

Eawag News



Micropolluants anthropiques dans l'eau Effets – Risques – Moyens de lutte

Effets des pollutions irrégulières et répétées. Page 12

Métabolites : un risque pour l'environnement ? Page 15

Les nanoparticules synthétiques et leurs effets. Page 22



Rik Eggen, biologiste moléculaire, directeur adjoint de l'Eawag.

Les produits chimiques sont omniprésents

Plus de 47 millions de substances – naturelles ou synthétiques, organiques ou inorganiques – sont actuellement recensées dans la banque de données du « Chemical Abstract Service » (CAS) de la Société américaine de chimie. Un chiffre effrayant dont on ne mesure réellement la portée que lorsque l'on sait qu'au cours des sept dernières années, plus de 11 000 nouvelles substances ont été enregistrées quotidiennement. En 2002, année de la dernière journée d'information de l'Eawag sur les micropolluants, la banque de données du CAS ne comptait en effet que 18 millions de composés. L'augmentation de la production chimique mondiale est tout aussi impressionnante : si elle était de 1 million de tonnes en 1930, elle atteint aujourd'hui plus de 300 millions de tonnes annuelles. En comparaison, le chiffre de 140 000 composés mis à la vente en Suisse depuis 1969 paraît bien modéré.

Il nous semble donc difficile aujourd'hui d'imaginer une vie sans produits chimiques. Qu'il s'agisse de composés industriels, de pesticides et biocides, de substances pharmaceutiques et vétérinaires, de produits d'entretien, de cosmétiques ou encore de retardateurs de flamme intégrés aux meubles et ordinateurs, ils sont partout. A cela viennent s'ajouter les toutes nouvelles nanoparticules déjà présentes dans plus de 800 produits – un marché en très forte croissance. Malgré des propriétés très diverses, bon nombre de ces substances chimiques ont un point commun : elles finissent tôt ou tard par se retrouver dans le milieu aquatique.

Si jusqu'à présent l'étude de ces substances se concentrait surtout sur leurs effets individuels en conditions de laboratoire, nous savons aujourd'hui que la situation dans les milieux aquatiques est autrement plus complexe. Les chercheurs de l'Eawag veulent relever le défi de cette complexité. Quelques exemples :

► Les charges de polluants fluctuent fortement dans les cours d'eau. L'Eawag développe des modèles de simulation livrant une prédiction réaliste de leur toxicité sans avoir à recourir à des expérimentations supplémentaires.

► Les micropolluants se présentent généralement dans le milieu sous la forme de mélanges de composition inconnue dont les effets à long terme sont difficiles à mettre en évidence et peuvent, de plus, être masqués par d'autres facteurs de stress comme le rayonnement ultraviolet, la température ou les attaques de pathogènes. Pour pouvoir évaluer ces situations de stress multiples, l'Eawag travaille sur un procédé basé sur l'identification des changements provoqués au niveau des profils protéiques des organismes.

► Les effets des nanoparticules sont encore peu connus ; de premières études de l'Eawag montrent comment elles sont transférées dans l'environnement et quel impact elles peuvent y avoir.

En plus de ses activités de recherche, l'Eawag est également soucieux d'assurer le transfert de ses connaissances dans la pratique. En association avec les autorités et l'industrie, l'institut travaille donc à l'élaboration de concepts et technologies visant à réduire ou mieux à éviter les rejets et impacts des micropolluants dans les milieux aquatiques. Avec la création du Centre d'écotoxicologie appliquée dont le siège principal est à l'Eawag, une nouvelle étape a été franchie vers une meilleure liaison entre efforts de recherche et exigences de la pratique.

Fort heureusement, seule une fraction des 47 millions de substances recensées par le CAS est réellement utilisée. Mais le potentiel de création est énorme et ce, dans les deux sens : celle de nouveaux polluants sans doute, mais aussi celle de nouveaux composés mieux biodégradables et sans effets secondaires.

Photo de couverture: Ilona Szivak, chercheur au département de Toxicologie de l'environnement de l'Eawag travaillant sur des canaux expérimentaux. Ces dispositifs servent ici à l'étude des effets de facteurs de risque comme les polluants et le rayonnement UV sur des biofilms algaux (Photo: Ruedi Keller, Zurich).

Sommaire

Dossier : Micropolluants anthropiques

4 Les nouveaux défis de l'évaluation des substances chimiques

Les produits chimiques peuplent notre quotidien. Vivre sans eux ? Souvent inimaginable. Et pourtant, l'utilisation généralisée de ces substances nécessite une évaluation préalable très soignée.

8 Dynamique des rejets de biocides et pesticides



Les biocides et pesticides sont utilisés en milieu rural comme en milieu urbain. L'agriculture est-elle réellement la principale responsable des rejets de ces substances dans le milieu aquatique ?

12 Effets des pollutions irrégulières et répétées



Est-il vrai que seule la dose fait le poison ? Et combien de temps faut-il aux organismes exposés pour se régénérer ? Autant de questions abordées par le biais de la modélisation toxicocinétique et toxicodynamique.

15 Produits de transformation – un risque pour l'environnement ?

Une fois rejetées dans le milieu naturel, les substances chimiques peuvent être transformées en produits plus stables et plus solubles que leur composé d'origine.

19 Effet combiné de stress multiples

Dans le milieu aquatique, les organismes sont exposés à tout un cocktail de substances chimiques doublé de nombreux stress d'origines diverses tels que la chaleur et le rayonnement UV. Un nouveau défi pour la recherche.

22 Les nanoparticules synthétiques et leurs effets

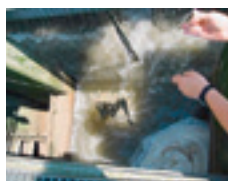


Les nanoparticules sont déjà employées dans un grand nombre de domaines. Il semble donc hautement probable qu'elles se retrouvent tôt ou tard dans l'environnement où elles peuvent s'avérer néfastes.

25 Eliminer des micropolluants : techniques d'épuration

Les micropolluants ne sont souvent que partiellement retenus dans les stations d'épuration. Quelles options permettent actuellement d'améliorer le rendement d'élimination de ces composés ?

28 Eliminer des micropolluants : contrôle d'efficacité



Quels indicateurs chimiques et biologiques disposons-nous pour évaluer l'efficacité de nouvelles techniques de traitement pour l'élimination des micropolluants dans les stations d'épuration ?

31 Evaluation des eaux en Suisse et en Europe

Les micropolluants posent un problème grandissant de protection des eaux en Suisse comme dans bien d'autres pays. Dans le cadre du projet « Stratégie MicroPoll » l'Office fédéral de l'environnement réagit.

Divers

34 Publications

38 Forum : Le centre suisse ecotox – un lien solide avec la pratique

40 Notes

eawag
aquatic research ooo

Editeur, Distribution: Eawag, Case postale 611, 8600 Dübendorf, Suisse, Tél. +41 (0)44 823 55 11, Fax +41 (0)44 823 53 75, www.eawag.ch

Rédaction: Martina Bauchrowitz, Eawag

Traductions: Laurence Frauenlob-Puech, D-Waldkirch

Conseiller linguistique: Fabrice Combes, F-Marseille

Copyright: reproduction possible après accord avec la rédaction.

Copyright des Photos: Eawag (sauf autrement marqué)

Parution: 2 fois par ans en français, allemand et anglais. Production chinoise en coopération avec INFOTERRA China National Focal Point.

Figures: Peter Nadler, Fällanden

Maquette: TBS Identity, Zurich

Graphisme: Peter Nadler, Fällanden

Impression: sur papier recyclé

Abonnements et changement d'adresse: les nouveaux abonné(e)s sont les bienvenu(e)s! eawag.news@eawag.ch

ISSN 1420-3928

Dossier : Micropolluants anthropiques



Kristin Schirmer, biologiste, dirige le département de Toxicologie de l'environnement de l'Eawag.

Les nouveaux défis de l'évaluation des substances chimiques

Contenus dans les textiles, lessives, médicaments, crèmes solaires, boîtes de conserve et sprays insecticides, les produits chimiques peuplent notre quotidien. Vivre sans eux ? Souvent inimaginable. Et pourtant, l'utilisation généralisée de ces substances nécessite une évaluation préalable extrêmement soignée.

Des milliers de produits chimiques jouent un rôle important dans notre vie quotidienne (Fig. 1). Ils permettent le développement de nouvelles technologies et contribuent à la préservation de notre santé et à l'amélioration de notre qualité de vie. Suite à cette utilisation généralisée, les substances chimiques sont également rejetées dans l'environnement : beaucoup d'entre elles le sont de façon involontaire tandis que d'autres, comme les pesticides, y sont délibérément appliquées pour produire certains effets. L'eau joue un rôle central de vecteur de ces rejets, à travers les pluies ou les flux d'eaux usées par exemple (cf. article d'Irene Wittmer, p. 8). De nombreux produits chimiques domestiques ou industriels ont ainsi été retrouvés dans les eaux de surface, les eaux souterraines et parfois même dans l'eau potable [1].

L'eau porte donc la marque des activités humaines. Mais c'est souvent à l'état de traces que les produits chimiques y sont présents, c'est-à-dire à des concentrations de l'ordre de 1 gramme dans le volume de 100 millions de seaux d'eau soit environ 1 ng par litre. Les substances d'origine anthropique présentes à ces concentrations infinitésimales sont alors appelées composés traces ou micropolluants par opposition aux macropolluants présents à des teneurs largement supérieures mais nettement moins

nombreux, et dont les effets environnementaux sont donc bien mieux caractérisés [2]. Les phosphates en sont un exemple. Les rejets massifs de cet élément nutritif dans les eaux de surface conduisent à une croissance démesurée des producteurs primaires tels que les algues bleues ou vertes. Le milieu peut alors se dégrader sous l'effet d'une libération de toxines par les algues ou d'une consommation de l'oxygène présent nécessaire à la dégradation microbienne de la biomasse algale. Les impacts potentiels des micropolluants sur les organismes et écosystèmes aquatiques sont au contraire encore mal connus. Etant donné la faiblesse de leurs concentrations, leurs effets éventuels sur les organismes sont en effet discrets et progressifs et ne se manifestent qu'à long terme, ce qui les rend particulièrement difficiles à détecter ou à prévoir.

Causes et effets: le succès de la contraception. La difficulté d'établir un rapport de cause à effet entre la présence d'un micropolluant et une perturbation au niveau de l'écosystème est parfaitement illustrée par le cas des perturbateurs endocriniens à activité œstrogénique. Ces substances agissent de manière analogue à l'hormone sexuelle femelle œstradiol et sont donc en mesure d'interférer avec le système hormonal des animaux. Ainsi, le bisphénol A, un plastifiant largement utilisé, entre aussi bien dans la liste des substances à activité œstrogénique largement répandues dans le milieu aquatique que l'éthinylestradiol, un œstrogène synthétique utilisé pour la contraception humaine.

Après que de nombreuses études ont démontré que ces xéno-œstrogènes étaient en mesure de perturber la reproduction des poissons, des chercheurs canadiens et américains ont mené une étude de terrain originale. Pendant trois années de suite, ils ont injecté de l'éthinylestradiol dans un lac du Nord de l'Ontario [3]. Et, effectivement, la population de poissons du lac traité s'est totalement effondrée tandis que le développement se poursuivait normalement dans un lac témoin (Fig. 2). Cette expérience vient étayer l'hypothèse selon laquelle les substances à activité œstrogénique peuvent avoir des conséquences durables pour les populations d'un écosystème. Mais ces observations ne prouvent pas



Fig. 1 : Les quelque 250 000 substances inventoriées ou réglementées ne constituent que la partie visible de l'iceberg. CAS = « Chemical Abstract Service ».

que les perturbations de la reproduction observées notamment dans les populations piscicoles suisses soient automatiquement attribuables à ces xéno-œstrogènes. En effet, d'autres facteurs tels que la disponibilité en nourriture ou la température peuvent influencer sur la reproduction, seuls ou associés aux micropolluants. Une substance et ses effets potentiels au sein d'un écosystème ne doivent donc pas être étudiés isolément mais en relation avec les autres facteurs et stress en présence. Pour que les relations observées puissent être extrapolées d'une situation à une autre, il est nécessaire d'identifier les mécanismes d'action à l'origine des effets. Il s'agit là de l'une des principales missions de la recherche en écotoxicologie.

La carte de visite des substances potentiellement dangereuses. Persistance, capacité de bioaccumulation, activité biologique: ces caractéristiques des polluants sont loin d'être nouvelles dans le domaine des risques environnementaux. C'est en effet en leur faisant référence qu'une interdiction mondiale de production et d'utilisation des polychlorobiphényles (PCB) a été prononcée en 2001 dans le cadre de la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP). Produits techniquement à partir de 1929, les PCB étaient justement appréciés pour leur grande stabilité. Leur résistance à la chaleur a ainsi permis une meilleure sécurité d'utilisation des transformateurs et condensateurs. De plus, comme bon nombre de produits chlorés, les PCB ne sont que très lentement dégradés dans le milieu naturel. Ils s'accumulent ainsi dans les graisses, comme les tissus adipeux ou le lait maternel, et provoquent des effets biologiques qui ne sont perceptibles que des années plus tard. Il peut s'agir par exemple d'altérations cutanées comme la chloracné ou d'un affaiblissement des défenses immunitaires. Les PCB sont d'autre part soupçonnés de perturber le système hormonal humain et animal.

De nouvelles substances présentent au moins en partie des propriétés similaires à celles des POP: c'est par exemple le cas du galaxolide, une substance odorante musquée synthétique polycyclique et particulièrement persistante. Des essais ont ainsi montré que les concentrations de galaxolide relevées à différentes profondeurs dans les sédiments du lac Erie étaient fortement corrélées à la consommation annuelle de produits odorants aux USA pour la période correspondante (Fig. 3) [4]. Le galaxolide est d'autre part liposoluble et donc bioaccumulable, comme en témoigne sa présence dans le lait maternel mais aussi dans les tissus des animaux marins. Enfin, le galaxolide est biologiquement actif: il bloque les pompes transmembranaires chargées d'évacuer les composés toxiques hors des cellules [5]. On ignore encore si cet effet induit une augmentation de sensibilité des organismes vis-à-vis d'autres micropolluants.

Un nouveau défi: les substances pseudo-persistantes. Le cas du galaxolide montre bien que nous pouvons tout à fait nous appuyer sur nos connaissances sur les POP traditionnels pour évaluer de nouvelles substances. Pourtant, les besoins de recherche restent importants. Car contrairement aux POP traditionnels, beaucoup de nouvelles substances sont polaires, donc facilement solubles dans l'eau, ionisables et dotées de nombreux groupes

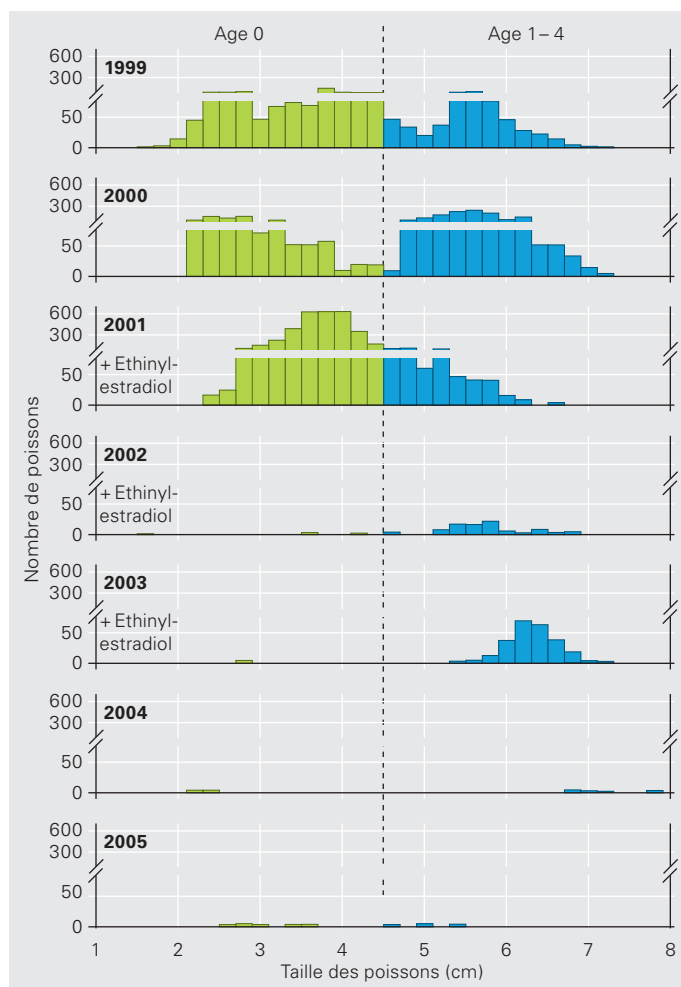


Fig. 2: Effondrement d'une population de Tête de boule dans un lac canadien après ajout de très faibles quantités d'éthinylestradiol pendant les années 2001 à 2003.

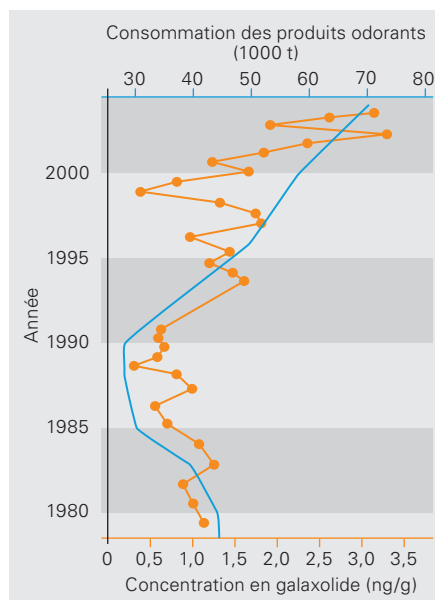


Fig. 3: Les concentrations de galaxolide (en orange) dans les sédiments du lac Erie en Amérique du Nord sont en bonne corrélation avec la consommation annuelle de produits odorants aux USA (en bleu).



Dès la douche matinale, nous marquons l'eau de notre propre sceau.

fonctionnels. Elles peuvent de plus être utilisées sous différentes formes, soluble ou nanoparticulaire par exemple. Ces nouveaux états leur confèrent des propriétés particulières qui peuvent à leur tour se répercuter sur leur comportement dans l'environnement ou sur leur potentiel toxique (cf. article de Renata Behra, p. 22).

Contrairement aux POP traditionnels, beaucoup de micropolluants détectables aujourd'hui dans le milieu aquatique à des concentrations relativement constantes peuvent être facilement dégradables, par voie biologique ou physico-chimique. Leur présence généralisée s'explique alors par un déversement quasi-incessant dans l'environnement et par un faible taux de rétention dans les stations d'épuration, la relative stabilité des teneurs étant due à un certain équilibre entre rejets et dégradation. En raison de leur présence constante malgré un temps de demi-vie assez faible, ces composés sont qualifiés de pseudo-persistants. Mais toutes les substances facilement dégradables ne sont pas automatiquement pseudo-persistantes. En effet, selon l'utilisation dont elles font l'objet, leurs rejets peuvent fortement varier comme c'est par exemple le cas des pesticides appliqués de façon saisonnière (cf. article de Roman Ashauer, p. 12). Cette interrelation entre rejets et dégradation place les scientifiques face à de nouvelles questions : Quelle est la dynamique d'émission, de dissémination et d'élimination des polluants ? Est-il possible ou nécessaire d'éliminer techniquement les micropolluants des eaux usées ou de l'eau potable ? Quels sont les produits de transformation des micropolluants (cf. article de Kathrin Fenner, p. 15) et est-il possible d'en prédire la formation ou les propriétés au vu de la structure chimique des composés d'origine ? Enfin, ces produits de transformation peuvent-ils à leur tour être persistants et dotés d'une certaine toxicité ?

Un nouveau défi : les substances biologiquement actives.

Une autre propriété vient encore éclairer sous un nouvel angle le champ de l'évaluation du risque environnemental des substances chimiques. Un grand nombre d'entre elles sont en effet spécialement conçues pour être biologiquement actives. C'est aujourd'hui principalement le cas des produits pharmaceutiques,

des biocides et des pesticides. Ce tableau pourrait à l'avenir se voir complété de nanoparticules si elles étaient par exemple élaborées pour franchir certaines barrières tissulaires comme la barrière hémato-encéphalique par exemple. En raison de leur forte activité biologique, ces substances, qu'elles soient isolées ou combinées, peuvent produire des effets sans s'accumuler dans les tissus. L'œstrogène synthétique utilisé pour la contraception en est un bon exemple. La question se pose donc de savoir si les biomolécules cibles des substances actives (certaines enzymes ou récepteurs hormonaux par exemple) sont également présentes chez les organismes aquatiques non cibles et s'il est possible d'en déduire un risque potentiel. Il importe d'autre part de savoir si ces substances peuvent provoquer d'autres effets que ceux pour lesquelles elles ont été conçues, c'est-à-dire des effets secondaires indépendants de leur molécule cible primaire.

Un nouveau défi : les multiples facteurs de stress. Si l'on récapitule tous ces aspects, on voit apparaître un nouveau problème : les produits chimiques présents dans l'environnement ne doivent pas être considérés isolément mais en combinaison avec tous les autres facteurs de stress en présence. Tout d'abord, les polluants n'agissent pas seuls mais en mélange. Ensuite, ils interviennent en complément d'autres facteurs de stress comme par exemple le rayonnement ultraviolet ou les attaques de pathogènes (cf. article de Marc Suter, p. 19). Comment alors agissent les produits chimiques en mélange ou en combinaison avec d'autres facteurs ? Et dans quelle mesure ces interactions affectent-elles les organismes, les populations ou les communautés biotiques ? Jusqu'à quel degré sont-ils en mesure de s'adapter aux divers stress auxquels ils sont exposés ?

La liste des questions qui se posent est donc longue et il est évident que nous ne pourrions jamais appréhender toutes les interactions possibles entre les substances synthétiques et l'environnement aquatique. La mission des chercheurs est donc plutôt de discerner, sur la base d'analyses mécanistes, des relations généralisables entre les propriétés des composés et leur dissémination et leurs effets dans l'environnement de manière à pouvoir mettre en œuvre des politiques efficaces de minimisation des risques. Il est alors tout aussi important de procéder à une évaluation préventive des substances chimiques avant autorisation que d'estimer les risques environnementaux liés aux micropolluants et de mettre en place des mesures destinées à en réduire les concentrations dans le milieu naturel.

Place aux solutions intégratives. Pour relever les défis posés par les micropolluants, les chercheurs des diverses disciplines des sciences naturelles et sociales travaillent à l'Eawag en étroite collaboration avec les ingénieurs. C'est le cas aussi bien pour l'évaluation préventive des risques, lorsqu'il s'agit par exemple d'étudier le comportement environnemental et la toxicité des nouvelles nanoparticules synthétiques, que l'évaluation des risques liés à des micropolluants fréquents comme les biocides et médicaments.

Ainsi, les chimistes ont mis au point des méthodes d'analyse permettant de doser les substances à des concentrations infimes,

même dans les échantillons naturels complexes. Ce genre d'analyse est nécessairement focalisé sur un nombre limité de substances particulières et une partie des micropolluants réellement présents dans le milieu reste inéluctablement dans l'ombre. À l'inverse, les organismes ou bien les tests biochimiques et moléculaires sont en mesure de témoigner des effets des mélanges de substances pris dans leur globalité. En combinant analyse chimique et tests biologiques, il devient alors possible d'identifier les polluants ou groupes de polluants responsables d'un certain type d'effets biologiques. Ces informations fournissent à leur tour aux ingénieurs une aide décisionnelle pour le développement de technologies d'élimination des micropolluants dans les eaux usées ou l'eau potable (cf. article de Christian Abegglen, p. 25). Rétrospectivement, les analyses chimiques et biologiques permettent aussi d'évaluer l'efficacité des technologies proposées pour la minimisation de la charge en micropolluants et en même temps pour une réduction de l'activité biologique ou de la toxicité dans le milieu (cf. article de Juliane Hollender, p. 28). Dans le domaine des sciences sociales, les études menées par exemple par des chercheurs de l'Eawag dans les hôpitaux sur le comportement adopté vis-à-vis des médicaments apportent également une contribution décisive à une meilleure compréhension de la dissémination des composés traces d'origine anthropique et à l'identification de solutions permettant d'en réduire les rejets et donc les risques environnementaux.

Mais cette complémentarité doit également s'étendre hors des limites de l'Eawag pour que des concepts viables puissent être développés pour les micropolluants (potentiels). Car les connaissances scientifiques doivent au bout du compte se traduire par des stratégies applicables dans la pratique. Alors que le département de toxicologie de l'environnement de l'Eawag s'occupe principalement de recherche fondamentale, le nouveau Centre d'écotoxicologie appliquée créé à l'initiative du Conseil fédéral a notamment pour but d'optimiser les meilleurs systèmes d'évaluation écotoxicologique de façon à ce qu'ils puissent être utilisés dans la pratique professionnelle par les autorités cantonales et autres utilisateurs (cf. article p. 38). D'autre part, les scientifiques de l'Eawag mettent en œuvre leur savoir pour conseiller les gestionnaires de stations d'épuration et participent aux efforts déployés par l'Office fédéral de l'environnement pour l'élaboration de concepts d'évaluation et de protection des eaux suisses vis-à-vis des micropolluants (cf. article de Michael Schärer, p. 31).

La pollution des eaux par les composés traces anthropogéniques est l'affaire de tous. Une contamination des eaux par les micropolluants peut survenir n'importe où. Elle est généralement le résultat de notre mode de vie et peut même parfois livrer des informations d'intérêt médicolégal. Ainsi, les concentrations de cocaïne et de ses principaux métabolites urinaires dans les eaux italiennes ont révélé une consommation nettement supérieure à celle avouée dans les enquêtes officielles [6]. Nous avons tous une influence sur la qualité de l'eau. Les concepts élaborés à l'Eawag contribuent à une meilleure compréhension des rapports entre structure, comportement environnemental et effets des pol-

luants sur les organismes aquatiques et visent une identification des risques pour les écosystèmes aquatiques et la définition de moyens de lutte.

Ces objectifs impliquent également le développement de technologies d'élimination des micropolluants dans les processus d'épuration des eaux usées et de potabilisation des eaux brutes. Mais malgré d'importants efforts de recherche, le champ des incertitudes reste étendu. Les interactions entre produits chimiques et environnement sont complexes et les technologies d'élimination dans les stations d'épuration sont coûteuses, surtout lorsqu'elles doivent extraire des micropolluants en concentrations infinitésimales. Il est donc important d'examiner tous les stades du cycle de vie des produits chimiques [7]. Le moyen le plus direct pour minimiser les risques serait de synthétiser les produits chimiques de façon à ce qu'ils soient déjà éocompatibles c'est-à-dire rapidement et totalement biodégradables. Malheureusement, cette biodégradabilité est souvent incompatible avec les propriétés souhaitées pour l'utilisation des produits. Ainsi, les médicaments doivent présenter une certaine stabilité en milieu stomacal pour pouvoir atteindre leur organe cible. Nous devons donc imaginer d'autres stratégies pour réduire au maximum les rejets de produits chimiques dans l'environnement. Une attitude responsable vis-à-vis des substances contenues dans les produits du quotidien serait souhaitable, de l'utilisation jusqu'à l'élimination en passant, pourquoi pas, par le recyclage. Un problème qui nous concerne tous.



- [1] Schirmer M., Strauch G., Schirmer K., Reinstorf F. (2007): Urbane Hydrogeologie – Herausforderungen für Forschung und Praxis. *Grundwasser* 12 (3), 178–188.
- [2] Schwarzenbach R.P., Escher B.I., Fenner K., Hofstetter T.B., Johnson C.A., von Gunten U., Wehrli B. (2006): The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313, 1072–1077.
- [3] Kidd K.A., Blanchfield P.J., Mills K.H., Palace V.P., Evans R.E., Lazorchak J.M., Flick R.W. (2007): Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Science* 104, 8897–8901.
- [4] Peck A.M., Linebaugh E.K., Hornbuckle K.C. (2006): Synthetic musk fragrances in Lake Erie and Lake Ontario sediment cores. *Environmental Science & Technology* 40, 5629–5635.
- [5] Luckenbach T., Epel D. (2005): Nitromusk and polycyclic musk compounds as long-term inhibitors of cellular xenobiotic defense systems mediated by multidrug transporters. *Environmental Health Perspectives* 113, 17–24.
- [6] Zuccato E., Chiabrando C., Castiglioni S., Calamari D., Bagnati R., Schiarea S., Fanelli R. (2005): Cocaine in surface waters: A new evidence-based tool to monitor community drug abuse. *Environmental Health: A Global Access Science Source* 4, 1–7.
- [7] Schirmer K., Schirmer M. (2008): Who is chasing whom? A call for a more integrated approach to reduce the load of micro-pollutants in the environment. *Water Science & Technology* 57, 145–150.



