



Métabolites du chlorothalonil: un nouveau challenge pour l'approvisionnement en eau potable

Le chlorothalonil a été utilisé comme pesticide dans l'agriculture suisse à partir des années 1970. Aujourd'hui, ses métabolites (produits de dégradation ou de transformation) sont fréquemment détectés dans l'eau destinée à la consommation. Depuis le 12.12.2019, un seuil de 0,1 µg/l a été fixé pour les métabolites du chlorothalonil dans l'eau potable [1]. Cette fiche fait le point sur les connaissances actuelles concernant la contamination des eaux souterraines et superficielles par ces composés ainsi que des eaux de boisson qui en sont issues. Elle informe également sur les possibilités d'élimination par les techniques de production d'eau potable.

Le chlorothalonil est un fongicide à large spectre qui peut être utilisé aussi bien sur les surfaces agricoles (pour les céréales, la pomme de terre, les cultures maraîchères, la vigne, etc.) que non agricoles (terrains de golf, par exemple). Entre 2008 et 2018, les quantités annuelles vendues en Suisse ont été estimées entre 32 et 66 tonnes. Plusieurs années durant (2008, 2010–2014, 2017), le chlorothalonil comptait parmi les dix substances actives des produits phytosanitaires les plus vendues en Suisse [2]. Depuis le 1^{er} janvier 2020, son utilisation est interdite [3].

Plusieurs métabolites du chlorothalonil détectés dans l'eau de boisson

En 2019, l'Association des chimistes cantonaux de Suisse

a attiré l'attention sur une contamination de l'eau de boisson par un métabolite du chlorothalonil, l'acide chlorothalonil-sulfonique R417888, dont elle avait mesuré des concentrations supérieures à 0,1 µg/l dans 11 échantillons sur 296 [4]. Selon le dossier d'autorisation de mise en circulation, le chlorothalonil présente cependant plus de vingt métabolites connus [5], dont sept ont été indiscutablement mis en évidence par l'Eawag dans les eaux superficielles et souterraines (eau brute) ainsi que dans les eaux de boisson provenant de ces dernières (Figure). Au moins un de ces métabolites, le R471811, était présent à des teneurs supérieures à celles du R417888 [6, 7]. Les étalons standards n'étant pas disponibles pour la plupart des autres métabolites indiqués dans le dossier d'homologation du chlorothalonil, un doute subsiste sur leur détection par la méthode analytique employée. A no-

ter qu'une contamination de l'eau brute par le chlorothalonil lui-même paraît peu vraisemblable dans la mesure où ce composé a une affinité très forte avec les particules du sol. Il n'est donc quasiment pas entraîné par les eaux de ruissellement ou de lessivage.

Les métabolites du chlorothalonil se répartissent en deux catégories en fonction de leur structure chimique: les acides sulfoniques et les phénols (Figure). Les acides sulfoniques (notamment le R471811, le R417888 et le R419492) sont les plus fréquemment détectés dans les eaux de boisson et à des concentrations plus importantes. Ces derniers mois, de nombreux laboratoires cantonaux et privés ont mis au point des méthodes analytiques pour les principaux métabolites et les essais interlaboratoires ont prouvé que ces composés pouvaient être quantifiés avec fiabilité.

