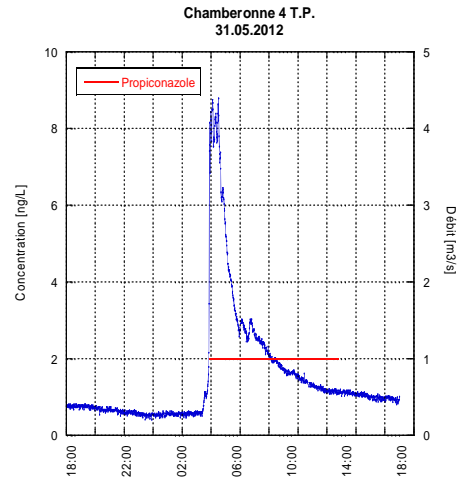
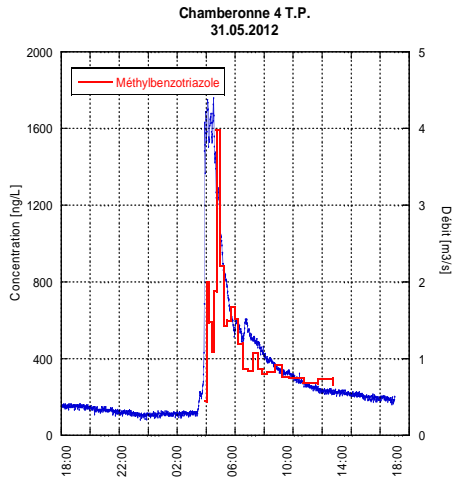


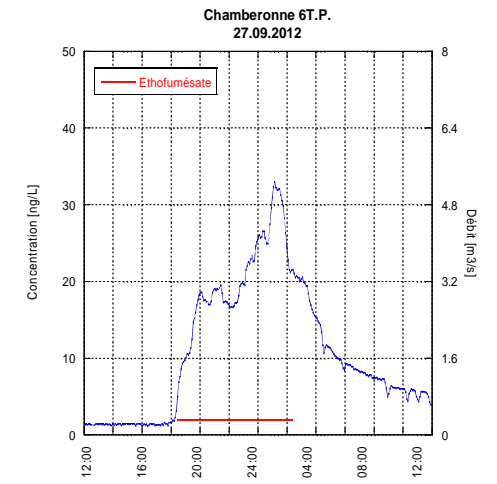
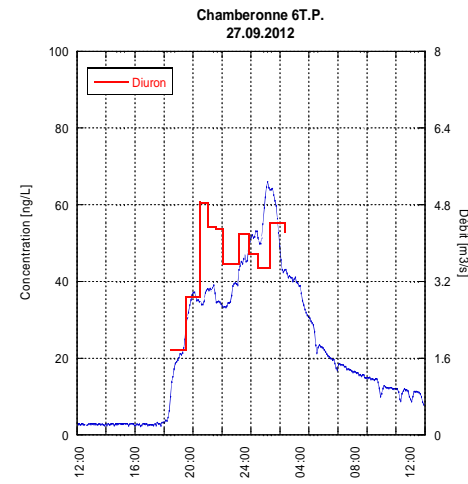
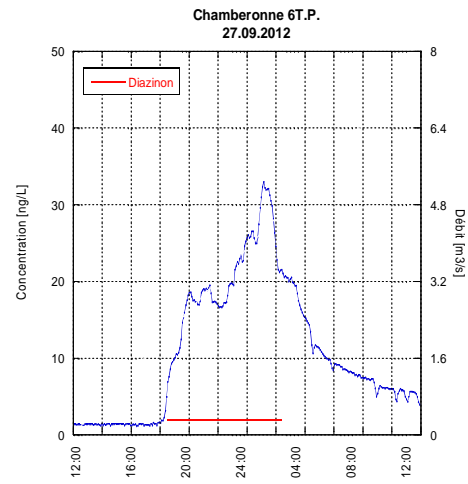
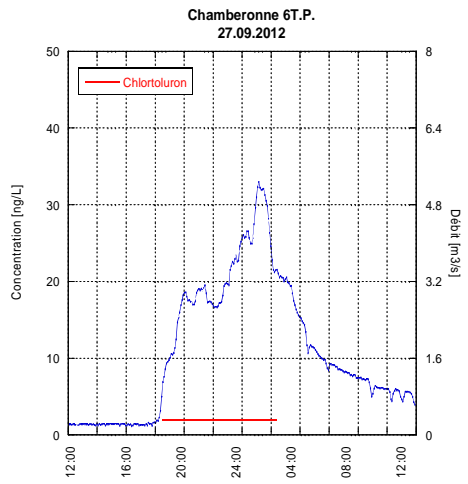
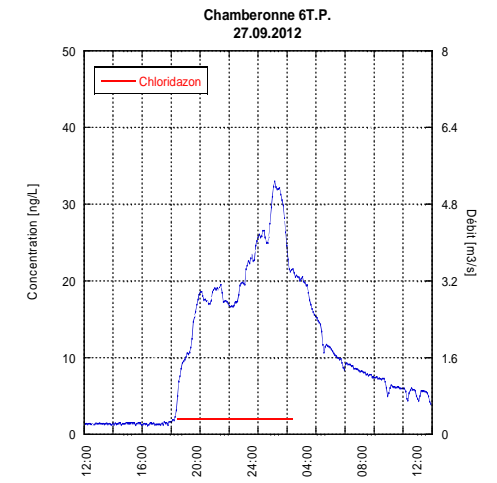
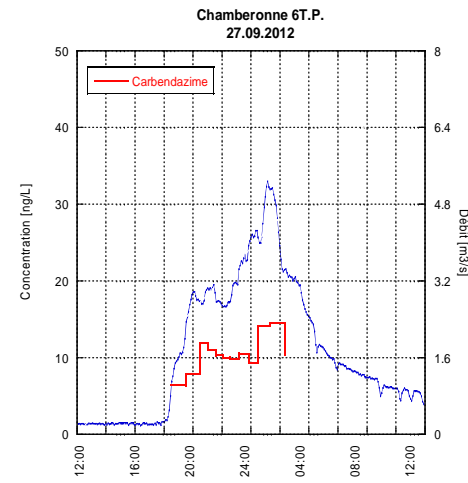
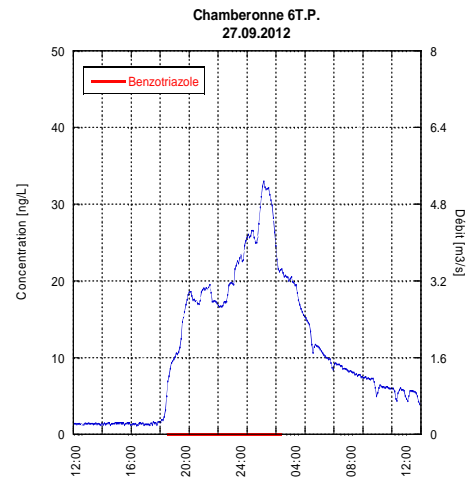
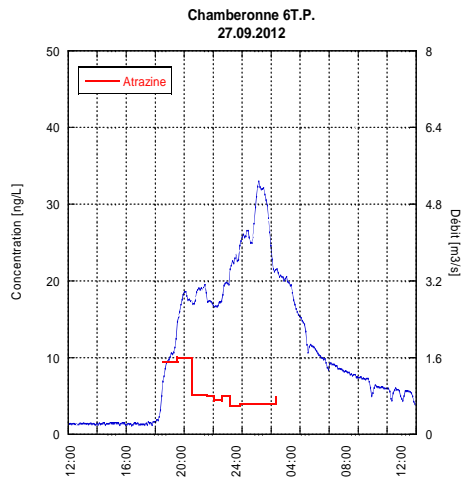


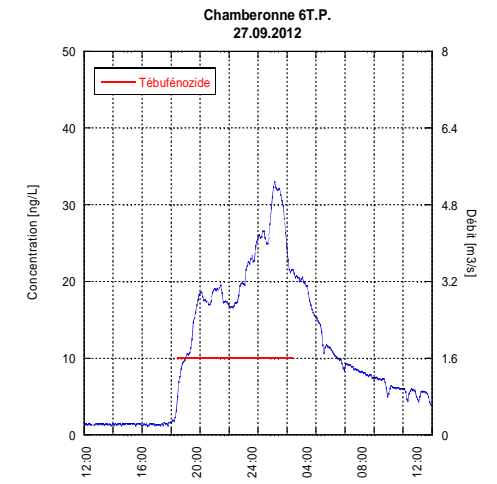
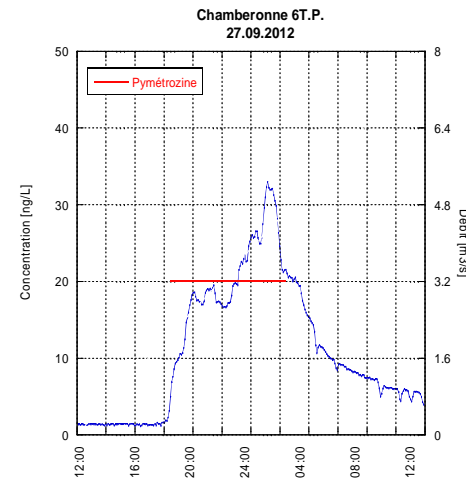
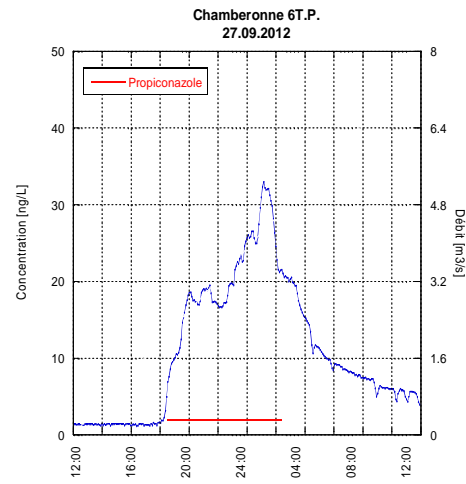
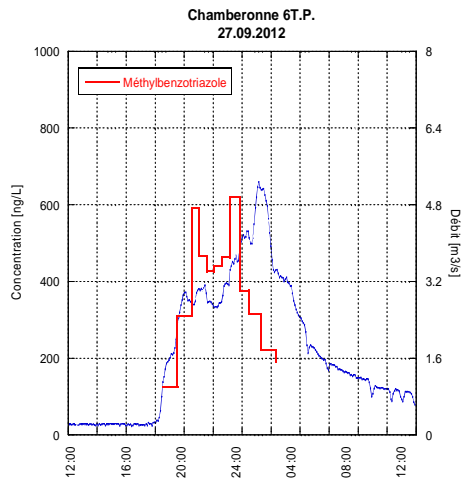
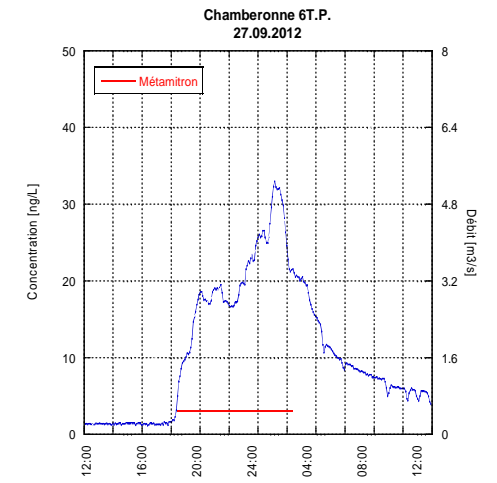
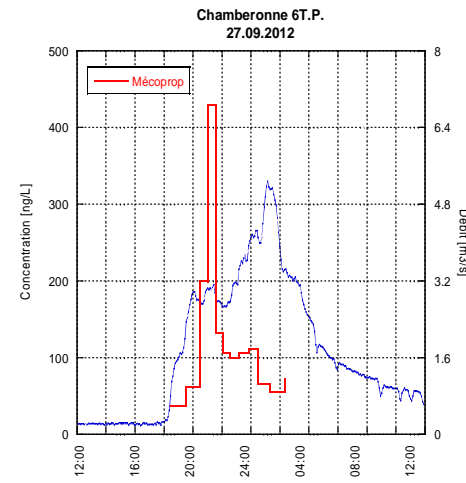
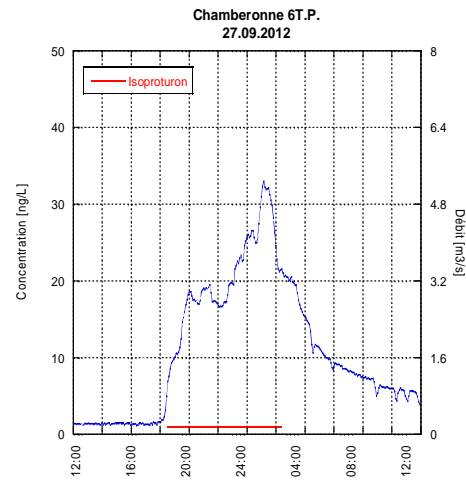
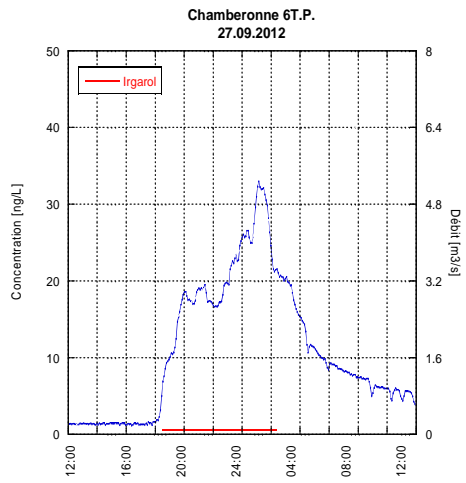




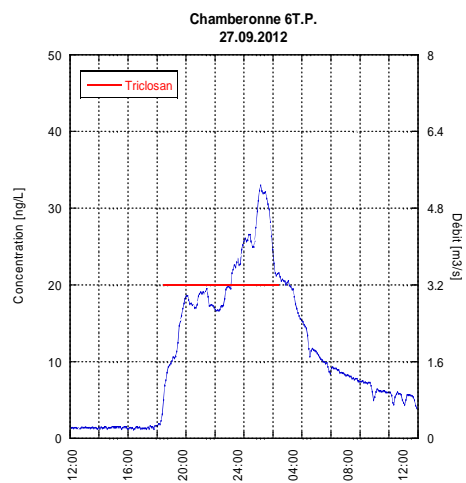
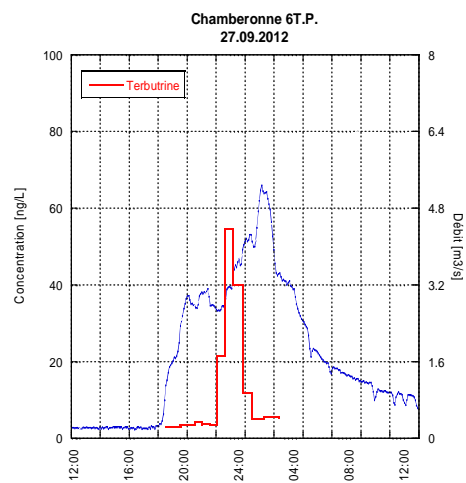
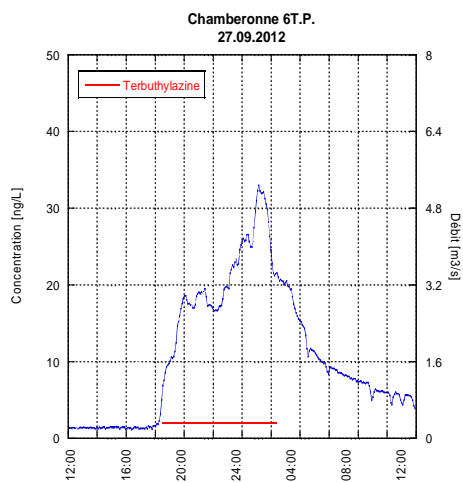