Irene Wittmer, environnementaliste, est actuellement doctorante au sein du département de Chimie de l'environnement de l'Eawag.
Coauteur : Michael Burkhardt

Dynamique des rejets de biocides et de pesticides

Les produits biocides et les pesticides sont utilisés dans l'agriculture et en milieu urbain pour lutter contre divers types de nuisibles. Mais quel chemin ces composés parcourent-ils de leur lieu d'utilisation jusqu'au milieu aquatique ? Et l'agriculture, est-elle vraiment la principale source de pollution des eaux ? Ce sont là des questions que l'Eawag aborde dans le cadre de différents projets.

L'agriculture a longtemps été considérée comme la source principale de rejets de pesticides dans les eaux superficielles. En conséquence, l'utilisation agricole de ces composés est strictement réglementée et leur utilisation à des fins professionnelles est soumise à autorisation. Lorsqu'il y a une quinzaine d'années, la politique agricole de la Suisse a été redéfinie, un des objets de la réforme était clairement de réduire les rejets de pesticides de 50 %. Une réduction de 25 à 30 % a effectivement été obtenue entre 1992 et 2004 [1] mais malgré les réglementations imposées, les pesticides agricoles polluent encore fortement les eaux.

Combien de biocides et pesticides proviennent du milieu urbain ? D'un autre côté, des études menées à la fin des années 1990 montraient pour la première fois que certains pesticides et notamment l'herbicide mécoprop, pouvaient également provenir des zones urbaines [2]. Les pesticides peuvent alors être chimiquement identiques aux produits biocides utilisés en milieu urbain (cf. encadré). Sur la foi des chiffres de vente exprimés en termes monétaires, on estima tout d'abord que les quantités de

biocides et de pesticides utilisées étaient nettement inférieures en milieu urbain qu'en zone agricole. Ce n'est qu'en 2007 que de nouvelles estimations de consommation révélèrent que les quantités urbaines étaient largement sous-estimées. Les chiffres font état d'environ 2000 tonnes de biocides utilisées chaque année dans les zones urbaines suisses (sans les désinfectants à base d'alcool ou de chlore) [3], ce qui les place au même niveau que l'agriculture qui en totalise environ 1300 tonnes [4]. L'Eawag s'est donc proposé d'étudier en détail les contributions urbaines et agricoles à la pollution des eaux par les pesticides.

Quantités de pesticides utilisées. L'un des projets vise à quantifier les flux de biocides et pesticides dans un périmètre donné. Une aire d'étude de 25 km² a été choisie à proximité du Greifensee. Comportant 470 hectares de terres agricoles, elle abrite 12 000 habitants répartis sur deux communes desservies par une même station d'épuration. L'aire d'étude a été subdivisée en quatre zones en fonction du mode d'occupation du sol (Fig. 1) : une à dominante agricole (Agri), une à dominante urbaine (Urb Nord) et deux à utilisation mixte (Urb Sud et Draï). De nombreux échantillons d'eau ont été prélevés en 2007 dans quatre stations en cours d'eau ainsi que trois autres dans le réseau d'assainissement (en sortie de station d'épuration, dans le bassin d'eaux pluviales et dans le canal d'évacuation des eaux pluviales) au cours d'événements pluvieux importants puis soumis à des dosages de biocides et pesticides (cf. tableau p. 10).

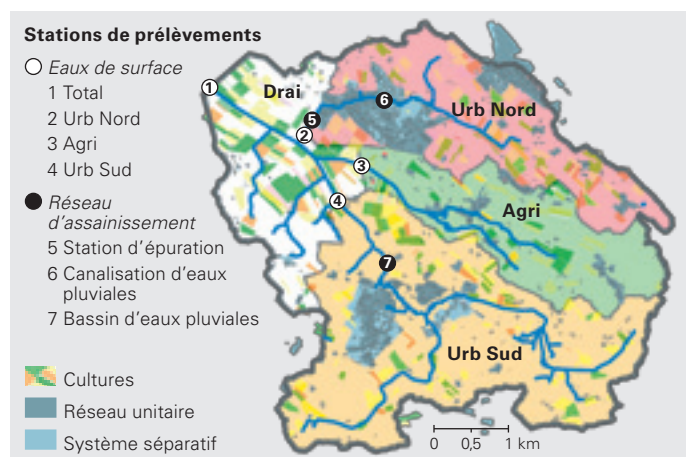
Avant toute chose, nous avons commencé par enquêter sur les quantités de pesticides utilisées : presque tous les agriculteurs (95 %) et une part gérable des ménages (60 sur un total de 1800) de l'aire d'étude ont été interrogés. Les résultats ont révélé pour l'agriculture que le plus employé des pesticides étudiés était l'isoproturon avec 110 kg, suivi par le glyphosate, l'atrazine et la terbuthylazine (respectivement 88, 64 et 42 kg). Quatre autres substances actives (le mécoprop, la mésotrione, la sulcotrione et le diazinon) étaient employées dans des quantités allant de 2 à 13 kg.

80 % des ménages interrogés ont déclaré utiliser des pesticides, généralement pour protéger les rosiers des attaques d'insectes. 20 % des personnes interrogées ont d'autre part avoué appliquer des pesticides dans leur entrée de garage malgré l'inter-

Fig. 1 : Répartition des zones d'occupation de l'espace et des sept stations de mesure sur l'aire d'étude.

Urb = usage urbain, Agri = usage à dominante agricole, Draï = zone drainée.

Part croissante de l'usage urbain : Agri < Draï < Urb Sud < Urb Nord.



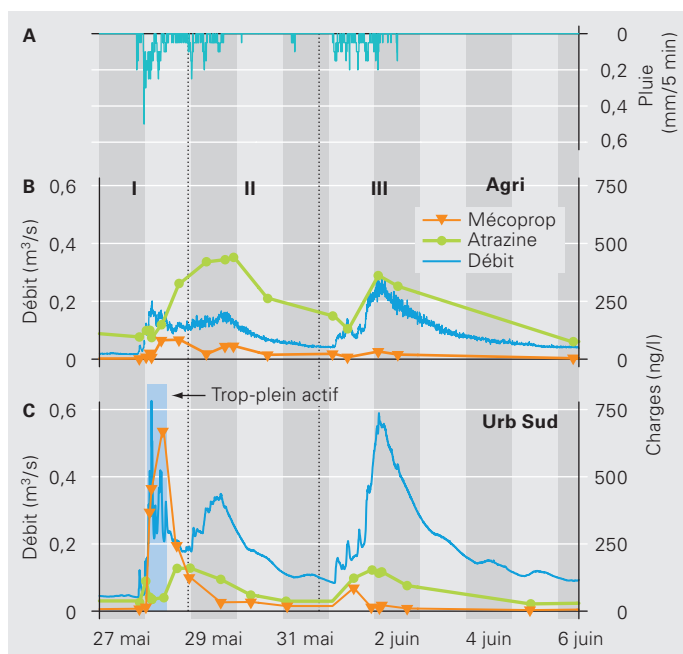


Fig. 2: Rejets de mécoprop et d'atrazine avec les eaux pluviales dans deux cours d'eau entre le 27.5. et le 6.6.2007. Quantités de pluie (A), situation aux stations de mesure respectives de la zone à dominante agricole Agri (B) et de la zone à dominante urbaine Urb Sud (C).

diction en vigueur (dont elles déclarent ne pas avoir eu connaissance). A notre grande surprise, il s'est avéré que les 60 ménages avaient recours à 45 produits différents dont le mécoprop, le diazinon et le glyphosate qui font partie des substances que nous avons étudiées. D'après nos estimations, il serait donc faux de négliger les zones habitées pour les rejets de pesticides. Aucune affirmation ne peut encore être faite en ce qui concerne les rejets de biocides. Une analyse des données statistiques sur la consommation et des informations descriptives des produits devrait permettre d'évaluer grossièrement les quantités employées.

Les pluies transportent les biocides et les pesticides dans les cours d'eau.

Les pesticides et produits biocides utilisés en extérieur peuvent être lessivés par les pluies et être ainsi entraînés dans les eaux superficielles. Le suivi d'une pluie de fin mai/début juin (Fig. 2A) met bien en évidence les différences qui existent entre milieu urbain et milieu agricole au niveau de la dynamique des rejets. Les deux substances suivies sont l'atrazine et le mécoprop dont les usages sont respectivement presque exclusivement agricoles et urbains (cf. tableau). Cet événement pluvieux est intervenu en pleine période d'application de l'atrazine sur les cultures. Nous pouvons faire les observations suivantes :

- Les dynamiques d'écoulement à partir des zones Agri et Urb Sud (courbes bleues, Fig. 2B et 2C) sont très différentes. En zone agricole, les trois pics provoqués par la pluie sont nettement moins marqués car les sols non imperméabilisés peuvent absorber l'eau et la retenir un certain temps. A l'inverse, les eaux s'écoulent directement sur les surfaces urbaines imperméables (voiries, places, toitures). Une partie de cette eau est immédia-

tement acheminée vers les cours d'eau par un système séparatif de collecte, le reste se déverse dans le réseau unitaire et transite par des bassins d'eaux pluviales avant d'aboutir à la station d'épuration. Lors de pluies très abondantes, les volumes excédant la capacité de ces bassins sont directement déversés dans la rivière par le biais de trop-pleins. Ce phénomène se traduit par un pic d'écoulement comme celui que nous avons observé en début d'orage dans la zone Urb Sud (Fig. 2C).

- Les concentrations d'atrazine augmentent en même temps que le débit des cours d'eau (courbes vertes, Fig. 2B et 2C). Cette observation est valable aussi bien pour le domaine agricole que, de manière moins marquée, pour la zone à utilisation mixte Urb Sud.

- Dans l'écoulement de la zone urbaine, la teneur en mécoprop présente un pic lors du débordement du bassin de rétention des eaux pluviales (courbe orange, Fig. 2C). Après ce maximum, le trop-plein n'entre plus en action et les concentrations de mécoprop restent faibles pendant les autres pics d'écoulement. Dans la zone agricole, au contraire, les teneurs en mécoprop dans le cours d'eau augmentent très légèrement lors des trois phases (Fig. 2B). Ces rejets sont probablement dus à des pertes provenant des quelques secteurs d'habitation de cette zone. Des dynamiques similaires ont été observées pour les rejets de carbendazime et de diuron, des biocides spécifiques du milieu urbain.

De manière générale, on observe donc dans le cas d'événements pluvieux que les contaminations des cours d'eau par des pesticides d'usage agricole se produisent en période d'application, tandis que les rejets urbains peuvent s'étaler sur toute l'année (comparaison des figures 3A et 3B). A côté de ces apports générés par les pluies, des pollutions peuvent être causées par des pertes, généralement continues en milieu urbain et plus ponctuelles en agriculture. Les effluents de la station d'épuration présentaient ainsi des concentrations accrues de diazinon pendant toute l'année (> 50 ng/l) ainsi que plusieurs pointes de concentration en certains pesticides (jusqu'à 20 000 ng/l d'atra-

Biocides et pesticides

Les produits biocides et pesticides sont utilisés pour lutter contre les organismes indésirables. Dans le langage courant, on considère que les pesticides servent à la protection des plantes et les biocides aux autres applications (protection des murs et façades, protection du bois, lutte contre les nuisibles au niveau domestique etc.) (cf. tableau). Les conditions d'autorisation des substances actives sont définies par les ordonnances sur les biocides et sur les produits phytosanitaires. Il existe plusieurs voies de rejet des biocides et pesticides dans le milieu aquatique. Dans le domaine agricole, les pesticides peuvent être lessivés des terrains par ruissellement ou par drainage ou se déverser directement dans les cours d'eau suite à des comportements irresponsables ou malencontreux lors de l'élimination ou la manipulation des bouillies de traitement. Les rejets d'origine urbaine sont quant à eux véhiculés par le réseau d'assainissement.

zine) probablement dues à des comportements inadéquats lors de l'élimination ou de l'application des produits.

Le milieu urbain contribue fortement à la pollution des eaux.

La responsabilité relative de l'agriculture et du milieu urbain dans les rejets d'une substance donnée dans le milieu aquatique peut être estimée par la dynamique des concentrations mais aussi par la composition de ces rejets. Ainsi, pour l'atrazine, la charge enregistrée lors des pluies de fin mai était principalement alimentée par les deux zones caractérisées par des activités agricoles tandis que les quantités détectées en sortie de station d'épuration et dans le trop-plein du bassin d'eaux pluviales restaient minimales (Fig. 3A, surfaces bleu foncé et marron foncé, respectivement). A l'inverse, pour le même événement pluvieux, la part de la zone à dominante urbaine dans la charge en mécoprop était décisive. La station d'épuration et le trop-plein livraient à eux seuls jusqu'à 25 % de la charge totale. Si l'on considère la situation automnale, la charge d'atrazine est extrêmement faible tandis que celle du mécoprop se maintient à un niveau élevé. De plus, la composition de cette dernière est similaire à celle du printemps. Cette observation indique que les sources de mécoprop restent sensiblement constantes dans le temps. On ignore cependant la part de responsabilité exacte de ces sources : applications en milieu urbain

(saison de jardinage de mai à fin septembre) ou pertes constantes en provenance des toitures plates et des systèmes d'étanchéité des fondations.

Le mécoprop peut provenir des toitures plates. Une autre étude de l'Eawag démontre que les toitures plates peuvent effectivement émettre des rejets de mécoprop. Cet herbicide est en effet utilisé dans les membranes bitumineuses couvrant ce type de toitures pour empêcher le développement des racines. Une grande partie du mécoprop intégré aux membranes est ensuite lessivée par les eaux de ruissellement. Etant donné que plusieurs millions de mètres carrés de toitures plates couvertes de revêtements bituminés sont construits chaque année en Suisse, il n'est pas étonnant que le mécoprop soit détecté dans un grand nombre de cours d'eau. L'herbicide atteint le milieu aquatique soit par le réseau séparatif, soit avec les eaux usées non traitées par le trop-plein des bassins d'eaux pluviales, soit encore avec les effluents de la station d'épuration – les systèmes actuels d'épuration ne permettant d'en éliminer que de 10 à 30 %.

Nos études ont montré que le mécoprop contenu dans deux nouveaux produits anti-racinaires à base d'ester éthylhexylique (Herbitect®) et d'ester octylique (Preventol®B5) était moins fortement et moins rapidement hydrolysé et lessivé que celui du

Liste des biocides et pesticides étudiés et de leurs domaines d'application. L'importance attribuée aux différentes substances est déduite des concentrations mesurées dans notre aire d'étude (Fig. 1).

■ Forte importance agricole ■ Importance agricole modérée ■ Forte importance urbaine ■ Importance urbaine modérée □ Non détecté

		Milieu urbain: Utilisation continue	Milieu urbain: Utilisation saisonnière	Milieu agricole: Utilisation saisonnière
		Biocide	Pesticide	Pesticide
Agriculture	Sulcotrione			Roseau de Chine, maïs
	Mésotrione			Maïs
	Atrazine			Maïs ¹
	Terbutylazine			Fruits à pépins, maïs
Milieu urbain et agriculture	Isoproturon	Façades, conservateur etc.		Céréales
	Glyphosate		Pelouses, voies ferrées, talus de voiries etc.	Friches, cultures fruitières, prairies, pâturages
	Mécoprop	Toitures plates ² , étanchéité des fondations	Jardins, pelouses, surfaces dallées ³ , voiries etc.	Céréales, roseau de Chine, cultures fruitières, prairies, pâturages
	Diazinon	Sources inconnues, colliers antipuces ⁴	Rosiers, fruitiers, plantes ornementales, jardins	Cultures fruitières, betterave sucrière, colza, cultures maraîchères, fleurs coupées
	Diuron	Façades, conservateur		Cultures fruitières, asperges, massifs ligneux, vigne
	Carbendazime	Traitement anti-moisissures salle de bain, façades etc.		Cultures fruitières et maraîchères, colza, pomme de terre, tournesol
Milieu urbain	Terbutryne	Traitement anti-moisissures salle de bain, façades etc.		
	Irgarol	Coques de bateaux, façades etc.		
	IPBC	Conservateur, traitement du bois etc.		
	Isothiazolinone	Conservateur, façades etc.		

¹ La commercialisation de l'atrazine est interdite depuis décembre 2008. Les agriculteurs sont cependant autorisés à utiliser leurs réserves jusqu'en décembre 2011.

² D'un point de vue juridique, le mécoprop n'est pas un biocide mais ses effets le placent dans cette catégorie.

³ Cette utilisation est illégale mais nous a été confirmée dans notre enquête.

⁴ En traitement antipuces, le diazinon n'est ni un biocide, ni un pesticide mais un médicament.

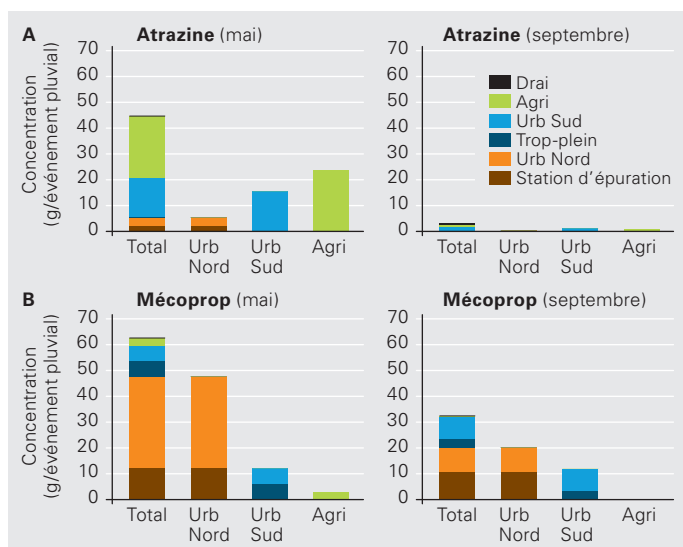


Fig. 3: Comparaison des charges d'atrazine (A) et de mécoprop (B) dans six stations de mesure différentes (cf. Fig. 1) pendant une pluie de mai (60 mm de pluie) et une pluie de septembre (35 mm de pluie).

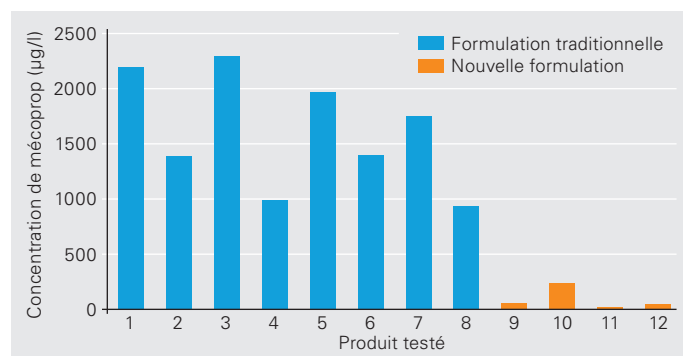


Fig. 4: Entraînement par lessivage du mécoprop contenu dans les membranes bitumeuses.

partie des eaux pluviales contaminées se déverse directement dans les cours d'eau sans transiter par les stations. Seules des solutions à la source peuvent donc être envisagées. Après trois décennies d'utilisation exclusive du Preventol®B2 dans les membranes bitumeuses, les trois grands fabricants ont décidé au regard de nos résultats de changer la composition des produits et de passer à l'Herbitect® et au Preventol®B5. D'après une nouvelle note de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV) sur le mécoprop utilisé dans les couches bitumeuses pour toitures végétalisées, l'infiltration de ces eaux de toiture à travers une couche de sol biologiquement active serait maintenant admissible [6]. De plus, les fabricants et l'OFEV conseillent de n'utiliser les revêtements bitumés à protection anti-racinaire que pour les toitures plates réellement végétalisées. La mise en œuvre de l'ensemble des mesures envisageables pourrait permettre à long terme de diminuer le lessivage du mécoprop de 96 à 98 %.

Nous tenons à remercier nos collègues Hans-Peter Bader, Markus Boller, Ruth Scheidegger, Heinz Singer, Christian Stamm, Stefan Zuleeg (tous de l'Eawag) ainsi que Regula Haag, Sivotha Hean et Peter Schmid (de l'Empa). Nous avons bénéficié du soutien financier de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV) et de l'Office des déchets, de l'eau, de l'énergie et de l'air (Awel) du canton de Zurich.

- [1] Singer H. (2005): La pollution des eaux par les pesticides – La recherche rencontre la politique, Eawag News 59, 16–19.
- [2] Bucheli T.D., Müller S.R., Voegelin A., Schwarzenbach R.P. (1998): Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-mecoprop in roof runoff waters: potential contamination of groundwater and surface waters. *Environmental Science & Technology* 32, 3465–3471.
- [3] Bürgi D., Knechtenhofer L., Meier I., Giger W. (2007): Projekt Biomik – Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässer. Teilprojekt 1: Priorisierung von bioziden Wirkstoffen. Bundesamt für Umwelt, Bern, 189 S., www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/06387/
- [4] Bundesamt für Landwirtschaft (2007): Rapport agricole 2007. Bern, 320 S., www.blw.admin.ch/dokumentation/00018/00498/
- [5] Freitas L.G., Singer H., Müller S.R., Schwarzenbach R.P., Stamm C. (2008): Source area effects on herbicide losses to surface waters – A case study in the Swiss Plateau. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 128 (3), 177–184.
- [6] www.bafu.admin.ch/chemikalien/01389/01391/

produit classique à base d'ester polyglycolique (Preventol®B2) (Fig. 4). La composition des membranes bitumeuses – proportion et qualité du bitume, du polymère et des matières de remplissage – influe aussi sur la résistance au lessivage: les produits riches en bitume libéraient environ deux fois moins de mécoprop. Les concentrations de mécoprop utilisées dans les revêtements bituminés ont déjà été réduites de moitié au cours des dernières années. Une autre réduction ne serait envisageable que si l'efficacité de la protection anti-racinaire n'est pas remise en cause. Or les seuils d'efficacité ne sont pas encore connus avec précision.

Limiter les pertes: éduquer les particuliers, modifier les formulations. Nos résultats montrent clairement que les usages tant agricoles qu'urbains des biocides et pesticides entraînent une pollution des eaux. Mais comment réduire les pertes à l'avenir? Un des moyens serait d'améliorer le comportement des utilisateurs. Le potentiel est particulièrement important au niveau de l'emploi privé des pesticides en milieu urbain. En effet beaucoup de particuliers ne connaissent ni les bons comportements et précautions à adopter pour l'utilisation des produits, ni les interdictions en vigueur. Mais bien qu'ils reçoivent déjà une formation et une information conséquente, les agriculteurs ne sont pas non plus irréprochables sur ce point et des améliorations peuvent certainement encore être obtenues. Par contre, une minimisation des rejets agricoles diffus semble plus difficilement réalisable. Souvent, seule une petite partie des terres contribue à ces pertes [5]. L'Eawag a mis en place un projet visant à identifier les surfaces agricoles présentant un risque de pertes élevé.

Un autre moyen de réduire les pertes est d'améliorer la formulation des préparations chimiques. Dans le cas du mécoprop intégré aux membranes bitumeuses, cela a déjà été fait. En effet, dans ce domaine d'utilisation, la pollution des eaux ne peut être évitée par les moyens classiques d'épuration puisqu'une grande

Effets des charges polluantes irrégulières et répétées



Roman Ashauer, géo-écologue, est collaborateur scientifique au sein du département de Toxicologie de l'environnement de l'Eawag.

Seule la dose fait le poison. En est-il vraiment ainsi ? Et combien de temps faut-il aux organismes exposés pour se régénérer ? Qu'advient-il si plusieurs vagues de pollution viennent à se succéder ? C'est à ce type de questions que nous avons cherché à répondre par le biais d'expérimentations et de modélisations toxicocinétiques et toxicodynamiques.

Les effets toxiques des polluants sont traditionnellement évalués sur la base de leur concentration dans l'environnement ou dans le milieu de culture. Ils sont ainsi décrits par les concentrations entraînant 50 % d'effet (CE_{50}) ou la mort de 50 % des organismes exposés (CL_{50}). Le temps nécessaire pour obtenir ces effets létaux ou sublétaux ne joue alors généralement aucun rôle. Aussi la durée des tests d'écotoxicité est-elle souvent fixée de façon arbitraire : ainsi, l'un des plus importants d'entre eux, le test de toxicité aiguë sur les poissons, est mené sur une période de quatre jours de manière à pouvoir être facilement réalisé dans une semaine de travail normale. C'est en raison de telles contraintes historiques que les domaines de l'écotoxicologie et de l'évaluation des produits chimiques disposent aujourd'hui de peu d'instruments ou de méthodes prenant en compte le facteur temps et donc les aspects dynamiques dans l'analyse des phénomènes.

En même temps, les progrès réalisés dans le domaine du suivi environnemental, de l'analyse chimique et de la modélisation du comportement des polluants chimiques dans l'environnement conduisent à une description de plus en plus complexe des charges polluantes qui ne sont plus décrites par une concentration unique mais bien souvent par des séries temporelles de concentrations. Ces concentrations ne restent évidemment pas constantes mais peuvent présenter de fortes fluctuations et des pics répétés correspondant par exemple à des rejets d'effluents d'épuration ou d'eaux pluviales chargées notamment de pesticides après avoir traversé des surfaces agricoles (orage après pulvérisation par ex.) ou urbaines (lessivage des voiries et des façades par ex.). Face à cette situation, l'Eawag s'est proposé de concevoir de nouvelles approches théoriques et expérimentales et de développer de nouveaux modèles mathématiques permettant de caractériser l'évolution dans le temps de l'action des polluants. Un élément central de ce travail est l'élaboration de modèles toxicocinétiques et toxicodynamiques (modèles TC/TD) [1–4].

La toxicocinétique suit la conversion métabolique du polluant dans l'organisme – La toxicodynamique suit les effets provoqués par le polluant dans l'organisme. Les modèles TC/TD sont constitués d'équations mathématiques correspondant aux deux principaux aspects de l'action des polluants sur les organismes exposés : d'une part une partie toxicocinétique qui

décrit les processus de métabolisation allant de l'absorption dans l'organisme jusqu'à son excrétion, d'autre part une partie toxicodynamique qui représente la façon dont les effets se produisent et à quelle intensité ils se manifestent.

Contrairement au concept classique de la CE_{50} ou de la CL_{50} qui ne rend compte que de situations instantanées, les modèles TC/TD donnent une représentation de l'évolution dans le temps des processus impliqués dans l'action des polluants. Pour être opérationnels, ces modèles doivent tout d'abord être paramétrés, ce qui signifie qu'un certain nombre de paramètres du modèle doivent être préalablement déterminés par voie expérimentale. Dans le modèle que nous avons développé, le « Threshold Damage Model » ou TDM, ces paramètres sont : les constantes pour les taux de dommages physiologiques et de régénération ainsi que le seuil de concentration à partir duquel les dommages occasionnés dans l'organisme sont tels que les effets toxiques deviennent visibles. Ces paramètres dépendent des propriétés physicochimiques et du mode d'action des toxiques et sont spécifiques à chaque polluant et à chaque espèce expérimentale. L'organisme modèle utilisé par notre équipe est le gammare *Gammarus pulex*. Le « Threshold Damage Model » est valable pour divers types de mécanisme d'action et différentes vitesses de régénération alors que la plupart des autres modèles constituent des cas particuliers du TDM en ne s'appliquant que dans certaines conditions, c'est-à-dire qu'à certains modes d'action [4]. Un modèle universel tel



La technicienne Anita Hintermeister veille sur les essais d'exposition des gammars.

