

## MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE

## MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE RIVER RHÔNE

### Campagne 2011

PAR

**Marc BERNARD, Cédric ARNOLD, Pierre MANGE et Daniel OBRIST**

SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT, CP 478, CH – 1951 SION

#### RÉSUMÉ

*111 produits phytosanitaires, douze principes actifs pharmaceutiques et deux autres composés non volatils ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône en amont du Léman tout au long de l'année 2011. Un seul produit phytosanitaire dépasse les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux de 0.1 µg/L, le Mesotrion détecté avec une valeur de 0.14 µg/L. Sur les dix principes actifs pharmaceutiques recherchés, neuf ont été retrouvés dans les eaux du Rhône à des concentrations relativement élevées avec un maximum de 1.1 µg/L pour la Prilocaine.*

*En termes de flux annuels, les quantités totales des produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône en 2011 ont diminué avec 845 kg par rapport à 1010kg en 2010. Les charges de Dinoterb sont tombées à 13 kg en 2011 par rapport aux 434 kg en 2010. Les quantités de médicaments ont chuté avec 677 kg, comparées à 1'560 kg en 2010.*

#### ABSTRACT

*111 pesticides, twelve pharmaceutical active substances, and two other non-volatile compounds were systematically tested for in the waters of the segment of the Rhône upstream of Lake Geneva throughout 2011. A single pesticide was found at levels above those stipulated by the Water Protection Order (0.1 µg/L); this was Mesotrion, which was found at a level of 0.14 µg/L. Of the twelve pharmaceutical active substances tested for, nine were identified in the water of the Rhône at relatively high concentrations, the highest level (1.1 µg/L) being found for prilocaine.*

*In terms of annual flows, the total quantities of the pesticides that had flowed through the Rhône in 2011 had fallen to 845 kg versus 1010 kg in 2010. The levels of Dinoterm had fallen to 13 kg in 2011, compared to 434 kg in 2010. The quantities of pharmaceuticals had fallen to 677 kg compared to 1560 kg in 2010.*

## 1. INTRODUCTION

Grâce au développement des méthodes analytiques, la CIPEL mettait en évidence en 2004 et 2005 plus de trente produits phytosanitaires et autres micropolluants dans les eaux du Léman. Les contrôles subséquents avaient permis de démontrer qu'une part importante de ces substances provenait d'industries chimiques implantées en région du Rhône amont (EDDER *et al.* 2006). Le choix des paramètres analysés répond en priorité aux critères suivant : substances produites ou formulées dans les industries situées dans le bassin versant, produits utilisés en agriculture, polluants présents lors de screening et substances analysées en routine dans le laboratoire chargé des analyses.

Les normes de rejets pour les industries concernées furent renforcées en septembre 2005 puis en 2010 avec la mise en application de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluant. 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 la protection de l'environnement du canton du Valais (BERNARD *et al.*, 2007, 2011 ; BERNARD et ARNOLD, 2008, 2009, 2010).

Cet article présente les résultats des investigations réalisées en 2011 et les compare avec ceux obtenus de 2006 à 2010.

## 2. ECHANTILLONAGE

### 2.1 Rhône amont Porte du Scex

La station de prélèvement et d'échantillonnage automatique de la Porte du Scex est intégrée dans le réseau de surveillance nationale continue des cours d'eau suisses (NADUF) de la Confédération. 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 sur 14 jours à une fréquence de 3 prises aliquotes par heure. L'échantillon est récolté directement dans un flacon en verre placé dans une enceinte réfrigérée à 5 °C. Dès la fin du prélèvement, l'échantillon est expédié par express au laboratoire en charge des analyses. 26 échantillons moyens 14 jours ont ainsi été prélevés en 2011.

### 2.2 Rhône amont et aval de Viège et de Monthey

Le 22 février et le 25 novembre 2011, des échantillons moyens 24 heures ont été prélevés dans le Rhône en amont et aval de Viège et de Monthey, permettant ainsi d'encadrer deux des plus grands secteurs industriels situés à Viège et Monthey. Les deux périodes de prélèvements correspondent à des périodes d'étiage du Rhône. Dès la fin du prélèvement, les échantillons ont été expédiés par express au laboratoire en charge des analyses pour la détermination de l'ensemble des substances figurants en annexe.

## 3. MÉTHODOLOGIE

La liste complète des substances recherchées est donnée en annexe 1 et 2; elle comprend à 111 produits phytosanitaires, douze principes actifs pharmaceutiques, deux agents anticorrosion (le benzotriazole et le Tolytriazole). Le Bisphénol A n'a pas pu être recherché par le laboratoire en 2011. Deux nouvelles substances ont été introduites à partir du premier septembre 2011 : le Sulfaméthoxazole, un antibiotique sulfamidé et le Diclofenac, un analgésique. Ces deux dernières substances ont été retenues par l'Office fédéral de l'environnement OFEV comme substances organiques en traces à suivre prioritairement dans les eaux (DETEC 2009).