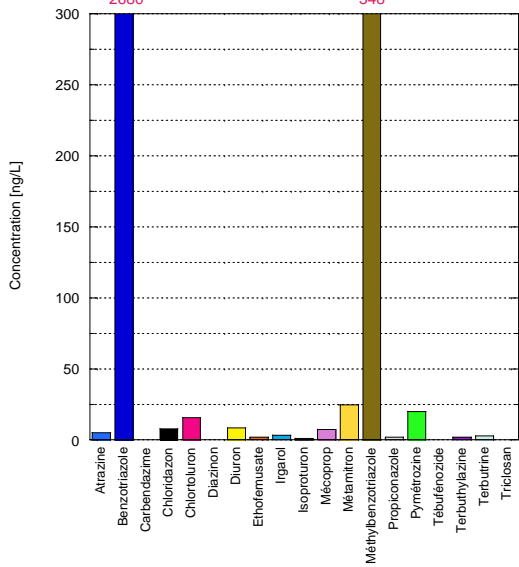




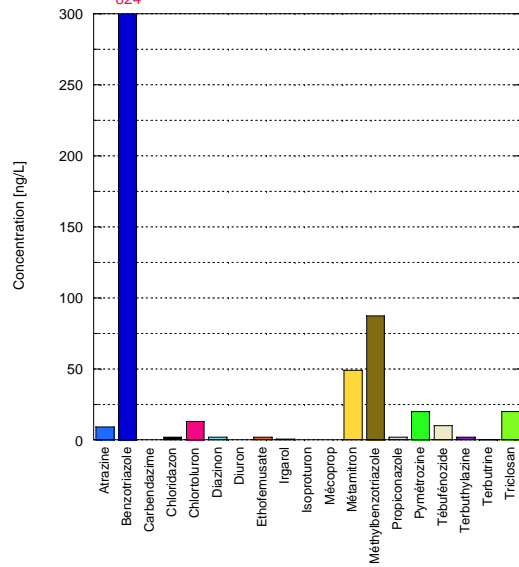




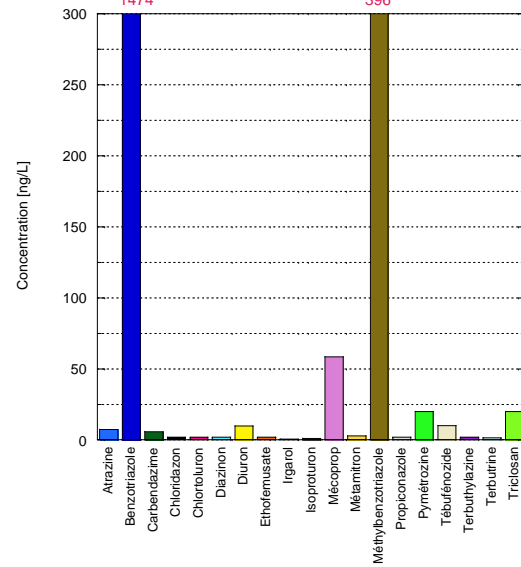
Venoge 1 T.S.  
22.03.2012



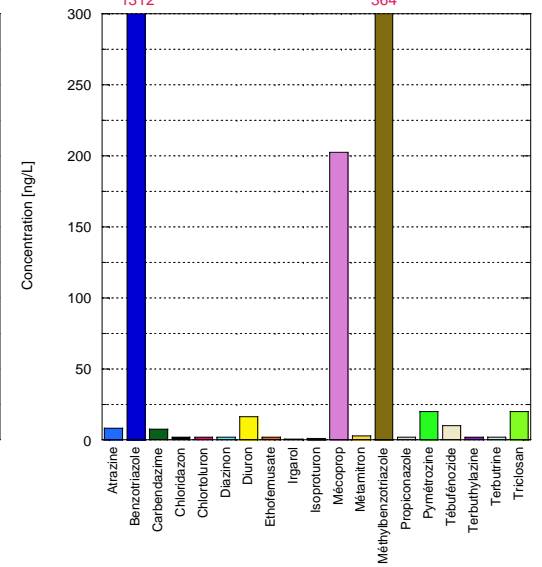
Venoge 2 T.S.  
28.04.2012



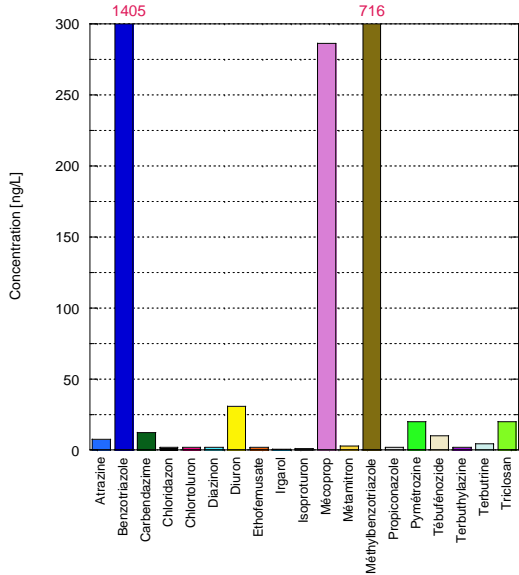
Venoge 3 T.S.  
09.09.2012



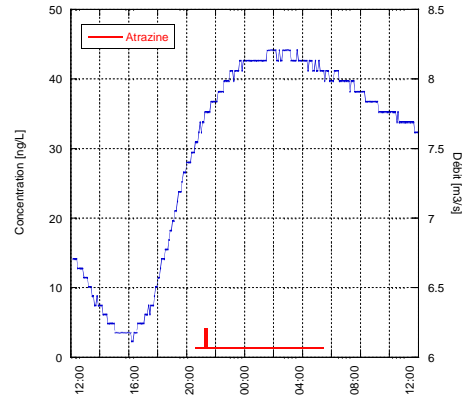
Venoge 4 T.S.  
25.09.2012



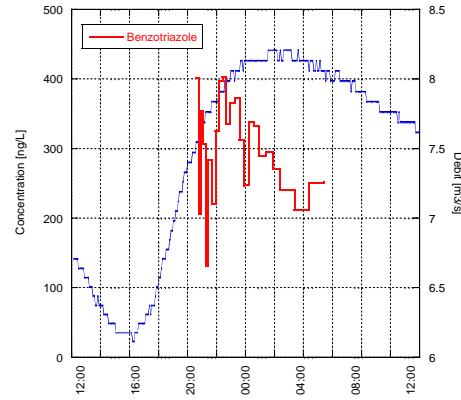
Venoge 4 T.P. moy  
24.09.2012



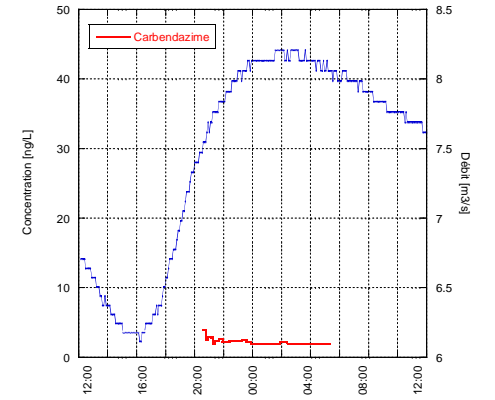
Venoge 1 T.P.  
02.05.2012

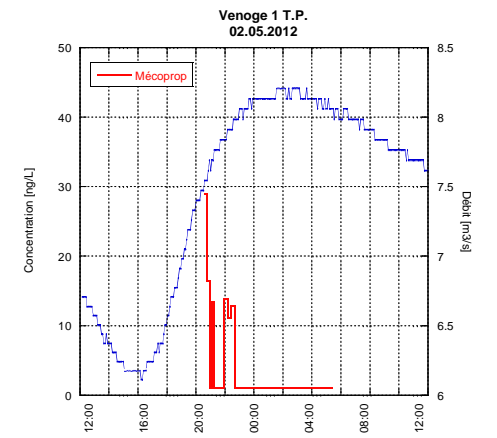
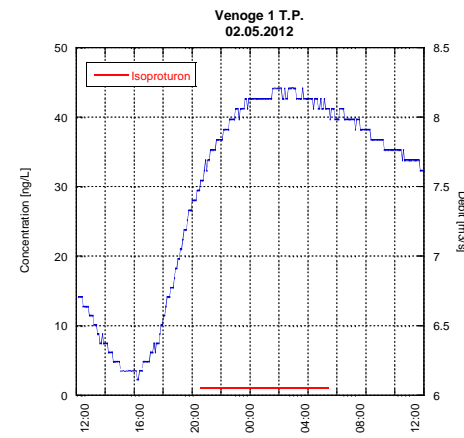
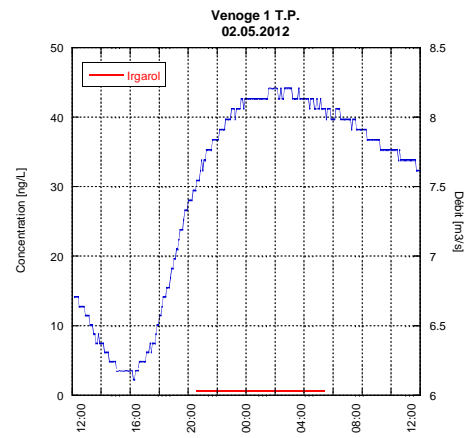
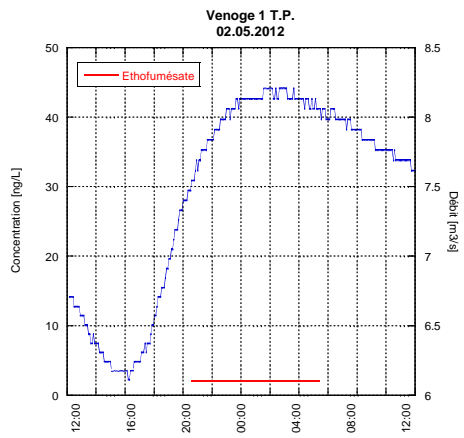
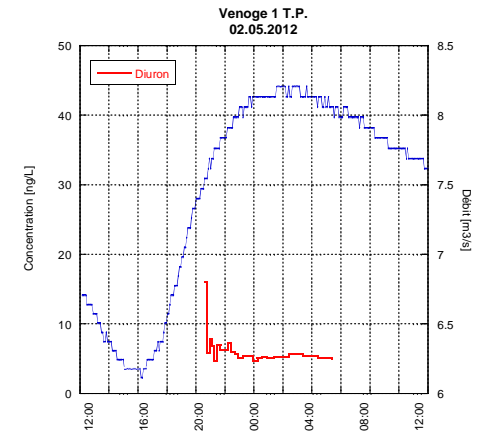
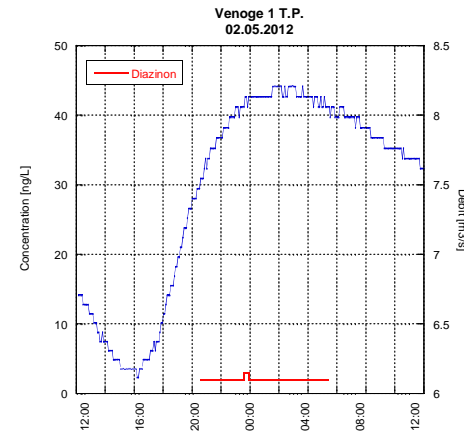
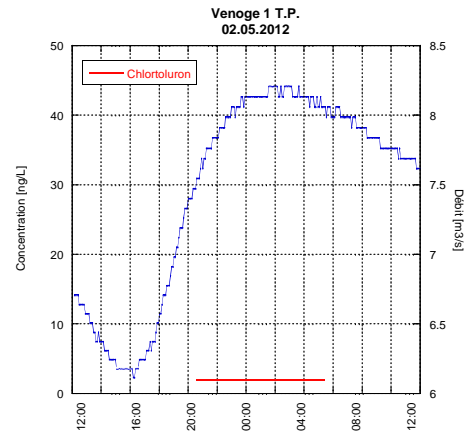
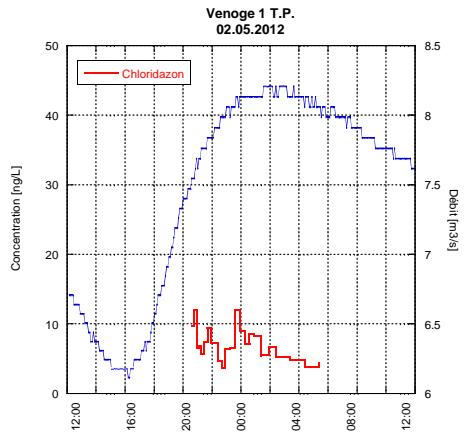


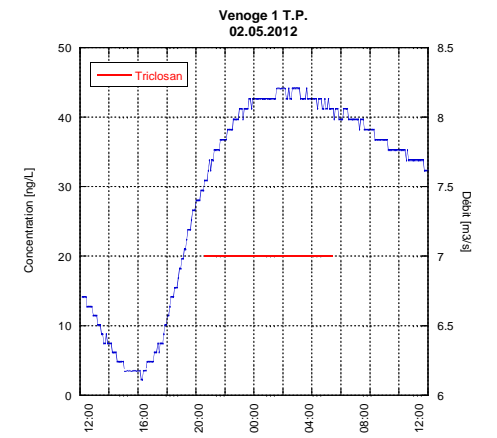
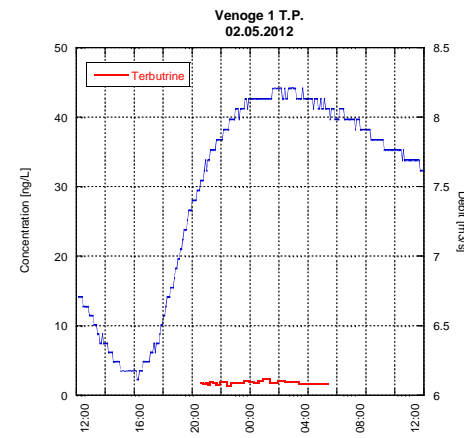
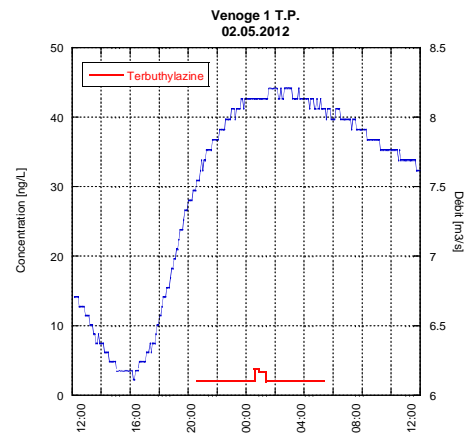
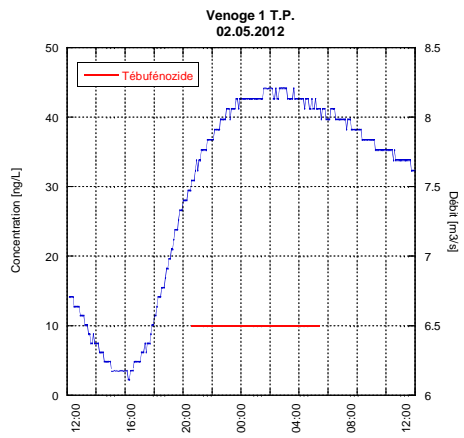
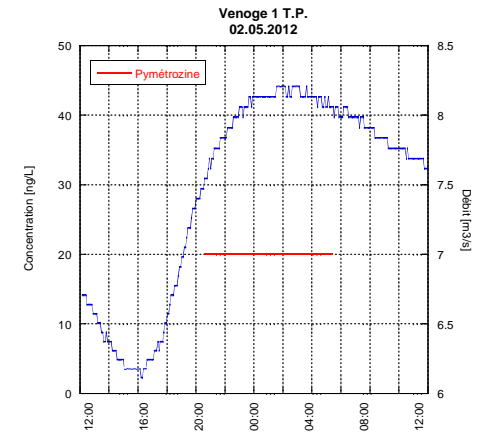
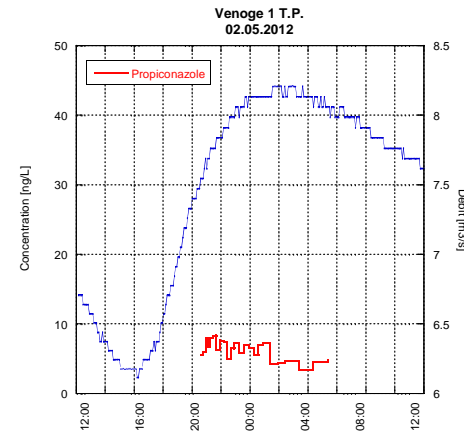
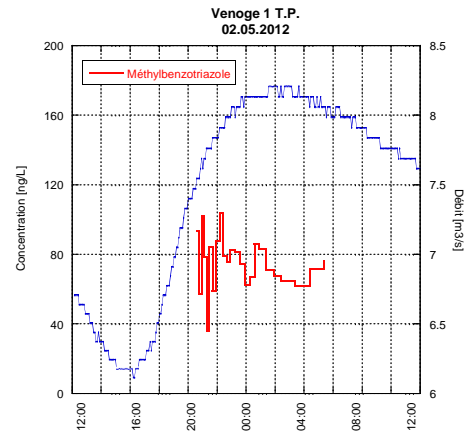
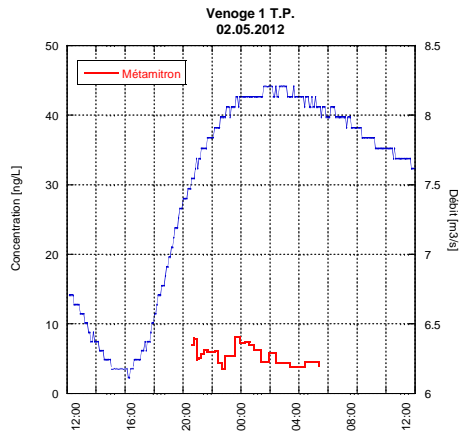
Venoge 1 T.P.  
02.05.2012

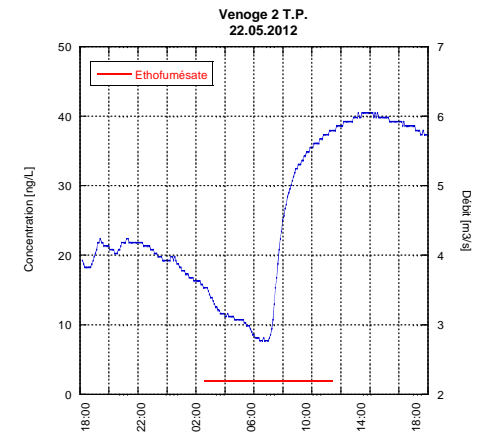
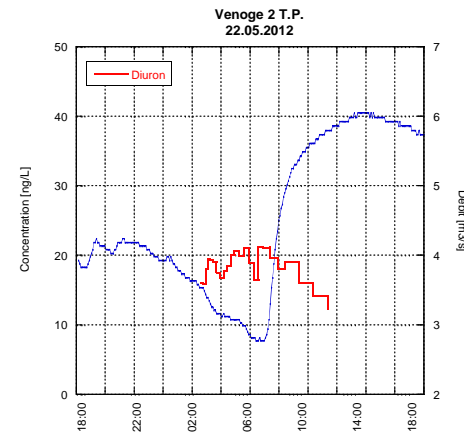
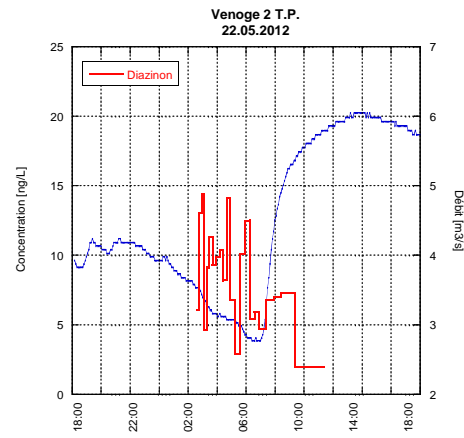
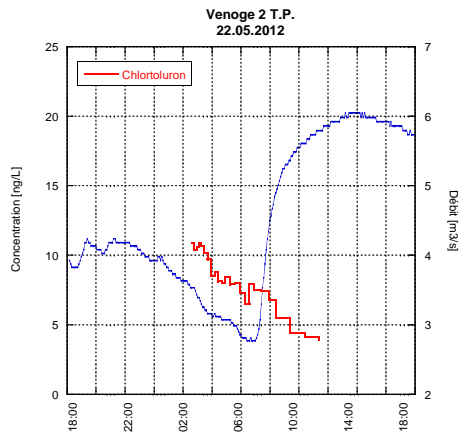
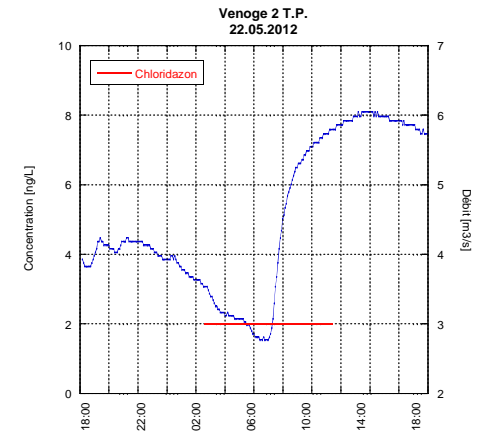
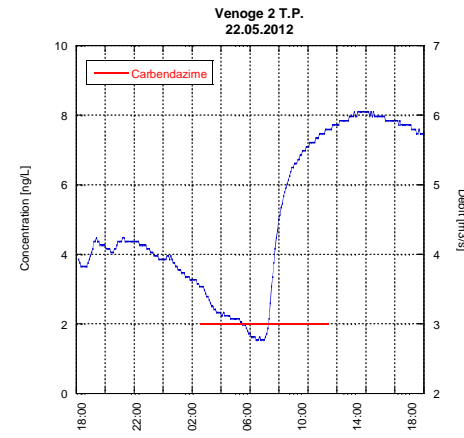
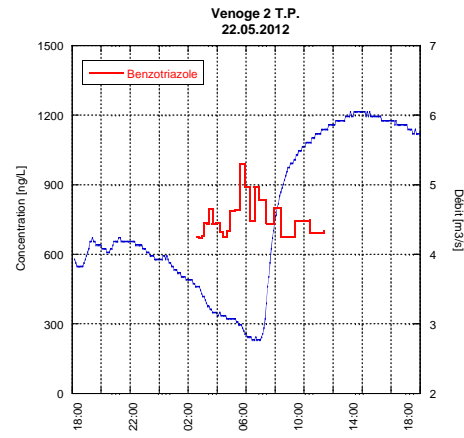
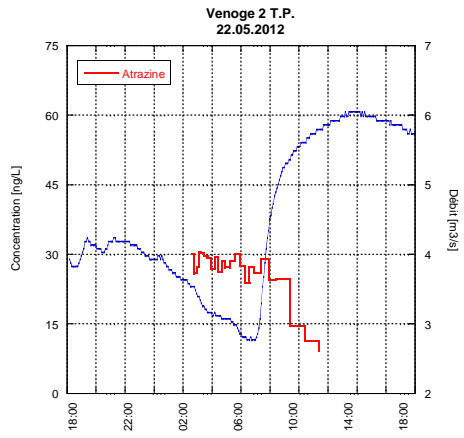


Venoge 1 T.P.  
02.05.2012

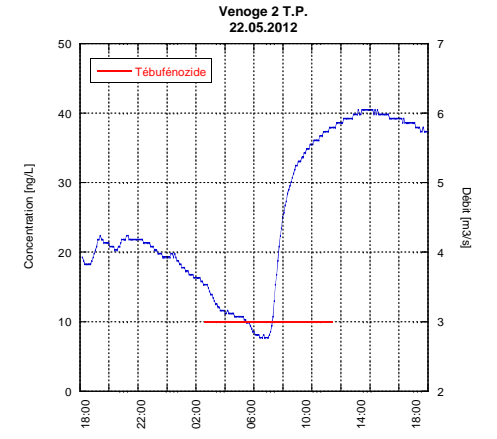
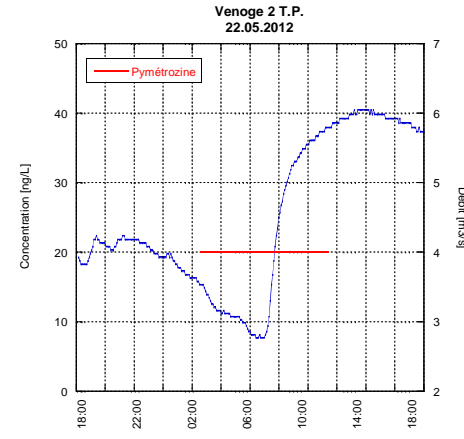
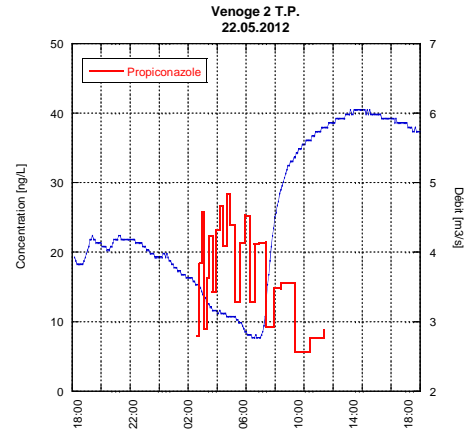
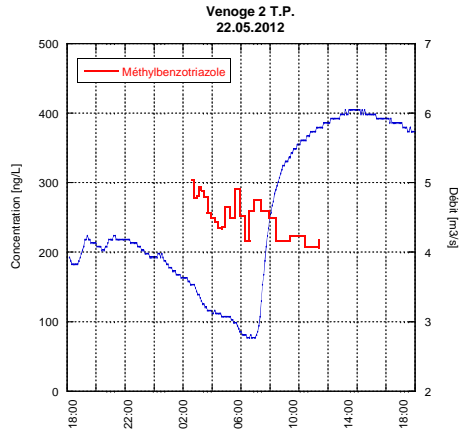
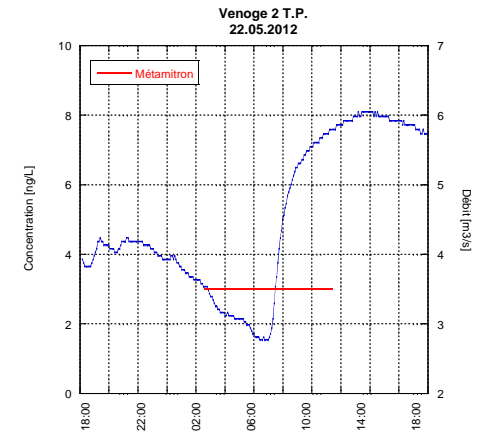
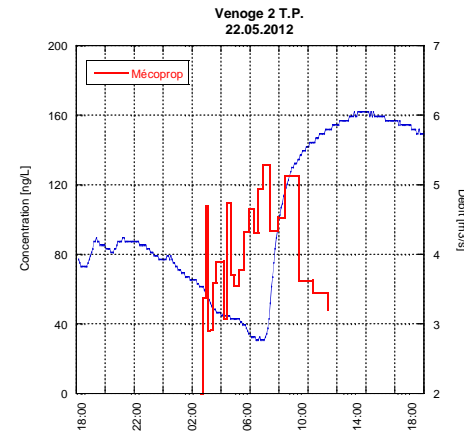
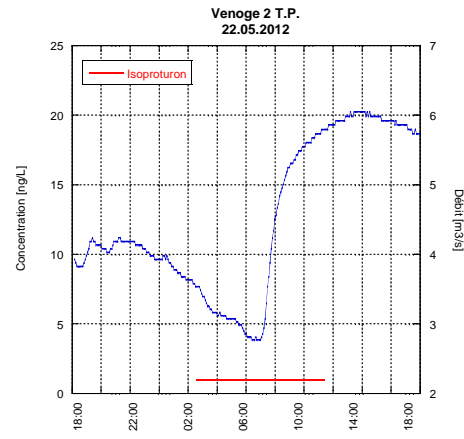
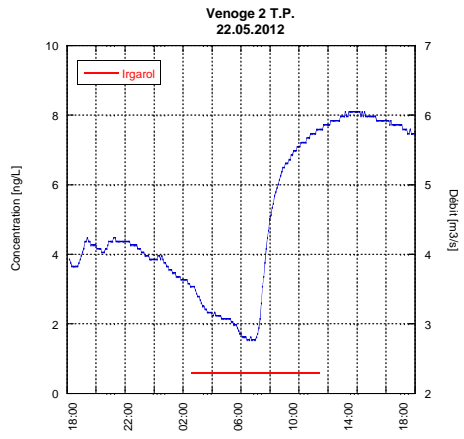


