

MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE AMONT

MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE UPPER RHÔNE RIVER

CAMPAGNE 2020

Hélène BOURGEOIS, Marion JAUSSE, et Thierry PRALONG

SERVICE DE L'ENVIRONNEMENT – AVENUE DE LA GARE 25 - CH – 1950 SION

RÉSUMÉ

Cent-trente pesticides, trente-huit principes actifs pharmaceutiques (dont la guanylurée, produit de dégradation de la metformine), deux anticorrosifs, quatre composés organiques (le 1,4-dioxane, le méthyl tertbutyl éther – MTBE, la benzidine et son métabolite le 4-aminobiphenyl) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône en amont du Léman tout au long de l'année 2020. Aucun pesticide n'a dépassé les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux). Sur les 38 principes actifs pharmaceutiques recherchés, certains sont retrouvés dans les eaux du Rhône à des concentrations encore très importantes avec un maximum de 1.6 µg/L qui a été mesuré pour la guanylurée.

En termes de charges annuelles (flux en kg/an), les quantités totales de pesticides ayant transités par le Rhône en 2020 s'élevèrent à 250 kg (contre 280 kg en 2019, 308 kg en 2018, 444 kg en 2017 et 577 kg en 2016). Cette diminution de la charge en pesticides poursuit la tendance vers une baisse générale observée ces dernières années. La charge des principes actifs pharmaceutiques d'origine industrielle est de 145 kg, similaire aux 132 kg de 2019 (contre 341 kg en 2018 et 672 kg en 2017). Bien que la charge en 1,4-dioxane soit en augmentation par rapport à 2019 (estimée à 798 kg contre 182 kg en 2019), elle reste très inférieure aux 6 tonnes estimées en 2014.

ABSTRACT

One hundred and thirty pesticides, thirty eight active pharmaceutical ingredients (with guanylyurea the degradation product of metformin), two anti-corrosion agents and four organic compounds (1,4 dioxane and methyl tertbutyl ether - MTBE, benzidin and 4-aminobiphenyl) were systematically analyzed throughout 2020 in the waters of the Rhône River upstream of Lake Geneva. No pesticide exceeded the requirements of the Waters Protection Ordinance (OEaux). On 38 active pharmaceutical ingredients that were sought, some were found at very high concentrations in the waters of the Rhône River with a maximum of 1.6 µg/L for the product guanylyurea.

In terms of annual fluxes, total quantities of pesticides transiting through the Rhône River in 2020 were quantified to 250 kg (versus 280 kg in 2019, 308 kg in 2018, 444 kg in 2017 and 577 kg in 2016). This decrease follows the general trend that was observed these past years. Active pharmaceutical ingredients of industrial origin in 2020 stayed relatively constant (145 kg) compared to 2019 (132 kg, 341 kg in 2018 and 672 kg in 2017). The load of 1,4-dioxane was estimated to 798 kg, which is an increase compared to 2019 (182 kg). But, in comparison with 2014 (6 tons), the flux of 1,4-dioxane tremendously decreased in the Rhône within the past years.

1. INTRODUCTION

Depuis janvier 2006, un contrôle systématique et continu de la qualité des eaux du Rhône en amont du Léman a été mis en place par le Service de l'Environnement (SEN) du canton du Valais.

Le suivi de la qualité des eaux du Rhône s'effectue notamment par des mesures de pesticides utilisés en agriculture, dans le privé et issus des productions industrielles ainsi que de certaines substances pharmaceutiques, dites « Active Pharmaceutical Ingredient » (API) qui proviennent de l'industrie ou de la consommation domestique. Ces données permettent également de contrôler si les mesures prises par les industries du bassin versant du Rhône sont efficaces ; de vérifier la bonne corrélation entre les résultats du Rhône et les analyses d'autocontrôle effectuées chaque année par les entreprises ; ainsi que le respect des exigences de la ligne directrice cantonale valaisanne en matière de micropolluants de 2008 (SPE-VS, 2008).

Les échantillons sont prélevés à la Porte du Scex, une station hydrologique de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV) à moins de 10 kilomètres en amont du Léman. Les débits du Rhône sont mesurés chaque jour et permettent le calcul des charges annuelles des pesticides et produits pharmaceutiques (API).

Ce rapport présente les résultats des investigations réalisées en 2020 et les compare avec ceux obtenus au cours des 9 années précédentes (2011-2019). Chaque année, la liste des substances analysées augmente pour suivre au plus près les micropolluants des activités agricoles, domestiques et industrielles du Valais qui peuvent polluer les eaux du Léman. En effet, 75 % des eaux qui alimentent le lac proviennent du Rhône.

2. ECHANTILLONNAGE

2.1 RHONE - PORTE DU SCEX

La station de prélèvement et d'échantillonnage automatique de la Porte du Scex (coordonnées 2'557'659 / 1'133'280) est intégrée dans le réseau national de surveillance continue des cours d'eau suisses (NADUF) de la Confédération (figure 1). Depuis janvier 2006, le système d'échantillonnage a été modifié spécifiquement pour l'analyse des micropolluants, de manière à collecter un échantillon moyen de 2 litres pendant 14 jours à une fréquence de 3 prises aliquotes par heure. L'échantillon est récolté directement dans un flacon en verre au sein d'une enceinte réfrigérée à 5°C. Dès la fin du prélèvement, l'échantillon est expédié rapidement au laboratoire en charge des analyses (Scitec Research SA). Vingt-six échantillons moyens sur 14 jours ont ainsi été prélevés et analysés en 2020 (tableau 2, Annexes).

2.2 RHONE AMONT ET AVAL DE VIEGE ET DE MONTHEY

Le 10 mars et le 17 novembre 2020, des échantillons moyens sur 24 heures ont été prélevés dans le Rhône, sur 5 points, en amont et en aval de Viège, en aval de Martigny et en amont-aval de Monthey, permettant ainsi d'évaluer ponctuellement l'impact des grands sites industriels. Les deux périodes de prélèvements correspondent à des périodes d'étiage du Rhône. A la fin du prélèvement, les échantillons ont été expédiés au laboratoire en charge des analyses (Scitec Research SA), pour déterminer la concentration de l'ensemble des substances (tableau 3, Annexes).

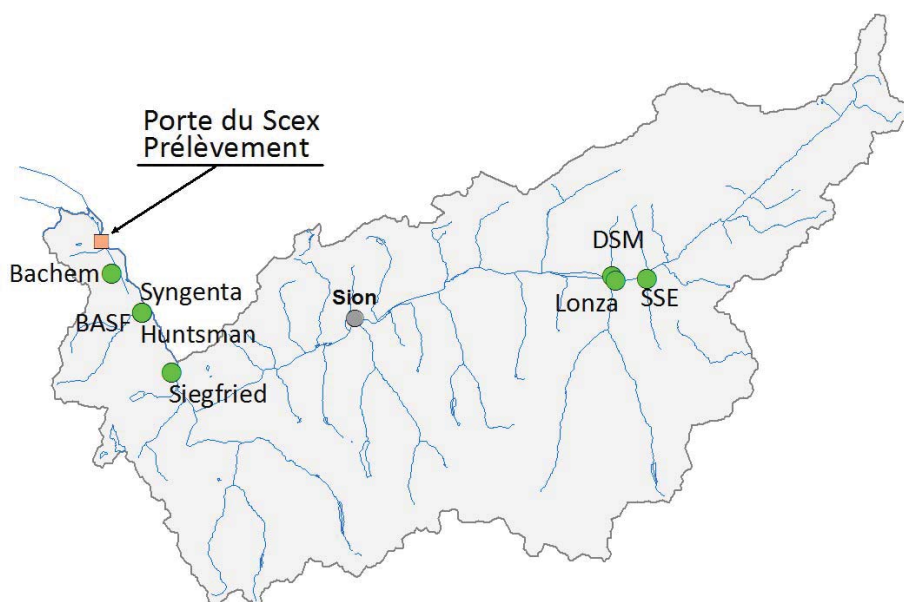


Figure 1 : Localisation de la station Porte du Scex sur le Rhône (ID OFEV= 2009, coordonnées 2'557'659 / 1'133'280) et des sites industriels importants sur le territoire du Valais

Figure 1 : Location of the Porte du Scex station on the Rhône River and the main industrial sites in Valais

3. METHODOLOGIE

La liste complète des substances recherchées est donnée en annexe (tableaux 2 et 3); elle comprend 130 pesticides, 38 principes actifs pharmaceutiques (API), deux anticorrosifs (le benzotriazole et le tolyltriazole), quatre composés organiques (le 1,4-dioxane, le méthyl tertbutyl éther – MTBE, la benzidine et son métabolite le 4-aminobiphenyl).

Par rapport à 2019, 16 nouvelles substances ont été introduites (14 pesticides et 2 API) et les métaux cuivre et zinc ont été retirés. A noter que 11 API correspondant à une production industrielle connue sont suivis mais ne sont pas nommés dans ce rapport pour des questions de confidentialité.

3.1 ANALYSES

Après une étape de préconcentration, les concentrations massiques des pesticides et des API dans l'eau ont été quantifiées par HPLC/MS-MS. Le laboratoire Scitec Research SA, à Lausanne, a été mandaté pour ces analyses tout comme les analyses du Léman depuis 2020 (PLAGELLAT, C. et al. 2021). Ce laboratoire est accrédité selon la norme ISO CEI LEN 17025 (2017) ainsi qu'après du Département de la Santé de l'Etat de New-York (NYDOH), dans le cadre du programme ELAP (Environmental Laboratory Approval Program).

L'ensemble des résultats d'analyses à la Porte du Scex et en amont-aval des industries est présenté dans les tableaux 2 et 3 en annexe avec les limites de quantification (*LOQ - limit of quantification*). Lorsque la concentration d'une substance est détectée par la méthodologie mais se situe en-dessous de la LOQ, elle est indiquée avec la formulation « < valeur de la LOQ » dans les tableaux du rapport. Lorsque la substance n'est pas détectée, soit en dessous du seuil de détection (LOD), elle figurera sous la forme d'une case vide dans les tableaux.

Pour les calculs des charges journalières (kg/jour) et annuelles (kg/an) des pesticides et API ayant transité par le Rhône, les concentrations ont été multipliées par les débits moyens à la Porte du Scex durant la période de prélèvement. Dans les cas où une substance était détectée mais à une teneur inférieure à la LOQ, la moitié de la valeur de quantification (soit 0.005 µg/L) a été prise en compte pour ces calculs. Pour les substances non détectées lors de l'analyse, la charge apportée au lac Léman par le Rhône a été considérée comme étant nulle. Pour rappel, l'étude menée sur plusieurs bassins versants du Léman (ROSSI et CHESAUX, 2013) démontre que la stratégie d'échantillonnage actuelle permet d'estimer les charges annuelles des composés dissous avec une assez bonne fiabilité (incertitude de l'ordre de plus ou moins 35%).

4. RESULTATS

4.1 CONCENTRATIONS DES PESTICIDES DANS LES EAUX DU RHONE

Les concentrations dans l'eau du Rhône des 26 échantillons prélevés à la Porte du Scex en 2020 sont disponibles dans le tableau 2 en annexe. Au total, 10 pesticides ont été détectés sur 130 recherchés. Dans le Léman, entre 12 et 28 différents pesticides ont été recensés sur 144 en fonction des profondeurs prélevées en 2020 (PLAGELLAT et al. 2021).

Parmi ces pesticides détectés, seuls 5 pesticides étaient quantifiables, c'est-à-dire au-dessus de la LOQ. Il s'agit du glyphosate, son principal produit de dégradation l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), le diuron, le iodosulfuron-méthyle et la terbuthylazine. Leurs concentrations étaient néanmoins bien en dessous de la valeur limite de 0.1 µg/L ou des valeurs limites spécifiées par l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux). Comme en 2019, le glyphosate et l'AMPA ont été mesurés tout au long de l'année dans les eaux du Rhône contrairement aux autres composés trouvés de manière ponctuelle. L'amidosulfuron, substance qui avait dépassé les 0.2 µg/L en 2019, n'a pas été détectée en 2020.

Sur la période 2011-2020, les concentrations maximales des pesticides sont en diminution pour la plupart des substances dans le Rhône à la Porte du Scex (Figure 1). La même observation peut être faite sur les concentrations dans les eaux du Léman à l'exception de l'atrazine (PLAGELLAT et al. 2021).