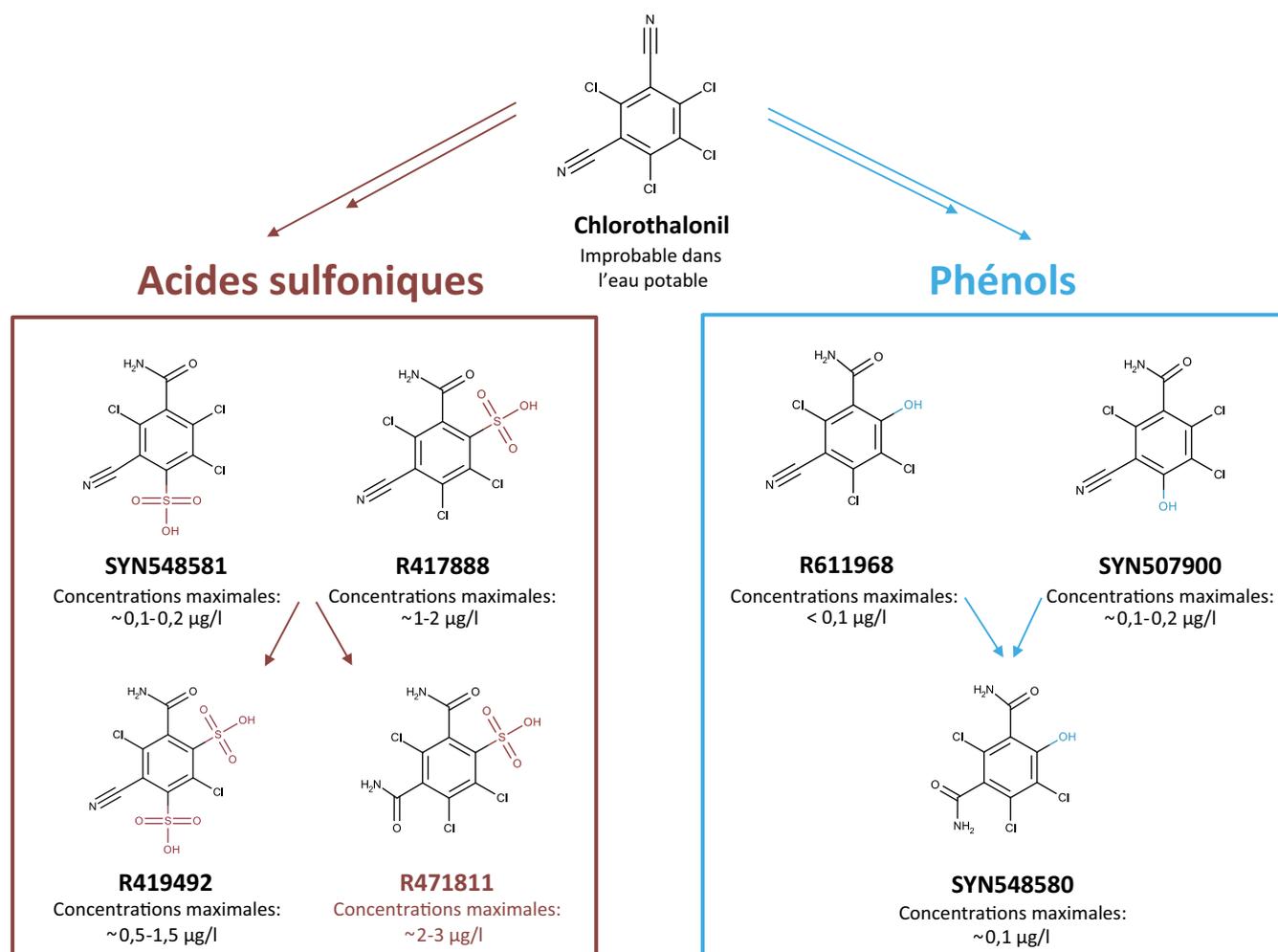
Analyses déjà très précises pour deux métabolites

D'après notre interprétation d'analyses réalisées sur plus d'une centaine d'échantillons provenant d'eaux souterraines, superficielles et potables, il semblerait que les analyses d'eaux de boisson puissent être limitées à celles des deux métabolites R471811 et R417888. Le R471811 est le principal responsable de la dégradation de la qualité de l'eau, les concentrations mesurées étant généralement plus élevées pour ce

composé. Il est suivi par le R417888 et le R419492 (Tableau). Le dosage du R419492 demande un effort analytique très important alors qu'à notre connaissance, il est présent à bien plus faible concentration que le R471811. Les métabolites phénolés (SYN507900, R611968 et SYN548580) affichent rarement des teneurs supérieures au seuil fixé pour l'eau potable. Dans le cas où les concentrations en R471811 et R417888 seraient inférieures à la limite de 0,1 µg/l, il est peu probable que la concentration cumulée acceptable de 0,5 µg/l soit dépassée. Cette estimation doit cependant être vérifiée dans les prochains mois.