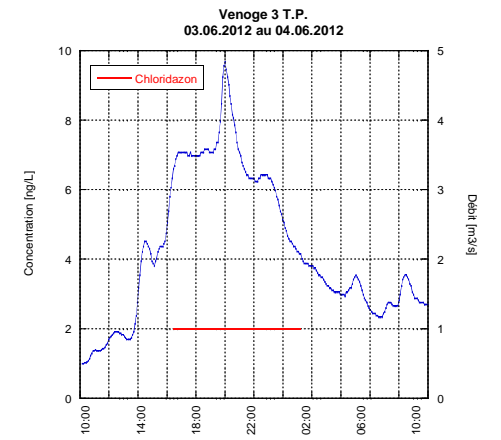
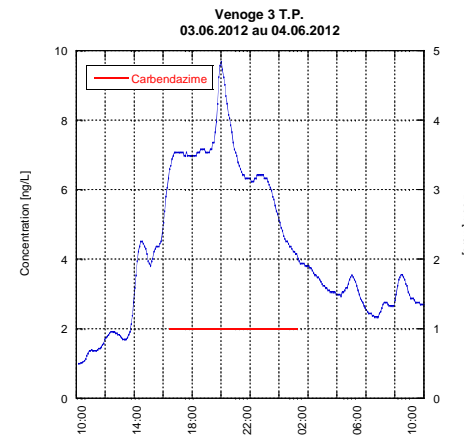
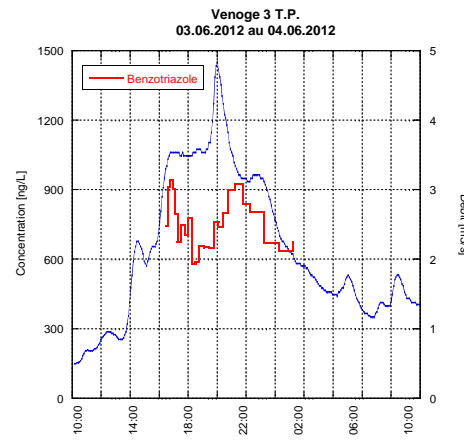
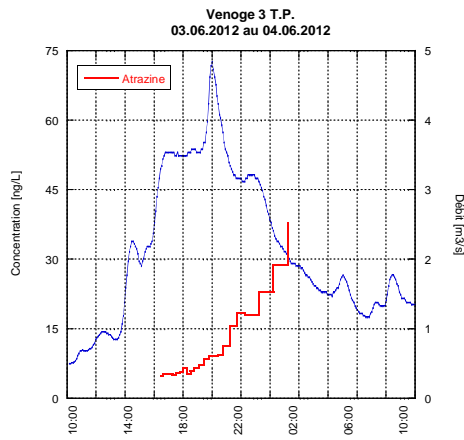
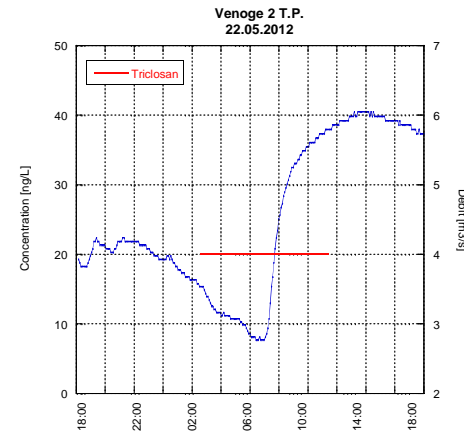
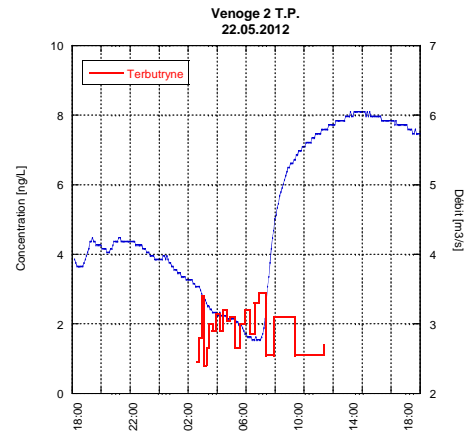
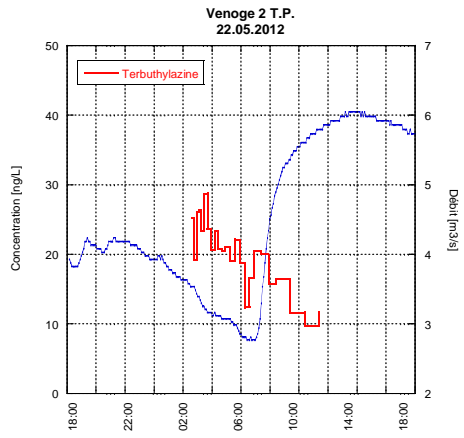


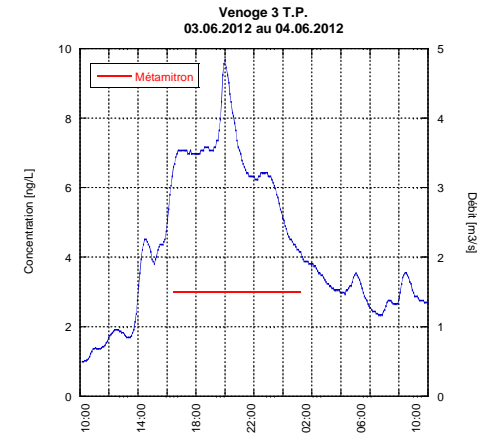
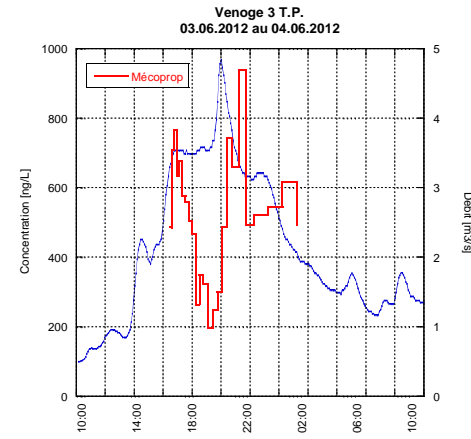
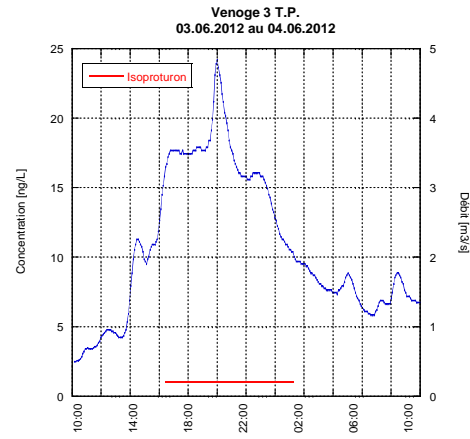
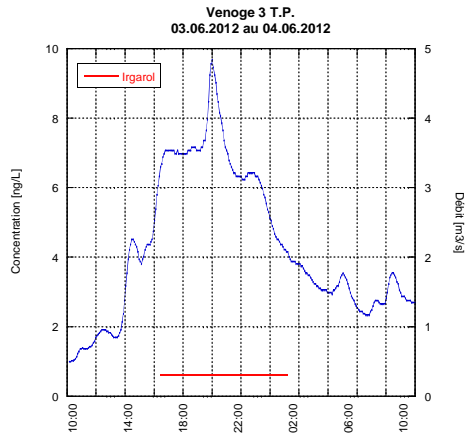
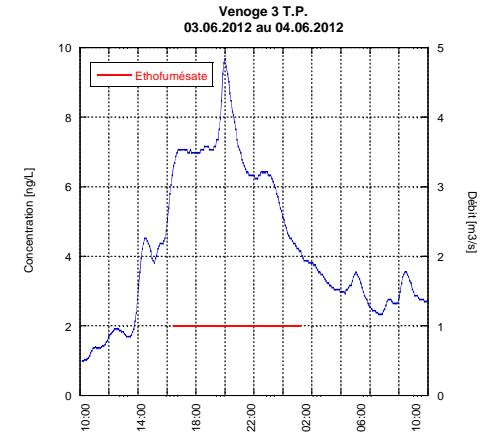
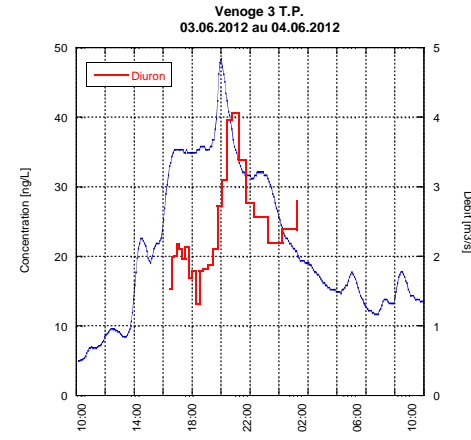
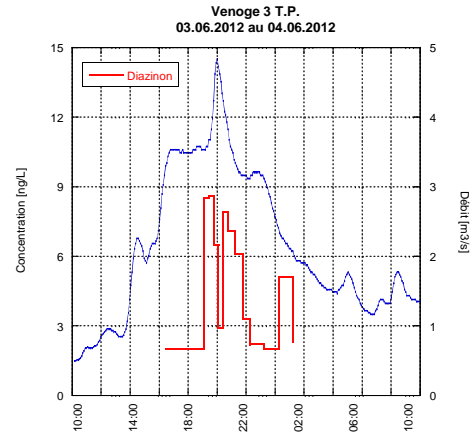
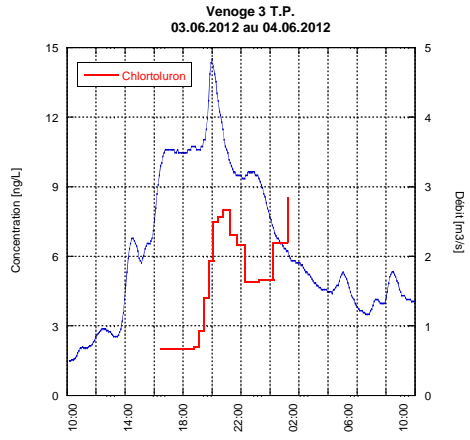


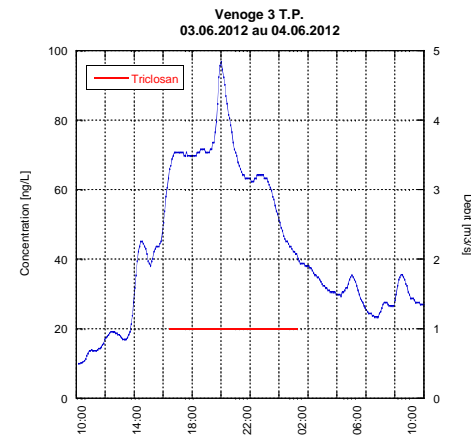
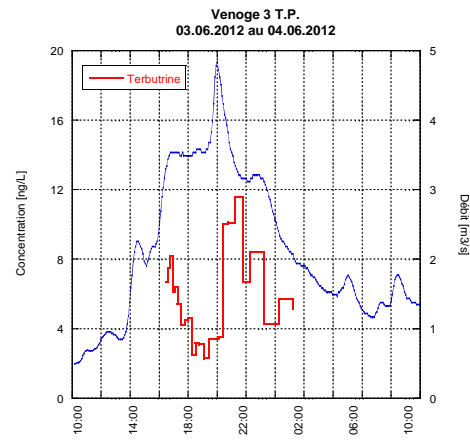
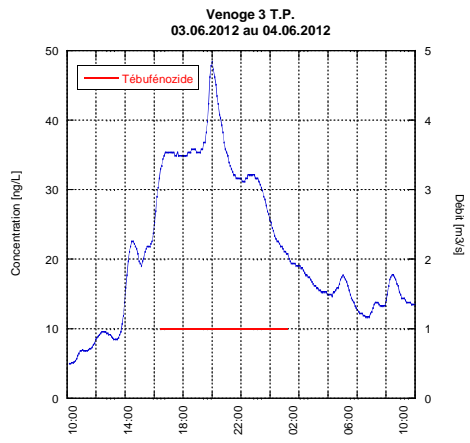
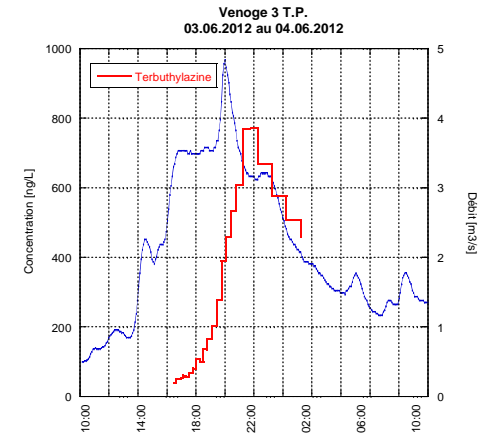
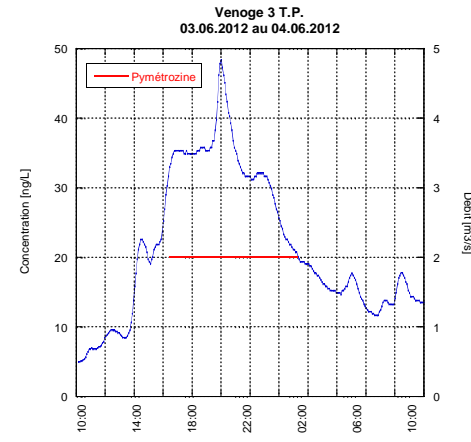
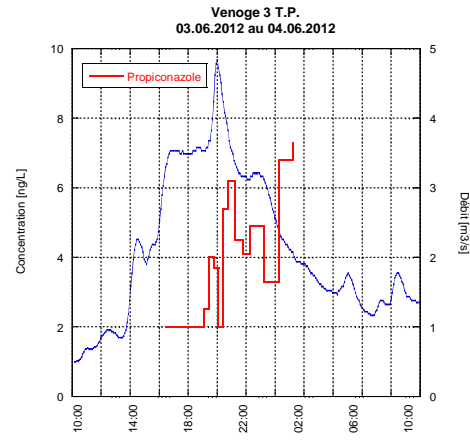
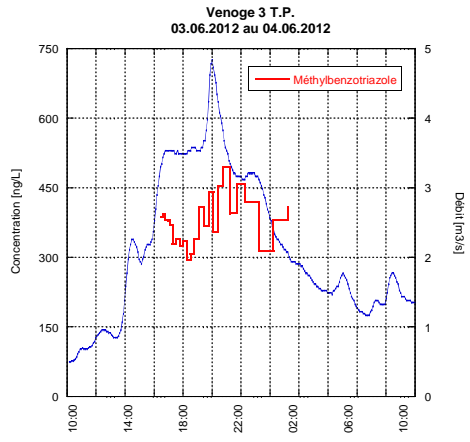


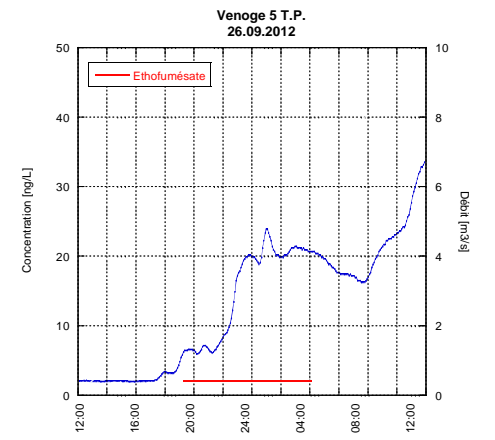
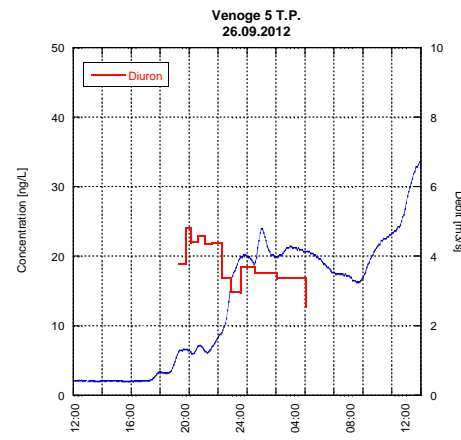
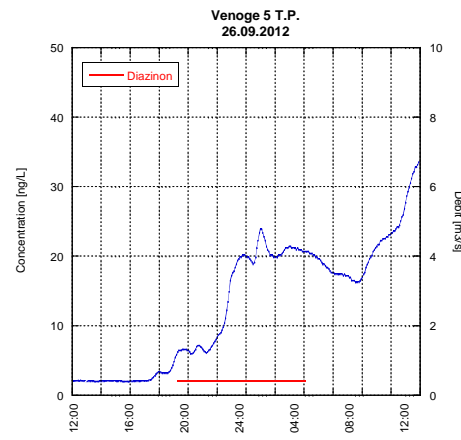
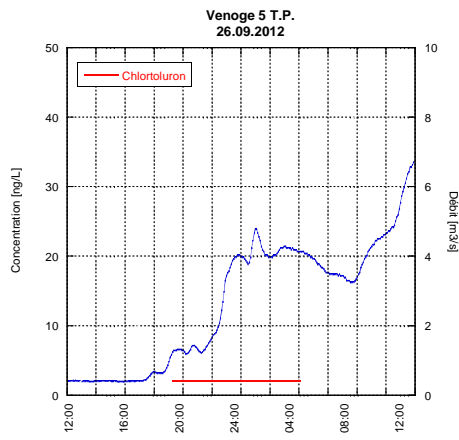
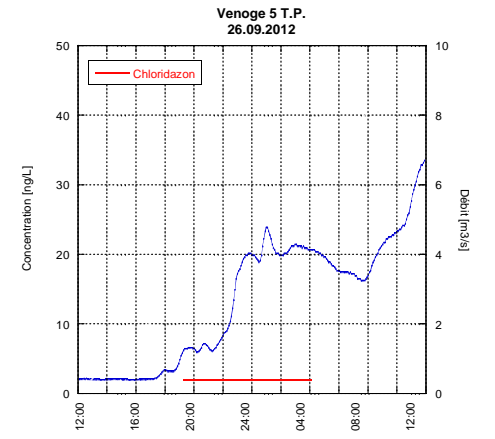
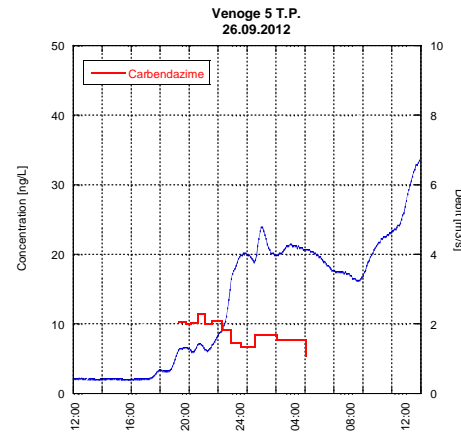
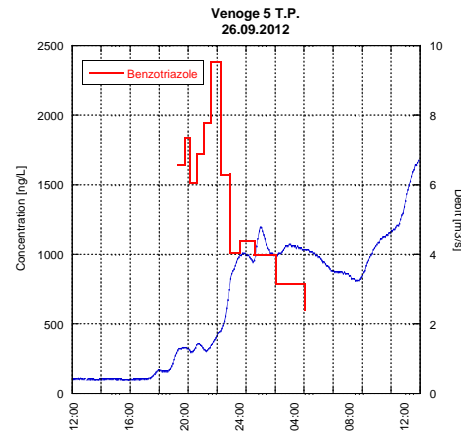
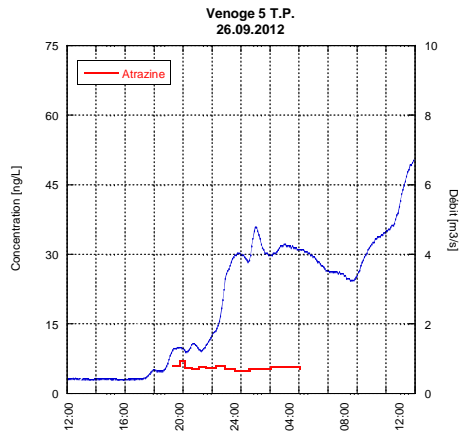