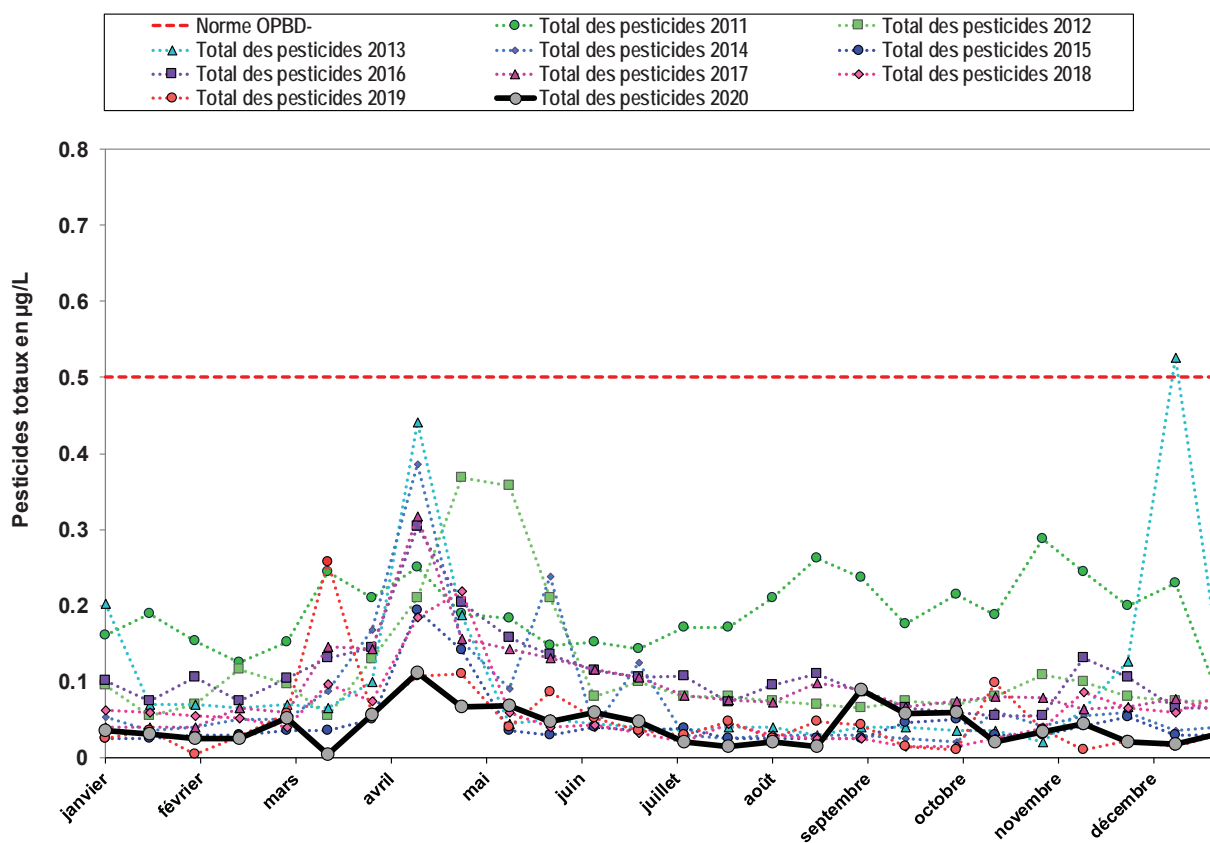


Figure 2 : Somme des concentrations des pesticides décelées dans le Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2011 à 2020. Le nombre de substances pesticides analysées (N) était de 130 en 2020 alors qu'en 2019, N=116 et en 2011, N=111. La norme OPBD¹ est également indiquée sur cette figure.

Figure 2 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône River at the Porte du Scex from 2011 to 2020. The number of substances analyzed (N) was 130 in 2020, N=116 in 2019 and N=111 in 2011. OPBD¹ standards is also indicated on the figure.

En 2020, la valeur de tolérance OPBD⁵ de 0.5 µg/L (somme des concentrations de pesticides mesurés) n'a pas été atteinte comme ces 10 dernières à l'exception de 2013. La somme des pesticides est restée en général proche ou inférieure à 0.1 µg/L (figure 2).

La figure 2 montre que la période de fin mars à début-mai est le moment de l'année où les pesticides sont mesurés en plus grande concentration dans le Rhône, correspondant à une période de basses eaux et à l'utilisation des herbicides jusqu'à la fin avril. Néanmoins ce pic est limité en 2020 par rapport aux années précédentes, certainement dû à la sécheresse qui a eu lieu entre la mi-mars et fin avril. Cette sécheresse pourrait avoir manifestement limité les lessivages en période de traitement (Météo Suisse, 2021).

4.2 CHARGES DES PESTICIDES AYANT TRANSITES PAR LE RHONE

La tendance de la charge totale des pesticides au cours de l'année est similaire à l'évolution de la somme des concentrations avec une augmentation au printemps et fin août (figure 3). Le petit pic visible à la fin août (moyenne 2 kg/j) provient en grande partie de la charge en glyphosate, en AMPA et en idosulfuron-méthyle.

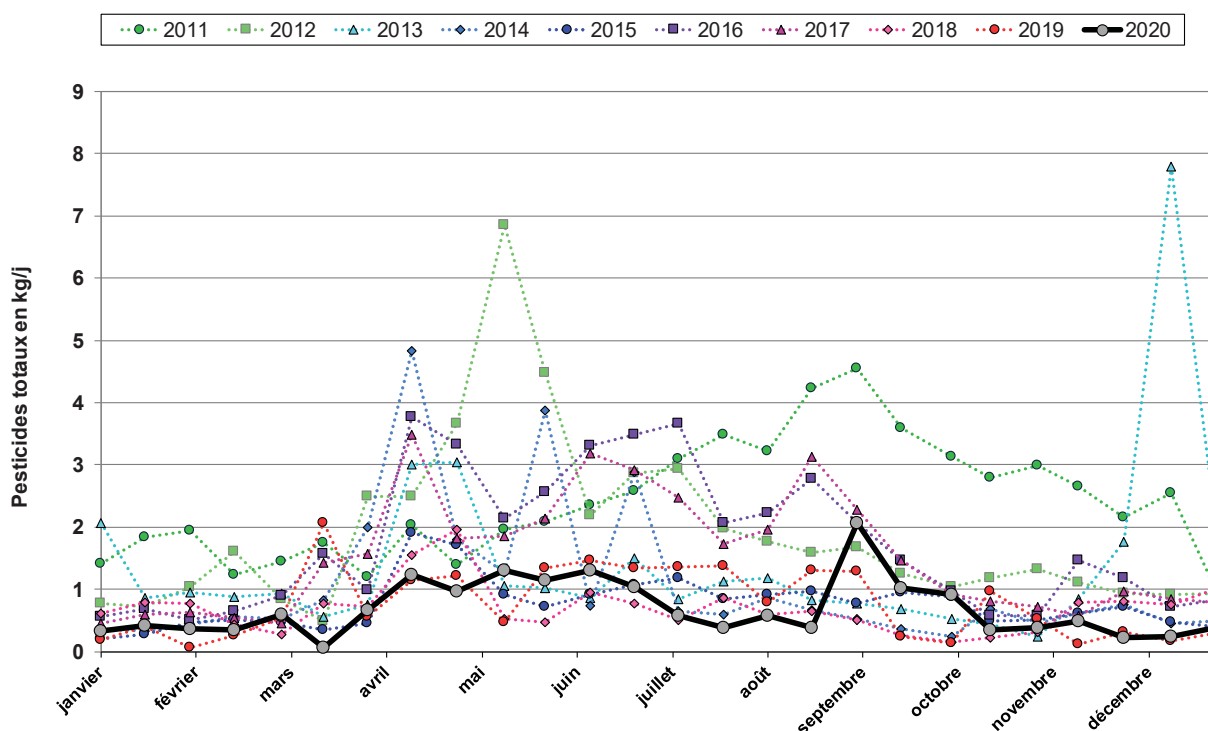


Figure 3 : Moyenne des charges journalières en pesticides ayant transités dans le Rhône de 2011 à 2020.

Figure 3 : Average daily loads of pesticides in the Rhône River from 2011 to 2020.

La quantité totale de pesticides ayant transité par le Rhône atteint 250 kg en 2020. Cette quantité poursuit la tendance vers une diminution des charges en pesticides à la Porte du Scex (280 kg en 2019, 308 kg en 2018, 444 kg en 2017) (figure 5). Cette baisse générale n'est pas influencée par l'augmentation du nombre de micropolluants analysés cette année (130 pesticides au lieu de 116 en 2019).

La distinction de l'origine des pesticides, à savoir industrielle ou non-industrielle (agriculture, usage domestique) n'est pas toujours aisée. Elle se fait en fonction de la littérature, de la connaissance des usages des produits, des autorisations fédérales et aussi à l'aide des données fournies par les industries et STEP industrielles (figure 4).

5 OPBD Ordonnance sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessibles au public du 16 décembre 2016 (OPBD RS 817.022.11)

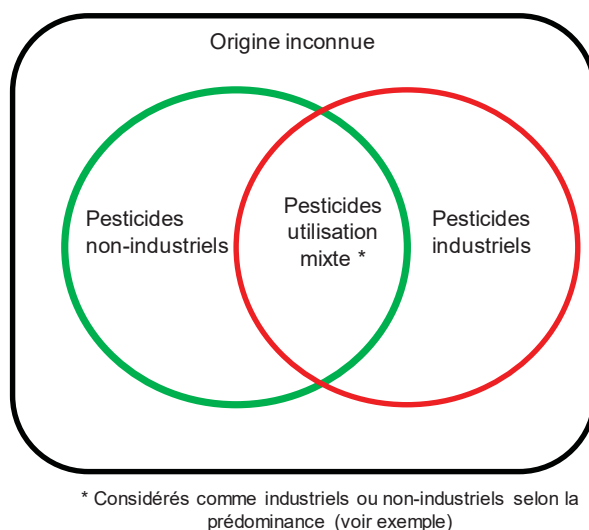


Figure 4 : Diagramme récapitulatif pour distinguer les origines des pesticides retrouvés dans le Rhône dans ce rapport scientifique.

Figure 4 : Diagram used to categorize the origins of the pesticides found in the Rhône River in this scientific report.

- I. Si les pesticides ne sont autorisés en Suisse ni pour l'agriculture, ni pour l'usage privé et sont produits par les industries, ils seront considérés comme d'origine industrielle.
- II. Si les produits sont à la fois produits par l'industrie et utilisés en agriculture et dans les jardins, nous les considérons dans ce rapport comme industriel ou agricole en fonction de la proportion attribuée à l'industrie. Par exemple, si 90% de la charge d'une substance dans le Rhône est annoncée par les industries, ce produit sera considéré dans le rapport comme industriel.
- III. Si les pesticides ne sont ni produits par l'industrie valaisanne, ni utilisés par l'agriculture, ils pourraient venir d'une autre source mais inconnue, comme le cas du dinoterbe (voir-ci-dessous).

A noter que les origines et les usages peuvent changer. Le fongicide metalaxyl, anciennement considéré comme d'origine industrielle n'a plus été détecté en sortie de STEP industrielle depuis 2012, néanmoins il est réutilisé en agriculture depuis quelques années. La substance thiabendazole est considérée depuis 2020 comme un pesticide au lieu d'un API.