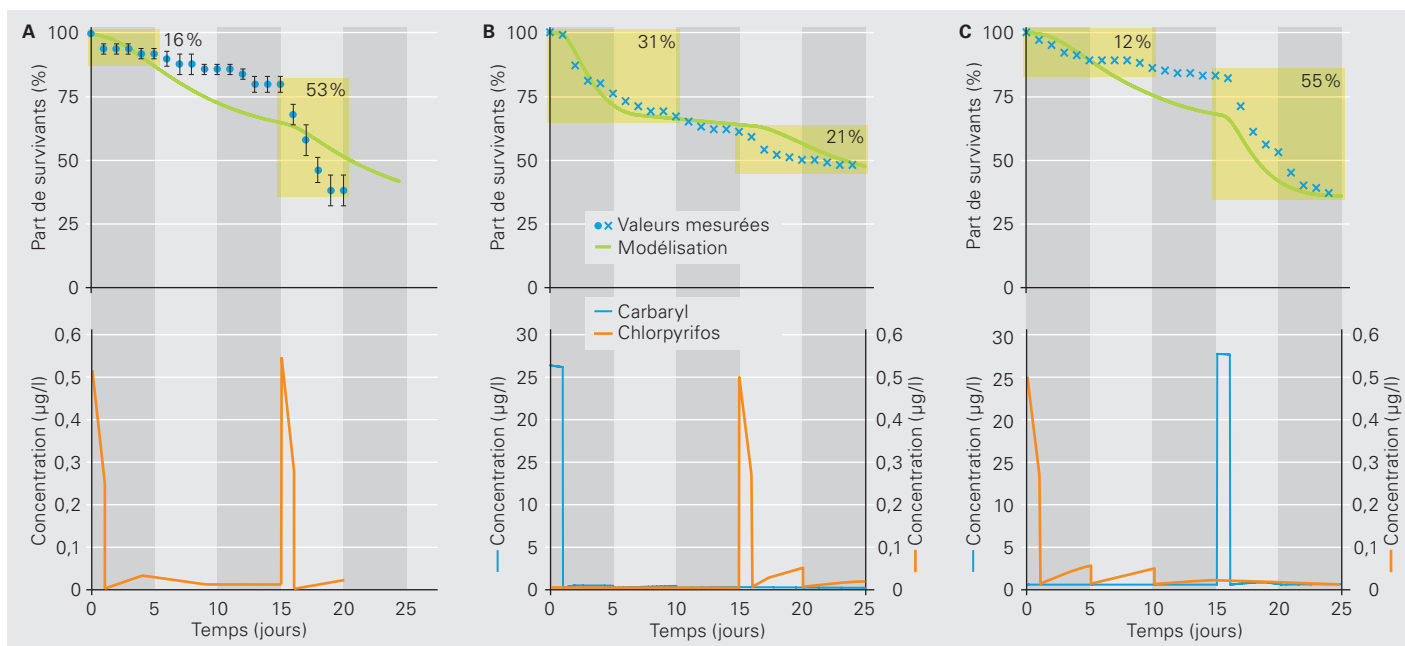


Fig. 1 : Proportion de gammarés survivants (en haut) après exposition à des vagues successives de pollution par des pesticides (en bas). A : Exposition à deux pics de chlorpyrifos espacés de 14 jours, B et C : Exposition à des pics de chlorpyrifos et de carbaryl se produisant en l'espace de 14 jours dans deux ordres différents. Surfaces jaunes : pourcentage d'animaux ayant péri à chaque exposition.

que le TDM constitue donc un progrès appréciable qui permet en outre d'améliorer les chances de pouvoir aborder l'écotoxicologie mécaniste de façon quantitative.

Le poison n'est pas dû à la seule dose mais aussi au moment de l'atteinte dans le cas d'expositions répétées.

Les cours d'eau accusent souvent des pics de pollution récurrents, notamment liés à des rejets de produits phytosanitaires. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser nos premiers essais avec des pesticides. La Suisse travaille actuellement à la définition de seuils de concentration spécifiques pour chaque substance active à travers un critère de qualité aigu (CQA) et un critère de qualité chronique (CQC) (Fig. 2, en bas) [5]. Contrairement au seuil de toxicité aiguë, un dépassement occasionnel du critère de qualité chronique dans les cours d'eau est permis. Les scientifiques ignorent cependant à quelle fréquence cette valeur de toxicité chronique peut être dépassée sans danger. Les intervalles à respecter entre les pollutions et dépassements du critère de qualité chronique dépendent de la vitesse à laquelle un organisme exposé est en mesure de se régénérer après une exposition à un toxique. Notre modèle TC/TD permet de répondre à ces questions concrètes.

Ainsi, nos essais montrent qu'une certaine accumulation de toxicité se produit lorsque deux vagues consécutives de pollution par des pesticides ne sont pas suffisamment espacées (Fig. 1A). Même si les gammarés disposent de suffisamment de temps, ici 14 jours, pour éliminer les pesticides de la première vague, leur état physiologique peut ne pas avoir recouvré son niveau initial. La deuxième vague de pollution est alors plus toxique que la première. Dans le cas du chlorpyrifos, 16 % des animaux exposés avaient péri suite à la première exposition et 53 % de plus après

la seconde. Cela signifie que la dose n'est pas le seul élément causant la toxicité mais que le moment auquel intervient une pollution après une exposition précédente au même toxique [3] ou à d'autres facteurs de stress [2] est tout aussi décisif.

La sensibilité des organismes dépend de l'ordre dans lequel interviennent les pollutions de nature différente.

Au delà de ces aspects cumulatifs, l'ordre dans lequel les organismes sont exposés à des pesticides différents joue également un rôle important. Les figures 1B et 1C montrent l'exemple du chlorpyrifos et du carbaryl. Lorsque les gammarés sont tout d'abord exposés au carbaryl avant d'entrer en contact avec le chlorpyrifos 14 jours plus tard, leurs taux de mortalité sont respectivement de 31 puis de 21 % (Fig. 1B). Dans le cas contraire, 12 % des animaux meurent après l'exposition au chlorpyrifos et 55 % après intervention du carbaryl (Fig. 1C). Le carbaryl provoque donc la mort de 31 ou de 55 % des sujets exposés selon qu'il est suivi ou précédé d'un traitement au chlorpyrifos et ce, pour la même dose d'exposition. L'augmentation de toxicité de ce pesticide est causée par l'exposition préalable au chlorpyrifos bien qu'elle remonte déjà à une quinzaine de jours. Les organismes n'avaient donc pas eu le temps de se régénérer. Les mortalités provoquées par le chlorpyrifos varient moins d'un cas à l'autre (12 ou 21 %), ce qui semble indiquer que la régénération des organismes après l'exposition préalable au carbaryl a été plus rapide.

La toxicité d'une substance dépend donc du passif d'exposition des organismes touchés. Globalement, cela signifie qu'une substance possède un potentiel toxique plus important lorsque les animaux exposés portent encore les dommages d'une pollution passée (par le même toxique ou un autre).

Nos essais ont d'autre part fait état d'une bonne concordance entre les effets mesurés et les prédictions du modèle (Fig. 1). Il sera donc prochainement possible d'obtenir par seule modélisation une évaluation réaliste de la toxicité des substances à concentration en forte fluctuation et d'intégrer directement dans la simulation les facteurs de sécurité (de 100 par exemple) utilisés pour l'évaluation des risques (Fig. 2).

Etudes expérimentales en cours et potentiel pour l'avenir.

Après les pesticides, nous travaillons actuellement à une extension du modèle TC/TD à l'étude d'un grand nombre de polluants de propriétés et de mécanisme d'action différents. Nous testons l'hypothèse selon laquelle certains paramètres toxicodynamiques, comme par exemple le taux de régénération, dépendent du mécanisme d'action. Si cela s'avérait exact, ces paramètres pourraient être déduits des mécanismes d'action et, inversement, les mécanismes d'action de ces paramètres. De telles relations de dépendance élargiraient les bases de l'écotoxicologie et permettraient également d'évaluer la toxicité environnementale de nombreux produits chimiques sans avoir à recourir à de nouvelles expérimentations. Ce serait extrêmement utile eu égard, notamment, aux objectifs ambitieux d'évaluation fixés dans la nouvelle réglementation REACH de l'Union européenne.

Etant donné que les modèles TC/TD traitent explicitement de l'aspect temporel des évolutions et processus, nous espérons qu'ils contribueront à une meilleure compréhension des rapports entre valeurs de toxicité aiguë (de court terme) et valeurs de toxicité chronique (de long terme), également nommés acute-toxic ratios ou ACR. Ces rapports constituent un élément de décision important pour la détermination des facteurs de sécurité

Fig. 2: Profil typique de concentrations dans un ruisseau (en bas) et simulation des probabilités de survie obtenue en conséquence avec le modèle TC/TD (bande bleue, en haut). Les paramètres d'entrée du modèle sont calculés par multiplication des concentrations par un facteur de sécurité.

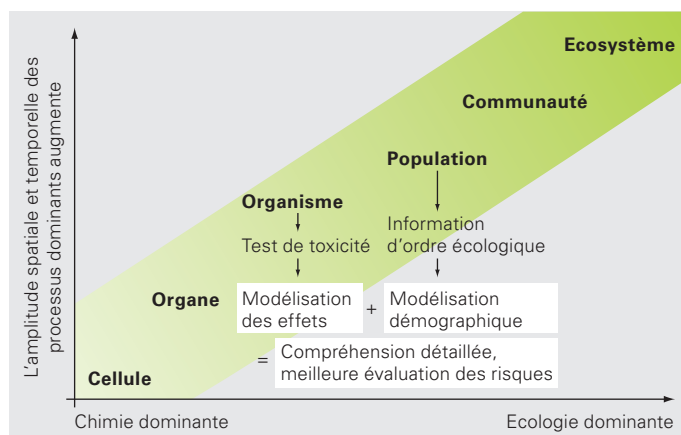
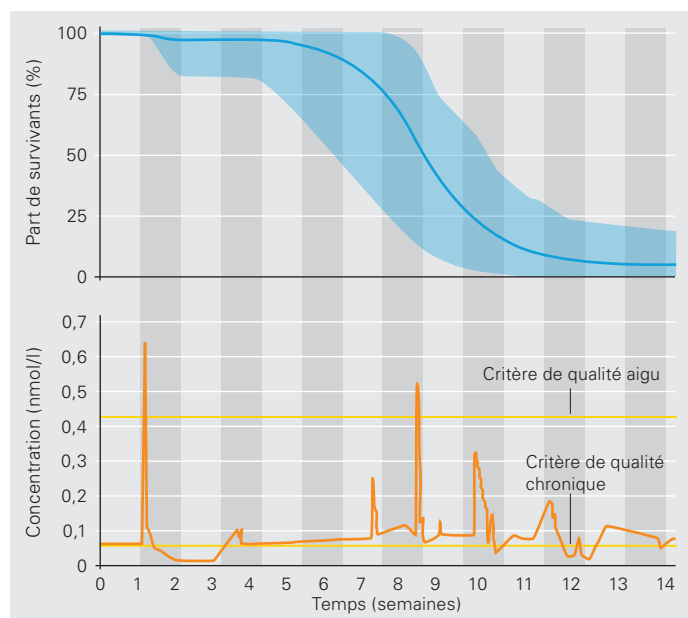


Fig. 3: Combinaison d'une modélisation mécaniste des effets toxiques (type modèle TC/TD par ex.) et d'une modélisation démographique décrivant les informations d'ordre écologique. Les différentes échelles sont dominées par différents processus (biochimiques au lieu d'écologiques par ex.) et il est donc nécessaire de combiner différents modèles pour optimiser l'évaluation des risques liés aux substances chimiques.

utilisés pour l'évaluation des risques. Une meilleure compréhension des ACR permettrait d'une part d'améliorer cette évaluation, d'autre part de mettre en évidence les rapports entre les ACR et le temps de régénération des organismes.

En coopération avec l'université de Wageningen aux Pays-Bas, nous nous proposons d'élucider à l'aide du modèle TC/TD la façon dont les différences de sensibilité observées entre les organismes aquatiques sont conditionnées par certaines caractéristiques propres aux différentes espèces.

Pour intégrer dans l'évaluation des risques liés aux substances chimiques non seulement les processus se déroulant à l'échelle de l'organisme mais aussi les phénomènes touchant à l'écologie aquatique, nous travaillons actuellement à une intégration des modèles TC/TD dans les modèles démographiques (Fig. 3). Ceci devrait permettre d'analyser la contribution relative de la régénération des organismes aquatiques à différents niveaux d'organisation biologique et de concevoir des moyens de protection plus ciblés.

- [1] Ashauer R., Boxall A.B.A., Brown C.D. (2007): Simulating toxicity of carbaryl to *Gammarus pulex* after sequential pulsed exposure. *Environmental Science & Technology* 41, 5528–5534.
- [2] Ashauer R., Boxall A.B.A., Brown C.D. (2007): Modeling combined effects of pulsed exposure to carbaryl and chlorpyrifos on *Gammarus pulex*. *Environmental Science & Technology* 41, 5535–5541.
- [3] Ashauer R., Boxall A.B.A., Brown C.D. (2007): New ecotoxicological model to simulate survival of aquatic invertebrates after exposure to fluctuating and sequential pulses of pesticides. *Environmental Science & Technology* 41, p. 1480–1486.
- [4] Ashauer R. Brown C.D. (2008): Toxicodynamic assumptions in ecotoxicological hazard models. *Environmental Toxicology & Chemistry* 27, 1817–1821.
- [5] Chèvre N., Loepfe C., Fenner K., Singer H., Escher B., Stamm C. (2007): Pesticides dans les eaux superficielles de Suisse. *Gas, Wasser, Abwasser* 4, 297–307.

Produits de transformation – un risque pour l'environnement ?



Kathrin Fenner, chimiste, est chef du groupe « Chemical Fate Modeling » du département de Chimie de l'environnement de l'Eawag et maître assistante à l'ETH de Zurich. Coauteurs : Susanne Kern, Judith Neuwöhner, Heinz Singer, Beate Escher, Juliane Hollender

Une fois rejetés dans le milieu naturel, les produits chimiques peuvent être transformés en substances plus stables, plus solubles et parfois même plus toxiques que leur composé d'origine. L'Eawag travaille au développement de méthodes permettant une meilleure évaluation de ces produits de transformation.

La dégradation d'un composé chimique dans l'environnement ne conduit pas toujours à sa minéralisation totale et rapide mais peut au contraire donner naissance à des produits de transformation relativement stables. C'est souvent ce qui arrive aux substances dites actives comme les pesticides, les médicaments et les produits biocides qui présentent des structures relativement complexes et demandent donc une dégradation par étapes. Un suivi sur plusieurs années des produits de transformation stables des pesticides dans les eaux superficielles et les eaux souterraines des USA [1] et certaines observations faites en Suisse [2] confirment la réalité de ce phénomène.

La structure des produits de transformation est encore souvent très proche de celle de leur composé d'origine. De polarité

généralement plus élevée, ils sont cependant plus solubles dans l'eau et se déplacent ainsi plus facilement dans les eaux superficielles et souterraines. En général, les modifications structurales n'augmentent que très rarement la toxicité des composés qu'elles ont plutôt tendance à maintenir ou à faire baisser. Pour les produits de transformation stables des composés polaires comme les pesticides, les médicaments et les biocides, cette toxicité résiduelle plus ou moins forte implique d'une part qu'ils contribuent quantitativement à la pollution chimique des eaux, d'autre part qu'ajoutés aux composés de départ, ils peuvent induire une augmentation globale de l'effet toxique dans l'eau.

Ces aspects doivent être pris en compte aussi bien dans l'évaluation de la qualité chimique des eaux – par exemple dans le cadre de la directive cadre sur l'eau de l'Union européenne (UE) – que dans l'évaluation prospective des risques liés aux substances chimiques. Une lecture des textes européens révèle cependant que les directives ne contiennent, à part pour les pesticides, aucune recommandation explicite en la matière. Par voie de conséquence, les connaissances sur la nature des produits de transformation susceptibles d'être rencontrés dans nos milieux aquatiques sont tout aussi fragmentaires que sur leur contribution probable au niveau de pollution global des eaux.

Pour tenter de combler cette lacune, nous avons lancé un nouveau projet de recherche intitulé KoMet (Méthodes combinées d'analyse et de modélisation des produits de transformation des polluants dans les milieux aquatiques) pour mettre au point une série de méthodes d'analyse et de modélisation des produits de transformation. Le projet KoMet est intégré au projet « Stratégie MicroPoll » de l'Office fédéral de l'environnement OFEV.

Est-il possible de prédire la formation des produits de transformation potentiels ? Les produits de transformation des polluants peuvent se former de multiples façons dans l'environnement. En dehors de la voie chimique qui met en jeu des réactions d'hydrolyse, d'oxydoréduction ou encore de photolyse, la biodegradation par catalyse enzymatique joue un rôle important. En particulier les composés rencontrés dans le milieu aquatique, qui

La détection de produits de transformation inconnus

Il n'existe aucun standard pour la plupart des produits de transformation potentiellement concevables. Or l'identification des composés chimiques dans les échantillons naturels nécessite habituellement le recours à de tels standards. Pour contourner ce problème, nous avons développé une méthode d'analyse qui livre suffisamment d'informations pour attribuer de façon assez fiable un signal donné à une structure chimique donnée. Dans la méthode de spectrométrie de masse à haute résolution, les composés sont détectés au vu de leur masse à un tel degré d'exactitude que seul un très petit nombre de structures moléculaires peut lui correspondre. D'autres indices sont cependant encore nécessaires pour s'assurer qu'un signal mesuré correspond bien au métabolite postulé. C'est pourquoi nous avons considéré deux paramètres supplémentaires : le temps de rétention en chromatographie en phase liquide, qui donne une indication de la polarité de la molécule, et les spectres des fragments en spectroscopie de masse en tandem, qui livrent des informations supplémentaires sur la structure du composé.

transitent généralement par le biais du sol ou des stations d'épuration, subissent souvent dans ces compartiments une dégradation par la flore bactérienne et/ou fongique.

Dans un projet commun avec l'université du Minnesota et l'université technique de Munich, nous travaillons au perfectionnement d'un système expert informatique [3] qui permet de prédire la formation des produits typiques de transformation microbienne. Ce système est basé sur des règles de transformation définies suite à l'observation expérimentale de processus de dégradation. Ces règles reconnaissent les unités structurales présentes dans les molécules et simulent la formation des produits de transformation possibles. Le grand nombre de règles utilisables conduit à la prédiction rapide d'une multitude de produits – dont certains n'ont jamais été observés et ne le seront probablement jamais. Pour réduire le nombre des produits de transformation prédictibles aux plus probables, nous avons défini une série de règles préalables qui fixent les priorités entre les différentes règles utilisables.

Le système expert prédit ainsi sans priorisation des règles 12 produits de transformation possibles pour l'aténolol – un bêta-bloquant qui ralentit le rythme cardiaque (Fig. 1). L'utilisation des règles de priorisation permet de réduire ce nombre à 6. La voie expérimentale permet principalement d'en identifier un, l'acide d'aténolol, qui se forme par hydrolyse enzymatique. Dans le cas de 47 autres médicaments et pesticides, le nombre de produits de transformation prédits a également pu être réduit de 16 % en moyenne sans qu'aucun produit connu n'ait été éliminé par erreur de la liste des possibles [4].

Recherche ciblée de produits de transformation. Les prédictions du système expert pourraient maintenant être utilisées pour la recherche ciblée de certains produits de transformation, que ce soit dans le cadre d'essais de biodégradation en conditions contrôlées ou dans les échantillons naturels. Une analyse de traces devient en effet possible une fois que les composés

recherchés ont été caractérisés. Mais ces techniques font aussi appel à des standards, formes ultra-pures des composés recherchés qui permettent d'étalonner la méthode analytique afin de détecter les substances correspondantes dans l'échantillon. Or il n'existe généralement pas de standards disponibles pour les produits de transformation potentiels prédits. Pour contourner ce problème, nous avons développé une méthode analytique basée sur la spectrométrie de masse à haute résolution qui se passe du recours aux standards (cf. encadré p. 15). Grâce à cette technique, nous avons déjà pu identifier pour trois médicaments quatre nouveaux produits de transformation jusque là inconnus formés, conformément à la prédiction du système expert, au sein de réacteurs contenant des boues d'épuration utilisés dans le cadre d'essais de biodégradation (Fig. 2).

Produits de transformation : une importance non négligeable dans le milieu aquatique. Mais il importe bien plus que d'identifier les produits de transformation formés au cours d'essais de laboratoire, de savoir combien d'entre eux, et lesquels, sont susceptibles d'être rencontrés dans le milieu aquatique. Pour un total de 52 pesticides, biocides et médicaments couramment utilisés en Suisse et représentant différentes classes chimiques, nous avons établi à l'aide de notre système expert une liste de près de 1800 produits de transformation possibles. 19 d'entre eux ont effectivement pu être identifiés dans 6 échantillons représentatifs prélevés dans des cours d'eau suisses de taille moyenne. Du côté des pesticides, nous avons détecté tout autant des produits de transformation bien connus (la deséthylatrazine ou le métolachlore-ESA par ex.) que des produits de transformation n'ayant jusque là été observés qu'en laboratoire ou très rarement en conditions naturelles (produits de transformation du fongicide azoxystrobine et des herbicides chloridazon, métamitron et métribuzine). Les produits de transformation détectés dans le cas des médicaments étaient généralement les mêmes que ceux habituellement générés par le métabolisme humain. Mais en plus

Fig. 1 : Produits de transformation du bêta-bloquant aténolol prédits par le système expert. La molécule sur fond orange correspond au métabolite le plus fréquemment formé dans l'environnement, l'acide d'aténolol.

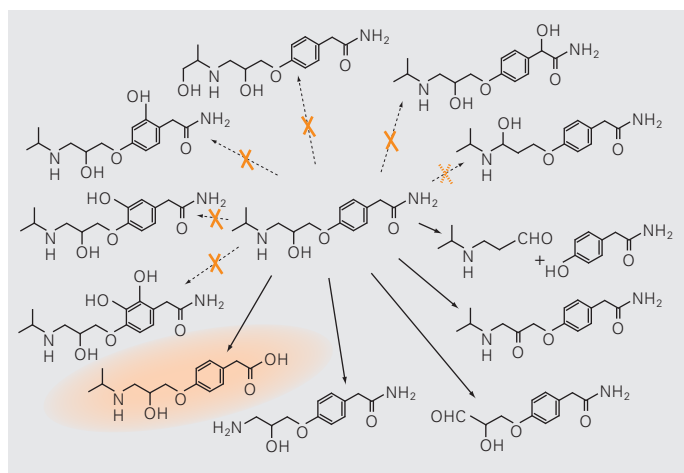
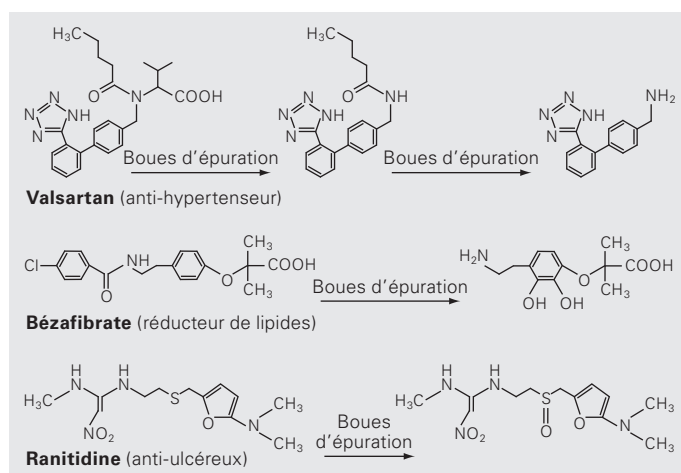
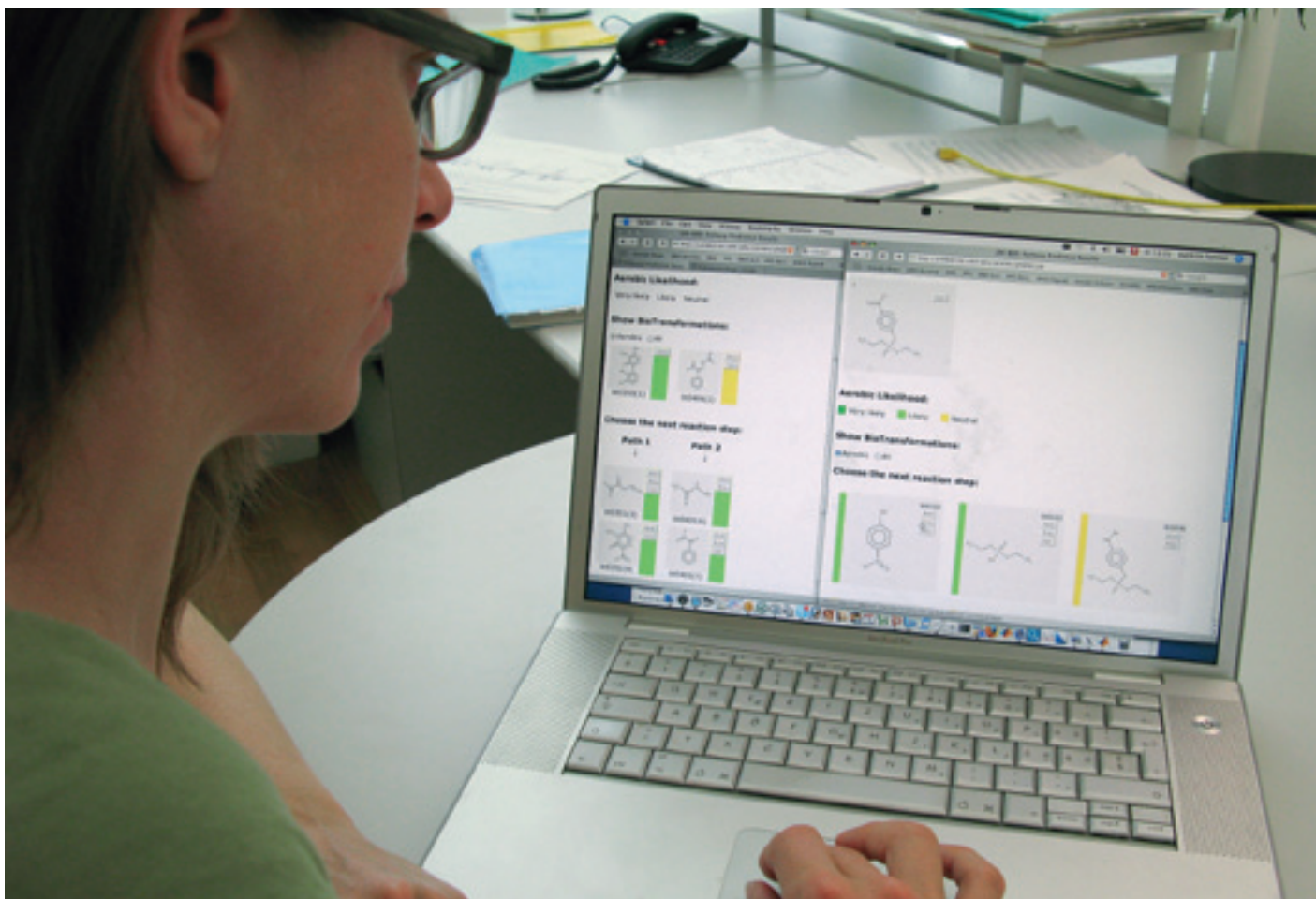


Fig. 2 : Quatre nouveaux produits de transformation de médicaments tout d'abord prédits par le système expert puis effectivement mis en évidence dans des essais de dégradation.





Prédiction de produits de transformation potentiels à l'aide d'un système expert informatique.

de cette voie, il est tout à fait possible qu'une partie d'entre eux ait été produite en station d'épuration puisque le système expert en prévoit la formation par dégradation microbienne. Dix autres produits de transformation n'ont pas été directement mis en évidence par notre méthode car présents en concentrations trop faibles, mais leur détection a été possible grâce à l'existence de standards leur correspondant.

Dans l'ensemble, notre étude montre que les produits de transformation des polluants ne sont pas présents dans les eaux superficielles suisses à une fréquence inattendue ou à des teneurs particulièrement élevées. Nous avons cependant détecté pour environ la moitié des substances actives étudiées un ou deux produits de transformation dont la stabilité et la mobilité devraient être assez importantes. Les produits de transformation des polluants constituent donc des contaminants supplémentaires non négligeables dans le milieu aquatique même s'ils ne devraient pas représenter un problème insurmontable.

Quelle est la contribution des produits de transformation à la toxicité totale du milieu? On considère souvent qu'un métabolite ne pose réellement de problème que si sa toxicité est

au moins aussi élevée que celle du polluant d'origine. Pour les 37 pesticides étudiés, seuls 30 % des produits de transformation caractérisés répondent à ce critère [5]. Etant donné, toutefois, que les produits de transformation apparaissent généralement en compagnie du composé d'origine et qu'ils présentent au moins en partie le même mode d'action, leur contribution à l'action toxique totale ne saurait être négligée.