Contamination des différentes ressources d'eau potable

Des dépassements du seuil fixé pour l'eau potable sont surtout à craindre dans les nappes phréatiques dont le bassin versant comporte des cultures intensives en plein champ. En effet, le chlorothalonil a surtout été employé pour ce type de cultures et en moindre mesure pour les plantes d'ornement et le traitement des pelouses. Les nappes alimentées par des bassins situés à une certaine altitude (sans grandes cultures) ne sont probablement pas ou très peu polluées. L'eau brute issue des grandes masses d'eau superficielle (Rhin, lac de Zurich, etc.) présente en général des teneurs en métabolites du chlorothalonil inférieures à 0,1 µg/l.



Vue d'ensemble des métabolites du chlorothalonil dont la présence a été confirmée dans des eaux brutes et des eaux de boisson, incluant un ordre de grandeur des concentrations maximales mesurées. Les teneurs les plus élevées ont en général été enregistrées pour le R471811.

La législation sur la protection des eaux exige que, lorsqu'une pollution est constatée, les causes soient éliminées [8]. C'est dans cette optique que l'utilisation du chlorothalonil a été récemment interdite. Il est difficile d'estimer avec quelle rapidité cette interdiction aura un effet sur la qualité de l'eau brute étant donné que les concentrations pourront évoluer différemment d'un endroit à l'autre en fonction d'une multitude de facteurs, dont la recharge de la nappe, le stockage dans le sol et le temps de séjour de l'eau. Au vu de la persistance des métabolites et de l'expérience acquise avec d'autres pesticides comme le chloridazone, il ne faut cependant pas s'attendre à une baisse notable des concentrations avant quelques années. Cela montre bien à quel point il est important d'intervenir le plus tôt et le plus fermement possible pour empêcher la contamination des eaux souterraines, notamment en délimitant et en protégeant efficacement les aires d'alimentation.

Traitement de l'eau brute

Afin de respecter les limites légales dans les meilleurs délais, il est possible d'exploiter d'autres ressources provenant de bassins versants non impactés par l'agriculture. La dilution de l'eau brute ou son traitement sont aussi des solutions envisageables pour atteindre les objectifs de qualité d'eau. Le Tableau présente les performances de plusieurs solutions évaluées à partir de résultats provenant d'usines de production d'eau potable, d'installations pilotes et de tests en laboratoire. Cette évaluation porte uniquement sur l'élimination des métabolites du chlorothalonil. **D'autres aspects importants tels que les coûts d'investissement et d'exploitation ou les besoins énergétiques n'ont pas été pris en compte.**

Alors que les procédés de traitement conventionnels tels que la désinfection UV, l'ozonation ou le traitement par charbon actif sont bien ou partiellement adaptés pour une élimination des métabolites phénolés, ils ne conviennent que partiellement voir peu pour une élimination des métabolites

sulfoniques. Or la sélection du procédé de traitement est conditionnée par l'élimination du R471811, acide sulfonique présentant les concentrations les plus élevées dans l'eau brute dans la majorité des cas. S'il est possible de diminuer la teneur de R471811 en dessous de la valeur limite admissible, il est fort probable que ce seuil soit également respecté pour les autres métabolites du chlorothalonil.

Le R471811 est réfractaire à la désinfection UV, à l'ozonation et aux procédés d'oxydation avancée impliquant les radicaux hydroxyles (Advanced Oxidation Processes, AOP). L'adsorption du R471811 sur du charbon actif neuf est possible mais la percée du filtre est atteinte rapidement pour un débit spécifique de 25–50 m³/kg, ce qui est équivalent aux mauvaises performances observées précédemment pour l'acide diatrizoïque, un agent de contraste radiologique difficilement adsorbable. Le R471811 ne peut donc être retenu sur un filtre à charbon actif qu'au prix d'une régénération fréquente du média, ce qui génère des coûts très élevés.

Les systèmes membranaires (nanofiltration, osmose inverse) offrent une alternative intéressante. L'eau brute est injectée à travers la membrane à très haute pression et les sels et micropolluants sont retenus dans un concentrat car ils ne peuvent quasiment pas franchir les pores alors que les molécules d'eau peuvent les traverser. L'eau ainsi filtrée doit ensuite être reminéralisée avant distribution par ajout contrôlé de sels ou par mélange avec une eau brute non polluée. Un traitement des concentrats – environ 25 % de l'eau traitée – est nécessaire avant son déversement dans le milieu récepteur (sous réserve d'autorisation par les autorités compétentes). L'incinération reste une solution défavorable d'un point de vue écologique et économique. L'utilisation de résines échangeuses d'ions anioniques, telles que celles testées pour éliminer les substances perfluorées sulfonées, est envisageable mais aucune donnée expérimentale n'est encore disponible pour l'élimination des métabolites du chlorothalonil.