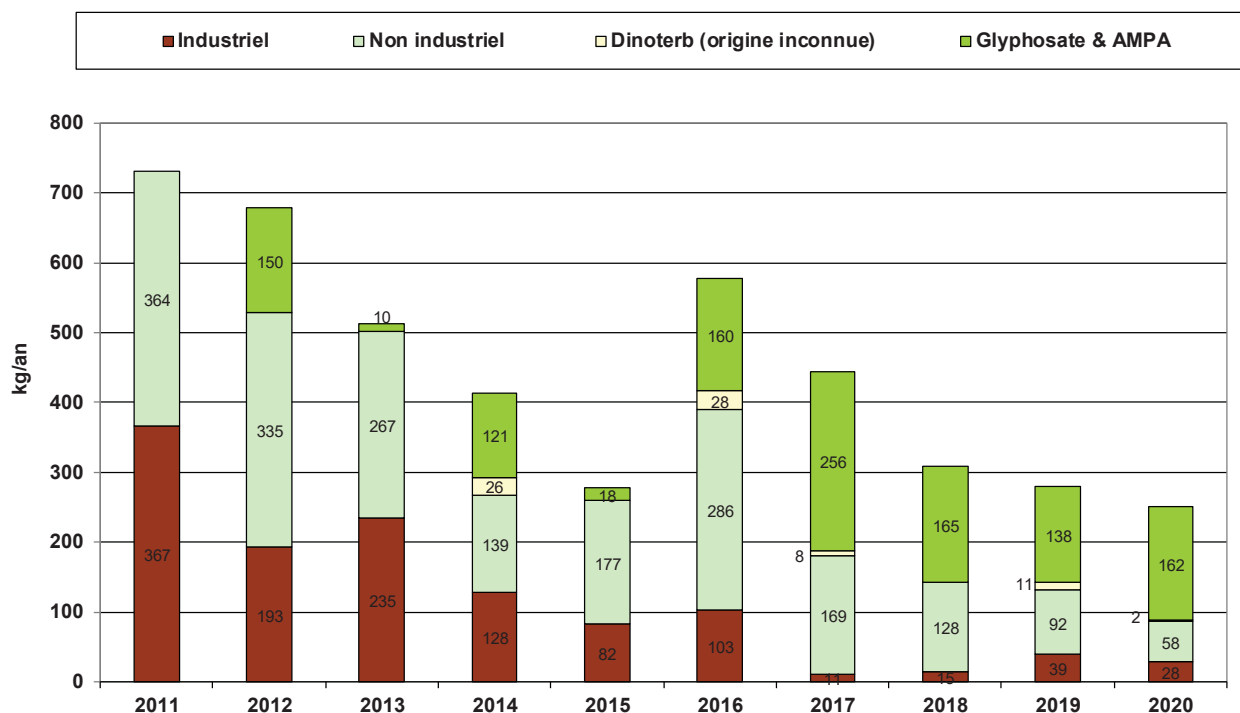


Figure 5 : Charges annuelles totales en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2011 à 2020.

Figure 5 : Total annual pesticide loads in the Rhône River from 2011 to 2020.

Pesticides non industriels

La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle (agriculture, jardins privés et espaces communaux) représente environ 222 kg en 2020 (figure 5). Cette charge diminue régulièrement depuis 2016, année où environ 474 kg ont été retrouvés dans le Rhône.

Les charges les plus conséquentes sont représentées par l'herbicide glyphosate (79 kg contre 68 kg en 2019, 71 kg en 2018 et 115 kg en 2017) et son produit de dégradation, l'AMPA (83 kg). Cet herbicide est aussi bien utilisé en agriculture que dans les ménages. Les substances qui viennent ensuite sont la terbuthylazine et ses métabolites (46 kg), le diuron (10 kg) et le metalaxyl (3 kg en 2020, soit trois fois moins qu'en 2019). Le dinoterbe, ancien herbicide agricole dont l'utilisation est interdite en Suisse depuis plusieurs années était présent dans les eaux du Rhône en janvier, représentant une charge de 2 kg pour l'année 2020 contre 11 kg en 2019.

A titre d'indication, la simazine détectée avant 2018 et le linuron présent en 2019 n'ont pas été détectés en 2020.

En omettant le glyphosate et l'AMPA, la diminution de la charge en pesticides non-industriels (58 kg) par rapport à 2019 (92 kg) peut être attribuée aux mesures prises par le milieu agricole pour limiter l'utilisation des herbicides et respecter les zones tampons (par ex. plan d'action cantonal du Service de l'agriculture (SCA)) ainsi que la campagne « Doucement la dose » pour sensibiliser le grand public aux micropolluants par le Service de l'environnement (SEN). De plus, cette diminution pourrait aussi venir de la sécheresse de mi-mars à la fin avril de cette année qui est la période où les traitements sont appliqués (Météo Suisse, 2021). Par exemple, en 2016, la pluviométrie avait été intense au premier semestre (Météo Suisse, 2017) et la charge de pesticides d'origine agricole était montée en flèche (286 kg sans le glyphosate et l'AMPA).

Pesticides industriels

La figure 5 montre que depuis 2011, la majorité de la charge totale en pesticides à la Porte du Scex ne provient plus de la production industrielle (28 kg sur 250 kg). En 2020, cette charge industrielle représente donc le 11% de cette quantité totale des pesticides. Les pesticides d'origine industrielle que l'on trouve dans le Rhône à la Porte du Scex sont l'iodosulfuron-methyl (24 kg/an, herbicide détecté à la fin août et au début novembre), le fludioxonil (2kg/an) et le foramsulfuron (3kg/an). Aucune trace d'amidosulfuron ni d'ethoxysulfuron n'a été détectée en 2020.

Les valeurs d'autocontrôle des charges fournies par les entreprises industrielles en sortie de STEP indiquent une charge annuelle de 78 kg (contre 39 kg en 2019, valeur corrigée après la rédaction du rapport 2019). Ces entreprises ont analysé 64 substances pesticides dont 24 étaient quantifiables et parmi ces 24, 18 substances ont été analysées à la Porte du Scex. Seules les 3 substances (iodosulfuron-methyl, fludioxonil et foramsulfuron) indiquées ci-dessus ont été mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex et les autres étaient non-détectables par les méthodologies utilisées. Les valeurs d'autocontrôle des industries sont donc, pour la majorité, supérieures à celles calculées d'après les concentrations mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex, à l'exception du iodosulfuron-methyl où les industries n'ont mesuré que 15 kg alors que 24 kg ont été détectés à la Porte du Scex. Cette différence de 9 kg pourrait être dû à un usage agricole et/ou domestique comme cette substance est autorisée en Suisse.

Les charges plus élevées fournies par l'industrie sont considérées comme plus réalistes que celles calculées à partir des eaux du Rhône, où l'on multiplie de faibles concentrations avec de grands débits. De plus, il est possible que certains produits se dégradent entre l'effluent de sortie de STEP et la Porte du Scex. Ces autocontrôles sont définis dans les autorisations de déversement délivrées aux industries sur une durée limitée pour permettre notamment un suivi analytique des eaux en sortie de STEP et le calcul de charges autorisées.

Depuis septembre 2010, les exigences de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluants sont en vigueur pour les industries formulant des produits phytosanitaires et API. Ces exigences fixent les rejets journaliers à un maximum de 200 g, comme moyenne mensuelle, par substance fabriquée (SPE-VS 2008). Au cours de l'année 2020, cette exigence a été respectée pour la plupart des substances pesticides en sortie des STEP industrielles (2 dépassements).

4.3 PROFILS DE CONCENTRATIONS ET DE CHARGES DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES DANS LES EAUX DU RHONE EN AMONT ET EN AVAL DES SITES INDUSTRIELS DE VIÈGE ET MONTHEY

Comme les années précédentes, des prélèvements et analyses de pesticides ont été réalisés en amont et en aval des sites industriels de Viège et de Monthey. Les figures 6 et 7 présentent la somme des concentrations ($\mu\text{g/L}$) et la charge totale (kg/an) de tous les pesticides détectés aux différents lieux de prélèvement (voir aussi tableau 3 Annexes). La période de début et fin d'année (mars et novembre) a été choisie afin d'échantillonner durant la période d'étiage du Rhône et ainsi pouvoir détecter des substances présentes en faible quantité. Pour des questions de moyens limités, ce type de contrôle n'est réalisé que deux fois par an.

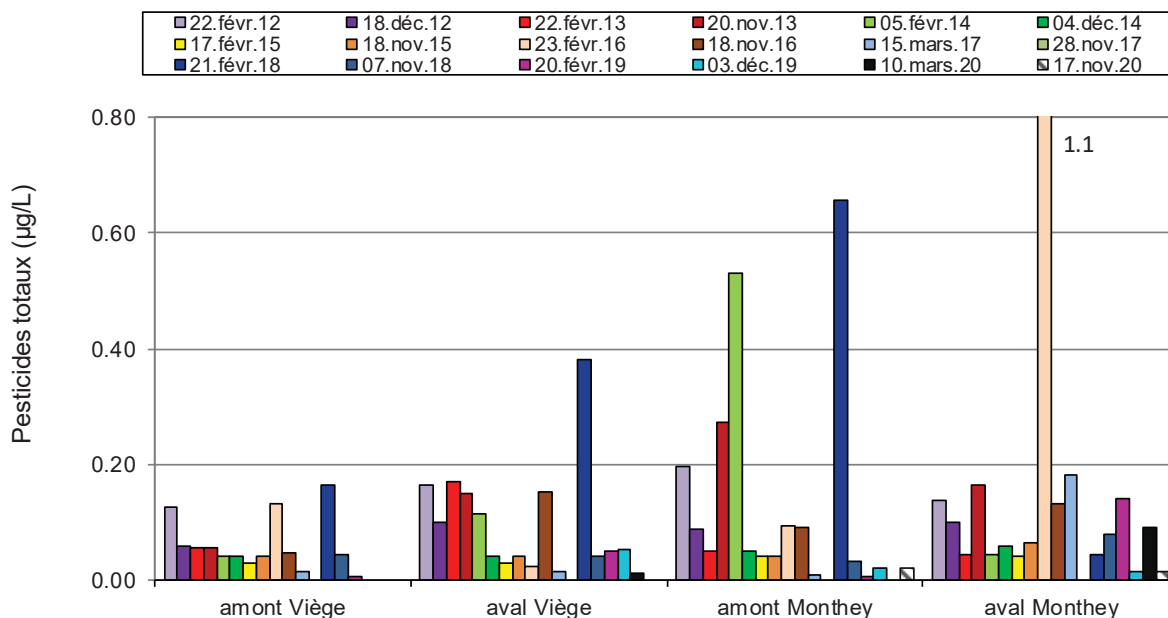


Figure 6 : Somme des concentrations en pesticides dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey de février 2012 à novembre 2020.

Figure 6 : Sum of pesticide concentration detected in the Rhône River upstream and downstream of the Visp and Monthey industrial sites from February 2012 to November 2020.

Comme en 2019, les concentrations des pesticides analysés en amont et aval des sites industriels sont similairement basses et augmentent en direction de l’aval du Rhône (figure 6). En amont de Viège aucun pesticide n’a été détecté dans le Rhône en mars et en novembre 2020.

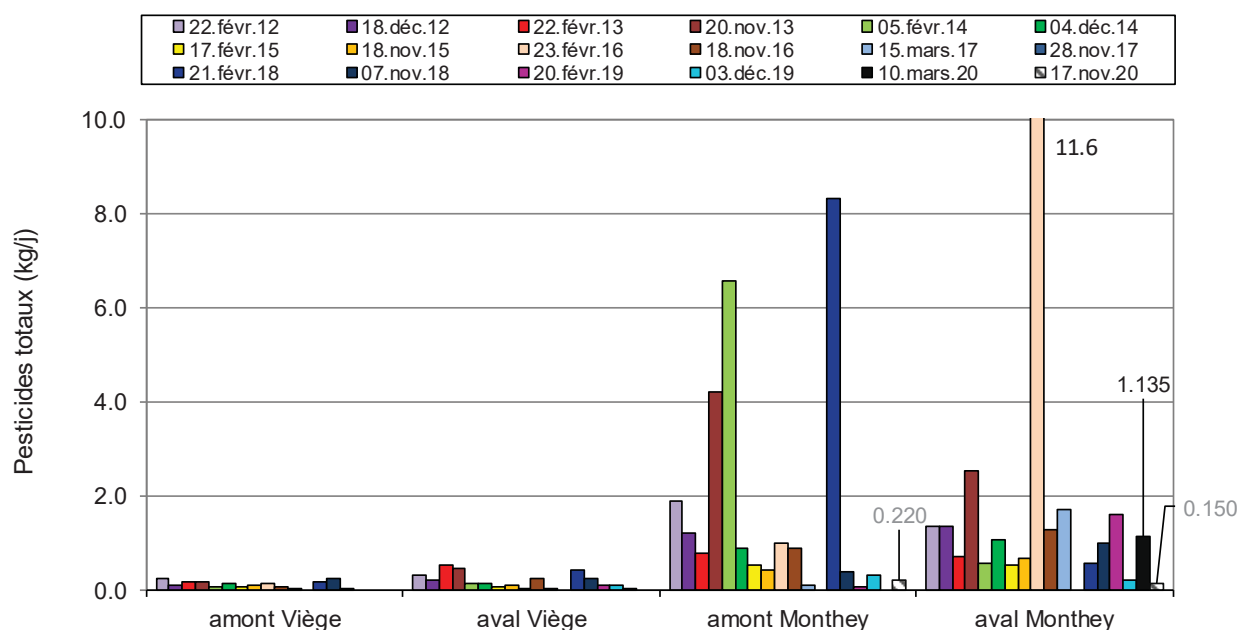


Figure 7 : Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et de Monthey de de février 2012 à novembre 2020.