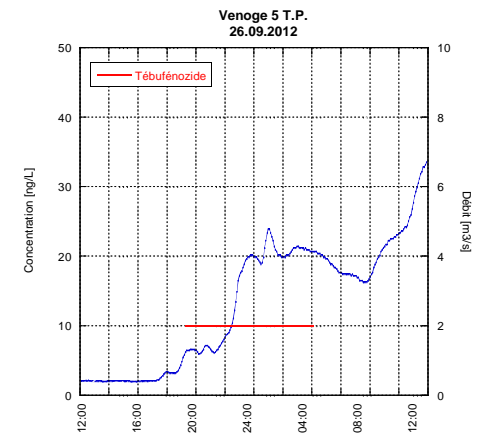
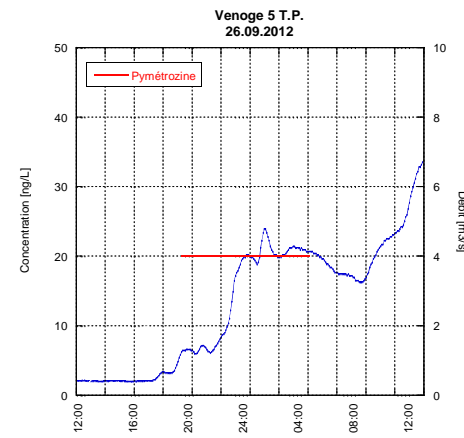
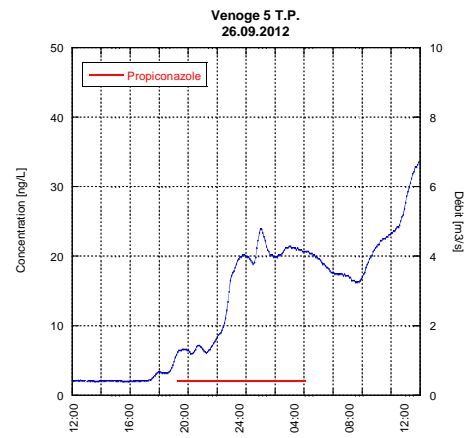
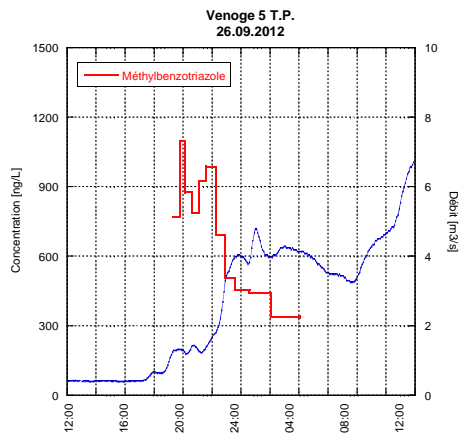
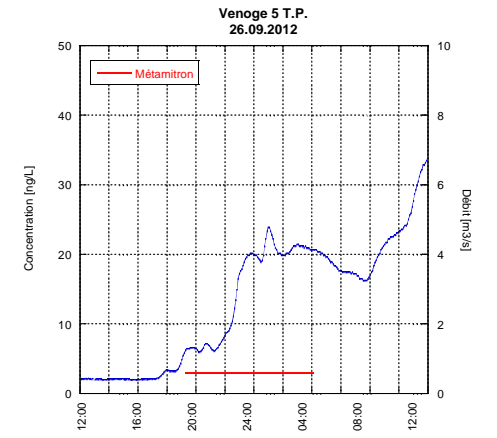
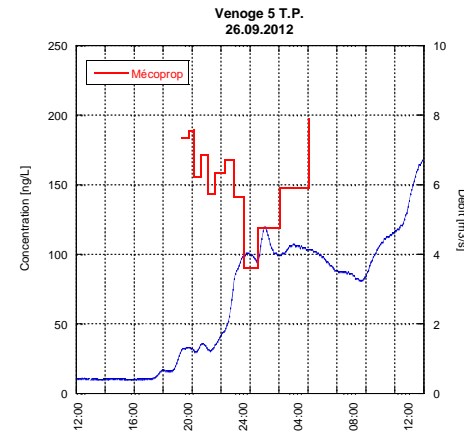
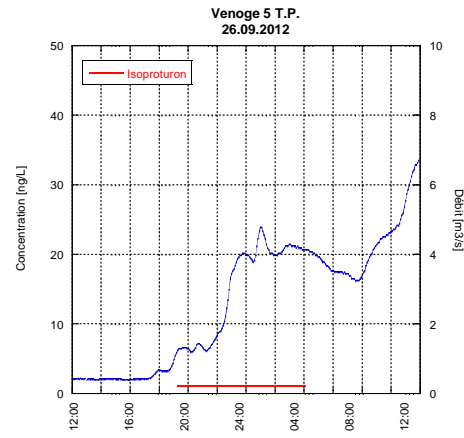
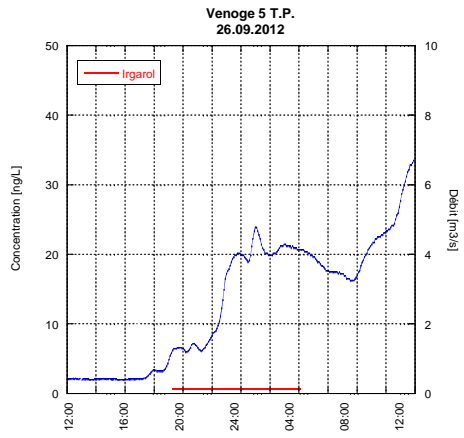


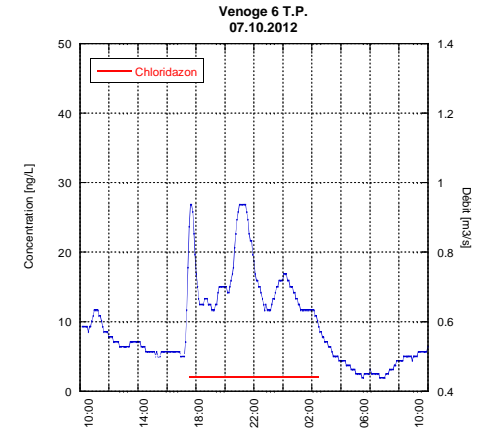
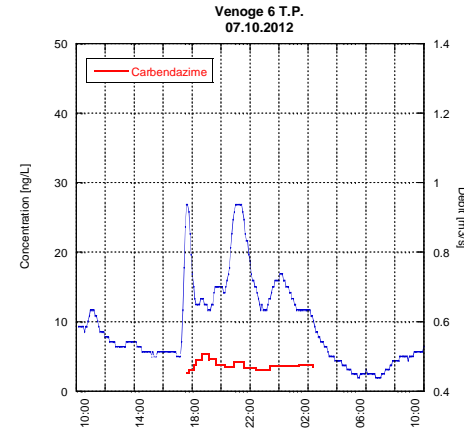
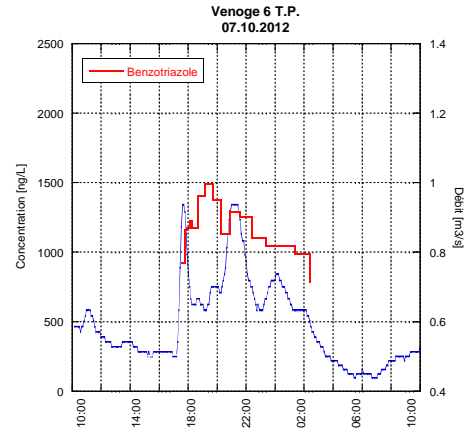
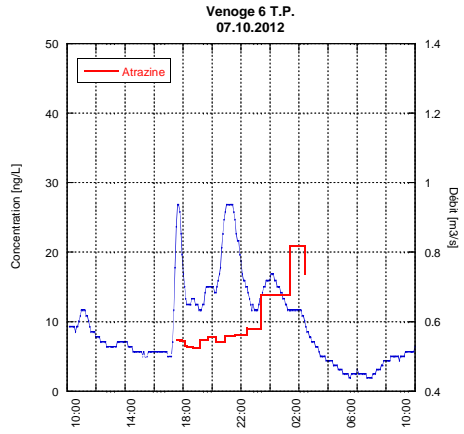
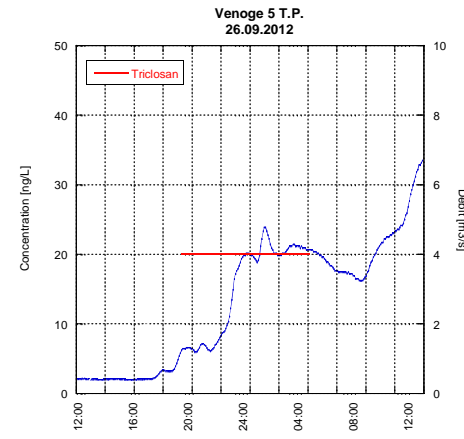
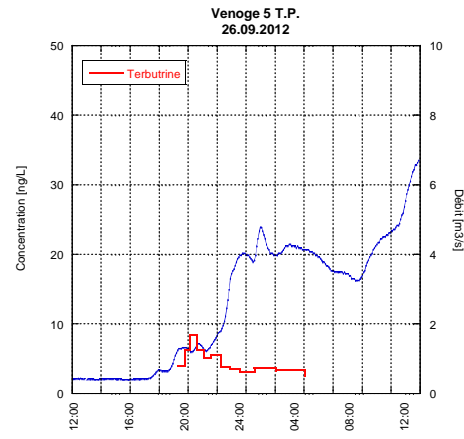
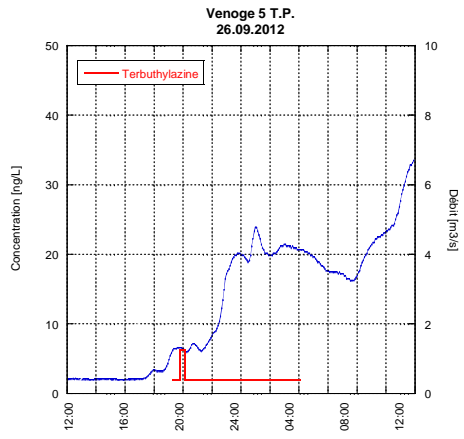


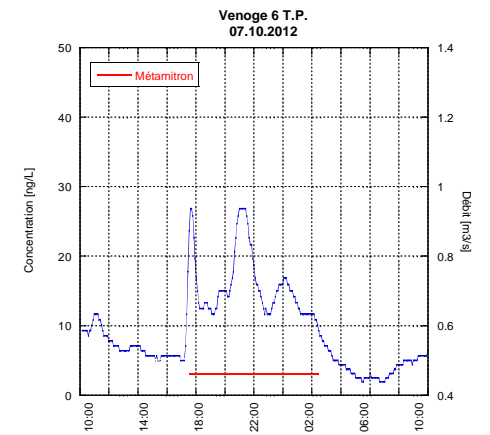
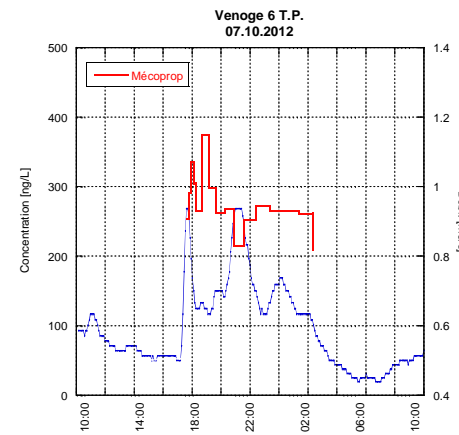
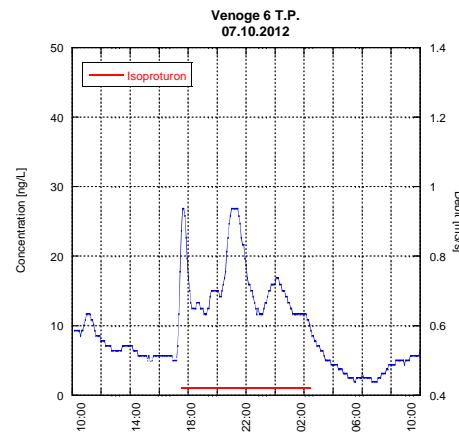
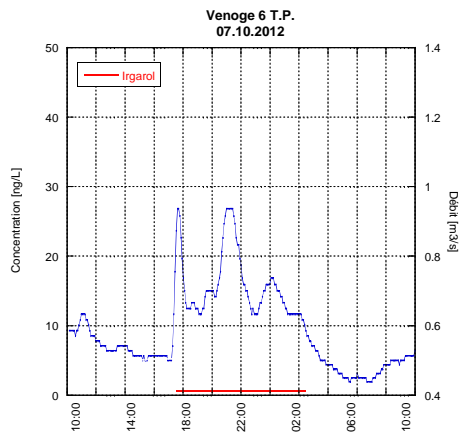
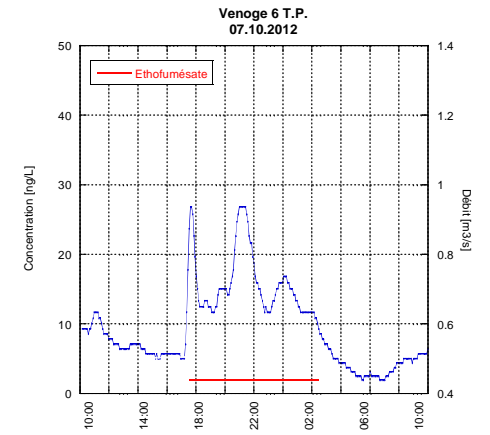
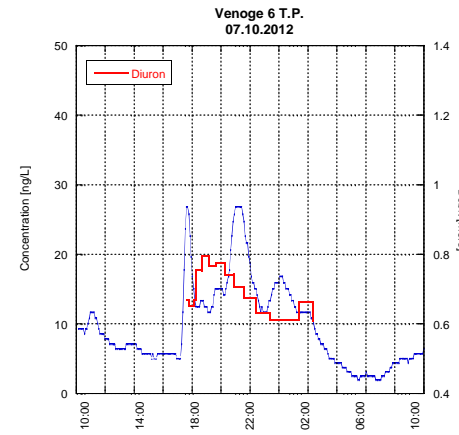
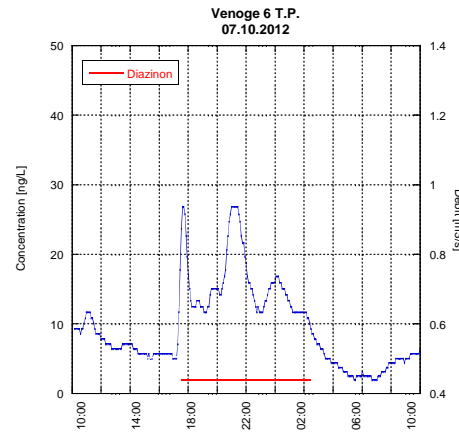
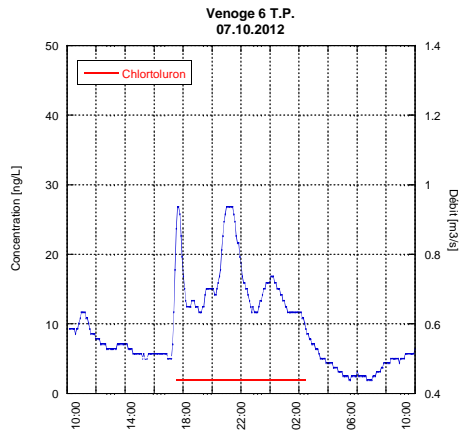




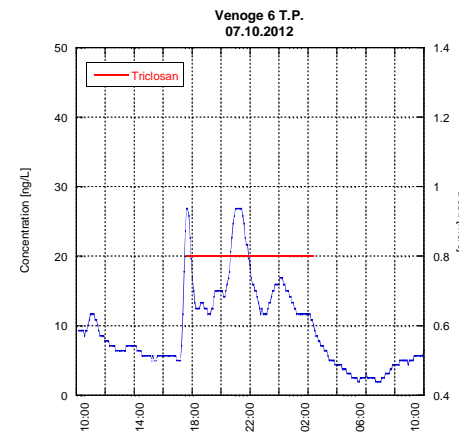
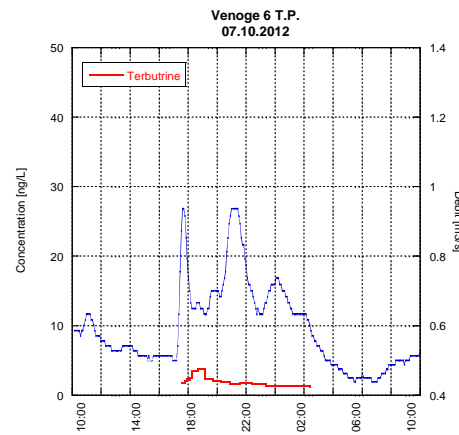
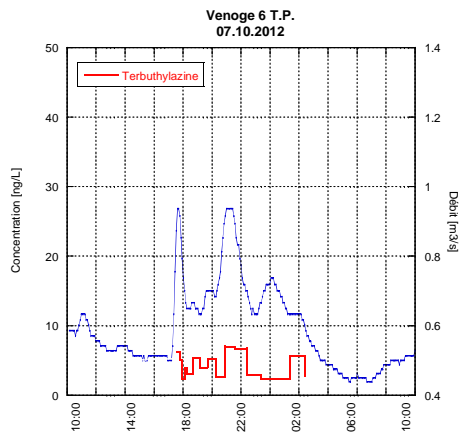
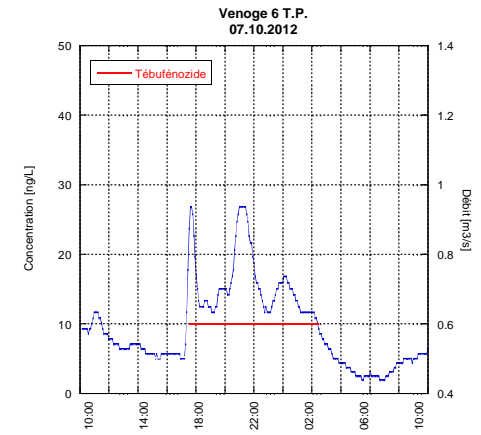
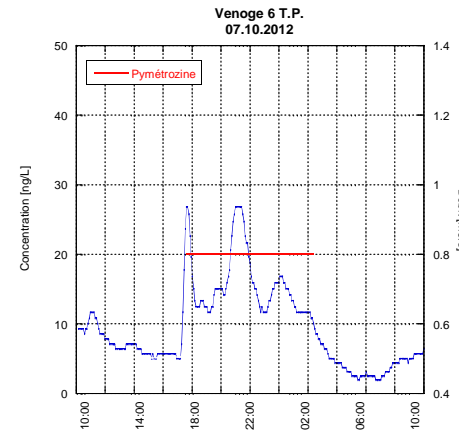
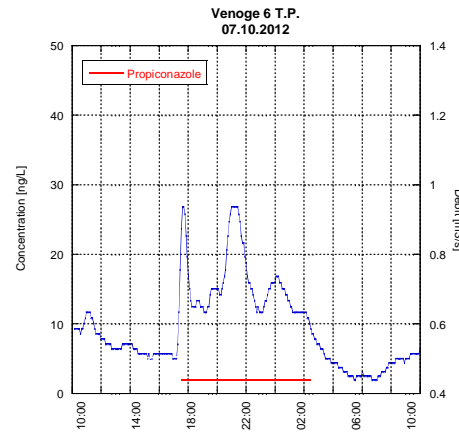
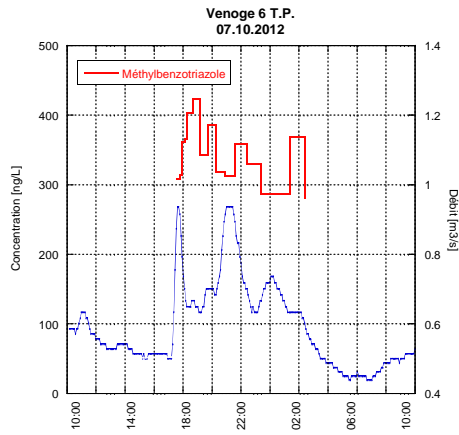














Multikomponenten-Screening von  
Mikroverunreinigungen in der Rohne  
bei Porte-du-Scex

- vertraulich -

**Abschlussbericht**

an das Bundesamt für Umwelt BAFU

**Philipp Longrée und Heinz Singer; Eawag**

Dübendorf, März 2013

## Ausgangslage

Organische Mikroverunreinigungen aus verschiedenen Quellen können die Oberflächengewässer nachteilig beeinträchtigen. Messdaten sind eine wichtige Grundlage um das Ausmass der Beeinträchtigung zu beurteilen. Deshalb sollen im Auftrag des BAFU in der Rhone die Einträge von Mikroverunreinigungen, insbesondere aus diffusen und industriellen Einleitungen untersucht werden. Die Eawag verfügt über neueste analytische Möglichkeiten, welche in dieser Studie im Einzugsgebiet des Genfersees gezielt eingesetzt werden sollen, um so die Aussagemöglichkeiten hinsichtlich der Gewässerqualität umfänglich beurteilen zu können.