Dans la partie de notre projet consacrée aux effets des polluants, nous avons donc cherché à savoir comment profiter du savoir disponible sur la toxicité du composé d'origine pour évaluer celle des produits de transformation. Nombre de substances actives exercent sur certains organismes une toxicité dite spécifique (interactions avec le système enzymatique, réactions avec l'ADN ou certaines protéines etc.). Cela signifie qu'ils présentent une toxicité supérieure à la toxicité minimale que chaque produit chimique développe en s'incorporant dans la membrane cellulaire des organismes dont il peut perturber les fonctions. La toxicité minimale d'un composé dépend de son degré de lipophilie (capacité à se dissoudre dans les graisses) et peut donc être facilement déduite de sa structure. Il est donc fort probable que la toxicité des produits de transformation se situe entre cette toxicité minimale

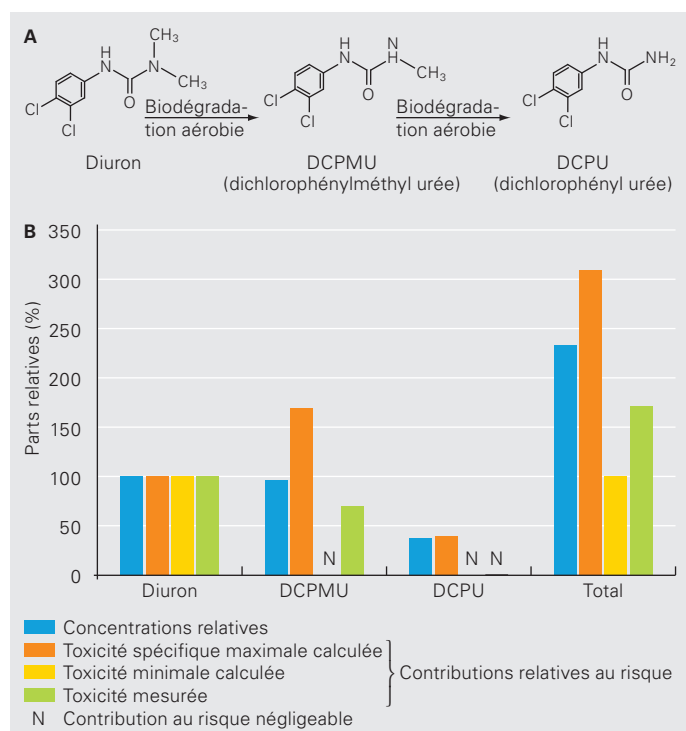


Fig. 3: (A) Formation des sous produits DCPMU et DCPU par dégradation microbienne du pesticide diuron. (B) Concentrations mesurées et contributions prédites et mesurées du diuron, du DCPMU et du DCPU au risque environnemental lors d'une pluie de septembre. Les valeurs du DCPMU et du DCPU sont exprimées par rapport à celles du diuron fixées à 100 %.

et la toxicité spécifique du composé d'origine. Il est ainsi possible, sur la base du caractère lipophile des produits de transformation, de définir un domaine probable de concentrations effectives exprimées sous la forme de CE_{50} (concentration provoquant des effets chez 50 % des organismes exposés).

Ce calcul est ici présenté dans le cas d'un herbicide, le diuron, et de deux de ses principaux produits de transformation, le DCPMU et le DCPU (Fig. 3A). En tant qu'herbicide, le diuron agit spécifiquement sur les algues et c'est donc sur ce groupe d'organismes que l'évaluation du risque environnemental a été menée. Entre le printemps et l'automne 2008, nous avons déterminé les concentrations de diuron et de ses produits de transformation dans un tributaire du lac de Morat, la Petite Glâne, au cours de fortes pluies. Nous avons alors constaté que, lors d'une pluie de septembre, les produits de transformation représentaient plus de 50 % de la concentration totale (Fig. 3B, colonnes bleues). Leur contribution au risque environnemental peut être évaluée par le quotient des concentrations mesurées et des CE_{50} prédites. Nos calculs font état d'un risque majoré de 210 % si on tient compte des produits de transformation dans l'évaluation en supposant qu'ils présentent eux aussi une action spécifique d'inhibition de la photosynthèse (colonnes oranges). Dans le cas où les produits de transformation perdent cette activité spécifique et ne conservent que leur toxicité minimale, leur prise en compte influe très peu sur

le risque environnemental estimé (colonnes jaunes). Pour vérifier la plausibilité de cette évaluation maximale ou minimale, nous avons représenté la contribution au risque à l'aide des valeurs de CE_{50} obtenues expérimentalement (colonnes vertes). L'augmentation du risque environnemental alors obtenue est de 70 %. Cet exemple montre ainsi que notre méthode contribue efficacement à l'identification des produits de transformation potentiellement dangereux et que, dans certains cas, la présence de ces produits de transformation peut considérablement accroître le risque environnemental global.

Les produits de transformation doivent être pris en compte dans l'évaluation des substances chimiques.

Dans l'ensemble, nos études ont montré que les produits de transformation des pesticides, des biocides et des médicaments n'apparaissent pas dans les eaux de surface suisses à une fréquence inattendue ni à des concentrations particulièrement élevées. Nous avons toutefois détecté pour la moitié des composés étudiés un ou deux produits de transformation qui, comme dans le cas du diuron, peuvent tout à fait contribuer à une augmentation des effets causés par les produits chimiques dans l'eau. Il est difficile d'adopter des mesures adéquates de réduction des rejets de produits de transformation puisqu'ils se forment justement lors de la dégradation souhaitée des polluants d'origine. De plus, ils présentent souvent une mobilité supérieure à leur composé d'origine et diffusent ainsi assez facilement dans les eaux superficielles et souterraines. Il est donc particulièrement important de tenir compte des produits de transformation lors de l'évaluation des substances chimiques. Alors que cette démarche est déjà courante pour les pesticides, elle doit encore être développée concrètement pour les produits chimiques industriels et les médicaments. Pour que cette évolution soit possible, il est nécessaire de poursuivre le développement des modèles jusqu'à un bon niveau d'applicabilité pratique aussi bien pour la prédiction des produits de transformation potentiels que pour l'estimation de leurs concentrations et effets dans l'environnement. ○ ○ ○

- [1] Gilliom R.J., Barbash J.E., Crawford C.G., Hamilton P.A., Martin J.D., Nakagaki N., Nowell L.H., Scott J.C., Stackelberg P.E., Thelin G.P., Wolock D.M. (2006): The quality of our nation's waters – Pesticides in the nation's streams and ground water, 1992–2001. USGS Factsheet 3028, 6 p.
- [2] Kilchmann S., Reinhardt M., Schürch M., Traber D. (2009): Résultats de l'observatoire national des eaux souterraines (NAQUA). Etat et évolution de 2004 à 2006. Office fédéral de l'environnement, Berne, 144 p.
- [3] University of Minnesota Pathway Prediction System, <http://umbdd.msi.umn.edu/predict/>
- [4] Fenner K., Gao J.F., Kramer S., Ellis L., Wackett L. (2008): Data-driven extraction of relative reasoning rules to limit combinatorial explosion in biodegradation pathway prediction. *Bioinformatics* 24, 2079–2085.
- [5] Sinclair C.J., Boxall A.B.A. (2003): Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. *Environmental Science & Technology* 37, 4617–4625.

Action conjointe de stressseurs multiples



Marc Suter, chimiste, est chef du groupe « Bio-analyse » du département de Toxicologie de l'environnement de l'Eawag. Coauteurs: Renata Behra, Rik Eggen, Beat Fischer, Enrique Navarro, Holger Nestler

Dans le milieu aquatique, les organismes sont exposés à tout un cocktail de substances chimiques de même qu'à une multitude de stressseurs d'origines diverses tels que la chaleur, le rayonnement ultraviolet, les parasites ou les pathogènes. A l'Eawag, le risque lié aux stress multiples est notamment évalué par les changements provoqués dans les profils protéiques.

Les organismes aquatiques sont exposés à une multitude de stressseurs biotiques et abiotiques liés notamment à la présence de polluants dans l'eau, à l'augmentation de la température et du rayonnement ultraviolet ou aux attaques de parasites et pathogènes. Jusqu'à présent, l'effet combiné de tous ces stressseurs, à l'exception des mélanges de toxiques, n'a jamais été pris en compte dans l'évaluation des risques, ce qui a pu conduire à une estimation biaisée de l'action toxique des polluants chimiques. Pour combler ce manque, l'Eawag travaille actuellement à l'élaboration de méthodes permettant une meilleure évaluation du risque lié aux stressseurs multiples.

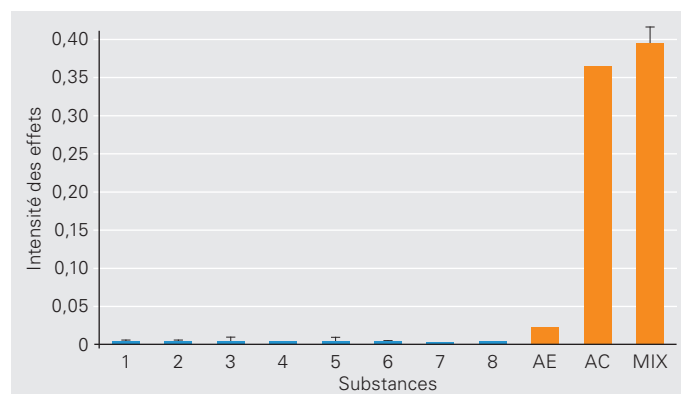
Addition des effets vs addition des concentrations. Les tests de toxicité classiques déterminent les effets de substances isolées appliquées en forte concentration à des systèmes cellulaires ou des organismes modèles exposés en conditions contrôlées. On estime alors en général la concentration pour laquelle 50 % de ces organismes présentent un certain effet (CE_{50}). Pour l'évaluation du risque environnemental, la CE_{50} est ensuite extrapolée au niveau écologique, c'est-à-dire aux systèmes réels. Malheureusement, la réalité de terrain est très différente des conditions de laboratoire: si leurs concentrations individuelles sont généralement beaucoup plus faibles que dans le contexte expérimental, les composés se présentent en revanche sous la forme de mélanges complexes et variés. De plus, cette pollution chronique n'est pas distribuée de façon homogène ni dans le temps ni dans l'espace mais peut au contraire présenter de très fortes variations. Pour pouvoir évaluer un système aussi complexe, il importe tout d'abord de comprendre comment agissent les composés isolés et quels peuvent être les effets de mélange.

La figure 1 présente le potentiel œstrogénique de huit perturbateurs endocriniens déterminé lors d'un biotest effectué à faible concentration [1]. Les effets des substances isolées sont à peine supérieurs à la limite de détection et peuvent donc être considérés comme négligeables. Si l'on en juge par la somme des effets individuels, l'effet du mélange reste, lui aussi, particulièrement faible (addition des effets, AE dans la Fig. 1). Par contre, si le potentiel perturbateur du mélange est évalué par exposition d'organismes à une solution contenant les huit composés aux mêmes concentra-

tions, l'effet mesuré est nettement supérieur à celui livré par addition des effets (MIX dans la Fig. 1). Cette différence s'explique par un phénomène d'addition des concentrations, c'est-à-dire que les huit substances agissent comme une seule qui serait présente à une concentration huit fois supérieure. L'effet du mélange peut ainsi être calculé à partir du potentiel relatif de chaque substance en biotest et de leurs concentrations respectives déterminées par analyse chimique (AC dans la Fig. 1). Le principe de l'addition des concentrations ne peut cependant être appliqué que si les huit composés en présence disposent du même mécanisme d'action, dans notre cas l'activation du récepteur aux œstrogènes. Si les polluants ne présentent pas le même mode d'action, ils doivent être évalués individuellement puisque leurs effets seront indépendants les uns des autres. Les principes de l'addition des concentrations et des effets indépendants ont été jusqu'à présent peu appliqués dans la démarche d'évaluation des risques.

Addition des doses et stressseurs multiples. A la pollution chimique viennent se surimposer un certain nombre de stres-

Fig. 1: Les effets de huit composés œstrogéniques ont été évalués individuellement (1–8). La somme des effets ainsi déterminés fait état d'un potentiel œstrogénique (AE = addition des effets) nettement plus faible que celui d'un mélange des huit substances déterminé expérimentalement (MIX). Si on applique le principe de l'addition des concentrations (AC), l'effet calculé atteint le niveau expérimental [d'après 1, modifié].



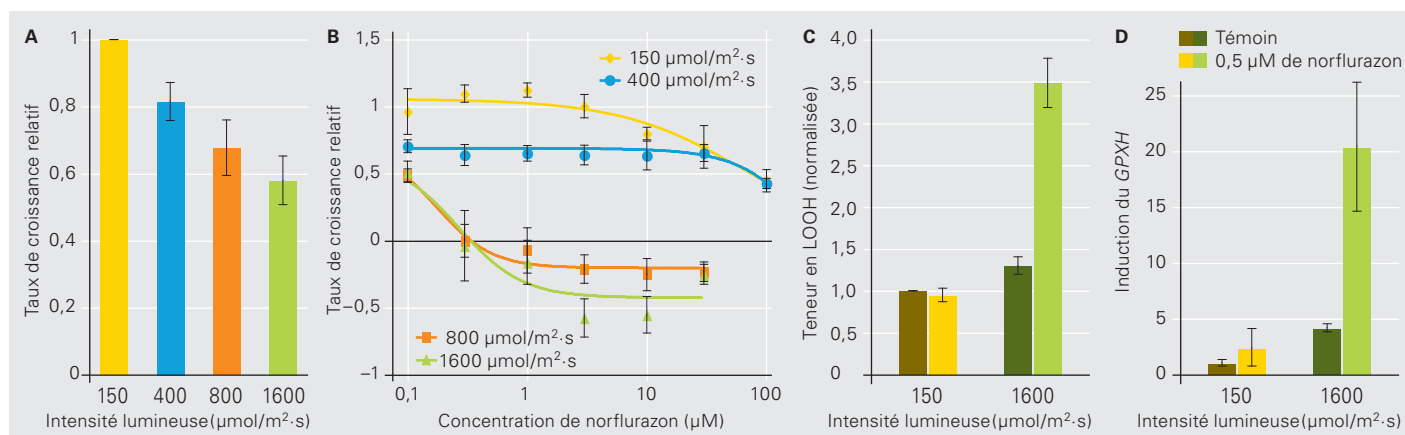


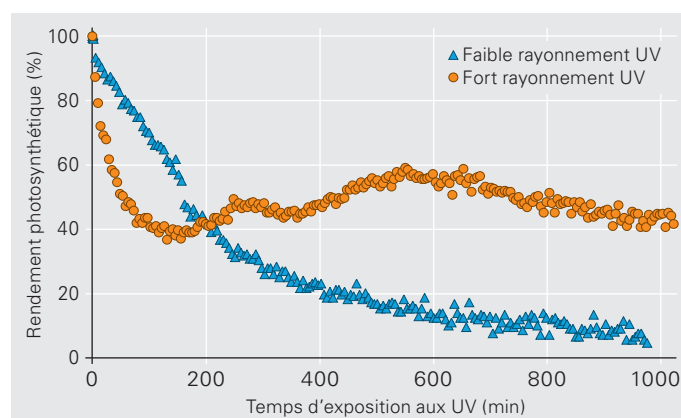
Fig. 2: (A) Effet de l'augmentation de l'intensité lumineuse sur la croissance des algues. (B) Effet d'une augmentation de l'intensité lumineuse et de différentes concentrations de norflurazon sur la croissance des algues. Taux de croissance 1 = croissance normale, taux de croissance 0 = les cellules survivent, ne meurent pas mais ne se multiplient pas non plus, taux de croissance négatifs = mort progressive des cellules. (C et D) Effet d'une forte intensité lumineuse et d'une application de norflurazon sur la production de peroxydes lipidiques (LOOH) et sur l'induction du gène de la glutathion peroxydase *GPXH* [2].

seurs dont l'importance devrait à l'avenir s'accroître suite aux changements climatiques et environnementaux. Deux d'entre eux sont le réchauffement des eaux et l'intensification du rayonnement UV. Pour étudier leur effet combiné avec les polluants, prenons l'exemple de la production et de l'action toxique des espèces réactives de l'oxygène (ERO) chez les organismes photosynthétiques. Ce groupe d'espèces chimiques comprend des radicaux libres comme l'anion superoxyde et le radical hydroxyle, l'oxygène singulet et des oxydants moléculaires stables comme le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. Ces composés se forment chez les plantes et les algues aussi bien sous l'effet de polluants que de stressseurs physiques (comme le rayonnement UV) et apparaissent déjà en conditions normales de forte intensité lumineuse. Au niveau cellulaire, ces espèces réactives oxygénées ne se contentent pas de perturber certaines activités enzymatiques mais provoquent également la formation de peroxydes lipidiques nocifs dans les membranes, une combinaison d'effets pouvant entraîner la mort des cellules. Les végétaux ont développé des systèmes de défense contre ces stressseurs oxydatifs. Ils produisent d'une part des caroténoïdes et tocophérols liposolubles qui évacuent l'énergie en excès et empêchent ainsi la formation d'espèces réactives de l'oxygène. D'un autre côté, ils disposent d'antioxydants hydrosolubles comme la vitamine C et le glutathion qui agissent comme des réducteurs et neutralisent les espèces réactives de l'oxygène, soit directement, soit en tant que cofacteurs des peroxydases. Dans ce contexte deux questions majeures se posent à nous : Que se passe-t-il si les plantes sont soumises à un ou plusieurs stressseurs supplémentaires, par exemple à l'action d'un herbicide ? Le principe de l'addition des doses reste-t-il alors applicable ?

La figure 2 illustre l'effet de la lumière combiné à celui d'un herbicide, le norflurazon, sur une algue verte, *Chlamydomonas reinhardtii* [2]. Le norflurazon bloque la biosynthèse des caroténoïdes et limite donc la capacité de la plante à empêcher une production trop importante d'espèces réactives de l'oxygène.

La figure 2A montre tout d'abord que le taux de croissance des algues peut diminuer de 50 % sous l'effet d'une intensité lumineuse trop importante, ce qui s'explique par une accumulation progressive d'ERO dans les cellules. Une diminution ou un arrêt de croissance, voire une mortalité des cellules se manifestent chez les algues si l'effet du norflurazon vient se surimposer à celui de la lumière (Fig. 2B). En conditions de forte luminosité, 0,5 μM de norflurazon suffisent déjà pour provoquer la formation de peroxydes lipidiques néfastes à l'intégrité des membranes (LOOH, Fig. 2C). En conditions de luminosité peu stressantes pour la cellule, cette concentration n'induit encore aucun effet sur la croissance et la formation de LOOH (Fig. 2B et 2C). Sous l'effet d'une forte intensité lumineuse et d'une application de norflurazon, les espèces réactives de l'oxygène activent le gène de la glutathion peroxydase *GPXH* (Fig. 2D) utilisé comme biomarqueur de stressseurs oxydatif. La glutathion peroxydase contribue à la protection des membranes en s'opposant à la formation des

Fig. 3: Rendement photosynthétique d'une communauté algale (périphyton) préalablement acclimatée pendant 71 jours à un fort ou à un faible rayonnement UV [3].



peroxydes lipidiques. Nos résultats montrent donc que seule la combinaison des deux types de stressseurs a conduit à un effet important, comme lors de l'addition des concentrations dans les mélanges de produits chimiques, et que les effets des stressseurs multiples ne peuvent être compris que si les mécanismes d'action respectifs sont connus.

Le périphyton est capable de s'acclimater à une augmentation du rayonnement UV. Lorsque des organismes ou des communautés sont acclimatés à un stressseur donné, ils se comportent différemment des autres vis-à-vis d'un nouveau stressseur agissant selon le même mécanisme. La figure 3 présente un exemple d'acquisition d'une tolérance au rayonnement ultraviolet [3]. Du périphyton, communauté algale se développant à la surface de supports solides, a été acclimaté pendant 71 jours à un rayonnement UV de forte ou de faible intensité (correspondant respectivement aux conditions d'altitude ou de plaine). Au bout de cette période d'acclimatation, le périphyton a été exposé à une dose d'UV supérieure à celle simulant les conditions d'altitude. Le rendement de l'activité photosynthétique du périphyton non acclimaté a alors progressivement régressé à moins de 10 % de son niveau d'origine tandis que celui du périphyton acclimaté a tout d'abord chuté avant de se stabiliser à un niveau de 40–50 %. Si toutes les espèces de notre périphyton se sont acclimatées au stress, elles n'ont en effet pas toutes fait preuve de la même efficacité. Les espèces ayant alors développé des défenses insuffisantes ont été éliminées pendant l'exposition au nouveau stressseur, laissant place à une communauté globalement plus tolérante.

Nous avons d'autre part constaté avec beaucoup d'intérêt que la communauté algale adaptée au fort rayonnement UV était également plus tolérante au cadmium. Ce phénomène s'explique par le mode d'action de ce métal lourd qui provoque également un stress oxydatif et qui affecte d'autant moins la communauté qu'elle a pu développer des défenses antioxydantes pour se protéger des UV. Un tel résultat n'est compréhensible que si l'on sait que les mécanismes d'action du rayonnement UV et du cadmium sur les algues sont du même type.

Effets à l'échelle protéique. Les taux de croissance ou les rendements photosynthétiques sont une expression physiologique de l'état général d'un organisme ou d'une communauté mais livrent peu d'informations sur les phénomènes fondamentaux se produisant à l'échelle moléculaire. Pour les étudier, l'expression génique et les synthèses protéiques ou les métabolites qui en découlent sont mieux adaptés. Contrairement aux effets physiologiques classiques, ces éléments autorisent une analyse globale du système donnant une vision de l'ensemble des modifications provoquées dans la cellule et permettent donc de pénétrer dans l'intimité des mécanismes d'action. Ainsi, les microarrays permettent d'établir une relation directe entre les effets de stressseurs multiples et les profils d'expression de milliers de gènes, dévoilant au moins en partie les voies de signalisation cellulaire et les stratégies de défense des organismes exposés. De telles analyses globales ne sont réalisables que depuis que nous disposons de

méthodes capables de générer en très peu de temps des quantités de données très importantes.

Les analyses globales sont aujourd'hui possibles à l'échelle des protéines. Nous avons à nouveau comparé les profils d'expression d'échantillons traités et non traités pour identifier un certain nombre de protéines réagissant de façon spécifique à un facteur de stress particulier ou à plusieurs stressseurs combinés. Pour séparer les protéines, en plus de l'électrophorèse bidimensionnelle sur gel, une combinaison de chromatographie bidimensionnelle en phase liquide et de spectrométrie de masse est utilisée. La différence principale entre ces deux approches est que les protéines extraites subissent dans la seconde une digestion enzymatique en amont de la chromatographie et que leur séquence d'acides aminés est ensuite déterminée par spectrométrie de masse.

Dans un essai de détermination de l'expression protéique, nous avons traité des algues vertes de l'espèce *Chlamydomonas reinhardtii* avec un herbicide, le paraquat, et avons pu montrer que l'échantillon traité renfermait, en sus d'une multitude d'autres protéines, nettement plus de superoxyde dismutase que les algues non traitées. Cet exemple montre comment l'analyse de l'expression protéique livre des informations sur le mode d'action du pesticide: le paraquat détourne en effet les électrons libres du photosystème I sur l'oxygène, ce qui entraîne la formation de superoxydes. En plus de la superoxyde dismutase, d'autres protéines impliquées dans les mécanismes de détoxification ont été identifiées: la peroxydase thiorédoxine-dépendante et certains constituants du photosystème II (protéines D1 et D2), par exemple. L'analyse globale de l'expression protéique est ainsi un outil puissant d'étude des mécanismes d'action et d'identification des protéines marqueurs d'exposition.

Après les essais d'exposition aux herbicides et aux UV, nous nous proposons d'analyser les profils protéiques après exposition à des stressseurs multiples dont nous espérons une vision plus détaillée des mécanismes d'action toxique et des réponses résultantes. Cette connaissance approfondie des phénomènes associée aux potentialités de protéines marqueurs indicatrices d'expositions à des stressseurs multiples est indispensable à une évaluation globale des risques pour les systèmes aquatiques. ○ ○ ○

- [1] Silva E., Rajapakse N., Kortenkamp A. (2002): Something from « nothing » – Eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. *Environmental Science & Technology* 36, 1751–1756.
- [2] Fischer B.B., Krieger-Liszak A., Hidq E., Snyrychova I., Wiesendanger M., Eggen R.I.L. (2008): Role of singlet oxygen in chloroplast to nucleus retrograde signaling in *Chlamydomonas reinhardtii*. *FEBS Letters* 581, 5555–5560.
- [3] Navarro E., Robinson C.T., Wagner B., Behra R. (2008): Increased tolerance to UVR and co-tolerance to cadmium in UVR acclimatized freshwater periphyton. *Limnology & Oceanography* 53, 1149–1158.



Renata Behra, biochimiste, est chef du groupe «Populations et communautés algales» du département de Toxicologie de l'environnement de l'Eawag. Coauteurs: Ralf Kägi, Enrique Navarro, Michael Burkhardt, Laura Sigg

Les nanoparticules synthétiques et leurs effets

Les nanoparticules sont déjà employées dans un grand nombre de domaines. Il semble donc hautement probable qu'elles se retrouvent tôt ou tard dans l'environnement. Des études de l'Eawag ont démontré pour la première fois la réalité de ce phénomène et montrent d'autre part de quelle manière les nanoparticules synthétiques peuvent perturber les organismes aquatiques.

Les nanoparticules sont présentes dans un nombre toujours croissant de produits. La probabilité de les voir se déverser dans le milieu aquatique augmente donc elle aussi de jour en jour. Les contaminations peuvent se produire lors de la production, de l'utilisation ou de l'élimination des produits, soit directement (accidents par ex.), soit indirectement par le biais des eaux usées. Bien que dans l'environnement les nanoparticules manufacturées soient encore faiblement représentées par rapport à celles d'origine naturelle [1], il importe d'évaluer les risques qu'elles comportent. Il faut pour cela disposer d'une part de systèmes d'analyse quantitative, d'autre part d'informations sur la toxicité potentielle, les voies de dissémination, les quantités et le devenir des nanoparticules synthétiques dans le milieu aquatique. Quelques études ont déjà été menées sur les effets délétères des nanoparticules sur divers organismes aquatiques, mais la recherche en est encore à ses balbutiements dans ce domaine. Etant donné que le spectre des nanoparticules de synthèse est extrêmement large du fait de leur grande variété de forme et de nature (cf. encadré «Les nanoparticules synthétiques»), leur étude s'avère particulièrement difficile. Or si l'on souhaite comprendre la façon dont elles agissent sur les organismes, il faut impérativement pas-

ser par une caractérisation et une prise en compte de leurs propriétés autant physicochimiques que morphologiques puisqu'elles influent sur la biodisponibilité des particules et les mécanismes d'action toxique. L'Eawag mène actuellement des études sur les voies d'émission et la toxicité des nanoparticules manufacturées et travaille à l'élaboration de méthodes adaptées pour leur caractérisation et leur détection dans les milieux aquatiques.

Libération de nanoparticules de dioxyde de titane par les revêtements de façade. Il a fallu presque 100 ans pour que l'on reconnaisse définitivement la nocivité d'un autre type de particules, les fibres d'amiante. Aujourd'hui, l'amiante est interdit en Suisse, dans l'Union européenne et dans beaucoup d'autres pays. Si nous voulons éviter de revivre la même situation avec les nanoparticules, il nous faut évaluer le plus précocement possible dans quelles quantités elles sont réellement émises. S'il est unanimement admis que les nanoparticules se retrouvent tôt ou tard dans l'environnement, le phénomène n'a pas encore été démontré concrètement. Les données d'émission sont cependant indispensables pour pouvoir prédire leurs concentrations futures dans les différents compartiments environnementaux (eau, air, sol).

Les nanoparticules synthétiques

Les nanoparticules synthétiques sont des particules solides dont une des dimensions au moins est inférieure à 100 nm (1 nanomètre = 1 millionième de millimètre) fabriqués par la voie des nanotechnologies dans une incroyable diversité de forme et de nature. Elles peuvent être constituées de métaux ou d'oxydes métalliques (nanoparticules inorganiques comme celles d'argent ou de dioxyde de titane) ou encore de carbone (nanoparticules organiques). Leur forme (tubulaire, sphérique, lamellaire, fibreuse) et leurs propriétés de surface (brute ou modifiée chimiquement) peuvent fortement varier. En suspension, elles peuvent d'autre part se présenter sous la forme de particules isolées ou d'agrégats, selon les conditions.