Figure 7 : Calculated pesticide loads detected in the Rhône River upstream and downstream of the Visp and Monthey industrial sites from February 2012 to November 2020.

La figure 7 montre que les charges de pesticides sont plus importantes sur le bas du Rhône (amont/aval de Monthey) par rapport à la région de Viège en raison des débits et des concentrations plus importants. Selon les années, les charges en amont de Monthey sont parfois plus élevées qu’en aval en raison d’une possible dilution par la Gryonne et les eaux de refroidissement industrielles (BERNARD et MANGE. 2015). La plus haute charge totale mesurée cette année se situe en aval de Monthey, uniquement due à l’herbicide dinoterbe (mars 2020, figure 7).

En annexe (tableau 3), les deux mesures ponctuelles (échantillons moyen 24h) réalisées en 2020 montrent effectivement la présence de dinoterbe le long du Rhône en mars : en aval de Viège, de Martigny (~0.2 µg/L) et de Monthey et en novembre : uniquement en aval de Martigny. Bien que l’utilisation de cet herbicide soit interdite depuis plusieurs années et non-produit par l’industrie, le dinoterbe est occasionnellement présent et parfois à des concentrations élevées, au-dessus de la limite de 0.1 µg/L (BERNARD et MANGE, 2015, BERNARD et al., 2017, BERNARD, et al., 2019). A la Porte du Scex, le dinoterbe a été uniquement détecté en janvier 2020, en faible quantité (<0.01 µg/L).

Des herbicides d’origine non-industrielle ont été quantifiés en novembre lors de cette campagne amont-aval des sites industriels : le diuron en aval de Martigny (0.012 µg/L) et en amont de Monthey (0.01 µg/L), et le mécoprop en aval de Martigny (0.014 µg/L), en amont (0.012 µg/L) en aval de Monthey (0.015 µg/L) (tableau 3, Annexes).

4.4 CONCENTRATIONS DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES (API) DANS LES EAUX DU RHONE

Suite aux recherches de principes actifs de médicaments menées en 2005 dans le Léman et à l'observation d'importants rejets industriels (EDDER et al., 2006), cinq produits pharmaceutiques (mépivacaïne, carbamazépine, ticlopidine, prilocaïne, irbésartan) ont été systématiquement analysés dans les eaux du Rhône à partir du mois de septembre 2006.

Au cours de ces dernières années, le nombre de substances suivies a été augmenté en fonction de celles produites par l'industrie, celles potentiellement présentes dans les eaux des rejets des STEP urbaines ou celles détectées par d'autres organismes (i.e. VSA, laboratoire cantonal de Bâle). Par exemple, une substance très présente dans le Rhône, la guanylurée (métabolite de la metformine) a été intégrée en 2019. En 2020, les antibiotiques azithromycine et clarithromycine sont analysés et intégrés au suivi.

Tableau 1 : Résultats d'analyses de 38 API dans les eaux du Rhône en 2020. Les valeurs en dessous de la limite de détection ne sont pas indiquées, celles en dessous de la limite de quantification (LOQ) sont visibles avec le signe < et ont été considérées dans le calcul des charges comme étant équivalentes à 0.005 µg/L

Principe actif	Utilisation	Limite de quantification	Maximum
		Concentration en µg/L	Concentration en µg/L
Azithromycine *	Antibiotique	0.01	
Benzonatate	Médicament pulmonaire	0.01	
BMS-14-Apixaban	Anticoagulant	0.01	
Bupivacaïne	Anesthésiant	0.01	0.041
Carbamazépine	Antiépileptique	0.01	<0.01
Carbidopa	Parkinson	0.01	
Carisoprodol	Relaxant musculaire	0.01	<0.01
Cibamino-(S)	Intermédiaire	0.01	
Cibazepine		0.01	
Clarithromycine *	Antibiotique	0.01	
Déanol	Antiasthénique	0.10	
Diclofénac	Analgésique	0.01	0.029
Guanylurea	Métabolite metformine	0.01	1.570
Irbésartan	Anti-hypertenseur	0.01	<0.01
Mémantine hydrochloride	Alzheimer	0.01	
Mépivacaïne	Anesthésiant	0.01	0.035
Metformine	Antidiabétique	0.01	0.714
Méthénamine	Antibiotique et autre	0.05	0.674
NOV-14-BOC		0.01	
Prilocaïne	Antiviral	0.01	0.016
Propofol	Anesthésique	0.01	
Ribavarine	Virucide	0.10	
Ropivacaïne	Anesthésiant	0.01	0.012
Sulfaméthoxazole	Antibiotique	0.01	<0.01
Ticlopidine	Anti-coagulant	0.01	
Trimétazidine dihydrochloride	Anti-angineux	0.01	
Xipamide	Diurétique	0.01	
API 1		0.01	
API 2		0.01	
API 3		0.01	

Principe actif	Utilisation	Limite de quantification	Maximum
API 4		0.01	
API 5		0.01	
API 6		0.05	
API 7		0.01	
API 8		0.01	<0.01
API 9		0.01	
API 10		0.01	
API 11		0.01	0.027

* : nouvelles substances intégrées dans le suivi en 2020

< LOQ : traces détectées, teneur inférieure au seuil de quantification

En gris, les 12 API inclus dans la figure 9

Les concentrations maximales des API observées en 2020 sont représentées par la metformine et la méthénamine ainsi que la guanylurée un métabolite de la metformine, qui dépassent régulièrement les 0.1 µg/L (tableau 1, tableau 2 en annexe).

La metformine est un antidiabétique abondamment utilisé, non produit en Valais et très soluble dans l'eau. La metformine a été introduite dans la liste des substances analysées en 2015. Avec une concentration maximale de 0.7 µg/L (contre un maximum de 1.30 µg/L en 2019), c'est l'une des substances les plus concentrées dans les eaux du Rhône ainsi que dans les eaux du Léman à une concentration médiane de 0.4 µg/L (PLAGELLAT et al., 2021).

La guanylurée est le métabolite le plus commun de la metformine après sa dégradation biologique et est suivi depuis 2019. Sa concentration en 2020 atteint un maximum de 1.57 µg/L, en baisse par rapport à 2019 (maximum de 2.94 µg/L). Ces concentrations élevées indiquent qu'une partie de la metformine d'origine domestique est partiellement dégradée vers cette substance dans les stations d'épuration (SCHEURER et al., 2012). Si la metformine est considérée comme peu écotoxique avec une valeur PNEC de 160 µg/L (Centre Ecotox 2020) on ne connaît pas l'impact de la guanylurée sur le milieu aquatique. Leur libération en continu dans l'environnement, qui leur confère un caractère persistant, pose également la question du risque pour les organismes aquatiques d'une exposition sur plusieurs générations (VILIMANOVIC et al. 2020).

La méthénamine, également appelée hexaméthylentétramine, hexamine ou urotropine, est utilisée dans plusieurs domaines : c'est un antibiotique contre les infections urinaires, mais également un anticorrosif, un additif alimentaire ; peut se trouver dans les explosifs, dans certains colorants histologiques, dans les résines phénoliques et est aussi employée comme réactif en chimie de synthèse. Cette substance était fabriquée jusqu'à récemment dans une usine du Bas-Valais mais les analyses en février 2017, 2018, 2019 et automne 2019 ont également montré sa présence dans les eaux du Rhône en amont de cette industrie. En 2020, ce produit a été également mesuré à la Porte du Scex, de manière plus concentrée en mars et octobre-novembre. Sa concentration maximale s'élevait à 0.67 µg/L (0.55 µg/L en 2019, 1.03 µg/L en 2018). Le seuil d'écotoxicité de ce produit est relativement haut (PNEC eau = 3 mg/L, ECHA, 26.05.21).

Pour les autres substances détectées et quantifiées (tableau 1), les tendances sont similaires à 2019. Pour information, ni le Cibamino-(S) ni la mémantine hydrochloride n'ont été détectés en 2020. Sur les 11 substances non nommées pour des raisons de confidentialité (API 1 à API 11) seul l'API 11 a été quantifié (1x en automne, et 1x en dessous de la LOQ) et des traces de l'API 8 ont été détectées les 4 premiers mois de l'année à la Porte du Scex.

Pour plus de précisions, quatre des substances mentionnées dans le tableau 1 font partie de l'Ordonnance du DETEC (814.201.231, DETEC, 2016) concernant la vérification du taux d'épuration atteint avec les mesures prises pour éliminer les composés traces organiques dans les installations d'épuration des eaux. Il s'agit de la carbamazépine, la clarithromycine, du diclofénac (seul quantifiable en 2020) et de l'irbésartan. Depuis 2020, l'OEaux a inclus des exigences plus ou moins sévères que la concentration de 0.1 µg/L pour la clarithromycine (0.12 µg/L (continu), soit une concentration moyenne sur une période de 2 semaines), le diclofénac (0.05 µg/L (continu)) et l'azithromycine (0.019 µg/L (continu)) mais aucune de ces substances ne les dépassent dans le Rhône en 2020.

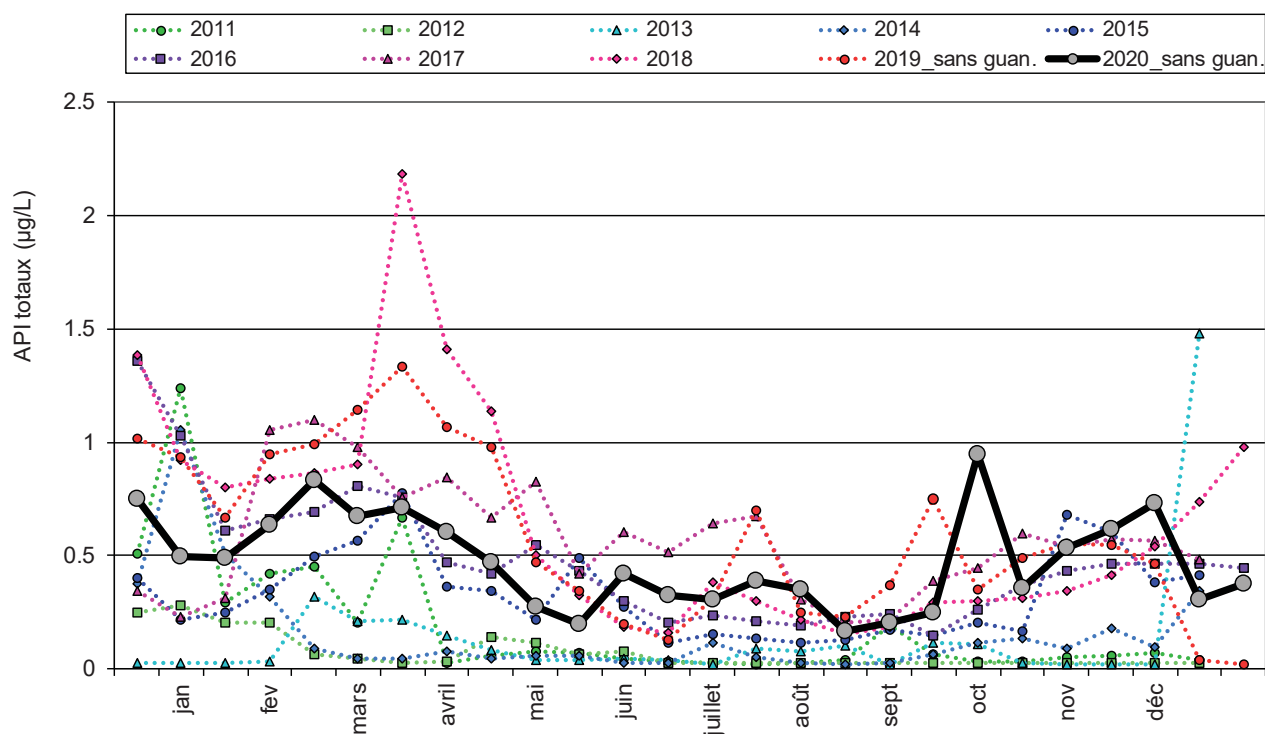


Figure 8 : Somme des concentrations des API analysés au cours de l’année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2011 à 2020. La guanylurée a été soustraite à cette somme car c’est un produit de dégradation de l’API metformine et non pas un API. Le nombre de produits analysés (N) était de 37 en 2020 alors qu’en 2019, N= 35 et en 2011, N=12.