## Projektbeschreibung

Ziel dieses Projektes ist es insgesamt drei 14-Tages-Mischproben aus der Rhone von März, Mai und Juni umfassend auf organische Mikroverunreinigungen zu untersuchen. Während die Probe im März bei Trockenwetterabfluss vor allem die Belastung der Rhone mit Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser abbilden soll, wird mit der Probenahme im Mai und Juni während Regenereignissen versucht den Pestizidabtrag von landwirtschaftlichen Feldern zu erfassen. Zur Analytik kommt hierbei eine Methode auf der Basis der Flüssigchromatographie gekoppelt an die hoch auflösende Massenspektrometrie zum Einsatz, welche in einem BAFU-finanzierten Projekt von der Eawag für die Rheinüberwachungsstation Weil bei Basel entwickelt wurde. Mit dieser Methode können aktuell 383 Mikroverunreinigungen analysiert werden. Wie die Untersuchungen am Rhein gezeigt haben, besitzen diese Substanzen eine schweizweite Relevanz und repräsentieren wichtige punktuelle und diffuse Eintragsquellen. Die erzielten Ergebnisse an der Rhone werden den Befunden am Rhein gegenübergestellt.

Des Weiteren werden die Proben qualitativ auf weitere 66 rhonespezifische Mikroverunreinigungen anhand eines exakten Massen-Screenings untersucht.

## Probenahme und Analytik

### Probenahme

Die Probenahme wurde durch Mitarbeiter der EPFL Lausanne durchgeführt. Am 12. Juli 2012 erreichten die teilgefrorenen Proben der drei Probenahme-Kampagnen die Eawag. Nach dem Auftauen wurde aus den bereits abflussproportional vorgemischten 4- bzw. 2-Tages-Mischproben für jede Kampagne eine abflussproportionale 14 Tages Mischprobe erstellt und bis zur Messung bei -20°C erneut eingefroren. Ein Transportschaden erforderte für die Juni Probe (Kampagne C) eine Anpassung der Mischung. Die Zusammenstellung der Einzelproben und die Mischung der Proben sind in Tabelle 6 im Anhang aufgelistet.

### Beschreibung der Analysenmethode

#### Probenaufbereitung

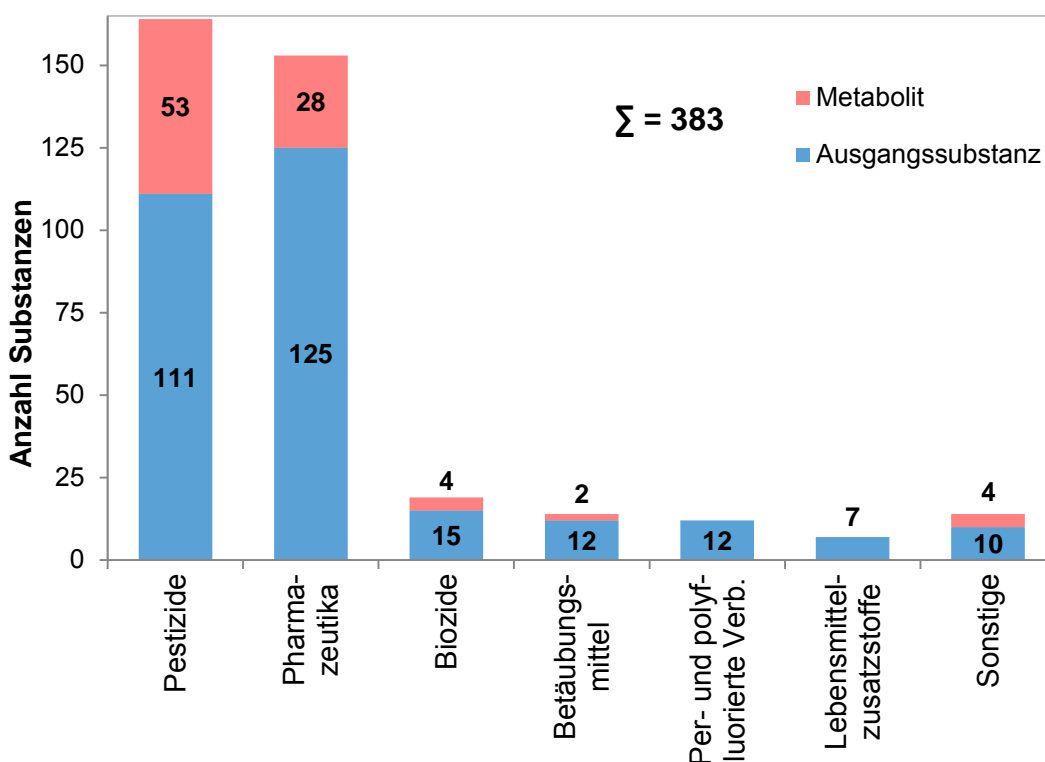
Für die Aufarbeitung wurde 1 L der aufgetauten Proben mit Ameisensäure oder Ammoniak auf pH 6.5 eingestellt. Anschliessend wurde die Proben mit einem Glasfaserfilter (GF/F; ca. 0.7 µm Porengrösse, Whatman) filtriert. Zur Kompensation von Substanzverlusten und Störungen bei der LC-MS-Messung wurden anschliessend 163 isotopenmarkierte Substanzen in einer Konzentration von 200 ng/l zu jeder Probe hinzugefügt. Bedingt durch die geringe Probenmenge konnte keine Rhone-Probe zur Bestimmung der Analyten-Wiederfindung mit Referenzstandards aufgestockt werden. Zur Bestimmung der Wiederfindung wurde daher ein anderes Fliessgewässer mit einer Konzentration von 200 ng/L der Analyt-Mixlösung aufgestockt. Für die Festphasenextraktion (SPE) wurden ‚layered mix-bed‘ Kartuschen verwendet, bei denen als Adsorbiermaterial 200 mg Oasis HLB und 350 mg eines Gemisches aus Strata-X-AW (schwacher Anionenaustauscher), Strata-X-CW (schwacher Kationenaustauscher) und Isolute ENV+ zum Einsatz kamen. Die Wasserproben wurden mittels einer Vakuum-Extraktionsbox bei Unterdruck mit einer Fliessgeschwindigkeit von etwa 10 ml/min über die SPE-Kartuschen gesaugt. Die auf dem Adsorbiermaterial angereicherten Analyten wurden mit 6 ml eines basischen und 3 ml eines sauren Gemisches aus Ethylacetat/Methanol (50:50, V:V) von den getrockneten Kartuschen eluiert. Das Eluat wurde durch Einblasen eines leichten Stickstoffstroms bis auf 100 µl eingengt und mit Reinstwasser (HPLC-Reinheit) auf 1 ml Endvolumen exakt aufgefüllt. Abschliessend wurde das Extrakt durch einen 0.45 µm Spritzenfilter (regenerierte Cellulose) direkt in ein 2 ml Vial filtriert und bis zur Messung gekühlt bei 4°C gelagert.

## Chromatographie

Zur chromatographischen Trennung wurden 20 µl des Extrakts auf eine HPLC-Säule, Waters XBridge C-18 (2.1x50 mm, 3.5 µm) mit einer Vorsäule (2.1x10 mm) des gleichen Materials injiziert. Das Laufmittel bestand aus Wasser (Eluent A) und Methanol (Eluent B), jeweils in HPLC-Reinheit. Beide Eluenten wurden mit 0.1 Vol% konzentrierter Ameisensäure versetzt. Der LC-Gradient für die Trennung war wie folgt: von 0 bis 4 min wurde der Anteil des Eluenten B von 10 % auf 50 % und anschliessend von 4 bis 17 min von 50 % auf 95 % linear erhöht und auf diesem Niveau für weitere 6 min belassen. Vor der nächsten Injektion wurde die Säule bei den Anfangsbedingungen mit 90 % A und 10 % re-equilibriert. Die Flussrate betrug 0.2 mL/min bei einer Säulentemperatur von 30 °C.

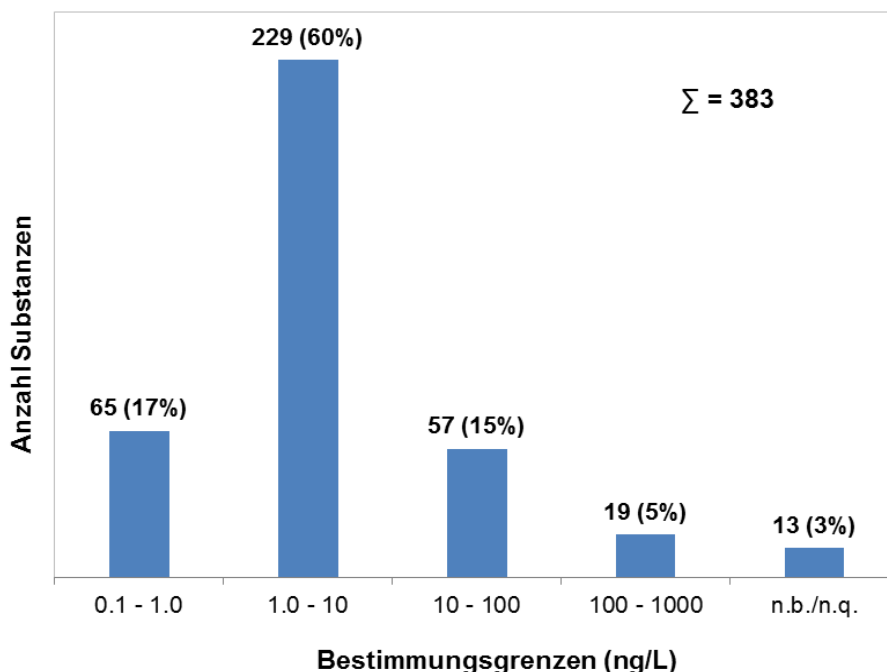
## Detektion und Auswertung

Mit der beschriebenen Methode werden derzeit 383 Wirkstoffe und Metabolite aus den in Abbildung 1 aufgeführten Substanzgruppen analysiert, wobei in den Rhone-Proben 77 % der Analyten eine Bestimmungsgrenze unter 10 ng/L aufweisen. In dieser Messung konnten für 13 Substanzen keine Bestimmungsgrenzen in der Probenmatrix ermittelt werden. Für die 370 verbleibenden Substanzen wurden Nachweisgrenzen von 0.1 ng/L bis 1000 ng/L erreicht (vgl. Abbildung 2).



**Abbildung 1** Verteilung der 383 im Screening analysierten Substanzen auf die Substanzgruppen (Sonstige = Industriechemikalien, Korrosionsschutzmittel, Körperpflegemittel und Tracer)

Die Ionisierung der Substanzen erfolgte mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) bei einer Spray-Spannung von 4 kV und einer Kapillar-Temperatur von 300°C. Für die Detektion der Substanzen wurde ein hochauflösendes Massenspektrometer (QExactive) von Thermo Fisher Scientific Corporation verwendet.



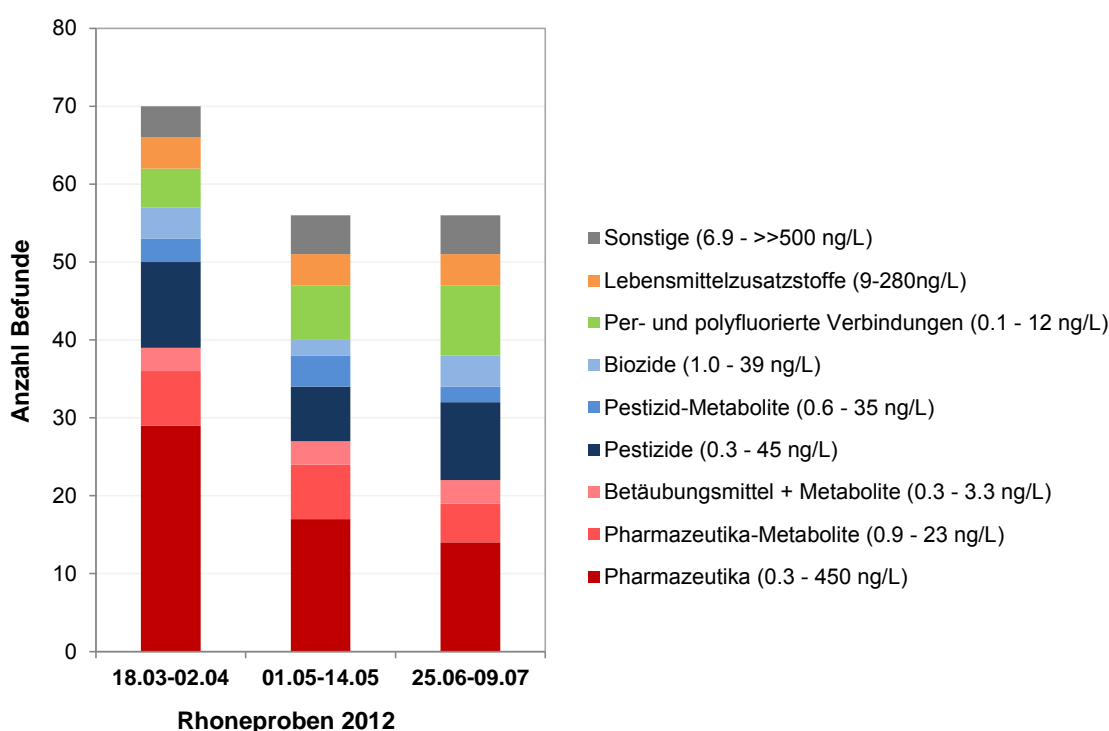
**Abbildung 2** Verteilung der Bestimmungsgrenzen der 383 analysierten Substanzen. Für 13 Substanzen konnte in dieser Messung keine Bestimmungsgrenze ermittelt werden.

Für das Screening der ausgewählten Zielsubstanzen wurden mit dem Orbitrap Massenspektrometer Full-Scan-Spektren von 100-1000 m/z mit einer Massenauflösung von 140`000 (bei 200 m/z) im negativen und positiven Ionisierungsmodus aufgezeichnet. Zusätzlich wurden für alle Zielsubstanzen informationsabhängige HR-MS/MS-Orbitrapspektren mit einer Massenauflösung von 17`500 generiert.

Zur quantitativen Auswertung wurden mit einem Massenfiter von 5 ppm die Chromatogramme der Zielanalyten aus den HR-MS-Orbitrapspektren extrahiert. Zur Substanzidentifikation wurden die Retentionszeiten der resultierenden Peaks mit denen der Standards verglichen und das gemessene mit dem theoretischen Isotopenmuster abgeglichen. Für eine zweifelsfreie Bestätigung der positiven Substanzbefunde wurde die Übereinstimmung der MS/MS-Spektren zwischen Probe und Standard kontrolliert. Die Quantifizierung erfolgte über die Methode des internen Standards. Entsprechend der EU Kommissions-Richtlinie 2002/657/EG werden mit diesem Verfahren mindestens 5.5 Identifikationspunkte (IP) und damit ein eindeutiger Nachweis erreicht.

## Messergebnisse der Rhone-Mischproben

In der Abbildung 3 sind die Substanzen der untersuchten Flussproben mit positiven Befunden aufgelistet. Insgesamt wurden 86 unterschiedliche Substanzen, darunter 29 Pharmazeutika, 7 Pharmazeutika-Metabolite, 3 Betäubungsmittel, 17 Pestizide, 7 Pestizid-Metabolite, 5 Biozide, 9 per- und polyfluorierte Verbindungen, 4 Lebensmittelzusatzstoffe, 2 Korrosionsschutzmittel und je ein Körperpflegemittel, eine Industriechemikalie und ein Tracer über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. In den drei untersuchten Rhoneproben wurden insgesamt 182 Substanznachweisen getätigt. Abbildung 3 fasst die Anzahl Befunde je Probenahme-Kampagne aufgliedert nach Substanzgruppen zusammen.



**Abbildung 3** Anzahl der Befunde pro Substanzgruppe für die untersuchten Rhoneproben

Von den 182 Substanznachweise entfielen 60 auf die Pharmazeutika und 19 auf die Pharmazeutika-Metabolite, womit diese am häufigsten in den Proben detektiert wurden. 28 Befunde entfielen auf die Pestizide, 9 auf die Pestizid-Metabolite, 21 auf die per- und polyfluorierten Verbindungen. Die verbleibenden 36 Befunde verteilten sich auf die Gruppen Lebensmittelzusatzstoffe (12), Biozide (10), Betäubungsmittel (9), Korrosionsschutzmittel (6), Personal Care Produkt (3), Tracer (3) und Industriechemikalie (2). 73% aller festgestellten Konzentrationen lagen unter 10 ng/L und damit in der Nähe von mit moderner Analysetechnik gerade noch detektierbarer Substanzmengen.



**Tabelle 1** Nachgewiesene Substanzen in den drei Rhoneproben. Die in Klammern ausgewiesenen Konzentrationen sind mit einer erhöhten Unsicherheit behaftet

Substanz- gruppe	Wirkstoff	CAS-No	Metabolit von	LOQ	Konzentrationen (ng/L)			Konzentrations- bereich im Rhein Dez.2010-Jan.2011
					Rhone I 18.03-02.04	Kampagne 2012 Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07	
Pharmazeutika	Amisulprid*	71675-85-9		0.5	0.5			0.1-10
	Atenolol*	29122-68-7		1.0	8.1	1.9	1.6	10-50
	Bezafibrat*	41859-67-0		1.0	4.7	1.3		<LOQ
	Candesartan*	139481-59-7		1.5	6.1	1.9		10-50
	Carbamazepin*	298-46-4		0.5	6.6	1.6	1.2	10-50
	Celiprolol	57470-78-7		1.0	1.0			-
	Clarithromycin*	81103-11-9		2.0	2.7			0.1-10
	Clopidogrel Carbonsäure*	144457-28-3		1.0	2.6			0.1-10
	Diclofenac*	15307-86-5		0.5	7.1	1.9	9.0	50-100
	Eprosartan*	133040-01-4		5.0	9.1			0.1-10
	Flufenaminsäure	530-78-9		0.2	2.8	0.6	0.3	-
	Hydrochlorothiazid*	58-93-5		5.0	9.7			10-50
	Indomethacin*	53-86-1		1.0	1.2			<LOQ
	Iopromid*	73334-07-3		30	150	40	33	<LOQ
	Irbesartan*	138402-11-6		2.5	13	3.7	5.1	10-50
	Mefenaminsäure*	61-68-7		1.0	8.8	2.4	1.7	0.1-10
	Metformin*	657-24-9		10	450	100	81	500-1000
	Metoprolol*	37350-58-6		1.0	5.2	1.0	1.0	10-50
	Mycophenolsäure <sup>1</sup>	24280-93-1		1.0	(2.1)	(1.5)	(1.4)	-
	Naproxen*	22204-53-1		5.0	11			<LOQ
	Oxybutynin	1508-65-2		2.0	39			-
	Paracetamol (3-Acetamidophenol)*	103-90-2		15	82		18	<LOQ
	Phenazon (Antipyrin)*	60-80-0		1.0	3.3	1.9	3.1	0.1-10
	Sotalol*	3930-20-9		0.3	2.6	0.4		0.1-10
	Sulfamethoxazol*	723-46-6		1.0	1.5			10-50
	Tiapid	51012-32-9		0.5	0.7			-
	Tramadol* + O-Desvenlafaxin <sup>2</sup>	27203-92-5		1.0	12	2.4	2.0	10-50
	Valsartan*	137862-53-4		5.0	33	8.1	5.9	10-50
Xylometazolin	526-36-3		2.0	5.5	5.5		-	
Pharmazeutika- Metabolit	4-Acetamidantipyrin	83-15-8	Aminopyrine/Metamizol	1.0	19	5.0	3.7	50-100
	4-Formylaminoantipyrin (4-FAA)	1672-58-8	Aminopyrine/Metamizol	0.5	6.0	0.9	1.2	10-50
	Atenololsäure (Metoprololsäure)*	56392-14-4	Atenolol/Metoprolol	4.0	23	5.8	4.2	50-100
	Carbamazepin-10,11-dihydro-10,11-dihydroxy	58955-93-4	Carbamazepine	3.5	12	3.9		10-50
	Fenofibrinsäure	42017-89-0	Fenofibrate	1.0	3.1	2.0	2.0	<LOQ
	N4-Acetyl-Sulfamethoxazol*	21312-10-7	Sulfamethoxazole	0.5	2.7	0.6		<LOQ
	O-Desvenlafaxin*+ Tramadol <sup>2</sup>	93413-62-8	Venlafaxin	1.0	12	2.4	2.0	10-50
Betäubungs- m.	Codein*	76-57-3		0.3	2.5	0.6	0.3	0.1-10
	Oxazepam*	604-75-1		0.5	3.3	0.8	0.5	0.1-10
	Benzoylcegonin*	519-09-5	Kokain	0.5	2.9	1.0	0.8	0.1-10
Pestizide	2,4-D*	94-75-7		1.0			1.1	<LOQ
	Azoxystrobin	131860-33-8		0.5		0.9		<LOQ
	Cyprodinil	121552-61-2		2.5	3.1			<LOQ
	Diazinon*	333-41-5		1.0	7.1	1.7	2.1	<LOQ
	Dicamba*	1918-00-9		10			13	<LOQ
	Dimethachlor	50563-36-5		0.3	0.4		0.5	<LOQ
	Ioxynil	1689-83-4		0.2	0.3			<LOQ
	Iprovalicarb <sup>1</sup>	140923-17-7		1.0			(1.2)	-
	Isoproturon*	34123-59-6		0.5	0.7			10-50
	Linuron	330-55-2		2.0	45	2.5		<LOQ
	Mecoprop*	93-65-2		1.0	3.7	1.6	2.9	0.1-10
	Mesotrion*	104206-82-8		5.0	12			<LOQ
	Metaxyl	57837-19-1		0.5			0.9	<LOQ
	Metolachlor*	51218-45-2		0.2	0.5	0.4	0.8	10-50
Metribuzin	21087-64-9		1.0	1.1			<LOQ	
Metsulfuron-methyl*	74223-64-6		0.5		2.4	1.1	0.1-10	
Terbutylazin*	5915-41-3		1.0	21	3.8	5.0	<LOQ	
Pestizid- Metabolite	2,6-Dichlorbenzamid*	2008-58-4	Dichlobenil	1.5	3.3			0.1-10
	3,5,6-Trichloro-2-pyridinol	6515-38-4	Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl	20	35			<LOQ
	3,5-dibromo-4-hydroxybenzoesäure	3337-62-0	Bromoxynil	1.0	2.9	2.2		<LOQ
	Acetochlor-OXA + Alachlor-OXA <sup>2</sup>	194992-44-4	Acetochlor	2.0		5.2		<LOQ
	Alachlor-OXA + Acetochlor-OXA <sup>2</sup>	171262-17-2	Alachlor	2.0		5.2		<LOQ
	Atrazin-desethyl-2-hydroxy	19988-24-0	Prometon/Atrazin	0.5			0.6	0.1-10
	Terbutylazin-desethyl	30125-63-4	Terbutylazine	1.0		1.0	3.1	0.1-10
Biozide	5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CMI)	26172-55-4		5.0	5.9		8.7	<LOQ
	Bronopol <sup>1</sup>	52-51-7		30	(35)			<LOQ
	Carbendazim*	10605-21-7		1.0			1.0	0.1-10
	Diuron*	330-54-1		1.5	39	5.0	3.2	0.1-10
N,N-diethyl-3-methylbenzamid (DEET)*	134-62-3		2.5	11	4.9	19	10-50	
Per- und polyfluorierte Verbindungen	Perfluorbutansäure (PFBA)*	375-22-4		0.1	1.7	0.7	1.0	-
	Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	29420-49-3		0.1	0.1	0.3	0.1	-
	Perfluordecansäure (PFDA)*	335-76-2		0.1		0.1	0.1	-
	Perfluorheptansäure (PFHpA)*	375-85-9		0.3			0.4	-
	Perfluorhexansäure (PFHxA)*	307-24-4		0.3		0.5	0.5	-
	Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)*	3871-99-6		0.1	0.3	1.7	0.5	-
	Perfluoroctansäure (PFOA)* <sup>1</sup>	335-67-1		10			(12)	-
	Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)*	2795-39-3		0.1	0.6	2.1	0.9	-
Perfluorpentansäure (PFPA) <sup>1</sup>	2706-90-3		0.1	(0.6)	(0.1)	(0.5)	-	
Sonstige	Acesulfam*	55589-62-3	Lebensmittelzusatzstoff	10	280	63	61	1000-1500
	Cyclamat*	100-88-9	Lebensmittelzusatzstoff	2.0	81	17	67	100-500
	Saccharin*	81-07-2	Lebensmittelzusatzstoff	10	51	10	20	100-500
	Sucralose*	56038-13-2	Lebensmittelzusatzstoff	7.5	45	11	8.6	50-100
	Galaxolidon <sup>1</sup>	256393-37-0	Personal Care Product- Metabolit/Galaxolid	5.0	(6.9)	(7.0)	(20)	10-50
	4 + 5-Methyl-Benzotriazol <sup>2</sup>	136-85-6	Korrosionsschutzmittel	15	140	18	40	100-500
	Benztotriazol*	95-14-7	Korrosionsschutzmittel	15	69	34	21	100-500
	2-Naphthalinsulfonsäure	120-18-3	Industriechemikalie	50		180	110	<LOQ
Coffein*	58-08-2	Tracer	5.0	>500	260	>>500	-	