Ces nanoparticules manufacturées présentent du fait de leur important rapport surface/volume des propriétés mécaniques, électroniques, chimiques et optiques entièrement nouvelles qui les rendent très intéressantes pour certaines applications scientifiques, médicales, industrielles et commerciales. A l'heure actuelle, plus de 800 nano-produits sont déjà présents sur le marché: tissus déperlants, crèmes solaires absorbant les UV, cosmétiques et produits d'hygiène corporelle antibactériens, vernis et peintures conférant aux surfaces des propriétés autonettoyantes, antiseptiques ou anti-rayures etc. L'argent est l'un des nanomatériaux les plus souvent employés [2]. Or il n'est généralement pas précisé s'il est présent dans les produits sous forme de sel (nitrate ou chlorure par ex.) ou de nanoparticules synthétiques.

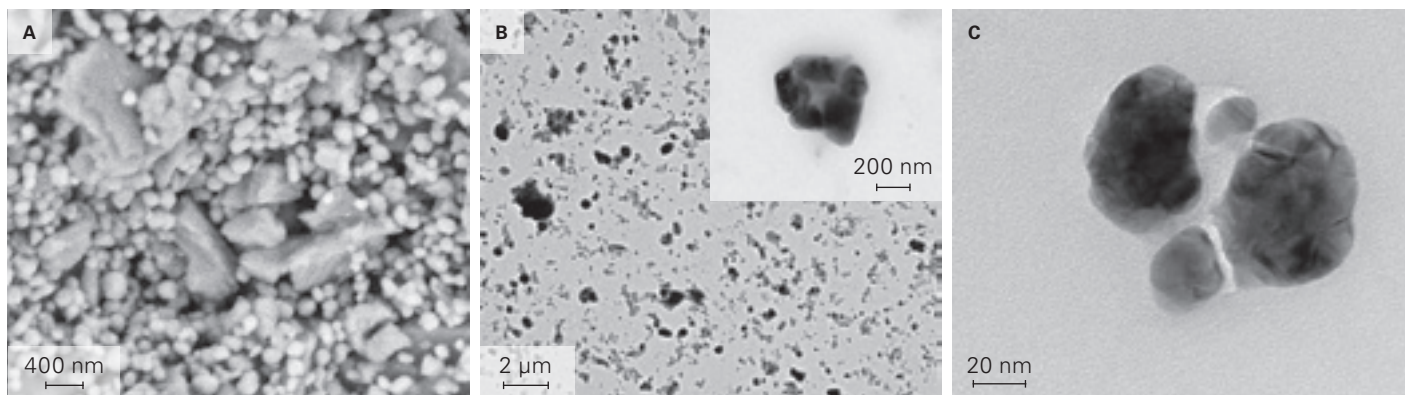


Fig. 1: Nanoparticules d'oxyde de titane présentes dans les revêtements de façade (A), les eaux de ruissellement des façades (B) et les eaux pluviales d'origine urbaine (C).

Dans une première étude, nous avons donc suivi le lessivage des pigments blancs de dioxyde de titane (TiO_2) à partir des revêtements de façade [3]. Ces particules synthétiques se répartissent dans différentes classes de taille selon une distribution gaussienne. Leur diamètre moyen est de 150 nm (classe la plus représentée) mais environ 10 % des particules de TiO_2 entrent dans la catégorie des nanoparticules (< 100 nm). Etant donnée leur forme plus ou moins sphérique, ces pigments blancs peuvent être facilement distingués des particules naturelles (géogènes) de TiO_2 . Dans le cadre de notre projet, nous avons étudié des revêtements de façade, des eaux de ruissellement écoulées à leur surface et des eaux pluviales provenant du milieu urbain. La figure 1A montre une façade neuve sur laquelle les pigments de TiO_2 sont facilement reconnaissables à leur forme sphérique. Nous avons retrouvé des particules fortement similaires dans les eaux de ruissellement de façade (Fig. 1B). De même, les eaux pluviales (Fig. 1C) renfermaient des particules de forme et de taille identiques, ce qui donne à penser qu'elles provenaient en grande partie du lessivage des façades. Les pigments blancs de titane sont jugés relativement inoffensifs d'un point de vue (éco)-toxicologique mais ils constituent un modèle intéressant pour étudier les voies de diffusion des nanoparticules à partir des zones urbaines. Il est en effet fort probable que les autres nanoparticules se comportent de manière similaire.

Transfert de nanoparticules d'argent des façades vers les milieux aquatiques. Le cas des nanoparticules synthétiques d'argent également contenues dans les revêtements de façade est, lui, nettement plus préoccupant d'un point de vue écotoxicologique (cf. encadré «Ecotoxicité de l'argent»). Les nanoparticules synthétiques d'argent sont constituées d'atomes métalliques d'argent non chargés et leur surface peut être modifiée avec d'autres substances organiques ou inorganiques. Ce procédé leur confère une charge positive ou négative qui empêche l'agglomération des particules. Le relargage des nanoparticules synthétiques d'argent par lessivage des façades a tout d'abord été étudié dans une chambre de simulation climatique dans laquelle une surface a été soumise en conditions contrôlées à des épisodes de pluie et de soleil. L'analyse microscopique des eaux de ruisselle-

ment de la façade a révélé la présence de nanoparticules d'argent de 5 à 10 nm de diamètre effectivement entraînées par les pluies. Parallèlement à ces essais en chambre, la même peinture pour façades a été appliquée sur une maison modèle exposée aux conditions météorologiques naturelles. Curieusement, les premiers résultats de l'étude en plein air montrent que les quantités émises par la maison miniature sont plus importantes que celles lessivées en conditions contrôlées alors que celles-ci étaient plus rudes que les conditions naturelles. Il est ainsi démontré que, comme le TiO_2 , les nanoparticules d'argent peuvent être libérées dans les milieux aquatiques. Mais quel est alors leur effet sur le milieu récepteur?

Rôle des ions argent dans la toxicité des nanoparticules d'argent. Dans une autre étude de cas, nous avons évalué les effets des nanoparticules synthétiques d'argent sur l'acti-

Ecotoxicité de l'argent

Les propriétés antibactériennes de l'argent (Ag) sont connues depuis très longtemps: il fut ainsi utilisé comme antibiotique dès le XIX^{ème} siècle et nos ancêtres découvrirent très tôt que l'eau restait potable plus longtemps si elle était conservée dans des récipients en argent. L'utilisation de l'argent comme antiseptique repose sur sa toxicité générale vis-à-vis des bactéries et assez faible vis-à-vis de l'homme. Mais l'argent est aussi un métal très toxique pour de nombreux organismes aquatiques. Persistant, il peut s'accumuler dans les sédiments et les organismes lorsque ses concentrations dans l'eau sont trop élevées. Comme pour d'autres métaux, la toxicité de l'argent dépend de la biodisponibilité de ses ions (Ag^+) qui est elle-même influencée par la composition chimique de l'eau ou du milieu de culture. La présence d'agents complexants peut donc réduire cette toxicité en immobilisant les ions Ag^+ . D'un autre côté, le potentiel toxique de l'argent est justement lié à sa forte affinité pour les groupements sulfhydryle, amine et phosphate qui conduit dans les organismes à la formation de complexes avec diverses biomolécules.

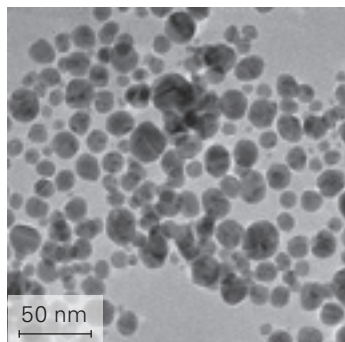


Fig. 2: Observation en microscopie électronique à transmission des nanoparticules synthétiques d'argent utilisées pour nos essais.

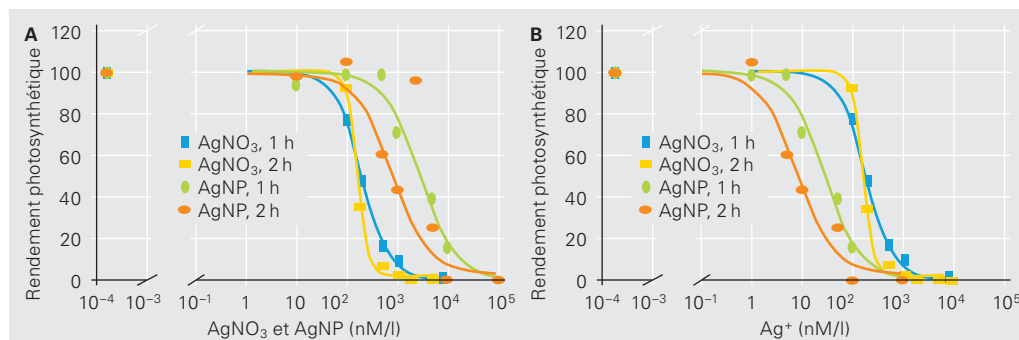


Fig. 3: Toxicité des nanoparticules d'argent et du nitrate d'argent sur l'activité photosynthétique de l'algue verte *Chlamydomonas reinhardtii* représentée en fonction de la concentration totale en argent = Ag métallique + Ag ionique (A) ou uniquement de la concentration en ions argent (B). NP = nanoparticules.

tivité photosynthétique d'une algue verte utilisée comme modèle, *Chlamydomonas reinhardtii* [4]. Nous avons alors travaillé avec une suspension de particules métalliques d'argent de 25 nm de diamètre (Fig. 2) recouvertes d'une couche de carbonates. Etant donné que les particules métalliques d'argent sont synthétisées à partir d'ions argent (Ag^+), les suspensions renferment encore une quantité résiduelle de ces ions (dans notre cas, environ 1 %). Nos essais écotoxicologiques devaient nous permettre de savoir si la suspension particulaire exerçait une action toxique sur la photosynthèse et dans le cas positif, si sa toxicité était due aux ions Ag^+ (cf. encadré « Ecotoxicité de l'argent ») ou aux nanoparticules elles-mêmes.

Les algues ont été mises en contact avec la suspension sur une durée d'une ou de deux heures. Pour comparer directement les effets des particules avec ceux des ions argent, nous avons effectué des essais parallèles avec du nitrate d'argent dissout. Les résultats révèlent une inhibition croissante de la photosynthèse algale à mesure que la concentration totale d'argent augmente et indiquent une toxicité plus élevée de la part du nitrate d'argent que des nanoparticules (Fig. 3A). Pour distinguer les effets des particules de ceux des ions argent, nous avons répété l'expérience en présence de cystéine. Cet acide aminé se complexe avec les ions Ag^+ et les rend ainsi non disponibles aux algues. Nous avons observé une suppression de l'effet toxique de la suspension après ajout de cystéine en excès: sa toxicité doit donc être due à l'action des ions argent.

Si maintenant on examine la toxicité des nanoparticules et du nitrate d'argent en fonction de la concentration en ions Ag^+ (Fig. 3B), on constate cette fois-ci que la suspension nanoparticulaire est plus toxique que la solution de nitrate d'argent. Cet effet ne peut cependant s'expliquer uniquement par les ions argent libres présents dans la suspension, leur concentration étant beaucoup trop faible. D'autres processus doivent entrer en jeu. Une explication logique serait qu'au contact des algues, les nanoparticules d'argent libèrent une quantité non négligeable d'ions d'argent. Etant donné que nous n'avons évalué la toxicité qu'au travers de l'activité photosynthétique, nous ne pouvons exclure que les nanoparticules aient également pénétré dans les algues

où elles ont pu déclencher d'autres mécanismes d'action toxique. Nous travaillons actuellement à la vérification de cette hypothèse. Les premiers résultats montrent que les nanoparticules d'argent peuvent effectivement être absorbées par les cellules algales.

Il faut éviter une dissémination des nanoparticules dans l'environnement! Nos résultats montrent ainsi que les nanoparticules sont réellement distribuées dans le milieu naturel et que le risque écotoxicologique qu'elles représentent ne doit pas être négligé. Cette constatation ne se limite pas au milieu aquatique mais concerne tout autant les systèmes terrestres. Les recherches doivent être étendues à d'autres nanomatériaux. De plus, des méthodes standardisées doivent être mises au point pour la détection des nanoparticules et l'évaluation de leur toxicité (voir également p. 38 l'article sur le centre ecotox).

Les fabricants doivent s'imposer un usage raisonné des nanoparticules. D'autre part, l'information des consommateurs doit être améliorée: par une déclaration systématique des composants des produits et des instructions explicites sur les précautions d'emploi de même que par une information ciblée des associations de consommateurs sur les risques potentiels pour la santé et l'environnement. L'objectif de tous doit être d'éviter une dissémination des nanoparticules synthétiques dans l'environnement. ○ ○ ○

Merci beaucoup à N. Odzak, F. Piccapietra, I. Szivak, B. Wagner (tous Eawag).

- [1] Kaegi R., Sinnet B. (2009): Les nanoparticules dans l'eau potable. Eawag News 66, 7–9.
- [2] www.nanotechproject.org
- [3] Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Simmler H., Brunner S., Vonmont H., Burkhardt M., Boller M. (2008): Synthetic TiO_2 -nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. Environmental Pollution 156, 233–239.
- [4] Navarro E., Piccapietra F., Wagner B., Kägi R., Odzak N., Sigg L., Behra R. (2008): Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. Environmental Science & Technology 42, 8959–8964.

Éliminer des micropolluants: techniques d'épuration



Christian Abegglen, ingénieur environnementaliste, effectue actuellement un post-doctorat au sein du département de Technologie des procédés de l'Eawag. Coauteurs: Adriano Joss, Hansruedi Siegrist

Les micropolluants ne sont souvent que partiellement retenus dans les stations d'épuration. La partie restante et les éventuels sous-produits de dégradation sont alors rejetés dans le milieu naturel avec les effluents d'épuration. Quelles sont les options actuellement disponibles pour améliorer le rendement d'élimination de ces composés ?

La présence de micropolluants organiques tels que certaines substances hormonales ou médicamenteuses a été décelée ces dernières années dans plusieurs lacs et cours d'eau suisses [1]. Leur rejet dans le milieu naturel s'effectue majoritairement par le biais des eaux usées domestiques et c'est donc assez logiquement qu'il a été démontré que les effluents d'épuration constituaient leur principale source d'émission. Cette situation s'explique par le fait que les stations d'épuration n'ont pas été conçues pour éliminer ce genre de substances mais pour réduire les rejets de solides, de matière organique et de nutriments dans le milieu naturel. Bien que les installations modernes éliminent déjà une grande partie des micropolluants, que ce soit par adsorption sur les boues activées ou par dégradation voire transformation biologique [2], la pollution résiduelle composée de médicaments, d'hormones ou d'autres xénobiotiques peut encore causer des perturbations importantes au niveau de l'écologie des systèmes récepteurs. Pour minimiser les rejets de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques, une solution consisterait à équiper les stations d'épuration d'une étape de traitement supplémentaire.

Quels sont les procédés envisageables ? Un tel traitement complémentaire doit répondre à un certain nombre d'exigences :

- Un large spectre d'action : le traitement doit permettre d'éliminer le plus efficacement possible une large palette de substances indésirables.
- Pas de sous-produits nocifs : la formation de sous-produits toxiques ou problématiques lors du traitement doit être évitée.
- Bonne applicabilité pratique : la technique doit être facile à mettre en œuvre et ne pas nécessiter de personnel spécialisé.
- Rapport coût/bénéfices : les moyens (humains, financiers, techniques) à mettre en œuvre doivent être modérés et en rapport avec les bénéfices escomptés.

Il existe effectivement un certain nombre de technologies intéressantes pour l'élimination des micropolluants dont certaines sont déjà utilisées pour la potabilisation des eaux. Le traitement des effluents domestiques impose cependant des contraintes bien différentes :

- Pollution de fond : la teneur en matière organique des effluents en sortie de traitement biologique est de 5 à 50 fois plus élevée que celle de l'eau potable. Les micropolluants représentent moins

de 1 % de la charge polluante, c'est-à-dire que 99 % des substances présentes sont naturelles et « inoffensives ». Toutefois, ces composés naturels influent sur l'efficacité des procédés mis en œuvre et causent souvent des pertes de rendement et donc une augmentation des coûts.

- Fluctuation des charges : la quantité et la composition de l'effluent à traiter peuvent varier très fortement (d'un facteur 10). La technologie choisie doit pouvoir s'adapter à ces fluctuations.

Si l'on tient compte de tous ces aspects, trois procédés peuvent être retenus pour un traitement complémentaire des eaux usées : l'ozonation, l'adsorption sur charbon actif pulvérulent et la filtration sur membranes denses (en particulier la nanofiltration). Divers départements de recherche de l'Eawag étudient ces technologies sous tous leurs aspects.

L'ozonation est applicable à grande échelle. Avec une forte implication de l'Eawag, l'ozonation des effluents d'épuration a été étudiée à l'échelle industrielle à la station d'épuration de Regensdorf dans le cadre du projet « Stratégie MicroPoll » [3]. Oxydant puissant, l'ozone attaque et transforme de nombreuses substances. Étant donné sa grande instabilité, il doit être produit à grand renfort d'énergie sur son lieu d'utilisation à partir d'air sec ou d'oxygène liquide. Il est insufflé sous forme gazeuse dans le flux d'effluents et laissé suffisamment de temps à leur contact pour lui permettre de réagir avec les substances véhiculées (Fig. 1A). La quantité d'ozone nécessaire dépend de divers paramètres comme la charge en matière organique dissoute, le pH et l'alcalinité de l'effluent et le rendement d'élimination souhaité (cf. article de Juliane Hollender, p. 28). La concentration de nombreux micropolluants organiques est déjà fortement réduite à des doses d'ozone relativement faibles (cf. Fig. 1, p. 29).

Un des inconvénients de l'ozonation est de ne pas minéraliser totalement les composés mais de générer des produits de transformation dont la toxicité peut même dépasser celle des substances d'origine. L'expérience acquise à Regensdorf a ainsi montré que l'ozonation devait elle-même être complétée d'un traitement, comme une filtration sur sable, pour neutraliser les produits réactifs de l'oxydation.

D'un autre côté, le champ d'action de l'ozonation ne se limite pas aux micropolluants puisqu'elle réduit également la teneur en

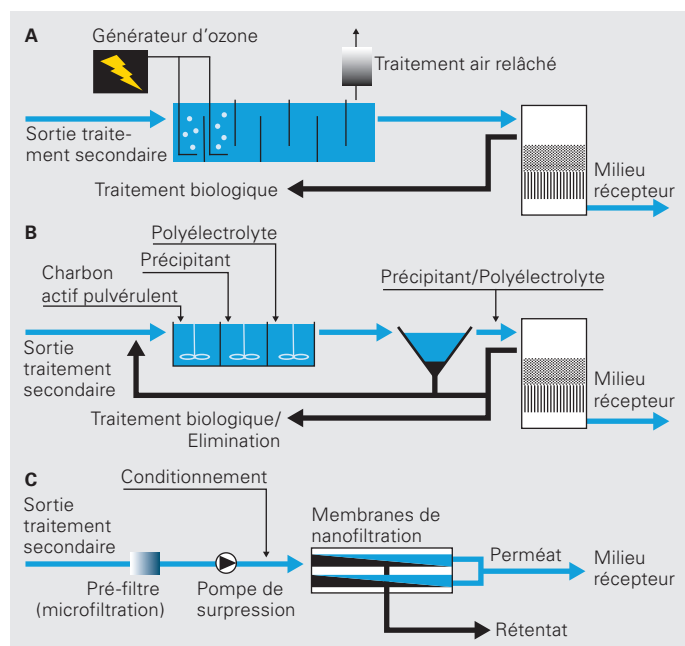


Fig. 1 : Schéma simplifié des procédés d'ozonation (A), d'adsorption sur charbon actif (B) et de nanofiltration (C). D'autres variantes sont également envisageables (notamment pour le charbon actif).

germes pathogènes et limite les problèmes d'odeurs, de coloration et de formation de mousse. Étant donné le caractère très irritant de l'ozone, sa manipulation nécessite des mesures de sécurité particulières pour protéger le personnel en cas de panne. Dans le cadre de l'essai pilote mené à Regensdorf, il a cependant été prouvé que l'ajout d'une étape d'ozonation dans la chaîne d'épuration était techniquement et pratiquement faisable. Une telle démarche entraînerait cependant un surcoût énergétique et financier de 10 à 20 %, ces valeurs étant notamment fonction de la taille de la station (cf. tableau).

Adsorption sur charbon actif pulvérulent : un procédé efficace mais plutôt lent. Dans le cadre du projet « Stratégie MicroPoll », le traitement au charbon actif en poudre a également été testé à petite échelle sur des pilotes de l'Eawag. Dans ces essais, du charbon actif pulvérulent (CAP, grains de 10–50 µm de diamètre) a été ajouté aux eaux usées. Grâce à leur surface spécifique très importante (1000 m²/g) et à d'autres propriétés chimiques particulières (charge, agencement des molécules etc.), ces particules de charbon actif peuvent fixer un grand nombre de substances. L'adsorption sur charbon actif est une méthode prometteuse pour l'élimination de nombreux micropolluants (Fig. 2), un ajout de 10–20 mg/l dans les effluents d'épuration permettant d'atteindre un rendement d'élimination de plus de 80 % pour un grand nombre d'entre eux (mais pas pour tous). Contrairement à l'ozonation, l'adsorption sur charbon actif est un processus lent. Pour de nombreuses substances, la concentration d'équilibre n'est atteinte qu'au bout de quelques heures. Il est possible d'accélérer et d'optimiser le processus d'adsorption en faisant circuler le charbon actif en rotation de manière à ce que, selon

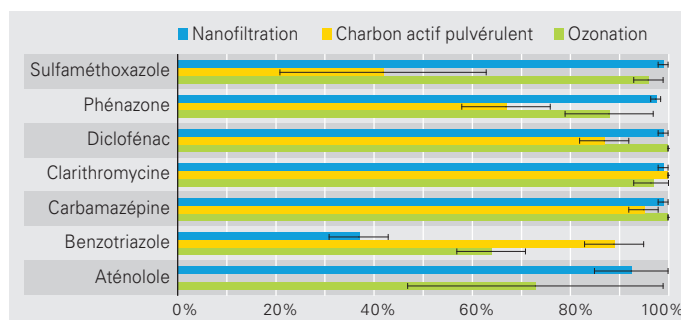


Fig. 2 : Taux d'élimination d'une sélection de micropolluants par les trois procédés d'épuration. Ces données obtenues à l'Eawag sont valables dans les conditions suivantes : ozonation (Regensdorf) : dose de 0,6 g O₃ par g de COD (carbone organique dissout); charbon actif pulvérulent : dose de 10 mg CAP par litre (station pilote de l'Eawag); nanofiltration : membrane de type Dow Filmtec NF90 utilisée à 5 bars (Station pilote de l'Eawag).

le même principe que les boues activées, son temps de séjour dans le système soit supérieur à celui de l'effluent (Fig. 1B). La principale difficulté du traitement au charbon actif pulvérulent réside dans celle de séparer la poudre de charbon de l'eau épurée. Diverses techniques peuvent être utilisées à cette fin : soit une sédimentation nécessitant l'emploi d'un agent précipitant, soit une filtration (membranaire) consommatrice d'énergie. La sédimentation doit d'autre part être complétée d'une filtration sur sable pour retenir le charbon précipité. Le charbon actif usagé est ensuite brûlé, ce qui permet une minéralisation totale des micropolluants organiques adsorbés.

Une autre possibilité d'optimisation de l'adsorption sur charbon actif pulvérulent consisterait à reconduire le charbon dans le traitement biologique de la chaîne d'épuration. Étant donné

Liste des coûts énergétiques et financiers liés à l'ajout à la chaîne d'épuration d'une étape d'ozonation ou d'adsorption sur CAP, filtration sur sable comprise (sauf indication du contraire). L'énergie primaire tient compte de la totalité de l'énergie consommée, notamment de celle nécessaire à la fabrication et au transport des réactifs (oxygène, CAP). Les coûts sont indiqués pour des stations d'épuration (STEP) de petite et de grande taille (< 15 000 équivalents habitants (EH) et > 100 000 EH respectivement) et comprennent les frais d'investissement et de fonctionnement [4].

	Unité	Ozonation	CAP
Besoins supplémentaires en énergie de la STEP (sans filtre à sable)	kWh/m ³	0,05–0,15	< 0,005
Besoins supplémentaires en énergie de la STEP	kWh/m ³	0,1–0,2	0,05
Augmentation des besoins en énergie de la STEP	%	20–50	10–20
Energie primaire	kWh/m ³	0,3–0,5	0,4–0,7
Coûts petite STEP < 15 000 EH	CHF/m ³	0,32–0,36*	0,42–0,47*
Coûts petite STEP < 15 000 EH	CHF/EW/a	32–36	42–47
Coûts grande STEP > 100 000 EH	CHF/m ³	0,09–0,11*	0,15–0,20
Coûts grande STEP > 100 000 EH	CHF/EW/a	10–15	15–20

* Volume moyen d'effluents par habitant : 100 m³ par an.

que le charbon actif n'est généralement employé qu'en sortie de traitement biologique, c'est-à-dire lorsque les concentrations en polluants sont déjà très faibles, la surface des particules ne se charge que partiellement et leur capacité d'épuration est donc mal exploitée. Sa reconduction en traitement biologique le mettrait en présence de charges polluantes plus élevées et permettrait de compléter l'adsorption. Cette nouvelle approche est actuellement testée à l'Eawag mais on ignore encore si le charbon actif perturbe les processus de dégradation au niveau des boues activées ou même si une meilleure élimination des polluants est atteinte.

Le surcoût énergétique lié à l'implantation de l'adsorption sur charbon actif dans une station d'épuration est assez faible. Mais la fabrication du charbon actif étant elle-même très énergivore, la consommation primaire d'énergie est supérieure à celle de l'ozonation (cf. tableau). Les coûts monétaires estimés sont également légèrement plus élevés et dépendent fortement du prix du charbon actif (forte augmentation prévue).

Membranes denses: une option intéressante pour les zones de pénurie d'eau.

Les membranes dites « denses » (nanofiltration, osmose inverse) sont constituées d'un matériau nettement plus perméable à l'eau qu'aux substances dissoutes alors que la totalité des particules est retenue. Le transfert d'un effluent à travers ces membranes par application d'une pression de 5–40 bars permet d'obtenir une eau relativement pure et un concentré de composés solubles et particuliers (Fig. 1C). Après le traitement biologique d'épuration, les effluents doivent en général subir une pré-filtration (microfiltration) avant d'être amenés à la pression nécessaire pour enfin traverser les modules de filtration membranaire. Pour accroître les vitesses d'écoulement sur les membranes, favoriser l'entraînement de dépôts et donc ralentir le colmatage des membranes, les eaux à traiter sont maintenues en circulation. Suivant leur composition et le type de membrane utilisé, ces effluents doivent d'autre part être conditionnés par l'ajout de produits chimiques pour éviter la formation de précipités et le développement de films biologiques sur les membranes. Malgré toutes ces précautions, celles-ci doivent être régulièrement nettoyées chimiquement.

Les substances retenues se concentrent dans un « rétentat » tandis que l'eau filtrée forme le « perméat ». Le rendement, c'est-à-dire le rapport perméat/effluent, est en général de 75 à 80 %. Ainsi, de 20 à 25 % de l'effluent se retrouve sous la forme de rétentat pollué devant être à son tour traité puis éliminé. De plus, les besoins énergétiques dus à la forte pression exigée de même que les coûts d'exploitation sont nettement plus élevés que pour l'ozonation ou l'adsorption sur charbon actif en poudre. Ces besoins en énergie sont estimés à 1–2 kWh/m³. Au vu de ces considérations financières et énergétiques et des problèmes d'élimination du rétentat, les membranes denses ne constituent pas une solution attrayante pour l'épuration communale en Suisse. Par contre, les pays à faibles ressources en eau douce dans lesquels les eaux usées sont directement ou indirectement utilisées pour la production d'eau potable peuvent y trouver, et notamment dans la nanofiltration, une option intéressante.

L'extension des chaînes d'épuration est pertinente mais insuffisante.

Si l'on souhaite en Suisse réduire les rejets de micropolluants en provenance des eaux usées communales, l'extension des chaînes d'épuration, en particulier par une étape d'ozonation ou d'adsorption sur charbon actif pulvérulent, peut être d'une grande utilité puisque ces traitements permettent d'en éliminer une très grande partie. L'ozonation est un peu plus intéressante du point de vue financier et énergétique mais elle assure simplement une transformation des substances et ne les élimine pas totalement. Dans le traitement au charbon actif pulvérulent, les polluants sont fixés à la surface des grains. Le charbon en excès doit ensuite, comme les boues en excès, être séché puis brûlé. Sur le plan énergétique, les deux méthodes sont comparables mais les besoins en énergie de l'ozonation se concentrent principalement sur le site d'épuration tandis que ceux du traitement au charbon actif sont en grande partie causés par la fabrication du CAP. Dans l'état actuel de nos connaissances, nous pouvons donc considérer que les deux techniques sont pareillement adaptées aux besoins de l'épuration.