Figure 8 : Sum of pharmaceutical concentrations analyzed during the year in the Rhône River at the Porte du Scex from 2010 to 2019. The guanylurea was removed from the sum because it is a degradation product from the metformin and not an API. The number of products analyzed (N) was 37 in 2020, N= 35 in 2019 and N=12 in 2011.

Sur la figure 8, nous observons que la courbe des concentrations totales en API de 2020 se situe dans la moyenne des années précédentes au fil des mois à l’exception d’un pic plus important en fin septembre. Ce dernier est fortement influencé par la valeur maximale de méthénamine. Comme l’an passé, la guanylurée a été enlevée de la somme des concentrations s’agissant d’un produit de dégradation de la metformine et non formellement d’un API.

4.5 CHARGES DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES (API)

La figure 9 présente les charges annuelles calculées pour douze API retrouvés dans le Rhône à la Porte du Scex durant les années 2011 à 2020 (substances grisées dans le tableau 1). Le carisoprodol a été ajouté en 2010, la méthénamine en 2013, la mémantine en 2014, la metformine en 2015 et le diclofénac en 2016. Ces 12 API n'intègrent ni les substances qui sont détectées à la Porte du Scex sous le seuil de quantification (LOQ) ni les substances qui n'ont qu'une seule valeur quantifiable sur l'année (soit l'API-11 et ropivacaïne) car les charges paraissent insignifiantes par rapport aux autres quantités en figure 9. En 2020, les charges des 12 API représentaient ~2'630 kg en baisse par rapport aux 2'980 kg de 2019.

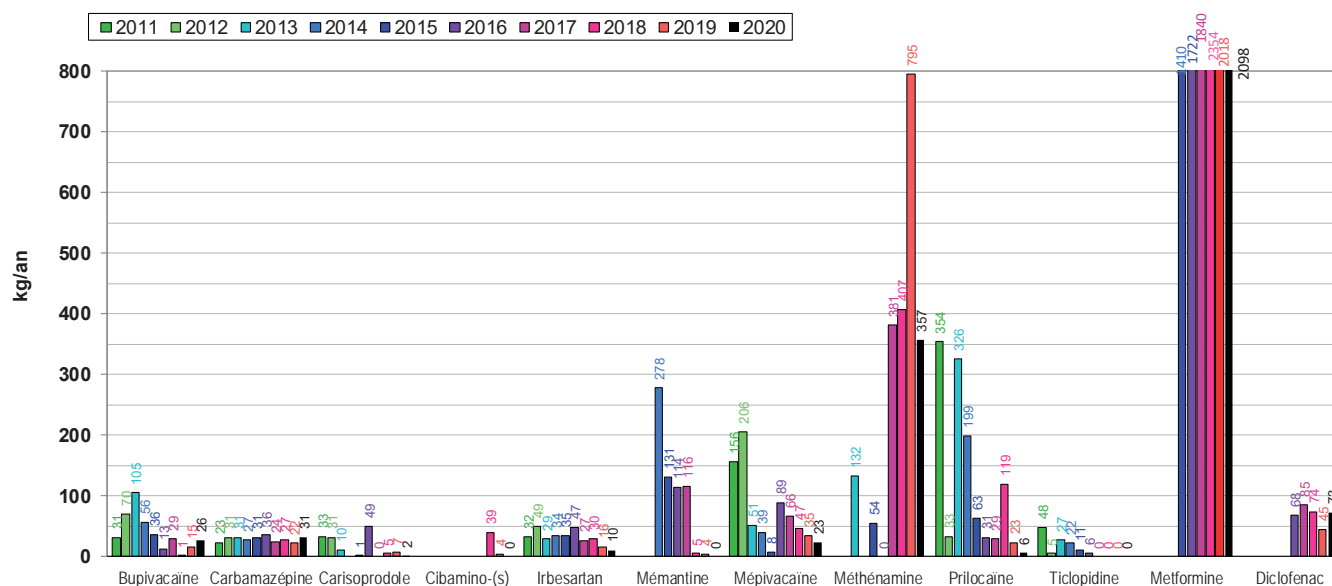


Figure 9 : Charges calculées (en kg/an) de 12 produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux du Rhône de 2011 à 2020.

Figure 9 : Calculated pharmaceutical loads (in kg/an) detected in the Rhône River between 2011 and 2020.

Outre la metformine (avec une charge de 2'098 kg/an), son métabolite, la guanylurée (3'773 kg/an) et la méthénamine (357 kg/an), les principaux API ayant transité par le Rhône en 2020 sont le diclofénac (73 kg/an, origine domestique), la bupivacaïne (26 kg/an), la mépivacaïne (23 kg/an), la carbamazépine (31 kg/an), l'irbésartan (10 kg/an) et la prilocaïne (6 kg/an).

L'origine de la méthénamine a été investiguée en 2019 car les industries qui l'utilisent annonçaient seulement 0.45 % de la charge estimée de ce produit, utilisé dans de nombreux contextes, dans les eaux du Rhône (BERNARD et al., 2020). Les auteurs de ce rapport ont analysé la méthénamine en septembre 2019 en sortie de 5 STEP domestiques qui rejettent leurs eaux épurées dans le Rhône. La part estimée de la charge de méthénamine provenant de l'eau domestique était de 9%. Les auteurs avaient alors suggéré que la méthénamine était probablement utilisée comme produit intermédiaire dans une production industrielle mais elle n'a pas pu être analysée dans ce contexte (BERNARD et al., 2020). En 2020, la situation est similaire car les industries produisant ce produit ont indiqué n'avoir rejeté que 8 kg sur les 357 kg retrouvés dans le Rhône (soit 2 % de la quantité totale en 2020). Le suivi de cette substance dans les STEP domestiques n'a pas perduré en 2020 et en attente de trouver la source majoritaire de la méthénamine (voir exemples d'utilisation en chap. 4.4), nous l'avons considérée comme API domestique dans la figure 10.

A l'exception de la méthénamine, les charges calculées pour les 12 substances mentionnées à partir des échantillons du Rhône, étaient en général cohérentes avec celles annoncées par les industries concernées. Un dépassement occasionnel de la ligne directrice de 200 g par jour et par substance a été observé pour la mépivacaïne, la bupivacaïne, la ropivacaïne et le BMS-14-apixaban en sortie de STEP industrielles.

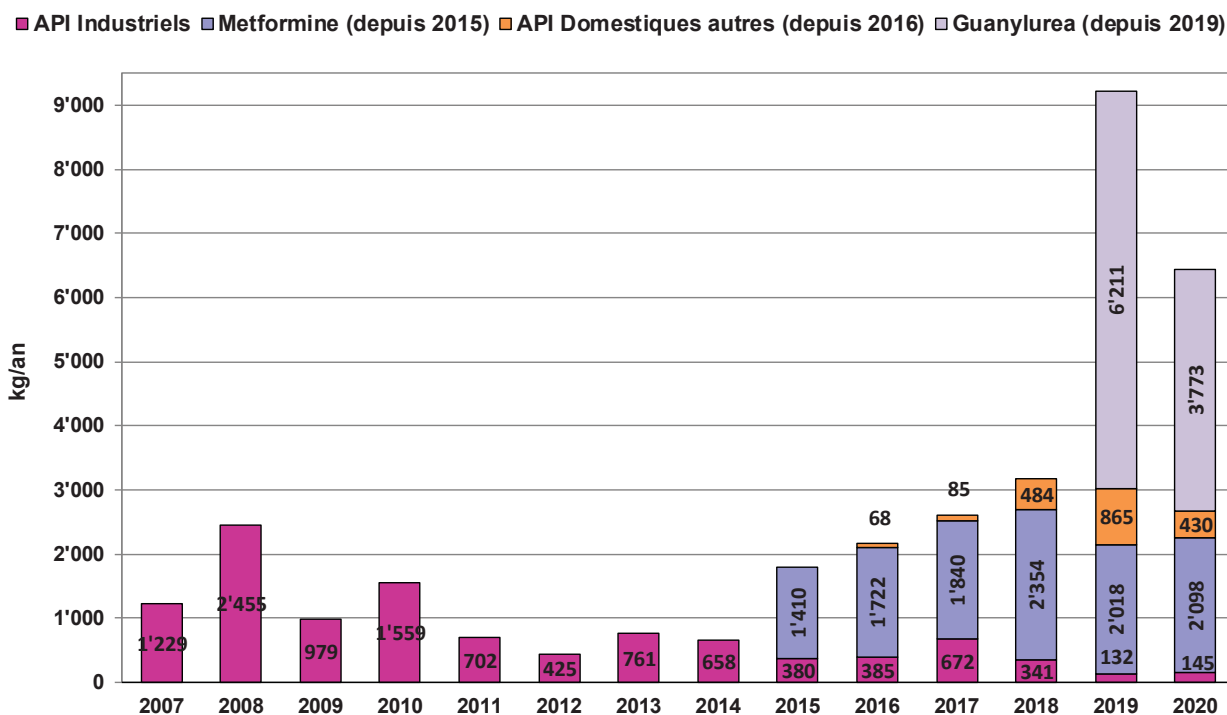


Figure 10 : Evolution des charges annuelles des produits pharmaceutiques dans le Rhône à la Porte du Scex de 2007 à 2020. La guanylurée, le produit de décomposition de la metformine, est mesuré à la Porte du Scex depuis 2019.

Figure 10 : Evolution of pharmaceutical annual loads analyzed in the Rhône River at Porte du Scex from 2007 to 2020. The guanylurea, which is the decomposition product of metformin, has been measured at Porte du Scex since 2019.

Les charges totales des substances pharmaceutiques d'origine industrielle retrouvées dans les eaux du Rhône (figure 10) s'élèvent à 145 kg en 2020 (contre 132 kg en 2019, 341 kg en 2018, 672 kg en 2017) pour les médicaments recherchés, inclus ceux qui ont une teneur inférieure au seuil de quantification (LOQ). Les industries valaisannes ont mis en place de nombreuses mesures internes pour réduire les rejets et pertes à la source et ont enregistré une nette amélioration des charges rejetées pour les API. Une d'entre elles a installé un traitement complémentaire avec des filtres à charbons actifs pour traiter ses effluents de STEP en 2017 ; et les résultats se sont nettement améliorés depuis 2018.

4.6 AUTRES SUBSTANCES

Tolyltriazole et 1H-benzotriazole

Deux autres substances ont fait l'objet d'un suivi : le 1H-benzotriazole depuis 2008 et le tolyltriazole depuis 2010 parce qu'elles sont retrouvées régulièrement en sortie de STEP. Ces deux substances, sont largement utilisées comme anticorrosifs dans les circuits de refroidissement industriels dont les rejets peuvent finir dans les eaux de surface, mais également dans des fluides de dégivrage notamment sur les avions et comme antibuée ou agent de protection de l'argenterie dans les produits de lave-vaisselle (HART et al., 2004).

Pour le benzotriazole, les concentrations enregistrées dans les eaux du Rhône en 2020 à la Porte du Scex varient entre des valeurs en dessous du seuil de quantification (LOQ) et 0.047 µg/L. Cette valeur maximale est inférieure à 2019 (0.085 µg/L). Les concentrations demeurent relativement constantes durant toute l'année avec une légère baisse entre juin et mi-septembre (données non montrées). Le flux annuel 2020 (112 kg) montre une diminution progressive depuis 2016 (figure 11).

L'intervalle des valeurs de concentration du tolyltriazole en 2020 varie entre des valeurs plus basses que la LOQ et au maximum 0.038 µg/L comparable à 2019 (0.036 µg/L). Son flux annuel s'élève à 100 kg ce qui représente une légère augmentation par rapport au 75 kg de 2019 (figure 11).