LOQ = limit of quantification; \* = struktidentischer, isopenmarkierter, interner Standard vorhanden; <sup>1</sup> = Konzentration mit hoher Unsicherheit; <sup>2</sup> = Konzentration als Summe der Substanzen angegeben

**Anmerkungen zu Tabelle 1**

Konzentrationen, die in den Ergebnistabellen fett markiert sind, wurden mit 5.5 Identifikationspunkten (IP) eindeutig bestätigt und haben einen strukturidentischen isotoopenmarkierten internen Standard. Isobare Substanzen, die zur gleichen Retentionszeit eluieren, konnten zwar anhand der hoch auflösenden Produktionenspektren (HR-MSMS-Spektren) jeweils identifiziert aber nicht einzeln exakt quantifiziert werden. Aus diesem Grund wurden die entsprechenden Substanzen als Summe angegeben (z.B. Tramadol + O-Desvenlafaxin). Auf eine Nachmessung zur eindeutigen Quantifizierung der Substanzen wurde verzichtet, da es nur vereinzelte Befunde betrifft.

Die höchsten Konzentrationen wurden für den Tracer Coffein (260ng/L - >500ng/L), das Pharmazeutikum Metformin (81ng/L - 450ng/L) und den künstlichen Süsstoff Acesulfam (61 ng/L - 280 ng/L) detektiert. Die Substanzen 2-Naphtalinsulfonsäure (180 ng/L), Iopromid (150 ng/L) und 4 + 5 Methyl-Benzotriazol (140 ng/L) wurden ebenfalls in wenigstens einer Probe in erhöhten Konzentrationen >100ng/L nachgewiesen. Von den 383 mit dieser Methode nachweisbaren Substanzen wurden 297 Stoffe nicht in der Rhone nachgewiesen. Eine Übersicht für alle Substanzen ist mit Angabe der Bestimmungsgrenzen aus den HR-MS-Chromatogrammen in Tabelle 7 des Anhangs zusammengestellt.

**Messwert-Vergleich zwischen Rhone und Rhein**

Das Einzugsgebiet der Rhone und des Rhein entwässern einen Grossteil der Schweizer Landesfläche und transportieren bei Trockenwetter (Q347) etwa 56 m<sup>3</sup>/s bzw. 451 m<sup>3</sup>/s ins benachbarte Ausland (Tabelle 2). Mit einem Abwasseranteil von 5.0% bei Niedrigwasser weist der Rhein eine etwa doppelt so hohe Belastung mit gereinigtem kommunalem Abwasser auf als die Rhone mit 1.7%. In beiden Einzugsgebieten sind nennenswerte Industriebetriebe mit Abwassereinleitungen vorhanden. Der Anteil der landwirtschaftlichen Nutzflächen ist beim Rhein mit 39% zirka viermal höher als bei der Rhone (8.6%). Beide Flüsse weisen im Einzugsgebiet alpine Regionen aus.

**Tabelle 2** Vergleichende Charakterisierung der Einzugsgebiete Rhone und Rhein

	Einheit	Rhone (Porte du scex)	Rhein (Weil)
<b>Einzugsgebiet</b> (für Rhein mit D und AU)	km <sup>2</sup>	5'244	36'472
<b>Anzahl angeschlossene Einwohner ARA</b> (für Rhein mit D und AU)	Zahl Zahl/km <sup>2</sup>	288'000 55	6'988'000 192
<b>LW-Nutzflächen</b>	km <sup>2</sup>	451	14'224
EZGG-CH(Ackerfl; Dauerkultur; Grünland; HeterogLW)	-	8.6%	39%
<b>Siedlungsflächen</b>	km <sup>2</sup>	168	2'553
EZGG-CH (UrbaneFl; IndustrGewVerk; StadtGrün)	-	3.2%	7.0%
<b>unproduktive Flächen (Wald+Alpen)</b>	km <sup>2</sup>	4'614	18'965
EZGG-CH(Wälder, KrautStrauch; Vegetationslos)	-	88%	52%
<b>Abfluss Q347</b>	m <sup>3</sup> /s	56	451
<b>Abwassermenge</b>	m <sup>3</sup> /s	0.9	23
<b>Abwasseranteil bei Q347</b>	-	1.7%	5.0%
<b>Vergletscherung</b>	-	14%	1.2%

Diese Unterschiede in den Einzugsgebietcharakteristika lassen ein erhöhtes Belastungsmuster des Rheinwassers mit organischen Mikroverunreinigungen erwarten. In Abbildung 4 ist die Median-Konzentration sowie der Konzentrationsbereich aller Befunde ausgewählter Substanzgruppen aufgetragen und den entsprechenden Werten einer Wochenmischprobe (März 2011) aus dem Rhein bei Basel gegenüber gestellt. Die Darstellung bietet nur einen vergleichenden Überblick für die Belastung der beiden Flüsse, da die Anzahl der untersuchten Analyten an der Rhone und im Rhein nicht identisch war. Aus diesem Grund wurden die Industriechemikalien (stark divergierende Substanzauswahl) und die per- und polyfluorierten Verbindungen (im Rhein nicht gemessen) für den Vergleich in Abbildung 4 ausgeschlossen und Galaxolidon als Metabolit eines Personal-Care Produktes den Arzneimitteln zugeordnet.

Trotz dieser Einschränkungen unterscheiden sich die Messwerte der untersuchten Proben der beiden Flüsse nicht grundsätzlich in Anzahl, in Art und im Konzentrationsbereich der detektierten organischen Mikroverunreinigungen. Erwartungsgemäss liegt das Konzentrationsniveau im Rhein etwas höher. Für einen detaillierten Vergleich sollten jedoch Messwerte von einer repräsentativen Anzahl an Proben vorliegen; die vorliegenden Einzel-Mischproben sind für einen solchen Vergleich unzureichend.

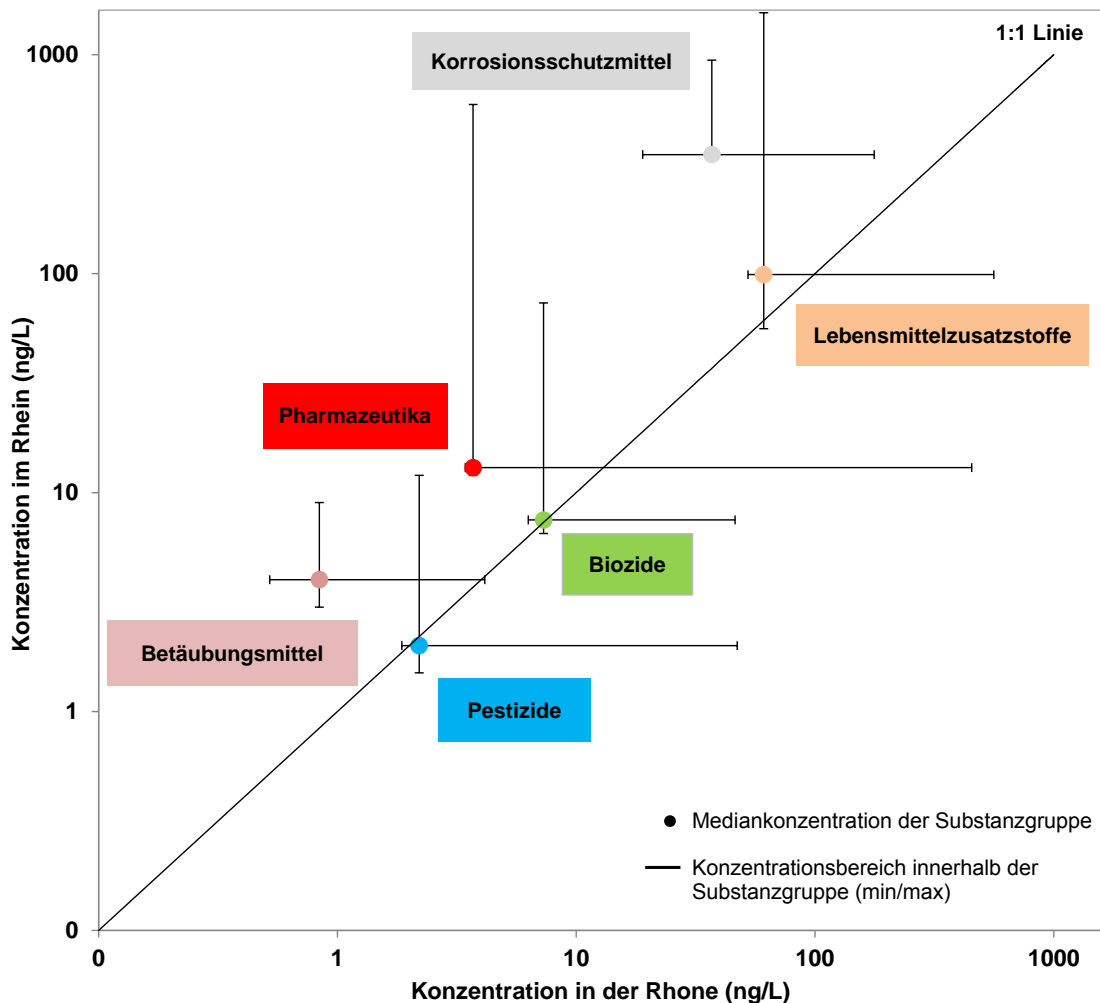


Abbildung 4 Konzentrationsbereiche mit Median für aller Befunde innerhalb der Substanzgruppen

### Befunde für Indikatorsubstanzen aus kommunalem Abwasser

Zur weiteren Einordnung der gemessenen Konzentrationen in der Rhone wurde für jede Kampagne die Substanzfracht für ausgewählte Indikatorsubstanzen berechnet, welche schweizweit als gewässerrelevant eingestuft werden und vorwiegend aus gereinigtem kommunalem Abwasser stammen. Für die in Tabelle 3 dargestellten Substanzen aus der Gruppe der Pharmazeutika, Korrosionsschutzmittel und Lebensmittelzusatzstoffe wurden anhand der gemessenen Substanzfrachten in der Rhone einwohnerspezifische Frachtwerte errechnet. Der Abfluss der Rhone bei Port du Scex beinhaltet das gereinigte Abwasser von 288'000 Einwohnern.

Der Vergleich der berechneten einwohnerspezifischen Frachten zwischen der Rhone und Abläufen kommunaler deutscher Abwasserreinigungsanlagen zeigt für die ausgewählten Substanzen Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Benzotriazol und Acesulfam eine geringere oder vergleichbare Belastung auf. Für Clarithromycin und Sucralose sind die Frachten in der Rhone leicht erhöht. Dies zeigt auf, dass für den Zeitraum der Messkampagnen die Substanzeinträge in die Rhone für die in Tabelle 3 aufgelisteten

Substanzen ausschliesslich aus kommunalem Abwasser stammen. Signifikante, industrielle Einträge können für diese Substanzen während des Untersuchungszeitraum ausgeschlossen werden. Welchen Anteil die industriellen Abwassereinleitungen an der Substanzfracht während anderer Zeiträume und für die anderen Substanzen ausmachen, liesse sich zum Beispiel durch einen simultane und kombinierte Mess- und Modellier-Studie für die Rhone, ausgewählte Kläranlagen und den Genfersee analog zu der im Bodensee durchgeführten Studie ermitteln (Moschet et al., 2013, EST).

**Tabelle 3** Vergleich Einwohnerspezifischer Frachten zwischen der Rhone und kommunalen deutschen ARA Abläufen

Wirkstoff	Einwohnerspezifische Frachten aus Messdaten ermittelt (mg / d / E)	
	Rhone Mittelwert der 3 Mischproben	Abläufe kommunaler ARAs in Deutschland
<b>Pharmazeutika</b>		
Carbamazepin	0.16	0.33
Clarithromycin	0.1	0.05
Diclofenac	0.51	0.48
Metoprolol	0.12	0.69
Sulfamethoxazol	0.05	0.19
<b>Korrosionsschutzmittel</b>		
Benzotriazol	2.45	3.1
<b>Lebensmittelzusatzstoffe</b>		
Acesulfame	7.27	11
Sucralose	1.14	0.61

d = Tag; E = Einwohner

## Exaktes-Massen-Screening von rhone-spezifischen Substanzen

Zusätzlich zu den 383 durch das Multikomponenten-Screening abgedeckten Zielsubstanzen sollten 66 rhonespezifische Substanzen (Landwirtschaft, Industrie) mit einem Exakten-Massen-Screening qualitativ untersucht werden. Die zu untersuchende Substanzauswahl wurde durch den Kanton Wallis zur Verfügung gestellt.

Bei diesem Vorgehen steht zunächst nur die Molekülstruktur und damit die exakte Masse zur Detektion zur Verfügung. Eine Bestätigung der Befunde kann durch den Abgleich mit Bibliothekenspektren oder durch nachträglich gekaufte Referenzsubstanzen erfolgen. Dieser methodische Ansatz setzt voraus, dass die gesuchten Substanzen aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften mit der gewählten Analysenmethode (SPE, LC, ESI, MS/MS) messtechnisch erfassbar sind.

### Methodisches Vorgehen

Für jede der 66 Substanzen wurde anhand der Summenformel die exakte Masse für den positiven Ionisierungsmodus, das  $[M+H]^+$  und für den negativen Ionisierungsmodus, das  $[M-H]^-$  berechnet. Weitere mögliche Addukte wurden nicht berücksichtigt. Mögliche Substanzpeaks wurden mit einer Massen Toleranz von  $\leq 5$ ppm aus den Chromatogrammen extrahiert. Ein Signal wurde als Peak definiert, wenn die Signalintensität  $\geq 5E5$  und eine symmetrische Peak-Form vorlag. Zusätzlich durfte das gemessene Isotopenmuster nicht mehr als 30% von dem theoretisch aus der Summenformel berechneten Isotopenmuster abweichen. In der Blindprobe durfte das Signal nicht auftreten.

Auch wenn mit diesen Kriterien keine eindeutige Bestätigung erreicht werden kann, lassen sich erste Aussagen zum Vorhandsein der gesuchten Substanzen treffen. Validierungsexperimente haben gezeigt, dass Nachweise mit diesem Verfahren zu über 70% richtig sind. Für fünf der 66 Substanzen konnte in den Proben unter diesen Kriterien ein Peak detektiert werden. Die Pharmazeutika Bupivacain, Carisoprodol und Mepivacain wurden in mindestens zwei der drei Rohneprobe detektiert, die Pestizide Fenarimol und Isoxaben nur einmal. Die Substanz Mepivacain konnte durch einen vorhandenen Referenzstandard eindeutig bestätigt werden.

Für die restlichen 61 Substanzen konnte kein Nachweis getätigt werden. Aus diesen Ergebnissen kann für den Untersuchungszeitraum kein spezifisches Belastungsmuster für die Rohne abgeleitet werden.