Toutefois, les stations d'épuration ne représentent pas la seule voie de rejet des micropolluants en provenance de l'assainissement urbain. Les eaux de ruissellement, les fuites éventuelles et les déversoirs d'orage des réseaux unitaires y contribuent également. De plus, des pollutions peuvent être occasionnées par l'agriculture, les rejets industriels et diverses sources diffuses (cf. article d'Irene Wittmer, p. 8). L'ajout d'étapes de traitement dans les stations d'épuration peut donc assurer une forte réduction des rejets de micropolluants dans les milieux aquatiques mais ne peut les éliminer totalement. Une intervention limitée au niveau des techniques d'épuration ne permet pas de résoudre le problème des micropolluants dans les eaux suisses mais uniquement de l'amoindrir. Les mesures à la source (remplacement de produits particulièrement nocifs, réduction de la consommation de produits chimiques etc.) restent donc absolument prioritaires. ○ ○ ○

Un grand merci à Marc Böhler et Bettina Sterkele du département de technique des procédés et à Michael Schärer de l'OFEV.

- [1] Gälli R., Schmid-Kleikemper J., Ort C., Schärer M. (2009): Mikroverunreinigungen in den Gewässern – Bewertung und Reduktion der Schadstoffbelastung. Umwelt-Wissen, Bundesamt für Umwelt, Bern, (im Druck).
- [2] Joss A., Keller E., Alder A.C., Göbel A., McArdell C.S., Ternes T.A., Siegrist H. (2005): Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39 (14), 3139–3152.
- [3] Abegglen C., Escher B., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter A., Siegrist H., von Gunten U., Zimmermann S., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghans M., Brocker S., Moser R., Rensch D. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser – Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf.
- [4] Abegglen C., Rosenstiel R., Ort C., Schärer M. (2009): Weitergehende Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei kommunalen Abwasserreinigungsanlagen – Varianten und Kosten. *Korrespondenz Abwasser* 56 (6), 584–592.



Juliane Hollender, chimiste, dirige le département de Chimie de l'environnement de l'Eawag.

Coauteur : Beate Escher

Éliminer des micropolluants : contrôle d'efficacité

Diverses techniques sont actuellement envisagées pour compléter les chaînes de traitement afin d'améliorer l'élimination des micropolluants dans les stations d'épuration. De quels indicateurs chimiques et biologiques disposons-nous pour évaluer l'efficacité de ces traitements complémentaires ?

Mettre en place de nouvelles techniques de traitement pour l'élimination des micropolluants dans les stations d'épuration est une chose (cf. article de Christian Abegglen, p. 25). Mais encore faut-il en contrôler l'efficacité. En effet, une évaluation de la force et des faiblesses des systèmes est indispensable à une optimisation éventuelle. Dans le cas des stations d'épuration, nous devons définir des méthodes biologiques ou chimiques de mesure permettant d'évaluer l'efficacité des étapes supplémentaires de traitement. Jusqu'à présent, les analyses de contrôle portaient sur des composés ou effets biologiques choisis assez arbitrairement. Nous avons donc décidé de définir un set de méthodes d'évaluation générales, économiques et performantes pouvant être recommandées pour les contrôles à venir. Ce projet a été réalisé pour une ozonation suivie de filtration sur sable sur le pilote installé à la station d'épuration (STEP) de Wüeri à Regensdorf [1]. En parallèle, nos études devaient également permettre d'évaluer le rendement d'élimination de ce traitement tertiaire.

Une large palette de paramètres. Pour la définition des paramètres à contrôler, nous avons fait le choix stratégique d'en sélectionner tout d'abord une palette assez large pour la réduire ensuite en fonction des expériences acquises (Tableau). En plus des paramètres généraux d'évaluation des STEP, nous avons déterminé les concentrations de micropolluants de diverses origines, médicaments et biocides par exemple, acheminés en continu vers les STEP avec les eaux résiduaires et susceptibles d'être influencés par les post-traitements d'épuration. Nous avons d'autre part suivi l'éventuelle formation de nitrosamines et de bromates, deux sous-produits nocifs de l'ozonation. Enfin, nous avons évalué la toxicité générale et spécifique des groupes de micropolluants contenus dans l'eau par le biais d'une batterie de tests biologiques [2,3]. Cette approche permet à la fois de suivre la réduction de la charge globale en micropolluants et de détecter et quantifier dans les effluents des toxicités spécifiques de certains groupes particulièrement préoccupants produisant par exemple des effets œstrogéniques, neurotoxiques ou génotoxiques.

Moins de micropolluants dans le Furtbach grâce à l'ozonation.

Dans un premier temps, nous avons étudié un total de 53 composés indicateurs. Ces substances très polaires se trouvent princi-

palement dans la phase aqueuse des effluents, présentent une forte persistance dans les stations d'épuration et se caractérisent pour certaines par une activité biologique avérée. Nous avons sélectionné des substances présentant, de par la nature de leurs groupes fonctionnels, différentes vitesses de réaction avec l'ozone. L'intensité avec laquelle un composé est oxydé dépend d'une part de sa réactivité avec l'ozone, d'autre part de la dose d'ozone disponible pour l'oxydation car non engagée dans des réactions autres (Fig. 1).

La dose moyenne d'ozone (0,6g O₃/g COD, carbone organique dissous) provoque une réduction significative du nombre de composés présents en sortie de STEP à des concentrations supérieures au seuil de détection. Seules 16 des 53 substances dosées présentaient encore des teneurs excédant 15 ng/l. Une réduction appréciable a pu être obtenue pour les composés relativement résistants à l'ozonation (notamment pour le mécoprop,

Paramètres mesurés dans l'essai pilote d'ozonation de la station d'épuration de Wüeri à Regensdorf.

Paramètres	Substances testées / Tests utilisés	Fonction / composé indicateur / Effet toxique
Paramètres généraux eaux usées	Demandes chimique et biologique en oxygène, matières en suspension, COD, matières azotées	Caractérisation de la STEP
Micropolluants	► 53 composés émis en continu	Médicaments, biocides
	► Composés biologiquement actifs	Œstrogènes (estrone)
	► 180 autres produits	Large spectre de composés
	► Sous-produits de l'ozonation	Nitrosamines, bromates
Toxicité (tests basés sur l'évaluation d'effets constatés)	► Test de bioluminescence bactérienne	Toxicité non spécifique
	► Test algues combiné	Toxicité non spécifique (inhibition de croissance) et spécifique (inhibition de la photosynthèse)
	► Test d'œstrogénicité sur levures (YES)	Effets œstrogéniques
	► Inhibition de l'acétylcholine estérase	Effets neurotoxiques
	► Umu-test	Effets génotoxiques

le benzotriazole et l'aténolol). L'élimination a été totale pour les antibiotiques étudiés et partielle pour les produits de contraste radiographiques. Les œstrogènes, dont les teneurs en sortie du traitement biologique d'épuration étaient déjà inférieures à 6 ng/l, ont été totalement éliminés aux doses moyennes d'ozone (seuil de détection de 0,1–2,5 ng/l). Ces analyses sont en accord avec les résultats des études écotoxicologiques qui, par le biais du test YES (« Yeast Estrogen Screen »), ont constaté une bonne élimination de l'activité œstrogénique (voir plus bas).

Pour appréhender le comportement d'une palette encore plus large de micropolluants pendant l'ozonation, nous avons étendu le screening à 180 supplémentaires en recourant à la spectrométrie de masse à haute résolution. L'éventail des produits ainsi analysés couvre des pesticides et leurs métabolites, des produits biocides, des produits anti-corrosion, des médicaments et leurs métabolites et des additifs alimentaires – substances toutes largement utilisées en Suisse et dans l'Union européenne et donc susceptibles d'être rejetées dans l'environnement.

25 des 180 substances ont été détectées à des concentrations supérieures à 15 ng/l en sortie du traitement secondaire. Elles ont pour la plupart été correctement éliminées par ozonation à dose moyenne mais certaines, comme le sucralose, un édulcorant artificiel, et le lévétiracétam, un antiépileptique, ont fortement persisté.

L'étape supplémentaire d'épuration a donc permis une amélioration sensible de la qualité de l'eau dans le Furtbach (Fig. 2). Grâce à l'ozonation, les rejets de micropolluants en provenance de la station d'épuration ont été réduits de 70 %. Au total, 27 kg de polluants sont ainsi épargnés au cours d'eau chaque année, dont 7,5 kg de benzotriazole, 2,6 kg d'aténolol, 2,4 kg de diclofénac, 1,3 kg de mécoprop et 1,1 kg de carbamazépine.

Nitrosamines et bromates: des sous-produits d'ozonation préoccupants? On sait que l'ozonation peut s'accompagner de la formation de nitrosamines et de bromates cancérigènes, suite, respectivement, à la dégradation des composés organiques azotés et des bromures. Nous avons donc suivi l'évolution des concentrations de huit composés nitroso lors du passage des effluents dans la STEP. Parmi les nitrosamines dosées, trois se situaient en dessous du seuil de détection de 1 ng/l, les autres présentant des concentrations de l'ordre de quelques nanogrammes par litre. Nos résultats révèlent que des quantités significatives de NDMA se sont formées au cours de l'ozonation (5–15 ng/l) mais qu'elles ont pu être éliminées à 50 % par le passage consécutif sur filtre à sable.

Il n'existe pas encore à ce jour de seuil de concentration unanimement reconnu pour les nitrosamines dans les eaux de surface, les eaux souterraines et l'eau potable. L'extrapolation des données toxicologiques disponibles suggère qu'une personne sur un million est susceptible de développer un cancer si elle est exposée la vie durant à une dose de 0,7 ng de NDMA par litre d'eau potable (EPA, base de données IRIS). D'un autre côté, les nitrosamines peuvent aussi se former au sein même de l'organisme à partir de substances contenues dans la nourriture et être ensuite excrétées avec les urines [4].

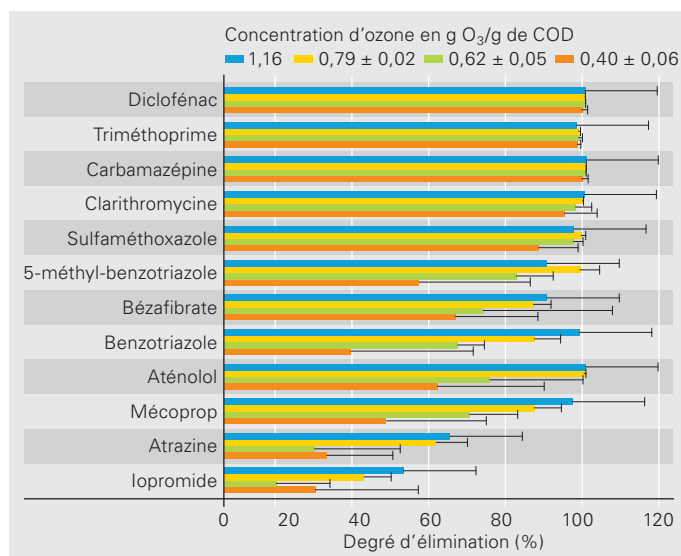
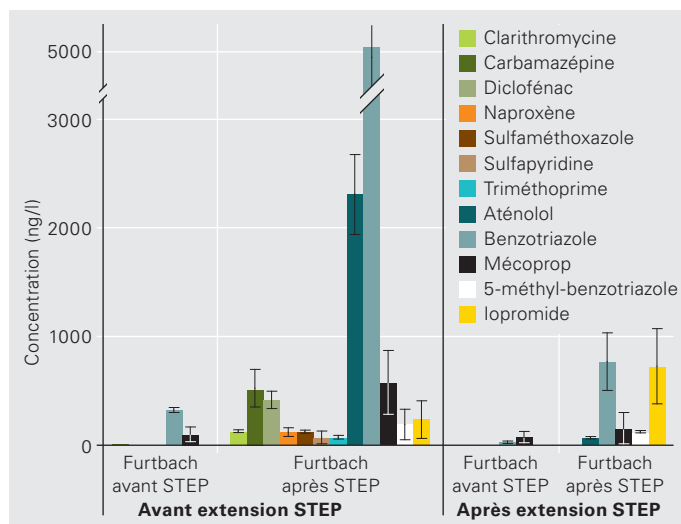


Fig. 1 : Influence de la dose d'ozone sur le degré d'élimination par ozonation d'une sélection de micropolluants persistants.

L'analyse des effluents de la STEP de Wüeri indique des teneurs en bromures typiques des eaux résiduaires urbaines chutant par temps sec à des valeurs $\leq 30 \mu\text{g/l}$ après ozonation. Des prélèvements ponctuels effectués le long du réacteur d'ozonation montrent que même pour une dose d'ozone de $1,2 \text{ g O}_3/\text{g COD}$, le seuil réglementaire de $10 \mu\text{g/l}$ fixé pour les bromates dans l'eau potable n'est pas dépassé.

Dans l'ensemble, nos résultats montrent donc que l'ozonation des eaux résiduaires communales génère aussi bien des nitrosamines que des bromates mais que les quantités produites restent très faibles dans les conditions de notre étude. Etant donné la nocivité de ces sous-produits, il serait toutefois judicieux d'évaluer leur production à partir d'effluents de diverses compositions.

Fig. 2 : Qualité de l'eau du Furtbach en amont et en aval de la STEP déterminée par temps sec avant et après mise en place du post-traitement d'ozonation. La dose utilisée pour l'ozonation était de $0,62 \pm 0,05 \text{ g O}_3/\text{g COD}$.



L'ozonation réduit la toxicité de l'eau. L'amélioration du rendement d'épuration de la STEP par ajout d'une étape d'ozonation suivie de filtration sur sable est confirmée par les tests de toxicité (Fig. 3) [2,3]. La toxicité de l'eau testée baisse à mesure que la dose d'ozone augmente. Avec le test de bioluminescence bactérienne et le test de croissance algale, nous avons ainsi mis en évidence une réduction de 40–80 % de la toxicité générale. Cette tendance était également observable au niveau des toxicités spécifiques: l'inhibition de la photosynthèse (test algues combiné), notamment provoquée par l'atrazine, était ainsi réduite de 70–90 % tandis que les effets neurotoxiques (test d'inhibition de l'acétylcholine estérase), provoqués notamment par des insecticides comme le diazinon, baissaient de 60–80 %.

Le test YES indiquait pour l'eau avant ozonation une charge de plus de 1 ng/l d'équivalent œstradiol – une valeur qu'il est envisagé d'utiliser comme seuil de toxicité œstrogénique dans le cadre d'évaluations basées sur les effets biologiques et biochimiques constatés. L'ozonation a permis de réduire le potentiel œstrogénique de l'effluent de plus de 95 %, ce qui corrobore les résultats de l'analyse de traces attestant d'une bonne élimination des micropolluants à forte capacité de perturbation endocrinienne. La concordance est telle que l'on pourrait se demander s'il ne serait pas judicieux, pour les perturbateurs endocriniens, de remplacer l'analyse chimique par des essais biologiques sensibles et moins coûteux.

Tous les échantillons prélevés dans le traitement primaire présentaient, après avoir été fortement concentrés, une génotoxicité élevée. Cette toxicité était déjà nettement atténuée après le traitement biologique consécutif mais ne disparaissait presque totalement qu'après l'ozonation. Ces résultats prouvent que l'ozonation ne génère pas de quantités appréciables de composés génotoxiques.

A côté de ces tests sur les micropolluants, l'université de Francfort a effectué dans le cadre du projet européen Neptune des essais biologiques sur organismes aquatiques.

L'avenir des contrôles d'efficacité: couplage des tests de toxicité et de l'analyse chimique d'une sélection de micropolluants. La mise en place de l'ozonation a eu un effet positif sur la réduction des concentrations et effets toxiques des composés traces organiques en sortie de station d'épuration. Une concentration d'à peine 0,6 g O₃/g COD (env. 3 mg/l) a ainsi déjà produit un accroissement de 40–50 % en moyenne du rendement d'épuration de la STEP pour toute la gamme des composés étudiés. La toxicité des effluents attestée par les essais biologiques s'en trouvait elle aussi réduite.

Un tel screening mené sur plus de 200 composés a pu être effectué dans le cadre de ce projet de recherche mais, s'il était judicieux et instructif dans un tel contexte, il représente un travail beaucoup trop important pour être systématiquement utilisé pour les contrôles d'efficacité. Au vu des données de consommation, des modes d'action et propriétés des polluants et de leur comportement dans les différentes phases de l'épuration, nous avons donc sélectionné un pool de six composés devant être systématiquement intégrés dans ces suivis: la carbamazépine,

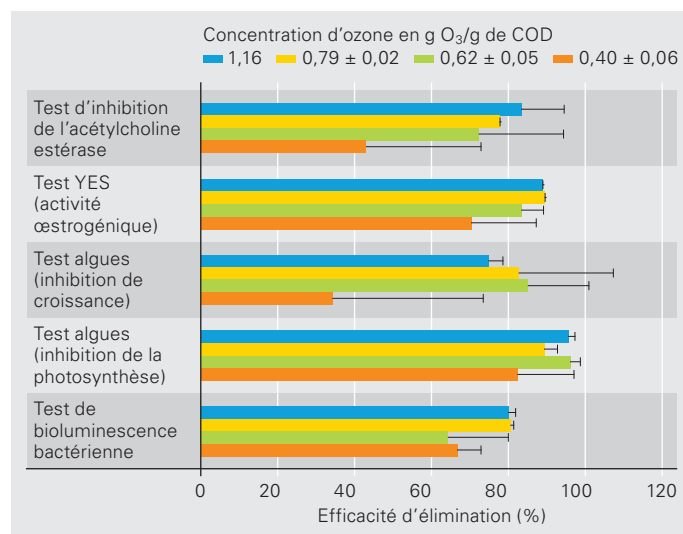


Fig. 3: Efficacité d'élimination de la toxicité par ozonation puis filtration sur sable estimée par une batterie de tests basés sur l'évaluation d'effets biologiques ou toxiques constatés.

le diclofénac, le sulfaméthoxazole, le benzotriazole, le mécoprop et l'estrone. Ces substances sont particulièrement intéressantes pour l'évaluation de post-traitements d'épuration comme l'ozonation ou l'adsorption sur charbon actif.

S'il existe souvent une bonne corrélation entre les résultats de l'analyse des traces et ceux des biotests basés sur l'évaluation des effets toxiques, fréquemment plus simples à réaliser, l'analyse chimique reste irremplaçable. Elle permet en effet de quantifier les réductions de charge – valeurs ultérieurement utilisables par le législateur. Pour obtenir une meilleure estimation générale et éviter de négliger des composés nocifs non dosés, il est souhaitable de doubler l'analyse de traces d'un certain nombre d'essais biologiques pertinents. ○ ○ ○

Un grand merci à C. Abegglen, N. Bramaz, S. Zimmermann, C. Götz, S. Koepke, M. Krauss, C. McArdell, C. Ort, H. Siegrist, H. Singer, R. Schöneberger, M. Suter et U. von Gunten (tous Eawag) ainsi qu'à M. Schärer de l'OFEV pour leur excellente collaboration dans le cadre du projet MicroPoll.

- [1] Abegglen C., Escher B.I., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter A., Siegrist H., von Gunten U., Zimmermann S., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghans M., Brocker S., Moser R., Rensch D. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensburg.
- [2] Escher B.I., Bramaz N., Quayle P., Rutishauser S., Vermeirssen E. (2008): Monitoring of the ecotoxicological hazard potential by polar organic micropollutants in sewage treatment plants and surface waters using a mode-of-action based test battery. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 622–631.
- [3] Escher B.I., Bramaz N., Ort C. (2009): Monitoring the treatment efficiency of a full scale ozonation on a sewage treatment plant with a mode-of-action based test battery. *Journal of Environmental Monitoring*, DOI: 10.1039/b907093a.
- [4] Krauss M., Longrée P., Hollender J. (2009): Nitrosamines: une menace pour l'eau potable? *Eawag News* 66, 25–27.

Evaluation de la qualité des eaux en Suisse et en Europe



Michael Schärer, chimiste environnement, collaborateur scientifique à l'Office fédéral de l'environnement OFEV, Division Eau.

Les micropolluants posent un problème grandissant de protection des eaux en Suisse comme dans bien d'autres pays. Dans le cadre du projet « Stratégie MicroPoll » de l'Office fédéral de l'environnement, une analyse globale de l'état de pollution des eaux par ces substances a été menée. Sur la base de ces résultats et en tenant compte des développements actuels dans l'Union européenne, la Suisse travaille à l'élaboration d'un concept d'évaluation pour les eaux de surface.

Le rejet avec les eaux usées urbaines de composés traces organiques tels que les perturbateurs endocriniens, les produits biocides et les médicaments pose un nouveau défi en matière de protection des eaux. La détection de plus en plus fréquente de ces micropolluants dans les milieux aquatiques suggère que, dans sa forme actuelle, la législation sur la mise en circulation et l'utilisation des substances chimiques est insuffisante et ne permet la régulation que d'un nombre trop restreint de composés ou de groupes de composés. Certaines substances sont d'autre part indispensables et ne sauraient donc être frappées d'interdiction (médicaments par ex.). Le nombre de substances utilisées dans les produits devrait continuer d'augmenter et les quantités de médicaments et de produits de soin consommés devraient croître suite au vieillissement de la population. La question se pose donc de savoir comment notre système d'assainissement peut être optimisé pour assurer à long terme une protection suffisante des milieux aquatiques. Or pour pouvoir définir des mesures d'amélioration pertinentes et ciblées, il faut tout d'abord disposer de méthodes d'évaluation adéquates. Différentes initiatives sont actuellement menées dans ce sens en Suisse et en Europe.

Analyse de la situation vis-à-vis des composés traces organiques. Nous ne disposons pas actuellement d'une vision systématique des rejets, de l'occurrence et du comportement des composés traces organiques dans les eaux superficielles suisses. Dans le cadre du projet « Stratégie MicroPoll – Micropolluants dans les milieux aquatiques » de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV), une analyse de la situation a donc été réalisée en accordant une attention particulière aux rejets en provenance des systèmes d'assainissement urbain (pour plus d'informations sur le projet, voir [1]). L'établissement d'un tel état des lieux est un préalable indispensable à l'évaluation des risques ou à la définition de mesures adaptées.

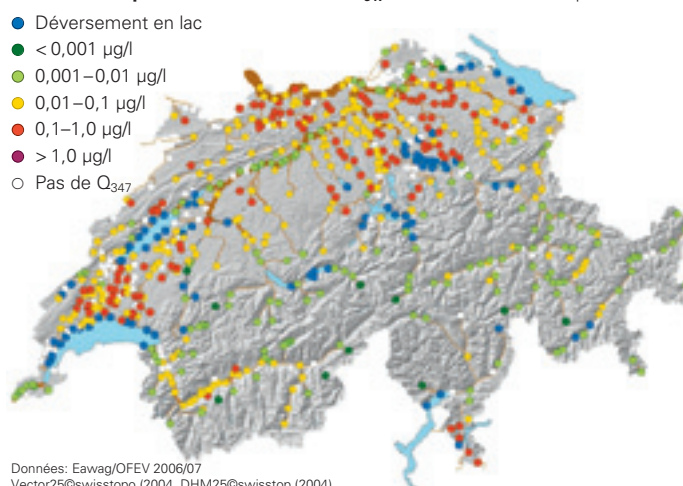
Une base de données regroupant les résultats de campagnes de mesure effectuées par les services cantonaux de protection des eaux, les instituts de recherche et d'autres institutions a été créée pour cela. Ce recoupement de données a révélé dans les eaux suisses la présence d'une multitude de composés

traces organiques à des concentrations de l'ordre de quelques nanogrammes à quelques microgrammes par litre. La base de données contient actuellement plus de 13 000 résultats d'analyse de micropolluants. Il s'agit en particulier de composés difficilement biodégradables et présentant une certaine affinité pour l'eau appartenant principalement aux groupes des inhibiteurs de corrosion, des perturbateurs endocriniens, des produits phytosanitaires, des biocides et des produits pharmaceutiques. Ces substances ne figurent souvent pas sur les listes internationales établies dans le cadre de la directive cadre sur l'eau de l'Union européenne (UE; liste des substances prioritaires par ex.) ou par les commissions internationales de protection des eaux. Il s'agit de substances dites « émergentes ».

Malgré la masse d'informations collectées, la base de données ne peut donner qu'une image limitée dans le temps et dans l'espace de l'état de pollution des eaux. Pour une vision plus

Fig. 1 : Le problème des concentrations de micropolluants dans les cours d'eau suisses illustré par le cas de l'analgésique diclofénac. Le critère de qualité défini pour cette substance au vu de ses effets écotoxicologiques potentiels est de 0,1 µg/l [2].

Risque potentiel de contamination par le diclofénac calculé par modélisation pour un débit minimum Q_{347} (métabolites non compris)



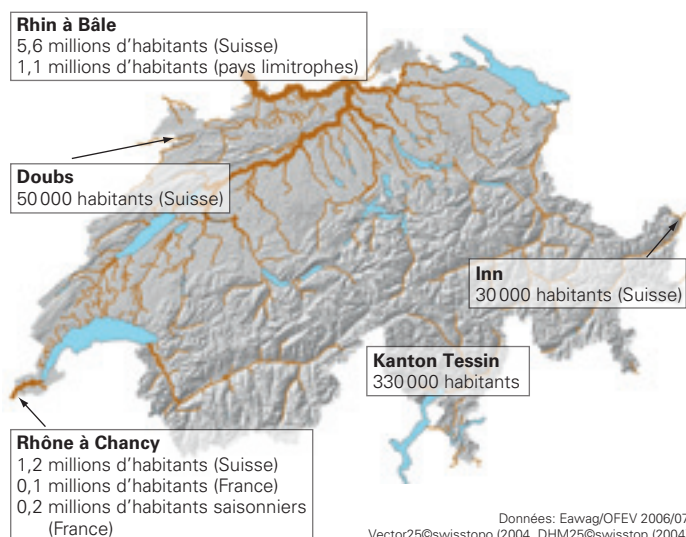
Données: Eawag/OFEV 2006/07
Vector25@swisstopo (2004, DHM25@swisstopo (2004))

dynamique, il faudrait disposer de suivis systématiques de long terme qui dans bien des cantons n'existent pas pour les micropolluants organiques. Pour réaliser malgré tout une évaluation fiable et rapide sur tout le territoire helvétique, nous avons développé un modèle informatique d'analyse des flux [3] pouvant être vérifié par les données de mesure disponibles. Pour différentes substances, comme pour l'analgésique diclofénac (Fig. 1), des concentrations prévisibles ont été calculées pour les cours d'eau. Les résultats montrent que des concentrations susceptibles de provoquer des effets néfastes sur les organismes aquatiques pourraient être atteintes notamment dans les cours d'eau de petite à moyenne dimension du plateau suisse offrant de faibles niveaux de dilution des effluents d'épuration. Le même problème a été mis en évidence dans le cadre du programme national de recherche PNR 50 « Perturbateurs endocriniens » pour les œstrogènes naturels et synthétiques [4]. Les calculs du modèle ont été confirmés par les valeurs rassemblées dans la base de données et par des analyses de contrôle complémentaires effectuées dans les cours d'eau.

Le modèle d'analyse des flux a d'autre part permis de représenter l'accumulation dans le milieu aquatique de composés peu biodégradables en provenance des eaux usées communales. Ces substances peuvent venir contaminer les ressources souterraines en eau potable en s'infiltrant latéralement dans les aquifères. La pollution des eaux souterraines par les micropolluants ne pose certes pas encore de problème de santé publique mais le principe de précaution impose la prise de mesures de protection. De plus, la Suisse occupe en Europe une position de « château d'eau » qui lui confère une responsabilité particulière vis-à-vis de ses voisins situés en aval. Des micropolluants sont exportés quotidiennement avec les effluents d'épuration vers les régions étrangères les plus proches (Fig. 2).

L'analyse de la situation met en évidence la nécessité d'une optimisation de l'assainissement urbain dans la région du Plateau

Fig. 2: Le problème des charges de micropolluants illustré par les « exportations d'effluents » à partir de la Suisse. Les lignes marron représentent les quantités d'effluents véhiculées par les eaux de surface suisses. Plus la ligne est épaisse, plus la quantité d'effluent est élevée.



suisse. La mise en œuvre de mesures centralisées de réduction des charges et d'amélioration de l'épuration (par ajout d'une ozonation ou d'un traitement au charbon actif par ex.) dans certaines stations d'épuration (STEP) jouant un rôle stratégique pourrait permettre d'éviter une grande partie des rejets de micropolluants.