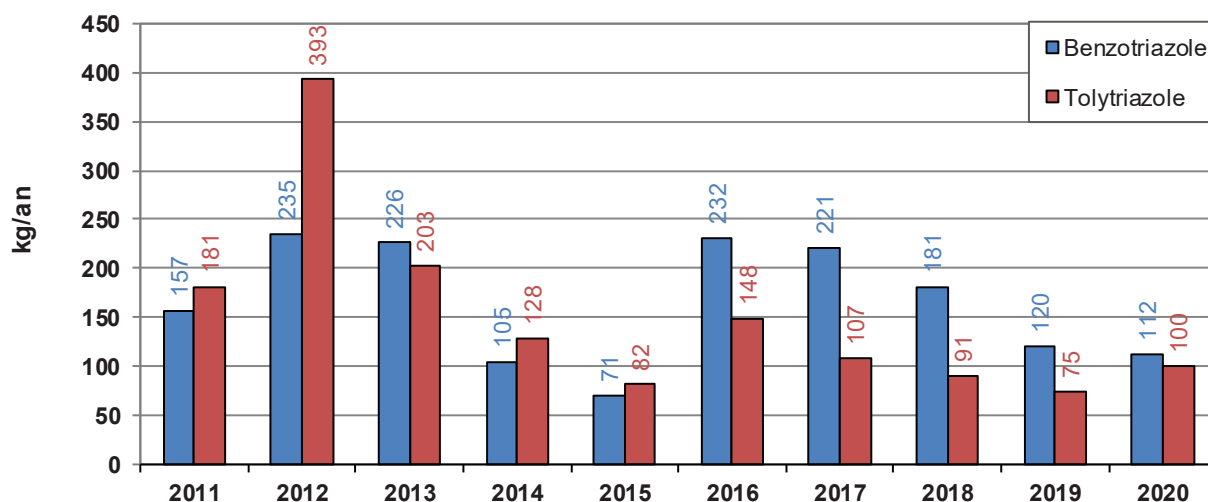


Figure 11 : Evolution des charges en benzotriazole et en tolyltriazole mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex de 2011 à 2020

Figure 11 : Evolution of benzotriazole and tolyltriazole loads in the Rhône River at Porte du Scex between 2011 and 2020

1-4-dioxane

Le 1,4-dioxane est un di-éther cyclique, solvant très soluble dans l'eau, stable, peu volatil, très peu biodégradable dans les STEP et non adsorbable par les filtres à charbon actif. Il est classé par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) dans la catégorie 2B (cancérogène possible pour l'homme). Son seuil d'écotoxicité pour l'environnement est assez haut (PNEC : 57.5 mg/L, ECHA 2021).

Il est utilisé comme solvant dans la fabrication de nombreux produits, notamment pour le secteur de la manufacture, dans les liquides de refroidissement, ou comme agent complexant de grande importance en chimie organique. En Valais et sur le bassin versant amont du Rhône se rejetant dans le Léman, le site industriel de Viège est le plus grand consommateur avec une moyenne de plus de 190 t/an (BERNARD et al. 2020).

Depuis sa mise en évidence en 2014 dans la nappe phréatique à Viège et dans la plaine du Rhône jusqu'à Fully par la campagne NAQUA de l'OFEV, cette substance fait l'objet d'analyses systématiques par le SEN et le Service de la Consommation et des Affaires Vétérinaires (SCAV) (Conseil d'Etat du Valais, 2014). A la même période, l'Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires (OSAV) a recommandé la fermeture des captages dont la concentration en 1,4-dioxane excède 6.6 µg/L car potentiellement cancérigène, et également la recherche de solutions proportionnées pour les captages avec des concentrations excédant 0.66 µg/L.

Depuis 2014, cette substance a été trouvée dans le Grossgrundkanal à Viège (en aval du rejet de la STEP de Lonza) puis dans le Rhône jusqu'à la Porte du Scex et finalement dans le Léman (station de mesure SHL2, PLAGELLAT & KLEIN, 2019). En 2020, les concentrations dans le Léman à 15 m et 100 m de profondeur se situaient entre 0.2 et 0.3 µg/L (PLAGELLAT et al., 2021).

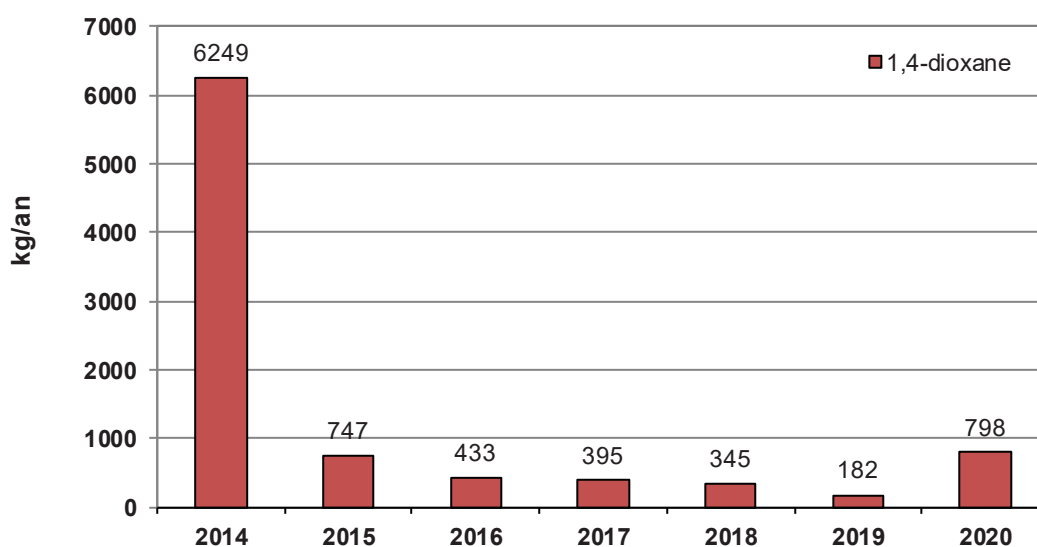


Figure 12 : Evolution des charges en 1,4-dioxane mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex de 2014 à 2020

Figure 12 : Evolution of 1,4-dioxane loads in the Rhône River at the Porte du Scex between 2014 and 2020.

Les concentrations enregistrées en 1,4-dioxane dans les eaux du Rhône en 2020 pour les échantillons moyens de 14 jours varient entre l'absence de cette substance et 0.88 µg/L. Cette concentration maximale a été détectée à la fin novembre 2020. La seconde concentration maximale de l'année 2020 était de 0.34 µg/L.

La charge annuelle calculée pour l'année 2020 s'élève à 798 kg (contre 182 kg en 2019, 345 kg en 2018 et 395 kg en 2017, figure 12). Cette croissance est dû à la haute concentration détectée en novembre 2020. Des investigations menées par le SEN sont actuellement en cours pour découvrir l'origine du 1,4-dioxane détecté à cette période. Pour rappel, en avril 2014 le plus grand émetteur de cette substance a été informé et sommé de réduire au maximum ses rejets et de réaliser un suivi analytique de ce solvant.

MTBE

Le méthyl tertbutyl éther (MTBE) est un additif de l'essence, utilisé par les industries comme solvant dans certains processus. L'analyse du MTBE sur les 26 échantillons récoltés pendant l'année 2020 a permis de détecter cette substance à plusieurs reprises avec une concentration maximale de 0.2 µg/L. Sa charge annuelle représente 389 kg contre 121 kg en 2019 et 93 kg en 2018. Le MTBE est aussi suivi en sortie de STEP des industries. Il n'a pas été détecté dans les échantillons du Léman en 2020 (PLAGELLAT et al., 2021).

Benzidine

En 2019, les travaux de la troisième correction du Rhône dans le secteur de Viège ont dû procéder en période de hautes eaux (mai à septembre) à des pompages de la nappe phréatique vers le Rhône afin de rabattre celle-ci dans un secteur pouvant être contaminé par la décharge industrielle de Gamsenried utilisée par l'industrie chimique depuis près d'un siècle. Des analyses ont révélé la présence de benzidine, qui semblerait provenir d'une ancienne production de phénylhydrazine (Service de l'environnement, 2019). La benzidine étant présente dans les eaux souterraines à des concentrations allant jusqu'à 0.3 µg/L en 2019, un suivi de cette substance ainsi que son produit de dégradation le 4-aminobiphenyle a donc été réalisé sur l'ensemble des échantillons des eaux du Rhône; aucune de ces deux substances recherchées avec une limite de quantification à 0.001 µg/L n'a été quantifiée en 2019 ni en 2020.

4.7 ANALYSES DU LABORATOIRE DE BALE

En 2020, le laboratoire cantonal bâlois a effectué des analyses sur des échantillons prélevés pendant 7 jours. 87 substances ont été analysées dont 40 en commun avec celles analysées dans ce rapport par Scitec Research SA sur 14 jours (tableau 2, Annexes). Pour ces substances communes, dans la majorité des cas, la limite de quantification de la méthode utilisée par le laboratoire de Bâle est plus basse que le laboratoire Scitec Research SA. Pour les substances au-dessus de la limite de quantification pour les deux laboratoires, il n'y a pas de grande différence de concentration (moins d'un ordre de grandeur) et les tendances de hausse ou de baisse au cours de l'année étaient similaires (benzotriazole, diclofenac, metalaxyl, metformine, terbuthylazine). Finalement, les substances mesurées par le laboratoire de Bâle qui avaient une moyenne supérieure à 0.05 µg/L sont les suivantes : acesulfam (0.17 µg/L), ibuprofen (0.06 µg/L), iomeprol (0.07 µg/L), iopromid (0.15 µg/L), metformine (0.27 µg/L), sucralose (0.06 µg/L).

4.8 CONCENTRATIONS PRESENTES PAR RAPPORT A L'ECOTOXICITE DES SUBSTANCES

Le Centre Ecotox, spécialisé dans le domaine de l'écotoxicologie appliquée, a développé des critères de qualité en exposition aiguë et chronique pour une série de substances pertinentes⁶. Si la concentration mesurée est supérieure au critère de qualité, le milieu peut présenter un risque chimique pour les organismes qui y vivent. Sur un total de 174 paramètres analysés en 2020 (produits phytosanitaires, API et autres substances telles que des anticorrosifs), le Centre Ecotox propose une concentration moyenne annuelle admissible (NQE-MA) pour 39 de ces substances (Centre Ecotox 2020).

Les valeurs maximales de concentrations des produits à la Porte du Scex pendant l'année ont été comparées au critère de qualité relatif à la pollution chronique (NQE-MA) dont l'emploi est conseillé pour la surveillance de l'état chimique des eaux et pour évaluer le risque lié à la libération continue de micropolluants à long et moyen terme (WITTMER, MOSCHET et al. 2014). Dans le cas présent, aucun cas de dépassement des NQE-MA n'a été observé dans le Rhône.

Ce constat diffère des mesures réalisées par l'EAWAG sur les petits cours d'eau fortement impactés par les produits phytosanitaires d'origine agricole (LANGER et al. 2017). Nous relevons toutefois que les mélanges de substances chimiques ne sont pas pris en compte, comme dans la plupart des études écotoxicologiques.

4.9 OBSERVATION DES EAUX SOUTERRAINES ET GROUPE STRATEGIE MICROPOLLUANTS EN VALAIS

Afin de mieux appréhender la problématique des micropolluants sur le bassin versant du Rhône amont et de définir une stratégie d'amélioration continue permettant notamment de réduire l'impact des traitements pesticides dans les eaux de surface, le Conseil d'Etat du Valais a nommé en 2017 un groupe stratégie micropolluants. Ce groupe a pour objectif de mettre en place et suivre des mesures prioritaires et concertées entre le Service de l'environnement (SEN), le Service de l'agriculture (SCA) et le Service de la Consommation et des Affaires Vétérinaires (SCAV) devant permettre de réduire les apports en micropolluants dans les eaux souterraines et les eaux de surface.

En 2018, le SCA a adopté et présenté un plan d'action lors d'un communiqué de presse le 22 octobre 2018 (SCA, 2018). Ce plan élaboré avec la profession, ciblé sur la viticulture et l'arboriculture, vise prioritairement la protection des personnes et des eaux. Il est décliné en 6 objectifs et 34 mesures. En 2019, les domaines agricoles de l'Etat poursuivent la mise en œuvre du plan cantonal de réduction des risques de produits phytosanitaires afin d'approcher les 80% en culture biologique.

Parallèlement au suivi de la qualité des eaux du Rhône, le Service de l'environnement du canton du Valais surveille la qualité de la nappe phréatique du Rhône sur une cinquantaine de points d'eau (piézomètres) choisis pour compléter les données fournies par le réseau NAQUA (puits d'alimentation en eau potable).

Le fongicide chlorothalonil qui a été largement utilisé en agriculture jusqu'en 2019 et mis en évidence en plusieurs endroits dans les eaux souterraines a fait l'objet d'investigations. Des analyses du chlorothalonil et de ses métabolites ont été conduites dès novembre 2019 sur les eaux souterraines. Sur les 50 échantillons prélevés en 2019 entre Naters et Port-Valais, 18 étaient contaminés par des métabolites du chlorothalonil, dont 14 avec une concentration supérieure à 0.1 µg/L. Les concentrations maximales observées étaient de 0.13 µg/L pour le métabolite R417888 et de 0.9 µg/L pour le métabolite R471811.