**Tabelle 4** Ergebnisse des Exakten-Massen-Screening in den drei Rhoneproben für die 66 untersuchten Substanzen

Wirkstoff	CAS-No.	Kampagne 2012		
		Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05.-14.05.	Rhone III 25.06.-09.07.
Abamectin	71751-41-2	0	0	0
Acibenziolar	126448-41-7	0	0	0
Amidosulfuron	120923-37-7	0	0	0
Benoxacor	98730-04-2	0	0	0
Benzonatate	104-31-4	0	0	0
Bupivacaine	38396-39-3	0	1	1
Carisoprodol	78-44-4	1	1	1
Chlodinafop-propargyl	105512-06-9	0	0	0
Clofentezine	74115-24-5	0	0	0
Cyclosulfamuron (CPU)	136849-15-5	0	0	0
Deanol	108-01-0	a.M.	a.M.	a.M.
Diafenthiuron	80060-09-9	0	0	0
Dicrotophos	141-66-2	0	0	0
Dicyclanil	112636-83-6	0	0	0
Difenoconazol	119446-68-3	0	0	0
Difenoxuron	14214-32-5	0	0	0
Dimefuron	34205-21-5	0	0	0
Dinoterb	1420-07-1	0	0	0
Endosulfan sulfate	1031-07-8	0	0	0
Ethoxysulfuron	126801-58-9	0	0	0
Fenarimol	60168-88-9	0	1	0
Fenuron	101-42-8	0	0	0
Fluazifop-butyl	69806-50-4	0	0	0
Fluazinam	79622-59-6	0	0	0
Flumetralin	62924-70-3	0	0	0
Flurprimidol	56425-91-3	0	0	0
Furathiocarb	65907-30-4	0	0	0
Hexaflumuron	86479-06-3	0	0	0
Indoxacarb	173584-44-6	0	0	0
Iodosulfuron-methyl	185119-76-0	0	0	0
Isoxaben	82558-50-7	1	0	0
Lufenuron	103055-07-8	0	0	0
Mepanipyrim	110235-47-7	0	0	0
Mepivacaine	96-88-8	0	2	2
Metheneamine	100-97-0	0	0	0
Methidathion	950-37-8	0	0	0
Metobromuron	3060-89-7	0	0	0
Metoxuron	19937-59-8	0	0	0
Molinate	2212-67-1	0	0	0
Oryzalin	19044-88-3	0	0	0
Oxadixyl	77732-09-3	0	0	0
Phosalone	2310-17-0	0	0	0
Picoxystrobin	117428-22-5	0	0	0
Pretilachlor	51218-49-6	0	0	0
Prilocaine	721-50-6	0	0	0
Primisulfuron	113036-87-6	0	0	0
Profenofos	41198-08-7	0	0	0
Propamocarb	24579-73-5	0	0	0
Propanil	709-98-8	0	0	0
Propoxur	114-26-1	0	0	0
Prosulfuron	94125-34-5	0	0	0
Pyrifenox	88283-41-4	0	0	0
Pyrifitalid	135186-78-6	0	0	0
Solanenol	13190-97-1	0	0	0
Spinosad A	131929-63-0	0	0	0
Tebufenpyrad	119168-77-3	0	0	0
Teflubenzuron	83121-18-0	0	0	0
Thiabendazole	148-79-8	0	0	0
Thiobencarb	28249-77-6	0	0	0
Thiocyclam	31895-21-3	0	0	0
Trifloxystrobin	141517-21-7	0	0	0
Trifloxysulfuron	145099-21-4	0	0	0
Triflumuron	64628-44-0	0	0	0
Trifluralin	1582-09-8	0	0	0
Trimetazidine	13171-25-0	0	0	0
Xipamide	14293-44-8	0	0	0

0 = kein Peak

1 = Peak

2 = Peak mit Standard bestätigt

Peak = Massengenauigkeit ≤5ppm; Intensität ≥5E5; kein Blindwert; Peaksymmetrie; Isotopen-Fit >30%  
a.M. = ausserhalb des Massenbereichs 100-1000m/z

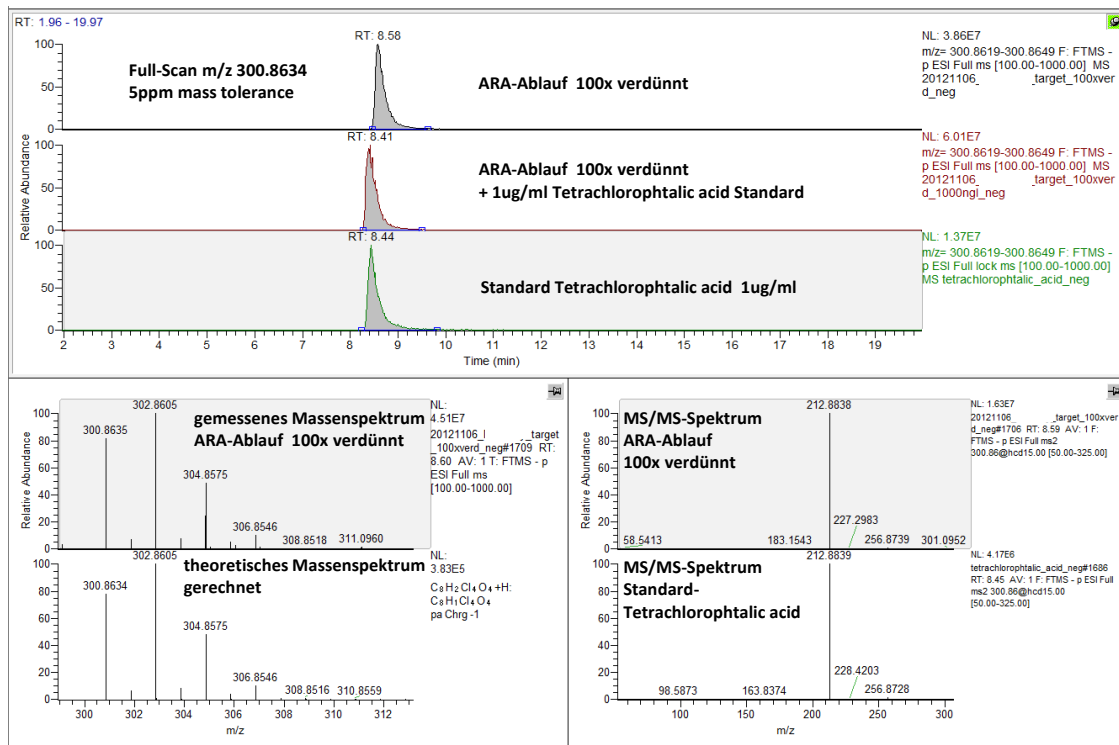
## Identifizierung von Unbekannten

Neben den 383 Zielanalyten, für welche Referenzstandards zur Verfügung standen, und den 66 Substanzen, bei denen die Struktur und die exakte Masse bekannt waren, wurden auch unbekannte Verbindungen in den Proben analysiert. Da der Suchprozess nach diesen unbekanntem Verbindungen zeitlich sehr aufwändig ist und nicht einen Bestandteil des Projektes darstellte, wurde diese Suche nicht systematisch, sondern nur sporadisch für einige auffällige Substanzpeaks durchgeführt. Das Vorgehen für die Identifizierung von unbekanntem Substanzen anhand der exakten Masse aus hoch aufgelösten Massenspektren ist in Krauss et al., 2010, ABC, näher beschrieben.

In einem ersten Schritt wurde zunächst das hoch aufgelöste Full Scan Chromatogramm einer Probe der Komponenten-Detektion unterworfen, in welcher mit einer Massenbreite von 5ppm Peaks extrahiert wurden. Für die Masse 300.8634 wurde in der Proben Rhone I (18.03.-02.04.2012) im negativen Ionisationsmodus ein Substanzpeak bei 8.7min mit hoher Signalintensität detektiert. Der Substanz konnte anhand der exakten Masse und des Isotopenmusters eindeutig die Summenformel  $C_8H_2Cl_4O_4$  zugeordnet werden. Anhand einer Datenbanksuche sowie einer Retentionszeiten- und Fragmentierungsvorhersage für die gefundenen Strukturvorschläge aus der Datenbanksuche wurde als wahrscheinlichste Struktur Tetrachlorophthalic acid (CAS Nr. 632-58-6) erhalten, eine in der Industrie eingesetzte Ausgangssubstanz für weitere Syntheseschritte. Durch die Beschaffung eines Referenzstandards konnte die Struktur eindeutig identifiziert werden.

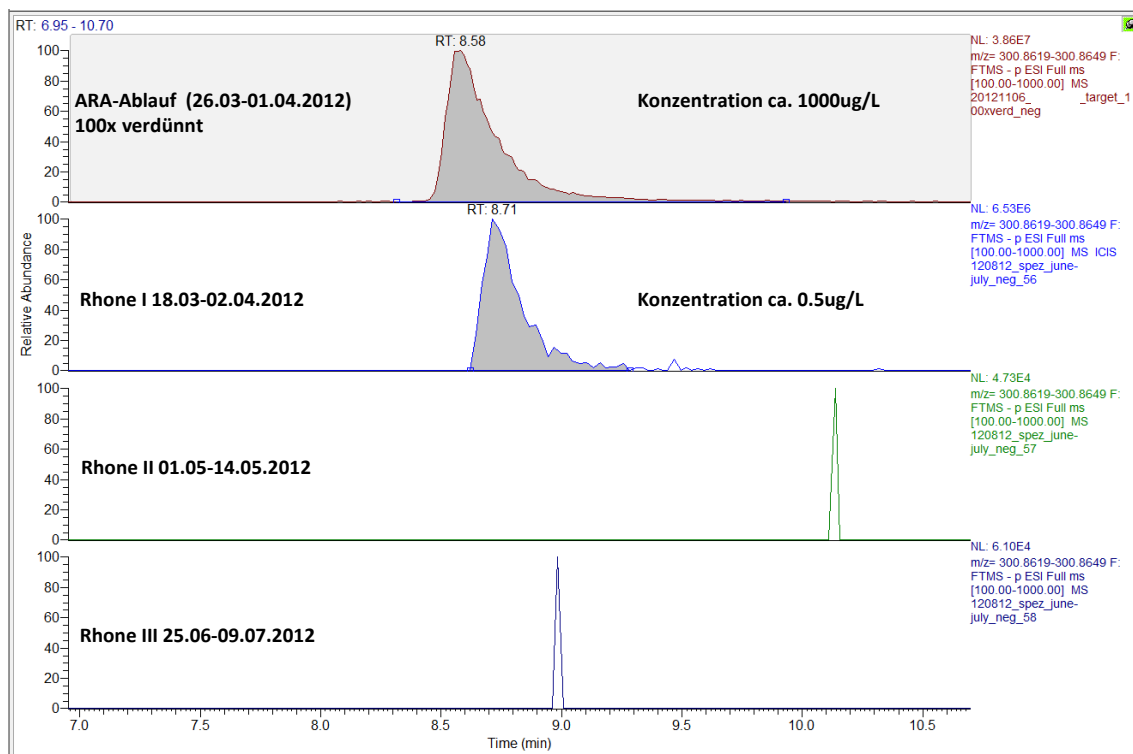
Bei der Untersuchung einer Abwasserreinigungsanlage (ARA) mit hohem industriellen Abwasseranteil, welche vor Port du Scex in die Rhone einleitet, konnte ebenfalls die Substanz Tetrachlorophthalic acid mit hoher Intensität nachgewiesen werden. In Abbildung 5 sind die Ergebnisse der eindeutigen Substanzidentifizierung anhand des ARA-Ablaufs dargestellt. Für die eindeutige Identifizierung wurde die Retentionszeit des extrahierten Chromatogramms durch Aufstocken der 100-fach verdünnte Probe mit  $1\mu\text{g/ml}$  des Referenzstandards bestätigt, das berechnete mit dem gemessenen Isotopenmuster abgeglichen und die MS/MS-Fragmente von Probe und Referenzstandard geprüft.





**Abbildung 5** Bestätigung der unbekanntnen Substanz als Tetrachlorphthalic acid im ARA-Ablauf mittels extrahiertem HR-MS-Chromatogramm, Retentionszeitenvergleich, Isotopen-Fit und MS/MS-Spektrum

Eine Konzentrationsabschätzung für Tetrachlorophthalic acid über die Signalintensitäten ergibt, dass bei dem ARA-Ablauf von einer Konzentration über 1000 µg/L ausgegangen werden kann. Die gleiche Abschätzung für die Rhone ergibt eine Konzentration in der Größenordnung von 0.5µg/L (Abbildung 6).



**Abbildung 6** Konzentrationsabschätzung über die Signalintensitäten für den ARA-Ablauf die Rhoneproben

Da sich der Zeitraum für die Probenahme Rhone I (18.03.-02.04.2012) und die Beprobung des ARA-Ablaufs (26.03.-01.04.2012) überschneiden, wurde ermittelt, inwieweit die in der Rhone gemessene Substanzfracht durch die ermittelte Kläranlagen-Emission erklärt werden kann. Wie in Tabelle 5 zusammengestellt, beträgt der Mittelwert des Abflusses der Rhone in Kampagne A 180`000 L/s, der aus dem Jahresabfluss der ARA errechnete mittlere Abfluss 140 L/s. Daraus ergibt sich für die Rhone eine Fracht von 59`000 µg/L/s und für den ARA-Ablauf 140`000 µg/L/s.

**Tabelle 5** Frachtaberschätzung für Tetrachlorophthalic acid in der Rhone und im ARA-Ablauf

	<b>Rhone I</b> (18.03.-02.04.2012)	<b>ARA-Ablauf</b> (26.03.-01.04.2012)
Probenahmezeitraum	(18.03.-02.04.2012)	(26.03.-01.04.2012)
<b>Konzentration abgeschätzt (µg/L)</b>	0.5	1000
<b>Abfluss (L/s)</b>	118`000	140
<b>Fracht (µg/s)</b>	59`000	140`000

Diese Überschlagsrechnungen zeigen deutlich, dass die untersuchte ARA die einzige Emissionsquelle für die Belastung mit Tetrachlorophthalic acid in der Rhone ist. Da in den Rhoneproben II (01.05.-14.05.12) und III (25.06.-09.07.12) keine Tetrachlorophthalic acid nachgewiesen werden konnte ist von einer diskontinuierlichen industriellen Einleitung auszugehen.

## Zusammenfassung

Mit den vorliegenden Screening-Messungen wurde eine umfangreiche Substanzinventarisierung für organische Mikroverunreinigungen in der Rhone durchgeführt. Die Belastung mit Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser und der Landwirtschaft ist in den drei untersuchten Mischproben gering. Das Belastungsmuster ist mit dem Rhein vergleichbar. Das Konzentrationsniveau in der Rhone ist jedoch niedriger als im Rhein bei Basel. Die vom Kanton Wallis zur Verfügung gestellten, rhone-spezifischen Substanzen aus Industrie und Landwirtschaft zeigten in den Proben kaum Befunde auf. Dass industrielle Einleitungen trotzdem ihre Spuren in der Rhone hinterlassen können, zeigt das Fallbeispiel mit der identifizierten Synthesechemikalie Tetrachlorophthalsäure auf. Diese Substanz wurde als unbekannte Substanz mit hoher Intensität in den Messdaten der untersuchten Rhoneproben ohne jegliches Vorwissen erfasst. Anhand einer Probenahme in einer Kläranlage mit hohem Industrieabwasseranteil konnte die Emissionsquelle aufgedeckt werden. Diese Beispiel zeigt das Potential der verwendeten Analysenmethode auf und unterstreicht gleichzeitig den Nutzen von zeitgleichen Messungen an möglichen Emissionsquellen auf.

## Literatur

- (1) Moschet, C. et al. (2013). *Multi-Level Approach for the Integrated Assessment of Polar Organic Micropollutants in an International Lake Catchment: The Example of Lake Constance*. Environ. Sci. Technol., February 26, 2013, DOI: 10.2021
- (2) Krauss, M. et al. (2010). *LC-high resolution MS in environmental analysis: From target screening to the identification of unknowns* Analytical and Bioanalytical Chemistry; Volume 397, Issue 3, June 2010, Pages 943-951

# Anhang

**Tabelle 6** Zusammenstellung und Mischschema der abflussproportionalen 24h Mischproben für die drei Messkampagnen

Kampagne A: 18.03.12 - 02.04.12						
Flasche	Probe Nummer	Abfluss (24Stunden) [m3/s]	Probe [ml]	Abfluss, %	Mix Vol. [ml]	Mix Vol pro Flasche [ml]
A1	1	95	150	0.053	58.84	280.6
	2	127	200	0.072	78.66	
	3	122	193	0.069	75.56	
	4	109	172	0.061	67.51	
A2	5	108	170	0.061	66.89	264.5
	6	109	171	0.061	67.51	
	7	103	163	0.058	63.80	
A3	8	107	169	0.060	66.27	311.5
	9	117	184	0.066	72.47	
	10	127	200	0.072	78.66	
	11	134	211	0.075	83.00	
A4	12	125	197	0.070	77.42	243.4
	13	132	207	0.074	81.76	
	14	130	205	0.073	80.52	
	15	131	206	0.074	81.14	
		1776		1	1100.00	1100.00
Kampagne B: 01.05.12 - 14.05.12						
Flasche	Probe Nummer	Abfluss (24Stunden) [m3/s]	Probe [ml]	Abfluss, %	Mix Vol. [ml]	Mix Vol pro Flasche [ml]
B1	1	199	200	0.065	71.05	294.9
	2	214	215	0.069	76.40	
	3	214	215	0.069	76.40	
	4	199	199	0.065	71.05	
B2	5	195	195	0.063	69.62	273.5
	6	208	208	0.068	74.26	
	7	188	188	0.061	67.12	
B3	8	175	175	0.057	62.48	307.0
	9	167	168	0.054	59.62	
	10	198	198	0.064	70.69	
	11	219	220	0.071	78.19	
B4	12	276	276	0.090	98.54	224.6
	13	321	322	0.104	114.61	
	14	308	309	0.100	109.96	
		3081		1.000	1100.00	1100.00
Kampagne C: 25.06.12 - 09.07.12						
Flasche	Probe Nummer	Abfluss (24Stunden) [m3/s]	Probe [ml]	Abfluss, %	Mix Vol. [ml]	Mix Vol pro Flasche [ml]
C1	1	388	180	0.066	65.77	286.5
	2	429	198	0.073	72.72	
	3	445	206	0.075	75.44	
	4	428	198	0.073	72.55	
C3	8	705	326	0.120	119.51	200.0
	9	475	220	0.081	80.52	
C4	10	403	186	0.068	68.32	131.5
	11	373	173	0.063	63.23	
C5	12	373	172	0.063	63.23	118.7
	13	327	151	0.055	55.43	
C2+C6	14	298	138	0.051	50.52	263.3
	5	417	193	0.071	70.69	
	6	421	195	0.071	71.37	
	7	417	193	0.071	70.69	
		5899		1.000	1000.00	1000.00
	soll	%	ist	%	proportional	
C1	286.50	28.65	230.00	24.38		230.00
C3	200.00	20.00	200.00	21.20	28.03	215.84
C4	131.50	13.15	131.50	13.94	18.43	141.91
C5	118.70	11.87	118.70	12.58	16.64	128.10
C2+C6	263.30	26.33	263.30	27.91	36.90	284.15
		1000.00	943.50		100.00	1000.00

Zerbrochene Flaschen

Flaschen C2 ((5-6-7)\*1/3 ) und C6 (14-(5-6-7)\*2/3) wurden zusammen gemischt.

**Tabelle 7** Messergebnisse für alle analysierten Substanzen in den untersuchten Rhoneproben.

Pharmazeutika I (A bis M)	CAS-No	LOQ	Konzentrationen ng/L		
			Kampagne 2012		
			Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07
4-Dimethylaminoantipyrin (Aminopyrin)	58-15-1	1.0			
Acamprosat	77337-76-9	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Acetazolamide	1424-27-7	5.0			
Albuterol	18559-94-9	2.0			
Amisulprid	71675-85-9	0.5	<b>0.5</b>		
Amitriptylin	50-48-6	2.5			
Atazanavir	198904-31-3	5.0			
Atenolol	29122-68-7	1.0	<b>8.1</b>	<b>1.9</b>	<b>1.6</b>
Atomoxetin	83015-26-3	1.5			
Atorvastatin	134523-03-8	2.5			
Azithromycin	83905-01-5	10			
Bezafibrat	41859-67-0	1.0	<b>4.7</b>	<b>1.3</b>	
Bicalutamid	90357-06-5	2.0			
Bisoprolol	104344-23-2	1.5			
Bupropion	34911-55-2	0.5			
Candesartan	139481-59-7	1.5	<b>6.1</b>	<b>1.9</b>	
Capecitabin	154361-50-9	1.5			
Carbamazepin	298-46-4	0.5	<b>6.6</b>	<b>1.6</b>	<b>1.2</b>
Cefalexin	105879-42-3	200			
Celiprolol	57470-78-7	1.0	1.0		
Cetirizin	83881-52-1	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Cilastatin	82009-34-5	50			
Citalopram	59729-33-8	2.0			
Clarithromycin	81103-11-9	2.0	<b>2.7</b>		
Clindamycin	18323-44-9	1.5			
Clopidogrel Carbonsäure	144457-28-3	1.0	<b>2.6</b>		
Clozapin	5786-21-0	20			
Cyclophosphamid	50-18-0	1.5			
Cytarabin	147-94-4	20			
Darunavir	206361-99-1	2.5			
Deferasirox	201530-41-8	1.0			
Dexamethason	50-02-2	1.5			
Dextromethorphan	125-71-3	1.5			
Diatrizoat (=Amidotrizoesäure)	117-96-4	1000			
Diclofenac	15307-86-5	0.5	<b>7.1</b>	<b>1.9</b>	<b>9.0</b>
Diltiazem	33286-22-5	1.0			
Doxylamine	562-10-7	1.0			
Dronedaron	141626-36-0	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Emtricitabine	143491-57-0	5.0			
Ephedrin	299-42-3	5.0			
Eprosartan	133040-01-4	5.0	<b>9.1</b>		
Ethambutol	1070-11-7	100			
Exemestan	107868-30-4	1.5			
Fenofibrat	49562-28-9	75			
Fexofenadin	83799-24-0	1.5			
Flecainid	54143-55-4	2.0			
Fluconazol	86386-73-4	2.5			
Flufenaminsäure	530-78-9	0.2	2.8	0.6	0.3
Fluoxetin	54910-89-3	1.5			
Furosemid	54-31-9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Gabapentin	60142-96-3	100			
Gemcitabin	95058-81-4	50			
Gentamicin	1403-66-3	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Hydrochlorothiazid	58-93-5	5.0	<b>9.7</b>		
Ibandronat	114084-78-5	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Ibuprofen	15687-27-1	50			
Ifosfamid	3778-73-2	1.0			
Indomethacin	53-86-1	1.0	<b>1.2</b>		
lobitridol	136949-58-1	100			
lohexol	66108-95-0	150			
lomeprol	78649-41-9	300			
lopamidol	62883-00-5	300			
lopromid	73334-07-3	30	<b>150</b>	<b>40</b>	<b>33</b>
loxitalaminsäure	28179-44-4	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Irbesartan	138402-11-6	2.5	<b>13</b>	<b>3.7</b>	<b>5.1</b>
Ketamin	6740-88-1	0.5			
Ketoprofen	22071-15-4	15			
Lamotrigin	84057-84-1	1.5			
Levamisol	14769-73-4	2.0			
Levetiracetam	102767-28-2	25			
Lidocain	137-58-6	2.5			
Losartan	114798-26-4	5.0			
Medazepam	2898-11-5	10			
Mefenaminsäure	61-68-7	1.0	<b>8.8</b>	<b>2.4</b>	<b>1.7</b>
Metformin	657-24-9	10	<b>450</b>	<b>100</b>	<b>81</b>
Methylprednisolon	83-43-2	2.0			
Metoclopramid	7232-21-5	1.0			
Metoprolol	37350-58-6	1.0	<b>5.2</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>
Metronidazol	443-48-1	2.5			
Midazolam	59467-64-0	2.0			
Moclobemid	71320-77-9	1.0			
Mycophenolsäure <sup>1</sup>	24280-93-1	1.0	(2.1)	(1.5)	(1.4)