	Acides sulfoniques				Phénols		
	R471811	R417888	R419492	SYN548581	SYN507900	SYN548580	R611968
Concentrations maximales (ordre de grandeur)	2-3 µg/l	1-2 µg/l	0,5-1,5 µg/l	0,1-0,2 µg/l	0,1-0,2 µg/l	~0,1 µg/l	<0,1 µg/l
Recharge artificielle de la nappe/filtration sur berge	Dépend fortement de la qualité de l'eau de surface et donc de la dilution obtenue						
Désinfection UV	-	-	-	-	+/-	+/-	+/-
Ozonation	-	-	-	-	++	++	++
Procédés d'oxydation avancée (radicaux OH)	-	-	-	-	+	+	+
Charbon actif	+/-	+	+/-	+	+	+	++
Osmose inverse	++	++	++	++	++	++	++

- technique inadaptée (aucune élimination)
- +/- technique partiellement adaptée
- + technique adaptée
- ++ technique bien adaptée

Concentrations maximales atteintes dans l'eau brute et dans l'eau de boisson pour les métabolites du chlorothalonil (état actuel des connaissances) et performances des différentes techniques de potabilisation pour leur élimination évaluées à partir d'études en usines de production d'eau potable, en installation pilote et au laboratoire. D'autres aspects importants tels que les coûts d'investissement et d'exploitation ou les besoins énergétiques n'ont pas été pris en compte.

Références:

- 1 Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires (2019): Chlorothalonil. Page consultée le 03/01/2020; blv.admin.ch/blv/fr/home/lebensmittel-und-ernaehrung/lebensmittelsicherheit/stoffe-im-fokus/pflanzenschutzmittel/chlorothalonil.html
- 2 Office fédéral de l'agriculture (2019): Substances actives de produits phytosanitaires: volume des ventes. Page consultée le 03/01/2020; blw.admin.ch/blw/fr/home/nachhaltige-produktion/pflanzenschutz/pflanzenschutzmittel/verkaufsmengen-der-pflanzenschutzmittel-wirkstoffe.html
- 3 Office fédéral de l'agriculture (2019): Retrait du chlorothalonil avec effet immédiat. Page consultée le 30/01/2020; blw.admin.ch/blw/fr/home/services/medienmitteilungen.msg-id-77491.html
- 4 Association des chimistes cantonaux de Suisse (2019): Produits phytosanitaires dans l'eau potable (rapport de campagne). Visualisé le: 03/01/2020; kantonschemiker.ch/mm/VKCS%20Kampagne%202019%20Bericht_2019_09_09_F.pdf
- 5 EFSA (2018): Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chlorothalonil. EFSA Journal, 16(1): 1-40.
- 6 Kiefer, K.; Müller, A.; Singer, H.; Hollender, J. (2019): New Relevant Pesticide Transformation Products in Groundwater Detected Using Target and Suspect Screening for Agricultural and Urban Micropollutants with LC-HRMS. Water Research, 165.
- 7 Kiefer, K.; Müller, A.; Singer, H.; Hollender, J.; Reinhardt, M. (2019): Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grundwasser. Ergebnisse aus der NAQUA-Pilotstudie «Screening». Aqua & Gas, 99(11): 14-23.
- 8 RS 814.201: Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux) du 28 octobre 1998 (Etat le 1^{er} janvier 2020) admin.ch/opc/fr/classified-compilation/19983281/202001010000/814.201.pdf

Personnes à contacter:

Karin Kiefer et Pr. Dr Juliane Hollender, département de Chimie de l'environnement, +41 58 765 54 93, juliane.hollender@eawag.ch
Pr. Dr Urs von Gunten, département Ressources aquatiques et eau potable, +41 58 765 52 70, urs.vongunten@eawag.ch
Andri Bryner, responsable médias, +41 58 765 51 04, andri.bryner@eawag.ch