Elaboration d'un concept d'évaluation des eaux de surface.

Partant de l'analyse de la situation, une liste de micropolluants organiques significatifs est établie pour la Suisse. Elle servira de base à la future évaluation de la qualité des eaux de surface. L'élaboration de cette liste s'appuie sur des statistiques de vente et de consommation lorsqu'elles sont disponibles, les connaissances scientifiques sur les voies et dynamiques de rejet des micropolluants, les résultats d'analyse chimique disponibles sur les cours d'eau suisses et sur les données disponibles concernant le comportement et la toxicité des composés dans le milieu aquatique. Etant donné que ces informations sont souvent manquantes, la liste a été établie par déduction et extrapolation en adoptant une stratégie de « catégorisation » et de sélection assez simple [5]: dans un premier temps, une liste de 250 substances susceptibles de poser problème dans les eaux suisses a été établie sur la foi de l'expérience. Elle regroupe en effet des composés ayant été souvent détectés en concentration élevée ou problématique ainsi que ceux devant être pris en compte dans le cadre d'engagements internationaux.

Etant donné que les composés peu biodégradables ayant une affinité pour l'eau sont les plus problématiques, les substances de la liste ont, dans un deuxième temps, été évaluées selon les critères suivants :

- Lesquelles de ces substances sont présentes dans une proportion notable dans l'eau (au moins 10 %) ?
- A quelle vitesse ces substances sont-elles dégradées dans le milieu aqueux ?

Ainsi, vu les techniques d'épuration dont nous disposons aujourd'hui, les composés facilement biodégradables ou à forte propension d'adsorption sont éliminés ou extraits des effluents au niveau des STEP communales. Les substances présentant de telles propriétés ne sont donc pas jugées préoccupantes pour les milieux aquatiques bien que certains groupes de produits puissent poser problème localement (contamination ponctuelle des sédiments par des substances fortement adsorbables à proximité de bassins d'eaux pluviales mal dimensionnés par ex.).

Parallèlement à cette liste de substances, nous travaillons actuellement à l'élaboration d'un concept d'évaluation de l'état de contamination des eaux suisses qui soit en adéquation avec les récents développements au sein de l'UE tout en tenant compte des caractéristiques locales. L'élément central de cette stratégie est la dynamique des rejets. Le dosage de composés peu biodégradables véhiculés par l'eau qui, comme certains médicaments, sont rejetés en continu dans des quantités évoluant proportionnellement avec la population raccordée est relativement simple. Il est nettement plus difficile d'appréhender les substances qui ne sont transférées dans les milieux aquatiques qu'à certains moments – par exemple lors du lessivage par les pluies de façades contenant des biocides. Au-delà de ces aspects, nous devons définir des



Déversement d'effluents d'épuration dans un ruisseau. Dans les cours d'eau de petite taille à faible capacité de dilution, les micropolluants organiques pourraient avoir des effets délétères sur la flore et la faune aquatiques.

exigences de qualité chiffrées sur la base des effets écotoxicologiques potentiels.

Contexte international. Contrairement à la législation suisse, la directive cadre européenne sur l'eau prévoit de façon explicite une évaluation de la qualité chimique des eaux basée sur une liste de substances prioritaires. Pour ces composés, des standards de qualité ont été définis pour l'ensemble du territoire de l'UE. De plus, les pays membres de l'Union européenne sont tenus de définir pour l'évaluation de l'état écologique des milieux aquatiques des normes de qualité environnementale (NQE) pour les polluants spécifiques aux bassins fluviaux considérés. Les états membres doivent établir des programmes de surveillance des eaux de surface et apporter la preuve du respect des NQE ou prendre des mesures permettant de les respecter. L'OFEV est soucieux de se tenir informé des activités de l'UE en matière d'environnement et d'assurer de bons échanges d'information avec la Suisse.

La Suisse est membre de diverses commissions internationales de protection des eaux :

- La Commission internationale pour la protection du Rhin CIPR.
- La Commission internationale pour la protection des eaux du lac de Constance IGKB.
- La Commission internationale pour la protection des eaux du lac Léman CIPEL.
- La Commission internationale pour la protection des eaux italo-suisse CIPAIS.
- La Commission pour la protection de l'environnement marin de l'Atlantique du Nord-Est OSPAR.

Les accords signés entre les pays riverains ont pour objet d'améliorer la qualité de ces eaux frontalières. La CIPR a ainsi défini une série de composés dont les concentrations dans le Rhin doivent être réduites à un niveau défini à une échéance de moyen terme. Ces substances font l'objet d'un monitoring assuré par les différentes stations de surveillance du Rhin. Dans le cadre du plan

international d'avertissement et d'alerte du Rhin, de nombreuses autres substances sont d'autre part surveillées en continu. La CIPR travaille actuellement à l'élaboration d'une stratégie « micropolluants organiques » pour le bassin rhénan [6].

La CIPEL comme l'IGKB ont mis en place des programmes de détection des composés traces organiques. Des échantillons d'eau du Léman et du lac de Constance sont soumis de façon périodique à l'analyse d'une liste assez conséquente de micropolluants. La CIPEL complète d'autre part ce monitoring par des modélisations et des dosages effectués dans les affluents du Léman – ce qui permet d'identifier assez clairement les sources et voies de rejet des polluants. L'IGKB mise elle aussi sur une stratégie assez similaire de surveillance du lac et de ses affluents et cherche actuellement à définir des méthodes adéquates pour l'établissement des bilans de matières.

L'OFEV cherche des solutions globales. Le problème des micropolluants organiques anthropiques rejetés dans les milieux aquatiques est reconnu internationalement. Nous ne disposons pas encore d'une vision globale et systématique des quantités consommées et émises ou de la toxicité et du comportement des micropolluants problématiques pour l'environnement aquatique. Mais tout porte à croire que des effets néfastes sont à redouter. Il apparaît donc d'une part nécessaire de mettre en œuvre des mesures permettant de réduire les rejets de micropolluants dans le milieu aquatique, *via* une optimisation des systèmes d'épuration communale par exemple. D'un autre côté, un système d'évaluation de la charge en micropolluants organiques dans les eaux de surface doit être mis en place. La Suisse travaille actuellement à l'élaboration d'un tel concept tout en tenant compte des mesures et adaptations décidées dans l'Union européenne dans le cadre de la concrétisation et de la mise en œuvre de la directive cadre sur l'eau. L'OFEV est d'autre part engagé dans plusieurs partenariats dans le but notamment d'intégrer les composés traces organiques dans les futurs programmes de surveillance des eaux de surface suisses, de développer une stratégie de réduction des apports de micropolluants de source diffuse et de définir une série de substances indicatrices permettant de mesurer l'efficacité d'élimination des stations d'épuration communales. ○ ○ ○

- [1] www.bafu.admin.ch/micropoll
- [2] Jahnel J., Neamtu M., Schudoma D., Frimmel F.H. (2006): Bestimmung von Umweltqualitätsnormen für potenziell gewässerrelevante Stoffe. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 34, 389–397.
- [3] Ort C., Hollender J., Schaerer M., Siegrist H.R. (2009): Model-based evaluation of reduction strategies for micropollutants from wastewater treatment plants in complex river networks. *Environmental Science & Technology* 43, 3214–3220.
- [4] Trachsel M. (2008): Plateforme de consensus «Perturbateurs endocriniens dans les eaux usées et dans le milieu aquatique». Bâle, 15 pp. www.nrp50.ch/uploads/media/finaldocumentwater_french_02.pdf
- [5] Götz C., Stamm C., Fenner K., Singer H., Schärer M., Hollender J. (2009): Targeting aquatic microcontaminants for monitoring: exposure categorization and application to the Swiss situation. *Environmental Science and Pollution Research* DOI 10.1007/s11356-009-0167-8
- [6] <http://www.iksr.org>

Publications

Vous trouverez sur le site http://library.eawag-empa.ch/eawag_publications.html une base de données contenant toutes les publications de l'Eawag (y compris les résumés des différents articles). Les publications d'accès libre (« open access »-publications) peuvent être téléchargées gratuitement. La base de données permet une recherche par auteur, par titre ou par mots-clés. Assistance en cas de difficulté: library@eawag-empa.ch

Aeppli C. (2008) : Assessing the natural attenuation of chlorinated ethenes in groundwater using compound-specific stable isotope analysis. Dissertation 17829, ETH Zürich, Switzerland, 110 pp.

Arnold W.A., Bolotin J., Von Gunten U., Hofstetter T.B. (2008) : Evaluation of functional groups responsible for chloroform formation during water chlorination using compound specific isotope analysis. *Environmental Science & Technology* 42 (21), 7778–7785.

Bastian S., Busch W., Kühnel D., Springer A., Meissner T., Holke R., Scholz S., Iwe M., Pompe W., Gelinsky M., Potthoff A., Richter V., Ikonomidou C., Schirmer K. (2009) : Toxicity of tungsten carbide and cobalt-doped tungsten carbide nanoparticles in mammalian cells *in vitro*. *Environmental Health Perspectives* 117 (4), 530–536.

Battarbee R.W., Kernan M., Livingstone D.M., Nickus U., Verdonchot P., Hering D., Moss B., Wright R.F., Evans C.D., Grimalt J.O., Johnson R., Maltby E., Linstead C., Skeffington R.A. (2008) : Freshwater ecosystem responses to climate change : the Euro-limpac project. In : Quevauviller P., Borchers U., Thompson C., Simonart T. (Eds.) *The Water Framework Directive. Ecological and Chemical Status Monitoring*, Wiley, Oxford, 313–354.

Bechtel A., Schubert C.J. (2009) : Biogeochemistry of particulate organic matter from lakes of different trophic levels in Switzerland. *Organic Geochemistry* 40 (4), 441–454.

Beer J., McCracken K.G., Abreu J.A., Heikkilä U., Steinhilber F. (2008) : Long-term changes in cosmic rays derived from cosmogenic radionuclides. 30th International Cosmic Ray Conference, Mexico City, Mexico, July 3–11, 2007, in Merida, Yucatan, Mexico, 765–768.

Berney M., Vital M., Hülshoff I., Weilenmann H.U., Egli T., Hammes F. (2008) : Rapid, cultivation-independent assessment of microbial viability in drinking water. *Water Research* 42 (14), 4010–4018.

Bester K., Hüffmeyer N., Schaub E., Klasmeier J. (2008) : Surface water concentrations of the fragrance compound OTNE in Germany – A comparison between data from measurements and models. *Chemosphere* 73 (8), 1366–1372.

Bester K., Klasmeier J., Kupper T. (2008) : Emissions of OTNE (Iso-E-super) – Mass flows in sewage treatment plants. *Chemosphere* 71 (11), 2003–2010.

Blais J., Plenderleith M., Rico C., Taylor M., Seehausen O., van Oosterhout C., Turner G.F. (2009) : Assortative mating among Lake Malawi cichlid fish populations is not simply predictable

from male nuptial colour. *BMC Evolutionary Biology* 9 (53), 12 pp.

Boller M. (2008) : Massnahmen im urbanen Bereich. In : Fuchs, S., Fach, S., Hahn, H.H. (Eds.) *Stoffströme in Flussgebieten. Von der Bilanzierung zur Bewirtschaftung. Tagungsband der Karlsruher Flussgebietstage 2008*, Universität Karlsruhe Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Karlsruhe, 185–197.

Boller M., Velten S., Peter A., Hammes F., Helbing J. (2008) : Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle. *Neue Erkenntnisse. GWA Gas, Wasser, Abwasser* 1, 1–9.

Borer P.M. (2008) : Light-induced dissolution of iron(III) (hydr)oxides in the presence and absence of siderophores. Dissertation 17724, ETH Zürich, Switzerland, 208 pp.

Bürgmann H., Kleikemper K., Duc L., Bunge M., Schroth M.H., Zeyer J. (2008) : Detection and quantification of *Dehalococcoides*-related bacteria in a chlorinated ethene-contaminated aquifer undergoing natural attenuation. *Bioremediation Journal* 12 (4), 193–209.

Burkhardt M., Kaegi R., Sinnet B., Zuleeg S., Simmler H., Vonbank R., Ulrich A., Boller M. (2008) : Biozide – Suche nach Alternativen : Nanopartikel in Fassadenbeschichtungen. COVISS 4, 14–17.

Burkhardt M., Zuleeg S., Marti T., Lamani X., Bester K., Vonbank R., Simmler H., Boller M. (2008) : Auswaschung von Fassaden *versus* nachhaltiger Regenwasserentsorgung ? In : Venzmer H. (Ed.) *Altbausanierung 2 : Biofilme und funktionale Baustoffoberflächen*. 8. Dahlberg-Kolloquium Wismar vom 25. bis 26. September 2008, Beuth Verlag, Berlin, 101–110.

Burkhardt M., Zuleeg S., Marti T., Vonbank R., Simmler H., Boller M. (2008) : Forschungsergebnisse zur Auswaschung von Bioziden aus Fassaden und zur Gewässerbelastung. Internationale (D-A-CH) Baufach- und Sachverständigen-Tagung Ausbau + Fassade ISK 2008, Nürnberg, 25.–26. April 2008, 105–116.

Cavin V. (2008) : Une équipe très motivée introduit Sodis à Yaoundé. *Lion Revue* 6, S. 12.

Chandra S., Gerhardt A. (2008) : Invasive species in aquatic ecosystems : issue of global concern. *Aquatic Invasions* 3 (1), 1–2.

Cornelis G., Johnson C.A., Gerven T.V., Vandecasteele C. (2008) : Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes : A review. *Applied Geochemistry* 23 (5), 955–976.

Dayeh V.R., Schirmer K., Bols N.C. (2009) : Ammonia-containing industrial effluents, lethal to

rainbow trout, induce vacuolisation and neutral red uptake in the rainbow trout gill cell line, RTgill-W1. *ATLA Alternatives to Laboratory Animals* 37 (1), 77–87.

Diener S., Roa Gutiérrez F. (2009) : El valor de la basura. Cómo transformar desechos orgánicos en biomasa valiosa. *Investiga Tec* 2 (4), 13–15.

Dijkstra P.D., Hemelrijk C., Seehausen O., Groothuis T.G.G. (2009) : Color polymorphism and intrasexual competition in assemblages of cichlid fish. *Behavioral Ecology* 20 (1), 138–144.

Dijkstra P.D., Seehausen O., Fraterman R.E., Groothuis T.G.G. (2008) : Learned aggression biases in males of Lake Victoria cichlid fish. *Animal Behaviour* 76 (3), 649–655.

Dirtrich M., Luttge A. (2008) : Microorganisms, mineral surfaces, and aquatic environments : Learning from the past for future progress. *Geobiology* 6 (3), 201–213.

Dodd M.C., Zuleeg S., von Gunten U., Pronk W. (2008) : Ozonation of source-separated urine for resource recovery and waste minimization : Process modeling, reaction chemistry, and operational considerations. *Environmental Science and Technology* 42 (24), 9329–9337.

Domagalski J.L., Phillips S.P., Bayless E.R., Zamora C., Kendall C., Wildman R.A., Hering J.G. (2008) : Influences of the unsaturated, saturated, and riparian zones on the transport of nitrate near the Merced River, California, USA. *Hydrogeology Journal* 16 (4), 675–690.

Dominguez D., Worch H., Markard J., Truffer B., Gujer W. (2009) : Closing the capability gap : Strategic planning for the infrastructure sector. *California Management Review* 51 (2), 30–50.

Dybdahl M.F., Jokela J., Delph L.F., Koskella B., Lively C.M. (2008) : Hybrid Fitness in a Locally Adapted Parasite. *American Naturalist* 172 (6), 772–782.

Eisentraeger A., Brinkmann C., Hollert H., Sagner A., Tiehm A., Neuwoehner J. (2008) : Heterocyclic compounds : Toxic effects using algae, daphnids, and the *Salmonella*/microsome test taking methodical quantitative aspects into account. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 (7), 1590–1596.

Escher B.I., Baumgartner R., Lienert J., Fenner K. (2008) : Predicting the Ecotoxicological Effects of Transformation Products. In : Hutzinger O., Kostianoy A., Barceló D. (Eds.) *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, 40 pp.

Faramarzi M., Abbaspour K.C., Schulin R., Hong Y. (2008) : Modelling blue and green water resources availability in Iran. *Hydrological Processes*, 16 pp.

- Flury S.** (2008) : Carbon fluxes in a freshwater wetland under simulated global change: litter decomposition, microbes and methane emission, 120 pp.
- Freed N.E., Silander O.K., Stecher B., Böhm A., Hardt W.D., Ackermann M.** (2008) : A simple screen to identify promoters conferring high levels of phenotypic noise. *PloS Genetics* 4 (12), e1000307 (6 pp).
- Frey M., Schneider M.K., Dietzel A., Reichert P., Stamm C.** (2009) : Predicting critical source areas for diffuse herbicide losses to surface waters: Role of connectivity and boundary conditions. *Journal of Hydrology* 365 (1–2), 23–36.
- Frøehlicher M., Liedtke A., Groh K., López-Schier H., Neuhauss S.C.F., Segner H., Eggen R.I.L.** (2009) : Estrogen receptor subtype $\beta 2$ is involved in neuromast development in zebrafish (*Danio rerio*) larvae. *Developmental Biology* 330 (1), 32–43.
- Gasser D., den Brok B.** (2008) : Tectonic evolution of the Engi Slates, Glarus Alps, Switzerland. *Swiss Journal of Geosciences* 101 (2), 311–322.
- Gödecke S., Vogt C., Schirmer M.** (2008) : Estimation of kinetic Monod parameters for anaerobic degradation of benzene in groundwater. *Environmental Geology* 55 (2), 423–431.
- Gödeke S., Geistlinger H., Fischer A., Richnow H.H., Schirmer M.** (2008) : Simulation of a reactive tracer experiment using stochastic hydraulic conductivity fields. *Environmental Geology* 55 (6), 1255–1261.
- Greiner J., McGinnis D.F.** (2009) : Single bubble dissolution model. The graphical user interface SiBu-GUI. *Environmental Modelling and Software* 24 (8), 1012–1013.
- Gutiérrez S., Fernández C., Escher B.I., Tarazona J.V.** (2008) : A new hazard index of complex mixtures integrates bioconcentration and toxicity to refine the environmental risk assessment of effluents. *Environment International* 34 (6), 773–781.
- Güttinger H.** (2008) : Frühere Wissenschaft für effizienteren Umweltschutz. *Natur und Mensch* (4–5), 28–31.
- Güttinger H.** (2009) : Durst auf dem blauen Planeten. *Entwürfe* 57 (1), 73–80.
- Güttinger H., Gysin B., Velsen van S.** (2008) : Eawag Forum Chriesbach – A Step Towards The 2000-Watt Society. World Sustainable Building Conference 2008, Melbourne, Australia, September 21–25, 2008, 8 pp.
- Hartenbach A.E., Hofstetter T.B., Tentscher P.R., Canonica S., Berg M., Schwarzenbach R.P.** (2008) : Carbon, hydrogen, and nitrogen isotope fractionation during light-induced transformations of atrazine. *Environmental Science and Technology* 42 (21), 7751–7756.
- Helle S., Käär P., Helama S., Jokela J.** (2008) : Do humans adjust offspring sex according to the local operational sex ratio? *Evolutionary Ecology Research* 10 (5), 775–785.
- Holzner C.P., Aeschbach-Hertig W., Simona M., Veronesi M., Imboden D.M., Kipfer R.** (2009) : Exceptional mixing events in meromictic Lake Lugano (Switzerland/Italy) studied using environmental tracers. *Limnology and Oceanography* 54 (4), 1113–1124.
- Huset C.A., Chiaia A.C., Barofsky D.F., Jonkers N., Kohler H.P.E., Ort C., Giger W., Field J.A.** (2008) : Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science and Technology* 42 (17), 6369–6377.
- Jasnos L., Tomala K., Paczesniak D., Korona R.** (2008) : Interactions between stressful environment and gene deletions alleviate the expected average loss of fitness in yeast. *Genetics* 178 (4), 2105–2111.
- Jermann D., Pronk W., Boller M.** (2008) : Membranfouling. *Forschungsergebnisse zu den Mechanismen. GWA Gas, Wasser, Abwasser* 1, 1–8.
- Jermann D., Pronk W., Boller M.** (2008) : Mutual influences between natural organic matter and inorganic particles and their combined effect on ultrafiltration membrane fouling. *Environmental Science and Technology* 42 (24), 9129–9136.
- Jermann D., Pronk W., Boller M., Schäfer A.I.** (2009) : The role of NOM fouling for the retention of estradiol and ibuprofen during ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 328 (1–2), 75–84.
- Kaelin D., Rieger L., Eugster J., Rottermann K., Bänninger C., Siegrist H.** (2008) : Potential of *in-situ* sensors with ion-selective electrodes for aeration control at wastewater treatment plants. *Water Science and Technology* 58 (3), 629–637.
- Kalbus E., Schmidt C., Molson J.W., Reinstorf F., Schirmer M.** (2009) : Influence of aquifer and streambed heterogeneity on the distribution of groundwater discharge. *Hydrology and Earth System Sciences* 13 (1), 69–79.
- Kalbus E., Schmidt C., Reinstorf F., Krieg R., Schirmer M.** (2008) : Wie Flussbett-Temperaturdaten zur Ermittlung der Aquifer-Heterogenität beitragen können. *Grundwasser* 13 (2), 91–100.
- Kehrwald N.M., Thompson L.G., Tandong Y., Mosley-Thompson E., Schotterer U., Alfimov V., Beer J., Eikenberg J., Davis M.E.** (2008) : Mass loss on Himalayan glacier endangers water resources. *Geophysical Research Letters* 35, Article number L22503 (6 pp.).
- Kengne I.M., Akoa A., Soh E.K., Tsama V., Ngoutane M.M., Dodane P.H., Koné D.** (2008) : Effects of faecal sludge application on growth characteristics and chemical composition of *Echinochloa pyramidalis* (Lam.) Hitch. and Chase and *Cyperus papyrus* L. *Ecological Engineering* 34 (3), 233–242.
- Klamt A., Huniar U., Spycher S., Keldenich J.** (2008) : COSMOmic: A mechanistic approach to the calculation of membrane-water partition coefficients and internal distributions within membranes and micelles. *Journal of Physical Chemistry B* 112 (38), 12148–12157.
- Kleijer A., Chèvre N., Burkhardt M.** (2008) : Biocides et protection du bois. Liste de substances chimiques à surveiller. *GWA Gas, Wasser, Abwasser* 12, 965–973.
- Knauer S., Dawo U., Hollender J., Hommen U., Knauer K.** (2009) : Effects of photosystem II inhibitors and their mixture on freshwater phytoplankton succession in outdoor mesocosms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28 (4), 836–845.
- Körner O., Kohno S., Schönenberger R., Suter M.J.F., Knauer K., Guillelte Jr. L.J., Burkhardt-Holm P.** (2008) : Water temperature and concomitant waterborne ethinylestradiol exposure affects the vitellogenin expression in juvenile brown trout (*Salmo trutta*). *Aquatic Toxicology* 90 (3), 188–196.
- Kunz Y., von Gunten U., Maurer M.** (2009) : Wasserversorgung 2025 – Vorprojekt. Bundesamt für Umwelt Bafu, F402-0342 – Wasser 06.18, 198 S.
- Kwon J., Wuethrich T., Mayer P., Escher B.I.** (2009) : Development of a dynamic delivery method for in vitro bioassays. *Chemosphere* 76 (1), 83–90.
- Langhans S.D., Weber C., Göggel W.** (2008) : D'une méthode à l'autre vers une évaluation intégrale des cours d'eau. *Bulletin de l'ARPEA* 44 (238), 5–12.
- Lantagne D., Meierhofer R., Allgood G., McGuigan K.G., Quick R.** (2009) : Comment on « Point of use household drinking water filtration: A practical, effective solution for providing sustained access to safe drinking water in the developing world ». *Environmental Science and Technology* 43 (3), 968–969.
- Lee C., Lee Y., Schmidt C., Yoon J., Von Gunten U.** (2008) : Oxidation of suspected N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors by ferrate (VI): Kinetics and effect on the NDMA formation potential of natural waters. *Water research* 42 (1–2), 433–441.
- Lee L. E. J., Schirmer K., Bols N. C.** (2008) : Applications and potential uses of RTgill-W1, a cell line derived from gills of rainbow trout. Invertebrate Conference Symposia, Tucson, Arizona, USA, June 14–18, 2008, p. 17.
- Lee L.E., Dayeh V.R., Schirmer K., Bols N.C.** (2008) : Fish cell lines as rapid and inexpensive screening and supplemental tools for whole effluent testing. *Integrated Environmental Assessment and Management* 4 (3), 372–374.