Pharmazeutika II (N bis Z)				Konzentrationen ng/L Kampagne 2012		
Wirkstoff	CAS-No	LOQ	Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07	
Naltrexon	16590-41-3	1.0				
Naproxen	22204-53-1	5.0	11			
Noscapin	128-62-1	1.0				
Oseltamivir	196618-13-0	2.0				
Oxcarbazepin	28721-07-5	25				
Oxybutynin	1508-65-2	2.0	39			
Paracetamol (3-Acetamidophenol)	103-90-2	15	82		18	
Perindopril	82834-16-0	5.0				
Phenazon (Antipyrin)	60-80-0	1.0	3.3	1.9	3.1	
Pravastatin	81093-37-0	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
Prednisolon	50-24-8	5.0				
Primidon	125-33-7	25				
Propranolol	525-66-6	5.0				
Ranitidin	66357-35-5	1.0				
Reserpin	50-55-5	200				
Ritonavir	155213-67-5	2.5				
Rivastigmin	123441-03-2	5.0				
Rosuvastatin	287714-41-4	1.0				
Roxithromycin	80214-83-1	1.0				
Sitagliptin	486460-32-6	10				
Sotalol	3930-20-9	0.3	2.6	0.4		
Spirolacton	52-01-7	200				
Sulfadiazin	68-35-9	2.5				
Sulfadimethoxin	122-11-2	2.5				
Sulfamethazin	57-68-1	1.0				
Sulfamethoxazol	723-46-6	1.0	1.5			
Sulfapyridin	144-83-2	2.5				
Sulfathiazol	72-14-0	1.0				
Sulpirid	15676-16-1	0.5				
Telmisartan	144701-48-4	20				
Thiopental	76-75-5	100				
Tiaprid	51012-32-9	0.5	0.7			
Ticlopidin	55142-85-3	1.5				
Tramadol + O-Desvenlafaxin <sup>2</sup>	27203-92-5	1.0	12	2.4	2.0	
Trimethoprim	738-70-5	2.0				
Trimipramin	739-71-9	0.5				
Trospium	10405-02-4	1.0				
Tylosin	1401-69-0	20				
Valganciclovir	175865-59-5	100				
Valsartan	137862-53-4	5.0	33	8.1	5.9	
Venlafaxin	93413-69-5	2.0				
Verapamil	152-11-4	1.0				
Xylometazolin	526-36-3	2.0	5.5	5.5		

Pharmazeutika-Metabolit				Konzentrationen ng/L Kampagne 2012		
Wirkstoff	CAS-No	Metabolit von	LOQ	Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07
2',2'-Difluorodeoxyuridin	114248-23-6	Gemcitabin	15			
2',3'-di-O-acetyl-5'-deoxy-5-fluorocytidin	161599-46-8	Capecitabin	10			
4-(Trifluoromethyl)phenol	402-45-9	Fluoxetin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4-Acetamidoantipyrin	83-15-8	Aminopyrin/Metamizol	1.0	19	5.0	3.7
4-Formylaminoantipyrin (4-FAA)	1672-58-8	Aminopyrin/Metamizol	0.5	6.0	0.9	1.2
AMDOPH	519-65-3	Aminopyrin	0.5			
Atenolol-desisopropyl	81346-71-6	Atenolol	100			
Atenololsäure (Metoprololsäure)	56392-14-4	Atenolol/Metoprolol	4.0	23	5.8	4.2
Carbamazepin-10,11-dihydro-10,11-dihydroxy	58965-93-4	Carbamazepin	3.5	12	3.9	
Carbamazepin-10,11-epoxid	36507-30-9	Carbamazepin	1.5			
Clofibrinsäure	882-09-7	Clofibrate	1.0			
D617	34245-14-2	Verapamil	1.0			
Fenofibrinsäure	42017-89-0	Fenofibrat	1.0	3.1	2.0	2.0
Iminostilben	256-96-2	Carbamazepin	5.0			
N,N-Didesvenlafaxin	93413-77-5	Venlafaxin	10			
N,O-Didesvenlafaxin	135308-74-6	Venlafaxin	2.0			
N4-Acetyl-Sulfadiazin	127-74-2	Sulfadiazin	1.0			
N4-Acetyl-Sulfadimethoxin	24341-30-8	Sulfadimethoxin	0.5			
N4-Acetyl-Sulfamethazin	100-90-3	Sulfamethazin	1.5			
N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	21312-10-7	Sulfamethoxazol	0.5	2.7	0.6	
N4-Acetyl-Sulfathiazol	127-76-4	Sulfathiazol	1.5			
N-Desvenlafaxin	149289-30-5	Venlafaxin	2.0			
O-Desvenlafaxin + Tramadol <sup>2</sup>	93413-62-8	Venlafaxin	1.0	12	2.4	2.0
Oseltamivir-carboxylat	187227-45-8	Oseltamivir	15			
Ranitidin-N-oxid	738557-20-2	Ranitidin	2.0			
Ranitidin-S-oxid	73851-70-4	Ranitidin	5.0			
Ritalinsäure	19395-41-6	Methylphenidat	2.0			
Valsartansäure	164265-78-5	Valsartan, Losartan, Candesartan, Irbesartan	5.0			

Betäubungsmittel + Metabolite				Konzentrationen ng/L Kampagne 2012		
Wirkstoff	CAS-No	Metabolit von	LOQ	Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07
1-(3-Chlorophenyl)-piperazin	6640-24-0		1.0			
1-(3-Trifluoromethylphenyl)-piperazin	15532-75-9		2.0			
1-Benzylpiperazin	2759-28-6		2.0			
Amphetamin	300-62-9		5.0			
Cocaine	50-36-2		1.0			
Codein	76-57-3		0.3	2.5	0.6	0.3
Diazepam	439-14-5		0.5			
Mephedron (4-Methylmethcathinon)	1189805-46-6		10			
Methadon	76-99-3		0.5			
Methamphetamin	537-46-2		5.0			
Morphin	57-27-2		1.0			
Oxazepam	604-75-1		0.5	3.3	0.8	0.5
Benzoylcegonin	519-09-5	Kokain	0.5	2.9	1.0	0.8
EDDP (2-Ethylidene-1,5-dimethyl-3,3-diphenylpyrrolidin)	30223-73-5	Methadon	2.5			

Pestizide I (A bis O)	CAS-No	LOQ	Konzentrationen ng/L		
			Kampagne 2012		
			Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07
2,4-D	94-75-7	1.0			1.1
Acetochlor	34256-82-1	20			
Alachlor	15972-60-8	20			
Aldicarb	116-06-3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Asulam	3337-71-1	30			
Atraton	1610-17-9	0.5			
Atrazin	1912-24-9	1.5			
Azoxystrobin	131860-33-8	0.5		0.9	
Bentazon	25057-89-0	0.5			
Benthiavdicarb-isopropyl	177406-68-7	2.0			
Boscalid	188425-85-6	0.5			
Bromazil	314-40-9	3.0			
Bromoxynil	1689-84-5	0.5			
Carbetamid	16118-49-3	2.0			
Carbofuran	1563-66-2	2.5			
Chlorfenvinphos	470-90-6	1.0			
Chloridazon	1698-60-8	2.0			
Chlortoluron	15545-48-9	1.0			
Clomazon	81777-89-1	0.5			
Clothianidin	210880-92-5	1.0			
Cymoxanil	57966-95-7	5.0			
Cyproconazol	94361-06-5	2.0			
Cyprodinil	121552-61-2	2.5	3.1		
Desmedipham	13684-56-5	10			
Diazinon	333-41-5	1.0	7.1	1.7	2.1
Dicamba	1918-00-9	10			13
Dichlorprop	120-36-5	1.0			
Diffenican	83164-33-4	5.0			
Dimethachlor	50563-36-5	0.3	0.4		0.5
Dimethenamid	87674-68-8	1.0			
Dimethoat	60-51-5	2.0			
Dimethomorph	110488-70-5	1.5			
Dinoseb	88-85-7	10			
Epoxyconazol	133855-98-8	1.5			
Ethofumesat	26225-79-6	8.0			
Fenamidon	161326-34-7	2.0			
Fenhexamid	126833-17-8	1.5			
Fenoxycarb	79127-80-3	3.0			
Fenpropidin	67306-00-7	0.5			
Fenpropimorph	67306-03-0	0.2			
Fipronil	120068-37-3	0.5			
Flonicamid	158062-67-0	1.0			
Fluazifop (freie Säure)	69335-91-7	1.5			
Fludioxonil	131341-86-1	5.0			
Flufenacet	142459-58-3	1.5			
Fluoxastrobin	361377-29-9	2.0			
Fluroxypyr (freie Säure)	69377-81-7	2.0			
Flusilazol	85509-19-9	1.5			
Foramsulfuron	173159-57-4	1.0			
Hexazinon	51235-04-2	0.5			
Imazamox	114311-32-9	0.2			
Imidacloprid	138261-41-3	2.0			
loxynil	1689-83-4	0.2	0.3		
Iprovalicarb <sup>1</sup>	140923-17-7	1.0			(1.2)
Isoproturon	34123-59-6	0.5	0.7		
Kresoxim-methyl	143390-89-0	2.0			
Lenacil	2164-08-1	5.0			
Linuron	330-55-2	2.0	45	2.5	
Mandipropamid	374726-62-2	1.0			
MCPA	94-74-6	1.0			
MCPB	94-81-5	10			
Mecoprop	93-65-2	1.0	3.7	1.6	2.9
Mepanipyrim	110235-47-7	1.0			
Mesotrion	104206-82-8	5.0	12		
Metalaxyl	57837-19-1	0.5			0.9
Metamitron	41394-05-2	25			
Metazachlor	67129-08-2	1.0			
Methiocarb	2032-65-7	1.5			
Methomyl	16752-77-5	5.0			
Methoxyfenozid	161050-58-4	2.0			
Metolachlor	51218-45-2	0.2	0.5	0.4	0.8
Metrafenone	220899-03-6	5.0			
Metribuzin	21087-64-9	1.0	1.1		
Metsulfuron-methyl	74223-64-6	0.5		2.4	1.1
Monuron	150-68-5	0.5			
Myclobutanil	88671-89-0	0.5			
Napropamid	15299-99-7	2.0			
Nicosulfuron	111991-09-4	2.0			
Orbencarb	34622-58-7	2.5			

Pestizide II (P bis Z)	CAS-No	Metabolit_von	LOQ	Konzentrationen ng/L		
				Kampagne 2012		
				Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07
Wirkstoff	CAS-No	Metabolit_von	LOQ	Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07
Penconazol	66246-88-6		2.5			
Pencycuron	66063-05-6		3.0			
Pethoxamid	106700-29-2		0.5			
Phenmedipham	13684-63-4		20			
Pirimicarb	23103-98-2		0.5			
Prochloraz	67747-09-5		50			
Prometon	1610-18-0		0.5			
Prometryn	7287-19-6		5.0			
Propachlor	1918-16-7		0.5			
Propamocarb	24579-73-5		0.5			
Propaquizafop	111479-05-1		50			
Propiconazol	60207-90-1		5.0			
Prosulfocarb	52888-80-9		1.5			
Pymetrozin	123312-89-0		5.0			
Pyraclostrobin	175013-18-0		2.5			
Pyrimethanil	53112-28-0		0.5			
Rimsulfuron	122931-48-0		5.0			
Simazin	122-34-9		2.5			
Simeton	673-04-1		0.5			
Spiroxamin	118134-30-8		1.5			
Sulcotrion	99105-77-8		1.0			
Tebuconazol	107534-96-3		1.0			
Tebufozid	112410-23-8		20			
Tebutam	35256-85-0		2.0			
Terbumeton	33693-04-8		0.5			
Terbutylazin	5915-41-3		1.0	21	3.8	5.0
Thiacloprid	111988-49-9		2.0			
Thiamethoxam	153719-23-4		2.0			
Thifensulfuron-methyl	79277-27-3		2.5			
Triclopyr	55335-06-3		200			
Trinexapac-ethyl	95266-40-3		2.0			
Tritosulfuron	142469-14-5		2.0			

Pestizid-Metabolite	CAS-No	Metabolit_von	LOQ	Konzentrationen ng/L		
				Kampagne 2012		
				Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07
Wirkstoff	CAS-No	Metabolit_von	LOQ	Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07
2,4-dimethylphenylformamid	60397-77-5	Amitraz	50			
2,6-Dichlorbenzamid	2008-58-4	Dichlobenil	1.5	3.3		
2-Amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5 triazin	1668-54-8	Thifensulfuron-methyl/ Metsulfuron-methyl	0.5			
3,5,6-Trichloro-2-pyridinol	6515-38-4	Chlorpyrifos, C.-methyl	20	35		
3,5-dibromo-4-hydroxybenzoesäure	3337-62-0	Bromoxynil	1.0	2.9	2.2	
3-Phenoxybenzoesäure	3739-38-6	Permethrin	2.0			
Acetochlor-ESA	187022-11-3	Acetochlor	3.0			
Acetochlor-OXA + Alachlor-OXA <sup>2</sup>	194992-44-4	Acetochlor	2.0		5.2	
Alachlor-ESA	142363-53-9	Alachlor	3.0			
Alachlor-OXA + Acetochlor-OXA <sup>2</sup>	171262-17-2	Alachlor	2.0		5.2	
Atrazin-2-Hydroxy	2163-68-0	Atrazin	0.5			
Atrazin-Desethyl	6190-65-4	Atrazin	5.0			
Atrazin-desethyl-2-hydroxy	19988-24-0	Prometon/Atrazin	0.5			0.6
Atrazin-Desisopropyl	1007-28-9	Atrazin	100			
Azoxystrobinsäure	1185255-09-7	Azoxystrobin	1.5			
Bifenox-Säure	53774-07-5	Bifenox	2.0			
Chloridazon-desphenyl	6339-19-1	Chloridazon	150			
Chloridazon-methyl-desphenyl	17254-80-7	Chloridazon	0.5			
Chlorothalonil-4-hydroxy-Carbonsäureamid (TP611968)	n.v.	Chlorothalonil	1.0			
Diazoxon	962-58-3	Diazinon	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Dimethachlor-ESA	n.v.	Dimethachlor	2.0			
Dimethachlor-OXA	1086384-49-7	Dimethachlor	5.0			
Dimethenamid-ESA	205939-58-8	Dimethenamid	8.0			
Dimethenamid-OXA	380412-59-9	Dimethenamid	3.0			
DMSA (=N,N-Dimethylaminosulfanilid)	4710-17-2	Dichlofluanid	1.5			
Fipronil-sulfid	120067-83-6	Fipronil	10			
Fipronil-sulfon	120068-36-2	Fipronil	5.0			
Flufenacet-ESA	201668-32-8	Flufenacet	2.5			
Flufenacet-OXA	201668-31-7	Flufenacet	10			
Imidacloprid-guanidine	115970-17-7	Imidacloprid	2.0			
Imidacloprid-urea	120868-66-8	Imidacloprid	1.5			
Isoproturon-didemethyl	56046-17-4	Isoproturon	1.5			
Isoproturon-monodemethyl	34123-57-4	Isoproturon	0.5			
Mesotrion-MNBA	110964-79-9	Mesotrion	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Metamitron-Desamino	36993-94-9	Metamitron	2.0			
Metazachlor-ESA	172960-62-2	Metazachlor	1.0			
Metazachlor-OXA	n.v.	Metazachlor	5.0			
Methiocarb-sulfoxide	2635-10-1	Methiocarb	5.0			
Metolachlor-ESA	171118-09-5	Metolachlor	1.0			
Metolachlor-Morpholinon	120375-14-6	Metolachlor	0.5			
Metolachlor-OXA	152019-73-3	Metolachlor	5.0			
Metribuzin-Desamino (DA)	35045-02-4	Metribuzin	0.5			
Metribuzin-Diketo (DK)	56507-37-0	Metribuzin	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
N,N-dimethyl-N-(4-methylphenyl)-sulfamid	66840-71-9	Tolyfluanid	1.0			
Propachlor-ESA	123732-85-4	Propachlor	2.0			
Propachlor-OXA	70628-36-3	Propachlor	30			
Propazine-2-hydroxy (=Prometon-Hydroxy)	7374-53-0	Prometon	1.5			
Simazin-2-hydroxy	2599-11-3	Simazin	0.5			
Sulcotrion-CMBA	53250-83-2	Sulcotrion	100			
Terbutylazin-2-hydroxy	66753-07-9	Terbutylazin	2.5			
Terbutylazin-desethyl	30125-63-4	Terbutylazin	1.0		1.0	3.1
Terbutylazin-desethyl-2-hydroxy	66753-06-8	Terbutylazin	2.5			
Thiacloprid-amide	676228-91-4	Thiacloprid	1.5			



Wirkstoff	CAS-No	Metabolit_von	LOQ	Konzentrationen ng/L		
				Kampagne 2012		
				Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07
2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on (OIT)	26530-20-1		1.0			
4,5-Dichloro-2-n-octyl-isothiazol-3(2H)-on (DCOIT)	64359-81-5		5.0			
5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CM)	26172-55-4		5.0	5.9	8.7	
Acetamiprid	160430-64-8		1.5			
Azamethiphos	35575-96-3		25			
Bronopol <sup>1</sup>	52-51-7		30	(35)		
Carbendazim	10605-21-7		1.0		1.0	
Cyromazin	66215-27-8		1.0			
Diuron	330-54-1		1.5	39	5.0	
IPBC (=Iodocarb)	55406-53-6		10			
Irgarol	28159-98-0		1.0			
N,N-diethyl-3-methylbenzamid (DEET)	134-62-3		2.5	11	4.9	
Picaridin (Icaridin)	119515-38-7		25			
Piperonyl butoxide	51-03-6		10			
Terbutryn	886-50-0		5.0			
2-Aminobenzimidazol	934-32-7	Carbendazim	5.0			
Diuron-desdimethyl	2327-02-8	Diuron	2.5			
Diuron-desmonomethyl (DCPMU)	3567-62-2	Diuron	2.0			
Irgarol-descyclopropyl	n.v.	Irgarol	2.0			

Wirkstoff	CAS-No	LOQ	Konzentrationen ng/L		
			Kampagne 2012		
			Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07
6:2 Fluorotelomer ungesättigte Carbonsäure (6:2 FTUCA)	n.v.	0.1			
8:2 Fluorotelomer ungesättigte Carbonsäure (8:2 FTUCA)	n.v.	0.2			
Perfluorbutansäure (PFBA)	375-22-4	0.1	1.7	0.7	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	29420-49-3	0.1	0.1	0.3	
Perfluordecansäure (PFDA)	335-76-2	0.1		0.1	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	375-85-9	0.3		0.4	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	307-24-4	0.3		0.5	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	3871-99-6	0.1	0.3	1.7	
Perfluorononansäure (PFNA)	375-95-1	0.5			
Perfluorooctansäure (PFOA) <sup>1</sup>	335-67-1	10			
Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)	2795-39-3	0.1	0.6	2.1	
Perfluoropentansäure (PFPA) <sup>1</sup>	2706-90-3	0.1	(0.6)	(0.1)	

Wirkstoff	CAS-No	Wirkstoffgruppe Metabolit_von	LOQ	Konzentrationen ng/L		
				Kampagne 2012		
				Rhone I 18.03-02.04	Rhone II 01.05-14.05	Rhone III 25.06-09.07
NN-Dimethyldicylamin N-oxid	2605-79-0	Desinfektionsmittel	5.0			
2-Naphthalinsulfonsäure	120-18-3	Industriechemikalie	50		110	
4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DNS)	128-42-7	Industriechemikalie	200			
N-(4-Aminophenyl)-N-methyl-acetamid	119-63-1	Industriechemikalie	10			
N-Methylacetanilid	579-10-2	Industriechemikalie	15			
4 + 5-Methyl-Benzotriazol <sup>2</sup>	136-85-6	Korrosionsschutzmittel	15	140	18	
Benzotriazol	95-14-7	Korrosionsschutzmittel	15	69	34	
1-Hydroxy-Benzotriazol	2592-95-2	Korrosionsschutzmittel- Metabolit/ Benzotriazol	40			
1-Methyl-Benzotriazol	13351-73-0	Korrosionsschutzmittel- Metabolit/ Benzotriazol	5.0			
4-Hydroxy-Benzotriazol	26725-51-9	Korrosionsschutzmittel- Metabolit/ Benzotriazol	40			
Acesulfam	55589-62-3	Lebensmittelzusatzstoff	10	280	63	
Aspartam	22839-47-0	Lebensmittelzusatzstoff	50			
Cyclamat	100-88-9	Lebensmittelzusatzstoff	2.0	81	17	
Neohesperidin dihydrochalcon	20702-77-6	Lebensmittelzusatzstoff	200			
Neotam	165450-17-9	Lebensmittelzusatzstoff	5.0			
Saccharin	81-07-2	Lebensmittelzusatzstoff	10	51	10	
Sucralose	56038-13-2	Lebensmittelzusatzstoff	7.5	45	11	
Benzophenon 3 (=2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon)	131-57-7	Personal Care Product	10			
Climbazol	38083-17-9	Personal Care Product	5.0			
Galaxolidon <sup>1</sup>	256393-37-0	Personal Care Product- Metabolit/Galaxolid	5.0	(6.9)	(7.0)	
Coffein	58-08-2	Tracer	5.0	>500	260	

LOQ = limit of quantification; \* = strukturidentischer, isotoptenmarkierter, interner Standard vorhanden;

<sup>1</sup> = Konzentration mit hoher Unsicherheit; <sup>2</sup> = Konzentration als Summe der Substanzen angegeben; n.v. = nicht verfügbar

n.b. = nicht bestimmbar, aufgrund von Interferenzen; n.q. = nicht quantifizierbar