⁶ <https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/>

Les prélèvements de 2020 dans les eaux souterraines ont essentiellement été réalisés sur les piézomètres ayant présentés par le passé des déficits de qualité des eaux de la nappe, ainsi que sur des secteurs qui n'avaient pas encore pu être investigués en 2019. En coordination avec le Service cantonal de l'agriculture (SCA), une série de puits d'irrigation a en outre également été échantillonnée pour vérifier une éventuelle contamination des eaux souterraines par ces pesticides en zone agricole. Sur 6 puits analysés en août 2020, 3 se sont ainsi révélés contaminés.

A l'échelle de la plaine du Rhône, les concentrations des métabolites R417888 et R471811 du chlorothalonil mesurées dans les eaux souterraines lors des campagnes de 2019 et 2020 sur un même point d'eau ont globalement diminué. Pour ce qui concerne la zone agricole, les campagnes de prélèvement réalisées en 2020 seront reproduites en 2021 pour vérifier si une telle tendance s'observe également. Depuis 2020, 4 métabolites du chlorothalonil sont désormais analysés dans le Léman mais aucun d'entre eux n'a été détecté (LOQ = 0.025 µg/L) (PLAGELLAT et al. 2021).

5. CONCLUSIONS

En général, la charge en pesticides dans le Rhône à la Porte du Scex a diminué (250 kg en 2020, 280 kg en 2019). Bien que la charge des pesticides d'origine non industrielle transitant par le Rhône ait légèrement baissé en 2020 par rapport aux années précédentes, les herbicides sont toujours bien présents. Elle atteint environ 220 kg en 2020 contre 241 kg en 2019 et 293 kg en 2018. Les charges proviennent essentiellement des herbicides comme le glyphosate et l'AMPA qui cumulent 162 kg, suivis par la terbuthylazine et ses produits de dégradation (46 kg).

Cette année, la fraction des pesticides d'origine industrielle représente 11 % par rapport à la charge totale estimée à la Porte du Scex, très similaire à ce qui a été estimé en 2019 (14%). La charge de ces pesticides était proche de celle de 2019 (28 kg en 2020 contre 39 kg en 2019).

En ce qui concerne les principes actifs pharmaceutiques (API), les charges cumulées des 37 substances prises en compte en 2020 s'élèvent à environ 2.7 tonnes (sans la guanylurée). La part de la production industrielle est de 145 kg (contre 132 kg en 2019, 341 kg en 2018, 672 kg en 2017).

La metformine, antidiabétique d'origine domestique introduite dans la liste des substances analysées en 2015, représente une charge annuelle de 2.1 tonnes en 2020 (soit 78% des 2.7 tonnes). Cette substance est également bien présente dans les eaux du Léman. La guanylurée, son principal produit de dégradation, a été analysée comme en 2019 et représente une charge annuelle de 3.8 tonnes en 2020. La méthénamine est le 3^{ème} API le plus présent dans les eaux du Rhône (charge annuelle de 357 kg). Néanmoins, son utilisation ne se limite pas à une utilisation médicamenteuse et sa source principale dans le Rhône n'a pas encore été déterminée.

Les exigences de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluants, intégrées dans les autorisations de rejet des trois principales stations d'épuration de l'industrie chimique depuis septembre 2010, ont donc permis une nette diminution des quantités de pesticides qui étaient présents dans les eaux du Rhône. Les autorisations ont été renouvelées en 2016 avec le renforcement de certaines exigences, notamment sur les eaux de refroidissement. Néanmoins, les effets de ces exigences sur les rejets de médicaments sont moins visibles que sur les pesticides. Les rejets de certains principes actifs médicamenteux (i.e mépivacaïne, bupivacaïne, la ropivacaïne et BMS-14-apixaban) ont été mesurés au-dessus de la limite fixée des 200 g/j par le Canton du Valais mais sur une période très limitée. L'industrie reste active dans la mise en place de mesures correctives notamment par le traitement des effluents par des filtres à charbons actifs qui montrent leur efficacité depuis fin 2017.

Le 1,4-dioxane, retrouvé dans la nappe phréatique à Viège et dans une moindre mesure le long de la plaine du Rhône et le Léman, est entré dans la liste des micropolluants suivis dans les eaux du Rhône dès 2014. La charge véhiculée par le Rhône qui diminuait de façon progressive ces dernières années s'est accrue en 2020, proches des valeurs de 2015 (798 kg en 2020 contre 182 kg en 2019, 345 kg en 2018 et 747 kg en 2015). Cette charge est néanmoins bien plus basse que les 6 tonnes estimées en 2014.

6. REMERCIEMENTS

Nous remercions Mme Joëlle Blanc de l'OFEV pour la transmission des données de Bâle, Daniel Obrist et Pierre Mange pour la transmission des données des industries valaisannes.

7. BIBLIOGRAPHIE

BERNARD, M. et MANGE, P. (2015) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2014, 144-162.

BERNARD, M., FAUQUET, L. et MANGE, P. (2017) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2016, 125-142

BERNARD, M., MANGE, P. et MAEDER, I. (2020) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2019, 128-145

Conseil scientifique de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman (CIPEL) (2015) : Rapports sur les études et recherches entreprises dans le bassin lémanique, Programme quinquennal 2011-2015, Campagne 2014, ISSN 1010 - 8432

Centre Ecotox (2020) : Propositions de critères de qualité en exposition aiguë et chronique pour une série de substances pertinentes pour la Suisse. <https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/>

Conseil d'Etat du Valais. (2014) : Pollution entre Viège et Niedergesteln, nouveaux résultats, Communiqué pour les médias, 20 mai 2014.

DETEC (2016). Ordonnance du DETEC, 814.201.231 concernant la vérification du taux d'épuration atteint avec les mesures prises pour éliminer les composés traces organiques dans les installations d'épuration des eaux, 3 novembre 2016.

DOPPLER, T. MANGOLD, S. WITTMER, I. SYCHER, S. COMTE, R. STAMM, C. SINGER, H. JUNGHANS, M. KUNZ, M. (2017) : Hohe PSM-Belastung in schweizer Bächen. Aqua & Gaz n°4, 46-56.

EDDER, P., ORTELLI, D. et RAMSEIER, S (2006) : Métaux et micropolluants organiques. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2005, 65-87.

European Food Safety Authority (2014): Conclusion on pesticide peer review conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance orthosulfamuron. EFSA Journal, 12(3):3353

ECHA (European Chemicals Agency), <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15907/6/1>, consulté le 26.05.21.

HART, D., DAVIS, LC., ERICKSON, LE. et CALLENDER, TM. (2004) : Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. Microchem J 77, 9-7.

LANGER, M., JUNGHANS, M., SPYCHER, S., KOSTER, M., BAUMGARTNER, C., VERMEIRSEN, E., WERNER, I. (2017) : Hohe Ökotoxikologische Risiken in Bächen. Aqua & Gaz n°4, 58-68.

LOIZEAU, J-L., EDDER, P., DE ALENCASTRO, L. F., CORVI, C. et RAMSEIER GENTILE, S (2013) : La contamination du Léman par les micropolluants. Revue de 40 ans d'études. Arch.Sci. 66: 117-136

METEOSUISSE (2017) : Bulletin climatologique année 2016. Genève, 12 p.

METEOSUISSE (2021) : Bulletin climatologique année 2020. Genève, 12 p.

OPBD (2016) Ordonnance du DFI sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessibles au public du 16 décembre 2016 (OPBD RS 817.022.11)

OEAUX (1989) Ordonnance sur la protection des eaux du 28 octobre 1989 (OEaux RS 814.201).

PLAGELLAT C., KLEIN A. (2019) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut. Campagne 2018, p.162-181.

PLAGELLAT C., (2020) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2019, 2020, p64-85.

PLAGELLAT C., ORIEZ A., CHEVRE N., (2021) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2020, 2021, p109-132.

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

SCHEURER, M., MICHEL, A., BRAUCH, H.J. et al. (2012) : Occurrence and fate of the antidiabetic drug metformin and its metabolite guanilyurea in the environment and during drinking water treatment. *Water Res*46: 4790–4802

SEN-Service de l'environnement du Valais. (2019) : Ancienne décharge de Gamsenried. Mise en évidence de benzidine, Communiqué de presse, 1er avril 2019.

SCA-Service de l'agriculture du Valais (Oct.2018) : Plan d'action cantonal pour la réduction des risques lors d'utilisation de produits phytosanitaires.

SPE-VS Service de la protection de l'environnement du canton du Valais, (2008) : Groupe Stratégie micropolluants – Valais, Ligne directrice du 24 juin 2008.

VILIMANOVIC, D., ANDALURI, G., HANNAH, R. et al. (2020): Occurrence and aquatic toxicity of contaminants of emerging concern (CECs) in tributaries of an urbanized section of the Delaware River Watershed. *AIMS Environmental Science* 7 (4), 302-319

WITTMER, I. JUNGHANS, H. SINGER, H. et STAMM, C. (2014) : Micropolluants – stratégie d'évaluation pour les micropolluants organiques de sources non ponctuels. Etude réalisée sur mandat de l'OFEV. Eawag, Dübendorf

WITTMER, I., MOSCHET, C., SIMOVIC, J., SINGER, H., STAMM, C., HOLLENDER, J., JUNHANS, M., LEU, C. (2014): über 100 Pestizide in Flüssigwässern, *Aqua & Gas* n°3, 32-43

8. ANNEXES

Tableau 2 : résultats des analyses par Scitec Research SA à la Porte du Scex (µg/L). Le total des pesticides et des API est la somme des valeurs quantifiables (>LOQ) et détectées (<LOQ ; 0.005 µg/L). / Table 2 : results of the analyses by Scitec Research SA at the Porte du Scex (µg/L). The total of pesticides and API is the sum of the quantified values (>LOQ) and detected values (<LOQ ; 0.005 µg/L).

Sample ID	Concentrations en µg/L	Date de l'analyse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	Valeur max
			06.01.2020	06.01.2020	06.02.2020	06.02.2020	06.03.2020	06.03.2020	06.03.2020	06.03.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	06.04.2020	
chem substance		NA = non analysé, case vide = non détecté, < LOQ = détecté mais inférieur au seuil de quantification, * nouvelles substances 2020																											
1	2,6-Dichlorobenzamide	<0.01																											0.000
2	Abamectine	<0.10																											0.000
3	Alachlor	<0.01																											0.000
4	Amisulburon	<0.01																											0.000
5	AMPA	<0.01	0.015	0.012	<0.01	<0.01	0.032	<0.01	0.035	0.012	0.024	0.022	0.013	0.013	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	0.035	0.037	0.021	<0.01	0.019		<0.01	0.012	0.021	0.037
6	Atrazine	<0.01																											0.000
7	Atrazine-2-hydmyl	<0.01																											0.000
8	Atrazine-désethyle	<0.01																											0.000
9	Atrazine-déisopropyle	<0.01																											0.000
10	Azoxystrobin	<0.01																											0.000
11	Benazoxobor	<0.01																											0.000
12	Bentazone	<0.01																											0.000
13	Bicyclopyronil	<0.01																											0.000
14	Boscalid	<0.01																											0.000
15	Carbendazim	<0.01																											0.000
16	Carbendazim	<0.01																											0.000
17	Chlorothalop-ppropargyl	<0.01																											0.000
18	Chlorothalop	<0.025																											0.000
19	Chlorothalop R417888 *	<0.025																											0.000
20	Chlorothalop R417811 *	<0.025																											0.000
21	Chlorothalop R611965 *	<0.01																											0.000
22	Chlorothalop SYN507900 *	<0.01																											0.000
24	Chlorotoluron	<0.01																											0.000
23	Chlorpyrifos-éthyle *	<0.1																											0.000
25	Clomifène	<0.01																											0.000
26	Clomifène	<0.01																											0.000
27	Cyproconazole	<0.01																											0.000
28	Cyprodinil	<0.01																											0.000
29	Cyromazine	<0.01																											0.000
30	Dalépréthuron	<0.01																											0.000
31	Diazinon	<0.01																											0.000
32	Dicofolpéthol	<0.01																											0.000
33	Dicyclanil	<0.01																											0.000
34	Difénothiazole	<0.01																											0.000
35	Difénothiazole	<0.01																											0.000
36	Diméthuron	<0.01																											0.000
37	Diméthachlore	<0.01																											0.000
38	Diméthoate	<0.01																											0.000
39	Diméthomorph	<0.01																											0.000
40	Dinoseb	<0.01																											0.000
41	Dinoseb	<0.01	<0.01	<0.01																									0.000
42	Duron	<0.01								0.035	<0.01			<0.01	<0.01														0.035
43	Endosulfan sulfate	<0.01																											0.000
44	Epoconazole *	<0.01																											0.000
45	Ethoxysulfuron	<0.10																											0.000
46	Fénarimol	<0.01																											0.000
47	Fenhexamide	<0.01																											0.000
48	Fenpropidin	<0.01																											0.000
49	Fenpropimorph	<0.01																											0.000
50	Fenpyrazamine	<0.01																											0.000
51	Fénuron	<0.01																											0.000
52	Fluazifop-butyl	<0.01																											0.000
53	Fluazinam	<0.01																											0.000
54	Fluoxonil	<0.01	<0.01	<0.01																									0.000
55	Fluorfenuron	<0.01																											0.000
56	Fluribipyrrol	<0.01																											0.000
57	Flurpyralid	<0.01																											0.000
58	Fluthiacrole	<0.01																											0.000
59	Foramsulfuron	<0.01			<0.01	<0.01	<0.01																						0.000
60	Furathocarbe	<0.01																											0.000
61	Glufoxicarb	<0.01																											0.000
62	Glyphosate	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		0.021	0.040	0.028	0.037	0.024	0.026	0.022	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.019	0.016	0.023	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		0.040	
63	Haloxyfuron	<0.01																											0.000
64	Imidacloprid *	<0.01																											0.000
65	Indoxacarb	<0.01																											0.000
66	Iodosulfuron-méthyle	<0.01			<0.01	<0.01	<0.01														0.031	0.010	<0.01	<0.01	0.034	<0.01	<0.01	0.034	
67	Isoproturon	<0.01																											0.000
68	Isoproturon	<0.01																											0.000
69	Isosabén	<0.01																											0.000
70	Léfénacé	<0.01																											0.000
71	Linuron	<0.01																											0.000
72	Lurénuron	<0.01				</																							