- Lee L.E.J., Dayeh V.R., Schirmer K., Bols N.C.** (2009): Applications and potential uses of fish gill cell lines: Examples with RTgill-W1. In *Vitro Cellular and Developmental Biology – Animal* 45 (3–4), 127–134.
- Lee Y., Zimmermann S.G., Anh T.K., von Gunten U.** (2009): Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: A novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal. *Environmental Science and Technology* 43 (10), 3831–3838.
- Liu J., Fritz S., van Wesenbeeck C.F.A., Fuchs M., You L., Obersteiner M., Yang H.** (2008): A spatially explicit assessment of current and future hotspots of hunger in Sub-Saharan Africa in the context of global change. *Global and Planetary Change* 64 (3–4), 222–235.
- Liu J., Yang H.** (2008): The impacts of global climate change on irrigation water requirement of wheat in China. *Proceedings of the 13th IWRA World Water Congress*, Montpellier, France, September 1–4, 2008, 10 pp.
- Liu J., Zehnder A.J.B., Yang H.** (2008): Drops for crops: modelling crop water productivity on a global scale. *Global NEST Journal* 10 (3), 295–300.
- Luckenbach T., Ahnert M., Fischer S., Schirmer K.** (2008): Zebrafish embryos are sensitized towards chemicals by efflux transporter inhibitors. Abstracts from Fourteenth International Symposium on Pollutant Responses in Marine Organisms (PRIMO 14) – Transporters and multitoxinobiotic resistance (published in: *Marine Environmental Research* 66 issue 1), Florianópolis/SC, Brazil, 2007, May 6–9, p. 81.
- Magalhães I.S.** (2009): The roles of divergent selection and environmental heterogeneity in speciation of Lake Victoria cichlid fish. Dissertation, Universität Bern und Eawag, Kastanienbaum, Switzerland, 219 pp.
- Markard J., Stadelmann M., Truffer B.** (2009): Prospective analysis of technological innovation systems: Identifying technological and organizational development options for biogas in Switzerland. *Research Policy* 38 (4), 655–667.
- Markard J., Truffer B.** (2008): Actor-oriented analysis of innovation systems: Exploring micro-meso level linkages in the case of stationary fuel cells. *Technology Analysis & Strategic Management* 20 (4), 443–464.
- Märki M., Müller B., Dinkel C., Wehrli B.** (2009): Mineralization pathways in lake sediments with different oxygen and organic carbon supply. *Limnology and Oceanography* 54 (2), 428–438.
- Maurer M.** (2009): Ganzheitliches Einzugsgebietsmanagement (GEM). GWA Gas, Wasser, Abwasser 89 (3), 197–202.
- Maurer M.** (2009): Specific net present value: An improved method for assessing modularisation costs in water services with growing demand. *Water Research* 43 (8), 2121–2130.
- McCracken K.G., Beer J.** (2008): The 2300 year Modulation in the Galactic Cosmic Radiation. 30th International Cosmic Ray Conference, Mexico City, Mexico, July 3–11, 2007, in Merida, Yucatan, Mexico., 549–552.
- Meador J.P., McCarty L.S., Escher B.I., Adams W.J.** (2008): 10th Anniversary Critical Review: The tissue-residue approach for toxicity assessment: concepts, issues, application, and recommendations. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 1486–1498.
- Meierhofer R., Landolt G.** (2008): Factors supporting the sustained use of solar water disinfection. Experiences from a global promotion and dissemination program. *Water and Sanitation in International Development and Disaster Proc. of Relief International Workshop*, Edinburgh, Scotland, UK, May 28–30, 2008, 164–170.
- Mettler S., Wolthers M., Charlet L., von Gunten U.** (2009): Sorption and catalytic oxidation of Fe(II) at the surface of calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (7), 1826–1840.
- Mikutta C., Wiederhold J.G., Cirpka O.A., von Gunten U.** (2009): Iron isotope fractionation and atom exchange during sorption of ferrous iron to mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (7), 1795–1812.
- Miladinovic N., Weatherley L.R.** (2008): Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column. *Chemical Engineering Journal* 135 (1–2), 15–24.
- Neale P.A., Escher B.I., Schäfer A.I.** (2009): pH dependence of steroid hormone-organic matter interactions at environmental concentrations. *Science of the Total Environment* 407 (3), 1164–1173.
- Nesatyy V.J., Suter M.J.F.** (2008): Analysis of environmental stress response on the proteome level. *Mass Spectrometry Reviews* 27, 556–574.
- Neumann A., Hofstetter T.B., Lüssi M., Cirpka O.A., Petit S., Schwarzenbach R.P.** (2008): Assessing the redox reactivity of structural iron in smectites using nitroaromatic compounds as kinetic probes. *Environmental Science and Technology* 42 (22), 8381–8387.
- Neumann M.B., Gujer W., von Gunten U.** (2009): Global sensitivity analysis for model-based prediction of oxidative micropollutant transformation during drinking water treatment. *Water Research* 43 (4), 997–1004.
- Nosil P., Harmon L.J., Seehausen O.** (2009): Ecological explanations for (incomplete) speciation. *Trends in Ecology and Evolution* 24 (3), 145–156.
- Odeh T., Salameh E., Schirmer M., Strauch G.** (2009): Structural control of groundwater flow regimes and groundwater chemistry along the lower reaches of the Zerka River, West Jordan, using remote sensing, GIS, and field methods. *Environmental Geology*, online first (14 pp).
- Oswald S.E., Griepentrog M., Schirmer M., Balcke G.U.** (2008): Interplay between oxygen demand reactions and kinetic gas–water transfer in porous media. *Water Research* 42 (14), 3579–3590.
- Peeters F., Kipfer R.** (2009): Currents in stratified water bodies 1: Density-driven flows. In: Likens G.E. (Ed.) *Encyclopedia of Inland Waters*, Elsevier, 530–538.
- Peter A., Schager E., Weber C.** (2008): Fischökologische Anforderungen an den Wasserbau. *Neue Anforderungen an den Wasserbau: Internationales Symposium*, 11.–12. September 2008 in Zürich, Zürich, Switzerland, 811–822.
- Peter-Varbanets M., Zurbrugg C., Swartz C., Pronk W.** (2009): Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology. *Water research* 43 (2), 245–265.
- Pierotti M.E.R.** (2008): Origin, maintenance and evolutionary consequences of male mating preference variation in East African cichlid fishes. Dissertation, Eawag, Kastanienbaum and University of Hull, Switzerland and United Kingdom, 229 pp.
- Pollock D., Cirpka O.A.** (2008): Temporal moments in geoelectrical monitoring of salt tracer experiments. *Water Resources Research* 44, Article number W12416 (13 pp.).
- Preiss A., Elend M., Gerling S., Berger-Preiss A.K., Reineke A.K., Hollender J.** (2008): Groundwater contaminations - the use of LC-NMR and LC-MS to characterize the scope of polar contaminants. *Proceeding of the 9th International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Water Pollution* (In: *Water Pollution IX*, 111), Alicante, Spain, July 9–11, 2008, 127–138.
- Rader R.B., Voelz N.J., Ward J.V.** (2008): Post-Flood recovery of a macroinvertebrate community in a regulated River: Resilience of an anthropogenically altered ecosystem. *Restoration Ecology* 16 (1), 24–33.
- Rieger L., Langergraber G., Kaelin D., Siegrist H., Vanrolleghem P.A.** (2008): Long-term evaluation of a spectral sensor for nitrite and nitrate. *Water Science and Technology* 57 (10), 1563–1569.
- Rieger L., Siegrist H.** (2008): Advanced aeration control to save energy and improve nutrient removal – Results from 3 Swiss wastewater treatment plants. *WEFTEC'08. 81st Water Environment Federation technical exhibition and conference*, Chicago, IL, USA, October 18–22, 2008, 5 pp.
- Rossi L., Lienert J., Larsen T.A.** (2009): Real-life efficiency of urine source separation. *Journal of Environmental Management* 90 (5), 1909–1917.
- Rudolfson G., Müller R., Urbach D., Wedekind C.** (2008): Predicting the mating system from phenotypic correlations between life-history and sperm

quality traits in the Alpine whitefish *Coregonus zugensis*. Behavioral Ecology and Sociobiology 62 (4), 561–567.

Scheidegger Y., Kipfer R., Wieler R., Fleitmann D., Leuenberger M. (2008): Versteinertes Wasser als Klimaarchiv. Labo Magazin für Labortechnik und Life Sciences 11, S. 65.

Scheidegger Y., Kluge T., Kipfer R., Aeschbach-Hertig W., Wieler R. (2008): Paleotemperature reconstruction using noble gas concentrations in speleothem fluid inclusions. Pages News 16 (3), 10–12.

Schirmer M. (2008): Zukünftige Grundwasserforschung. Was sind unsere Aufgaben? Grundwasser 13 (3), 131–132.

Schirmer M., Strauch G., Schirmer K., Reinstorf F. (2008): Challenges in urban hydrogeology: maintaining urban water quality. Groundwater Quality 2007 (GQ07): Securing Groundwater Quality in Urban and Industrial Environments (Proc. 6th International Groundwater Quality Conference), Fremantle, Western Australia, December 2–7, 2007, 1–8.

Schmid P., Kohler M., Meierhofer R., Luzi S., Wegelin M. (2008): Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water? Water Research 42 (20), 5054–5060.

Schmidt C., Kalbus E., Krieg R., Bayer-Raich M., Leschik S., Reinstorf F., Martienssen M., Schirmer M. (2008): Schadstoffmassenströme zwischen Grundwasser, Flussbettsedimenten und Oberflächenwasser am regional kontaminierten Standort Bitterfeld. Grundwasser 13 (3), 133–146.

Schuol J. (2008): GIS-based hydrological modeling of freshwater availability in Africa. Dissertation 17 491, ETH Zürich, Switzerland, 8 pp.

Schwede R.L., Cirpka O.A., Nowak W., Neuweiler I. (2008): Impact of sampling volume on the probability density function of steady state concentration. Water Resources Research 44, Article number W12433 (16 pp).

Seppälä O., Jokela J. (2008): Host manipulation as a parasite transmission strategy when manipulation is exploited by non-host predators. Biology Letters 4 (6), 663–666.

Seppälä O., Valtanen E.T., Benesh D.P. (2008): Host manipulation by parasites in the world of dead-end predators: Adaptation to enhance transmission? Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences 275 (1643), 1611–1615.

Sin G., Kaelin D., Kampschreur M.J., Takács I., Wett B., Gernaey K.V., Rieger L., Siegrist H., Van Loosdrecht M.C.M. (2008): Modelling nitrite in wastewater treatment systems: A discussion of different modelling concepts. Water Science and Technology 58 (6), 1155–1171.

Stelkens R.B. (2008): Genetic distance between species predicts novel trait expression in their hybrids. Evolution 63 (4), 884–897.

Stelkens R.B. (2009): The role of hybridization in adaptive evolution. Dissertation, Universität Bern und Eawag, Kastanienbaum, Switzerland.

Störmer E. (2008): Abwasserwirtschaft wohin? Nachhaltige Strategieplanung als gemeinsame Aufgabe anpacken. Umwelt Perspektiven 5, 20–21.

Störmer E., Dominguez D., Maurer M., Ruef A., Truffer B. (2008): Nachhaltige Planung und Erneuerung der Siedlungswasserwirtschaft in der Schweiz. 64. VSA-Hauptmitgliederversammlung, Aarau, Schweiz, April 25, 2008, 1–5.

Störmer E., Truffer B., Ruef A., Dominguez D., Maurer M., Klink A., Herlyn A., Markard J. (2008): Nachhaltige Strategieentwicklung für die regionale Abwasserwirtschaft. Handbuch zur Methode «Regional Infrastructure Foresight». In: Eawag, Dübendorf, Switzerland, 35 S.

Strube T., Benz J., Kardaetz S., Brüggemann R. (2008): ECOBAS – A tool to develop ecosystem models exemplified by the shallow lake model EMMO. Ecological Informatics 3 (2), 154–169.

Szváák I., Behra R., Sigg L. (2009): Metal-induced reactive oxygen species production in *Chlamydomonas reinhardtii* (chlorophyceae). Journal of Phycology 45 (2), 427–435.

Tilley E., Lüthi C., Morel A., Zurbrugg C., Schertenleib R. (2008): Compendium of sanitation systems and technologies. In: Eawag, Dübendorf, Switzerland, 159 pp.

Tobias R. (2009): Changing behavior by memory aids: A social psychological model of prospective memory and habit development tested with dynamic field data. Psychological Review 116 (2), 408–438.

Tobler M. (2008): Sodis in Afrika: eine Reportage aus Burkina Faso. In den ärmsten Dörfern sind Flaschen ein rares Gut. Lion Revue 5, 68–69.

Trachsel M., Eggenberger U., Grosjean M., Blass A., Sturm M. (2008): Mineralogy-based quantitative precipitation and temperature reconstructions from annually laminated lake sediments (Swiss Alps) since AD 1580. Geophysical Research Letters 35 (13), Article number L13707 (6 pp.).

Truffer B., Voß J.-P., Konrad K. (2008): Mapping expectations for system transformations: Lessons from Sustainability Foresight in German utility sectors. Technological Forecasting and Social Change 75 (9), 1360–1372.

Vallotton N., Eggen R.I.L., Chèvre N. (2009): Effect of sequential Isoproturon pulse exposure on *Scenedesmus vacuolatus*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 56 (3), 442–449.

van der Sluijs I. (2008): Divergent mating preferences and nuptial coloration in sibling species of cichlid fish. Dissertation, Eawag, Kastanienbaum and University of Leiden, Switzerland and the Netherlands, 163 pp.

Vermeirssen E.L.M., Bramaz N., Hollender J., Singer H., Escher B.I. (2009): Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations. Water research 43 (4), 903–914.

Vögeli A.C. (2008): Endocrine disrupting chemicals – linking internal exposure to effects in wild fish. Dissertation 17 756, ETH Zürich, Switzerland, 150 pp.

Von Wachenfeldt E., Sobek S., Bastviken D., Tranvik L.J. (2008): Linking allochthonous dissolved organic matter and boreal lake sediment carbon sequestration: The role of light-mediated flocculation. Limnology and Oceanography 53 (6), 2416–2426.

Vonlanthen P., Roy D., Hudson A.G., Largiadier C.R., Bittner D., Seehausen O. (2008): Divergence along a steep ecological gradient in Lake whitefish (*Coregonus sp.*). Journal of Evolutionary Biology, 17 pp.

Walser A., Burkhardt M., Zuleeg S., Boller M. (2008): Gewässerbelastung durch Biozide aus Gebäudefassaden. GWA Gas, Wasser, Abwasser 8, 639–647.

Wang Y., Hammes F., Duggelin M., Egli T. (2008): Influence of size, shape, and flexibility on bacterial passage through Micropore membrane filters. Environmental Science and Technology 42 (17), 6749–6754.

Wang Y., Hammes F., Egli T. (2008): The impact of industrial-scale cartridge filtration on the native microbial communities from groundwater. Water Research 42 (16), 4319–4326.

Weber C., Göggel W., Langhans S.D. (2008): Aufwertungen in Fließgewässern planen: Die Methode «Ökomorphologie Stufe S». Ingenieurbiologie 18 (3), 4–8.

Wüest A., Lorke A. (2009): Small-scale turbulence and mixing: Energy fluxes in stratified lakes. In: Likens G.E. (Ed.) Encyclopedia of Inland Waters, Elsevier, Oxford, 628–635.

Yang H., Jia S. (2008): Meeting the basin closure of the yellow river in China. International Journal of Water Resources Development 24 (2), 265–274.

Young K.A., Snoeks J., Seehausen O. (2009): Morphological diversity and the roles of contingency, chance and determinism in African cichlid radiations. PLoS One 4 (3), e4740 (7 pp).

Zuleeg S., Walser A., Burkhardt M., Boller M. (2008): Effektabschätzung von Bioziden im Fassadenabfluss und im Regenwasserabfluss. In: Venzmer, H. (Ed.) Altbautanierung 2: Biofilme und funktionale Baustoffoberflächen, Beuth Verlag, Berlin, 205–214.

Le centre suisse ecotox : un lien solide avec la pratique

Nanoparticules, hormones, cocktails de produits chimiques – les risques pour l'homme et l'environnement sont omniprésents. Dans un tel contexte, le nouveau centre d'écotoxicologie appliquée créé à l'initiative du Conseil fédéral a pris officiellement ses activités à l'automne 2008. L'un de ses objectifs est l'élaboration d'un système global d'évaluation des effets écotoxicologiques.

La situation des milieux aquatiques est de plus en plus complexe : des cocktails de polluants aux compositions les plus diverses auxquels viennent s'ajouter les effets parfois dominants d'autres facteurs de stress biotiques et abiotiques perturbent les organismes aquatiques et agissent donc sur le fonctionnement des écosystèmes d'eau douce. Pourtant, la législation environnementale exige une surveillance de plus en plus étroite de ces milieux et une évaluation de plus en plus stricte des produits chimiques mis sur le marché. De même, les politiques souhaitent réellement mettre en place de bonnes mesures de protection des eaux. Mais cette bonne volonté n'est rien sans un système global d'évaluation écotoxicologique qui permette d'appréhender simultanément divers modes d'action à divers échelons biologiques de façon à établir une relation directe entre les causes et les effets, et donc à pouvoir décider des mesures de protection adéquates. Le système doit naturellement être à la fois sensible, facile d'utilisation et peu onéreux. La mission que s'est fixée le centre ecotox de mettre au point un tel système modulaire, baptisé plateforme « Multisens », est donc loin d'être aisée.

Une évaluation globale des milieux aquatiques grâce à la plateforme modulaire « Multisens ». L'idée de base de la plateforme « Multisens » était de créer un système modulaire d'évaluation : une combinaison de tests physico-chimiques et biologiques devait permettre d'évaluer la qualité de l'eau à tous les niveaux, de l'échelle de la molécule à celle de l'écosystème. L'organisme modèle choisi pour

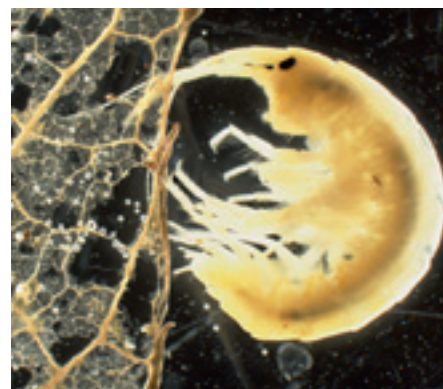
ce système est le gammare (*Gammarus sp.*) et le module « GamTox » occupe donc le centre de « Multisens ». Cette unité d'étude est consacrée à la toxicité de polluants isolés ou en mélange sur le gammare lui-même, sur sa nourriture (feuilles sèches) et sur ses prédateurs (poissons par ex.). L'objectif est une évaluation simultanée des effets à divers échelons de la chaîne alimentaire et au niveau des processus écosystémiques. « Multisens » est complété d'essais écotoxicologiques de laboratoire. Mais les différents éléments du système d'évaluation sont conçus pour être utilisés sur place, c'est-à-dire dans le cours d'eau ou le lac à évaluer. De nombreuses études portant également sur le gammare montrent que le centre ecotox est sur la bonne voie. Les résultats de ces travaux ont récemment été rassemblés dans une article de synthèse [1] et le centre a lancé ces propres recherches dans ce sens.

Les gammares : des organismes aquatiques particulièrement sensibles. Dans le cadre du projet « Stratégie MicroPoll » de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV) (cf. article de Michael Schärer, p. 31), le centre ecotox prévoit ainsi de procéder non seulement à la validation de divers tests portant sur les effets de perturbation endocrinienne [2] mais également à l'élaboration de tests exposant des organismes aquatiques spécifiques, notamment le gammare. En effet, le gammare semble être une bonne espèce indicatrice de la qualité de l'eau : en collaboration avec le département d'écologie aquatique de l'Eawag, le centre ecotox a réalisé des essais avec des paquets de feuilles

standardisés placés dans le Furtbach en amont et en aval du point de rejet des effluents d'épuration de la station de Regensdorf. Au bout de trois semaines, les communautés d'invertébrés aquatiques installées dans les paquets de feuilles ont été caractérisées. Alors que celles développées en amont des rejets étaient dominées par le gammare, les simuliidés et les mollusques dominaient en aval et ces différences étaient observables alors que les principaux paramètres chimiques standards de l'eau s'étaient peu modifiés. Il est encore prématuré de conclure à l'implication d'une pollution de l'eau dans ce changement de composition des biocénoses : des études ciblées permettront d'en décider.

Possibilité de tests *in situ* avec le gammare. Mais sur la base de quels critères peut-on reconnaître un effet de polluants sur le gammare ? Pour tenter de le savoir, le centre ecotox réalise des essais avec un appareil dans lequel les animaux peu-

Les feuilles mortes constituent la principale source de nourriture des gammares (*Gammarus sp.*).



vent être placés individuellement dans des chambres de mesure traversées par un flux d'eau à partir desquelles les modifications comportementales fondamentales (augmentation ou réduction de la mobilité ou de l'activité respiratoire) peuvent être enregistrées sous la forme de signaux électriques. Des changements de comportement peuvent être par exemple induits par un contact avec des polluants. Dans un essai préliminaire réalisé en collaboration avec le département d'écologie aquatique de l'Eawag, des gammarus ont ainsi été mis en contact avec un antibiotique, le sulfaméthoxazole. Contrairement au groupe témoin, les gammarus exposés avaient modifié aussi bien leur mobilité que leur activité respiratoire. Ce premier résultat encourageant doit être suivi d'études permettant de juger de la pertinence de ces modifications comportementales en tant que paramètres d'évaluation d'une pollution des eaux.

Des effluents de blanchisserie altèrent fortement la mobilité du gammarus.

Après ces études préliminaires, le gammarus a été utilisé pour un premier projet d'application pratique portant sur des effluents de blanchisserie mené conjointement par le centre ecotox et les dépar-

Une véritable plaque tournante pour l'écotoxicologie

A travers le centre ecotox, la Suisse s'est dotée il y a un peu moins d'un an d'une structure indépendante en matière d'écotoxicologie appliquée placée sous la double tutelle de l'Eawag (systèmes aquatiques) et de l'EPFL de Lausanne (systèmes terrestres). Une forte complémentarité des institutions impliquées est atteinte. Alors que l'Eawag et l'EPFL se consacrent surtout à la recherche fondamentale en écotoxicologie, le centre ecotox se concentre sur une optimisation des tests d'évaluation des risques liés aux substances chimiques existants en vue d'une meilleure applicabilité pratique. En parallèle, le centre ecotox se livre également à des activités de conseil et de formation, participe au travail de divers comités, entretient un réseau de scientifiques et de professionnels dans le domaine de l'écotoxicologie, assure une fonction d'expertise [1, 2] et réalise des projets de recherche sur mandat, notamment, des autorités fédérales et cantonales ainsi que de sociétés privées.

www.centrecotox.ch
info@oekotoxzentrum.ch

oekotoxzentrum
centre ecotox

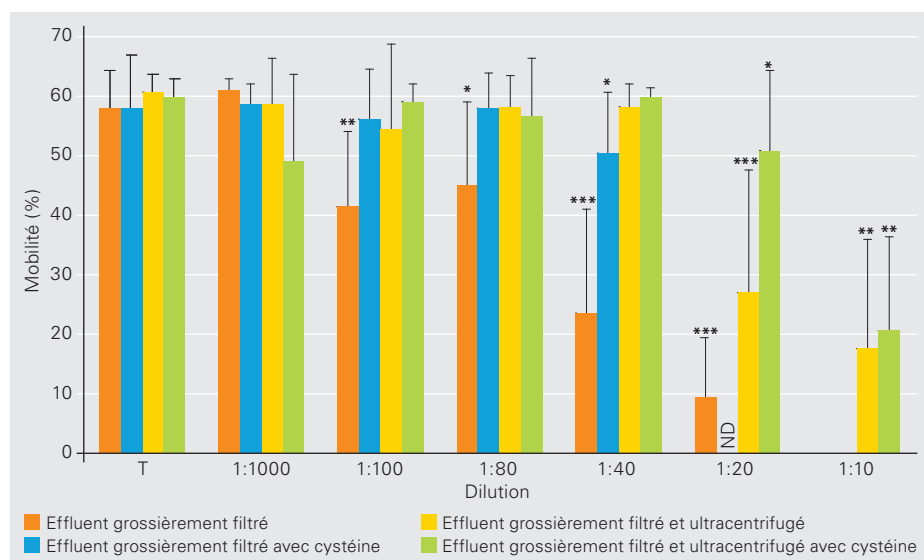
tements de gestion des eaux urbaines et de technologie des procédés de l'Eawag. Entre autres composés, du chlorure d'argent particulaire est ajouté aux lessives en raison de ses propriétés désinfectantes (cf. article de Renata Behra, p. 22). Parmi les tests biologiques utilisés, le système faisant appel au gammarus a montré la réaction la plus sensible à l'effluent pollué. Ainsi, des dilutions allant jusqu'à 1:100 provoquaient une réduction significative de la mobilité des animaux exposés (Figure). Après traitement de l'effluent

par ajout de cystéine (complexation des métaux et notamment de l'argent), par ultracentrifugation (élimination des ions métalliques particulaires) ou encore par une combinaison d'ultracentrifugation et d'ajout de cystéine (pour éviter la remise en solution des métaux), les effets n'étaient plus significatifs qu'à des degrés de dilution nettement moindres (1:20). Si ces essais ne prouvent pas que les effets soient effectivement dus à la présence du chlorure d'argent, ils montrent bien une atténuation sensible de la toxicité de l'effluent suite à l'élimination des métaux et du chlorure d'argent particulaire.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus avec le gammarus sont donc assez prometteurs. Il importe maintenant de définir des effets écotoxicologiques pertinents pour les différents niveaux d'organisation afin de développer la plateforme modulaire « Multisens ».

Martina Bauchrowitz

Mobilité de *Gammarus fossarum* après une exposition de 24 heures à un effluent de blanchisserie brut ou traité dilué à différents degrés avec de l'eau de rivière (n = 5-9). ND = non déterminé; colonnes manquantes à la dilution 1:10 dues à la mortalité des animaux. T = Témoin = Eau issue de la rivière d'origine des gammarus. Les colonnes marquées d'un astérisque présentent une différence significative par rapport au témoin (* = p < 0,05; ** = p < 0,001; *** = p < 0,0001).

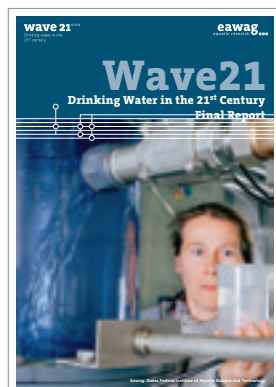


- [1] Kunz P.Y., Kienle C. and Gerhardt A. (accepted): Gammarus spp. in aquatic ecotoxicology and water quality assessment: towards multilevel tests. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 205, (in press).
- [2] Kase R., Kunz P., Gerhardt A. (2009): Identifikation geeigneter Nachweismöglichkeiten von hormonaktiven und reproduktionstoxischen Wirkungen in aquatischen Ökosystemen. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 21 (4), 339–378.

Notes

Approvisionnement en eau potable au XXI^{ème} siècle

Mené par l'Eawag en collaboration avec divers acteurs privés et publics du secteur de l'eau, le projet de recherche Wave21 visait le développement et l'optimisation de méthodes de production



d'eau potable pour les besoins du futur. Le rapport final «Wave21: Drinking Water in the 21st Century» vient d'être publié. Principalement axé sur l'approvisionnement à partir des masses d'eau superficielles, le projet s'est notamment concentré sur la relation entre les caractéristiques de l'eau brute et les étapes de traitement nécessaires. Dans les vingt années à venir, les besoins d'innovation seront importants dans tout le secteur européen de l'eau potable

et les exigences de qualité ne cesseront d'augmenter. Le rapport final de 70 pages qui se concentre sur la situation en Suisse est disponible sur www.eawag.ch/medien/bulletin/20090806/wave_final_report.pdf. ○ ○ ○

Recherche d'excellence à l'Eawag

Le service de veille ScienceWatch de Thomson-Reuters établit tous les mois un classement des meilleures publications dans un domaine de recherche donné. Le thème choisi en avril 2009 était la contamination des eaux par l'arsenic. 4 des 24 meilleures publications de la période 2003–2008 étaient issues de l'Eawag. De plus, l'article arrivant en tête avec 203 citations était celui publié en 2003 par Janet Hering, la directrice de l'Eawag alors chercheuse au Caltech.

- Dixit & Hering 2003: Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology* 37, 4182–4189.
- Berg et al. 2007: Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltas – Cambodia and Vietnam. *Science of the Total Environment* 372, 413–425.
- Buschmann et al. 2007: Arsenic and manganese contamination of drinking water resources in Cambodia: Coincidence of risk areas with low relief topography. *Environmental Science & Technology* 41, 2146–2152.
- Berg et al. 2008: Hydrological and sedimentary controls leading to arsenic contamination of groundwater in the Hanoi area, Vietnam: The impact of iron-arsenic ratios, peat, river bank deposits, and excessive groundwater abstraction. *Chemical Geology* 249, 91–112.
- Winkel et al. 2008: Predicting groundwater arsenic contamination in Southeast Asia from surface parameters. *Nature Geoscience* 1, 536–542.

<http://bit.ly/SciWatch-Arsenic> ○ ○ ○

Une meilleure promotion de Sodis s'impose

Une récente étude menée en Bolivie sur la méthode Sodis (Solar Water Disinfection) [1] a attiré l'attention des médias par le jugement critique qu'elle porte sur cette technologie qui propose de désinfecter l'eau en la plaçant dans des bouteilles en PET exposées à la lumière du soleil. Elle montre en effet l'absence d'une baisse significative du taux d'affection diarrhéique dans un groupe de personnes sensibilisées et ayant accès à Sodis par rapport à un groupe témoin n'y ayant pas accès.

Cette étude est très intéressante, mais les résultats doivent être interprétés avec précaution. Car en réalité, ils ne mettent pas en cause les qualités techniques du processus Sodis. En effet, le groupe testé en



Bolivie ne comprenait qu'une faible proportion d'utilisateurs de Sodis et une majorité de personnes préférant ne pas y recourir. Le taux de consommateurs d'eau ainsi traitée était probablement de moins de 14 %. Ainsi, et les auteurs de l'étude bolivienne le soulignent bien, l'absence d'effet significatif était dû au faible taux d'acceptation et d'utilisation régulière de la méthode Sodis dans le groupe ayant fait l'objet de la campagne de sensibilisation. En d'autres termes, il s'agit d'un problème d'acceptation et non d'un problème technique.

Près de 4500 enfants meurent chaque jour de diarrhée. On estime qu'actuellement 3 millions de personnes utilisent Sodis dans 30 pays différents pour réduire les risques d'infection dus à l'eau qu'ils consomment. Une étude menée lors d'une épidémie de choléra au Kenya atteste même d'une réduction de 88 % du taux d'infection chez les utilisateurs de Sodis [2]. Ceci montre bien qu'une utilisation correcte et régulière de Sodis permettrait de réduire l'impact des maladies diarrhéiques et de sauver des vies humaines, notamment en situation d'épidémie. Au vu de ces considérations, il serait donc fatal de stopper la promotion de Sodis dans les pays en développement. Au contraire, et l'étude bolivienne le montre bien, il convient d'intensifier les efforts de tous les partenaires pour accroître l'acceptation de la technologie Sodis dans les populations et en promouvoir un usage correct. C'est pourquoi l'Eawag et le Centre de Référence Sodis concentrent leurs recherches sur l'amélioration des stratégies de diffusion de Sodis et la promotion d'un usage régulier de cette technologie dans différents contextes socioculturels.

www.sodis.ch ○ ○ ○

[1] Mäusezahl et al. (2009): Solar drinking water disinfection (Sodis) to reduce childhood diarrhoea in rural Bolivia: A cluster-randomized, controlled trial. *PLoS Med* 6(8): e1000125.
[2] Conroy et al. (2001): Solar disinfection of drinking water protects against cholera in children under 6 years of age. *Arch. Dis. Child. Oct. 85 (4)*, 293–295.