Tableau 3 : Concentration des micropolluants analysés durant la campagne d'échantillonnage amont-aval des sites industriels, par Scitec Research SA (µg/L). / Table 3 : Concentration of the micropollutants in Rhône at the upstream and downstream of the main industrial sites, analysed by Scitec Research SA (µg/L).

Numéro station		01	02	05	03	04	01	02	05	03	04
Lieu du prélèvement (moyen 24h) Coordonnées	Limite de quantification (µg/L)	Raron 2°627'856 / 1°128'463	Turtmann 2°620'167 / 1°128'743	Aval Martigny 2°569'614 / 1°110'236	Amont Cimo 2°564'339 / 1°123'182	SATOM 2°563'287 / 1°125'118	Raron 2°627'856 / 1°128'463	Turtmann 2°620'167 / 1°128'743	Aval Martigny 2°569'614 / 1°110'236	Amont Cimo 2°564'339 / 1°123'182	SATOM 2°563'287 / 1°125'118
Date de l'échantillon		10.03.2020	10.03.2020	10.03.2020	10.03.2020	10.03.2020	17.11.2020	17.11.2020	17.11.2020	17.11.2020	17.11.2020
NA = non analysé, case vide = non détecté, < LOQ = détecté mais inférieur au seuil de quantification, * nouvelles substances											
Pesticides											
1	2,6-Dichlorobenzamide	<-0.01									
2	Abaméctine	<-0.10									
3	Alachlor	<-0.01									
4	Amidosulfuron	<-0.01									
5	AMPA	<-0.025	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
6	Atrazine	<-0.01									
7	Atrazine-2-hydroxy	<-0.01									
8	Atrazine-déséthyle	<-0.01									
9	Atrazine-désisopropyle	<-0.01									
10	Azoxystrobine	<-0.01									
11	Bénoxacor	<-0.01									
12	Bentazone	<-0.01									
13	Bicyclopyrone	<-0.01									
14	Boscalid	<-0.01									
15	Carbendazime	<-0.01									
16	Carbofuran	<-0.01									
17	Chloridazone	<-0.01									
18	Chlorothalonil R417888 *	<-0.025	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
19	Chlorothalonil R471811 *	<-0.025	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
20	Chlorothalonil R611965 *	<-0.025	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
21	Chlorothalonil SYN507900 *	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
22	Chlorotoluron	<-0.01									
23	Chlorpyrifos-éthyle *	<-0.01	NA	NA	NA	NA					
24	Ciodinafop-propargyl	<-0.1									
25	Clofentézine	<-0.01									
26	Clofazone	<-0.01									
27	Cyproconazole	<-0.01									
28	Cyprodinil	<-0.01									
29	Cyromazine	<-0.01									
30	Diafenthiuron	<-0.01									
31	Diazinon	<-0.01									
32	Diclotophos	<-0.01									
33	Dicyclanil	<-0.01									
34	Difénoconazole	<-0.01									
35	Difénoxuron	<-0.01									
36	Diméthuron	<-0.01									
37	Diméthachlore	<-0.01									
38	Diméthoate	<-0.01									
39	Diméthomorphe	<-0.01									
40	Dinosébe	<-0.01									
41	Dinolérbe	<-0.01		0.011	0.198		0.09			0.072	
42	Diuron	<-0.01							0.012	0.01	
43	Endosulfan sulfate	<-0.01									
44	Epoxiconazole *	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA				
45	Ethoxysulfuron	<-0.10									
46	Fénarimol	<-0.01									
47	Fenhexamide	<-0.01									
48	Fenpropiidine	<-0.01									
49	Fenpropimorphe	<-0.01									
50	Fenpyrazamine	<-0.01									
51	Fénuron	<-0.01									
52	Fluazfop-butyle	<-0.01									
53	Fluazinam	<-0.01									
54	Fludioxonil	<-0.01									
55	Fluoméfuron	<-0.01									
56	Fluroxypyr	<-0.01									
57	Flurprimidol	<-0.01									
58	Flusilazole	<-0.01									
59	Foramsulfuron	<-0.01									
60	Furathiocarbe	<-0.01									
61	Glufosinate	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
62	Glyphosate	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
63	Hexaflumuron	<-0.01									
64	Imidacloprid *	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA				
65	Indoxacarbe	<-0.01									
66	Iodosulfuron-méthyle	<-0.01									
67	Isoproturon	<-0.01									
68	Isoprazam	<-0.01									
69	Isoxaben	<-0.01									
70	Lénacile	<-0.01									
71	Linuron	<-0.01									
72	Luténurone	<-0.01									
73	Mandipropamide	<-0.01									
74	MCPA *	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA				
75	Mécoprop	<-0.01							0.014	0.012	0.015
76	Mépanpyrim	<-0.01									
77	Mésotrione	<-0.01									
78	Métalaxyl	<-0.01									
79	Métazachlore *	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA				
80	Méthidathion	<-0.01									
81	Méthoxyflénozide	<-0.01									
82	Métolachlore	<-0.01									
83	Métoxuron	<-0.01									
84	Métribuzine *	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA				
85	Métsulfuron-méthyle	<-0.01									
86	Molinate	<-0.01									
87	Nicosulfuron *	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA				

Rapport de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman, Campagne 2020, 2021

Numéro station		01	02	05	03	04	01	02	05	03	04	
Lieu du prélèvement (moyen 24h) Coordonnées	Limite de quantification (µg/L)	Raron 2°627'856 / 1°128'463	Turtmann 2°620'167 / 1°128'743	Aval Martigny 2°569'614 / 1°110'236	Amont Cimo 2°564'339 / 1°123'182	SATOM 2°563'287 / 1°125'118	Raron 2°627'856 / 1°128'463	Turtmann 2°620'167 / 1°128'743	Aval Martigny 2°569'614 / 1°110'236	Amont Cimo 2°564'339 / 1°123'182	SATOM 2°563'287 / 1°125'118	
Date de l'échantillon		10.03.2020	10.03.2020	10.03.2020	10.03.2020	10.03.2020	17.11.2020	17.11.2020	17.11.2020	17.11.2020	17.11.2020	
NA = non analysé, case vide = non détecté, < LOQ = détecté mais inférieur au seuil de quantification, * nouvelles substances												
88	Orthosulfamuron	<-0.01										
89	Oryzalin	<-0.01										
90	Oxadixyl	<-0.01										
91	Penconazole	<-0.01										
92	Phosalone	<-0.01										
93	Picoxystrobine	<-0.01										
94	Pinoxadène	<-0.01										
95	Pirimicarbe	<-0.01										
96	Prétilachlore	<-0.01										
97	Profénofos	<-0.01										
98	Prométryne	<-0.01										
99	Propamocarbe	<-0.01										
100	Propanil	<-0.01										
101	Propiconazole	<-0.01										
102	Propoxur	<-0.01										
103	Prosulfocarbe	<-0.01										
104	Pymétrozine	<-0.01										
105	Pyrifénox	<-0.01										
106	Pyritalide	<-0.01										
107	Simazine	<-0.01										
108	Simazine-2-hydroxy	<-0.01										
109	S-Metolachlor *	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA					
110	Solatenol	<-0.01										
111	Spinosad	<-0.01										
112	Sproxamine	<-0.01										
113	Tébuconazole	<-0.01										
114	Tébufenpyrade	<-0.01										
115	Tébutame	<-0.01										
116	Téflubenzuron	<-0.01										
117	Terbuméton	<-0.01										
118	Terbutylazine	<-0.01										
119	Terbutylazine-2-hydroxy	<-0.01										
120	Terbutylazine-déséthyle	<-0.01										
121	Terbutryne	<-0.01										
122	Thiabendazole	<-0.01										
123	Thiacloprid *	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA					
124	Thiamethoxam *	<-0.01	NA	NA	NA	NA	NA					
125	Thiobencarb	<-0.01										
126	Thiocyclame	<-0.01										
127	Trifloxystrobine	<-0.01										
128	Trifloxysulfurone	<-0.01										
129	Triflumuron	<-0.10										
130	Trifluraline	<-0.01										
Autres												
1	Benzotriazole	<-0.01	0.018	0.0215	0.016	0.039	0.038	0.019	0.0245	0.049	0.049	0.057
2	Tolytriazole	<-0.01		0.017	0.014	0.023	0.024	0.011	0.018	0.025	0.037	0.046
3	1,4-Dioxane	<-0.05							0.2	0.29	0.22	0.27
4	Méthyl tert-butyl éther (MTBE)	<-0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
5	Benzidine	<-0.01										
6	4-Aminobiphenyl	<-0.01										
API & métabolites												
1	Azithromycine *	<-0.001	NA	NA	NA	NA	NA					
2	Benzonalate	<-0.01										
3	BMS-14-Apixaban	<-0.01										
4	Bupivacaine	<-0.01										
5	Carbamazépine	<-0.01										
6	Carbidopa	<-0.01										
7	Carisoprodol	<-0.01										
8	Cibamino-(S)	<-0.01										
9	Cibazépine	<-0.01										
10	Clarithromycine *	<-0.10	NA	NA	NA	NA	NA					
11	Déanol	<-0.01										
12	Diclofénac	<-0.01	0.01	0.015	0.012	0.018	0.019	0.03	0.0165	0.032	0.031	0.027
13	Guanylurea	<-0.01	2.24	1.155	0.403	1.16	0.892	0.368	0.9105	0.866	1.06	1.58
14	Irbésartan	<-0.01										
15	Mémantine hydrochloride	<-0.01										
16	Mépvacaine	<-0.01										
17	Metformine	<-0.05	0.359	0.4265	0.296	0.439	0.763	0.413	0.3335	0.427	0.447	0.519
18	Méthénamine	<-0.01									0.077	0.105
19	NOV-14-BOC	<-0.01										
20	Prilocaine	<-0.01					0.011				0.01	
21	Propofol	<-0.10										
22	Ribavarine	<-0.01										
23	Ropivacaine	<-0.10										
24	Sulfaméthoxazole	<-0.01										
25	Ticlopidine	<-0.10										
26	Triméthazidine d'hydrochloride	<-0.01										
27	Xipamide	<-0.01										
28	Substance 1	<-0.01										
29	Substance 2	<-0.01										
30	Substance 3	<-0.01										
31	Substance 4	<-0.01										
32	Substance 5	<-0.01										
33	Substance 6	<-0.05										
34	Substance 7	<-0.01										
35	Substance 8	<-0.01										
36	Substance 9	<-0.01										
37	Substance 10	<-0.01										
38	Substance 11	<-0.01										