### 3.1 Analyses

Toutes les analyses ont été réalisées par le laboratoire Scitec Research SA, Laboratoire d'analyses chimique, bactériologique et environnement, situé à Lausanne. Les méthodes d'analyse sont décrites dans BERNARD et ARNOLD, 2008.

Les résultats d'analyses inférieurs au seuil de quantification, en général inférieurs à 0.01 µg/L, présentés dans le tableau en annexe sont mentionnés « bmdl ».

### 3.2 Contrôles

Le laboratoire mandaté est accrédité selon la norme ISO CEI LEN 17025 ainsi qu'auprès du Département de la Santé de l'état de New-York (NYDOH), dans le cadre du programme ELAP (Environmental Laboratory Approval Program). Il participe également aux intercalibrations organisées par la CIPEL.

L'évolution des micropolluants lors de la conservation des échantillons a été testée en 2008 par le groupe méthodologie de la CIPEL et rapportée dans BERNARD *et al.* (2011).

## 4. RÉSULTATS

### 4.1 Concentrations des produits phytosanitaires dans les eaux du Rhône

La figure 1 présente les résultats de l'analyse des 26 échantillons du Rhône prélevés à la Porte du Scex en 2011 (voir aussi tableau en annexe 1).

Une seule substance dépasse temporairement les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux, 0.1 µg/L) en 2011 : Le Mesotrion a atteint des valeurs allant jusqu'à 0.14 µg/L (échantillon du 31.10.2011).

Par rapport à la période 2006-2010, les concentrations maximales des produits phytosanitaires sont en diminution pour la plupart des substances (figure 2). La même observation peut être faite sur les concentrations en produits phytosanitaires sur les eaux du lac Léman depuis 2006 (EDDER et al. 2008 et ORTELLI et al, 2009, 2011).

Les échantillons du Rhône 2011 ont révélé la présence marquée et constante de Dicyclanil (moyenne de 0.025µg/L) un produit antiparasitaire de lutte contre les myases, utilisé pour le traitement des ovins, mais non homologué en Suisse. Cette substance produite par l'industrie chimique Lonza jusqu'à fin 2008, pourrait être utilisée par certains éleveurs de moutons dans le haut Valais ayant constitué des stocks à titre privé. Cette hypothèse est à considérer du fait que l'office vétérinaire du canton du Valais ne distribue plus de produits antiparasitaires pour le traitement des moutons depuis plus de deux ans.

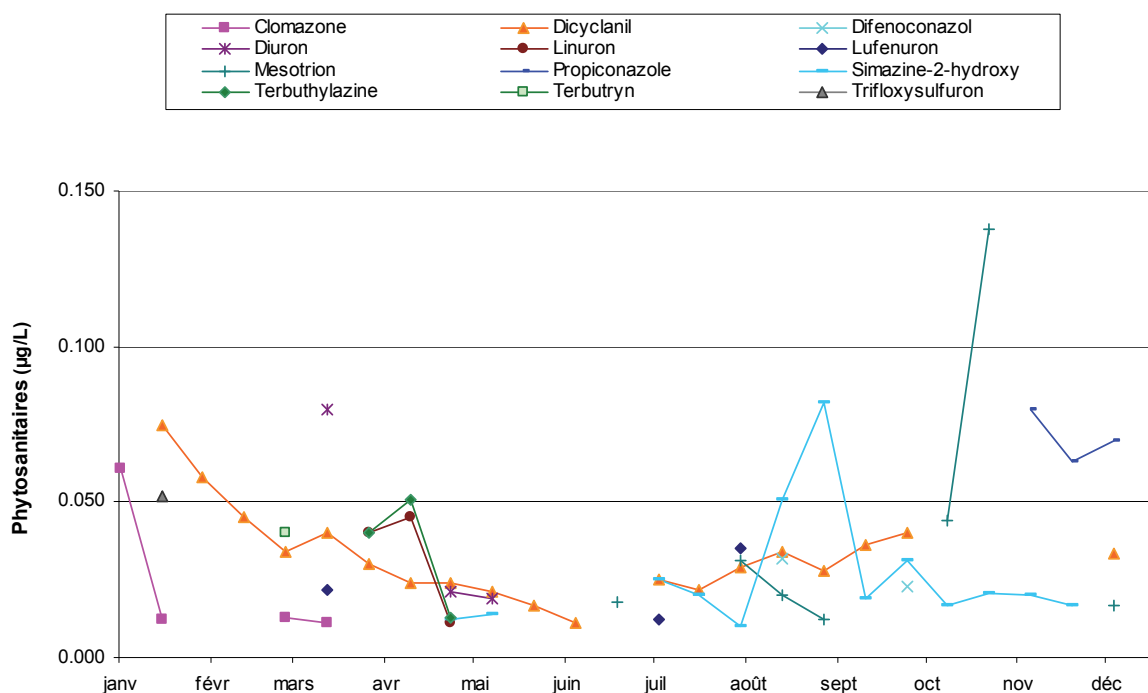


Figure 1 : Évolution des concentrations des principaux produits phytosanitaires dans le Rhône à la Porte du Scex en 2011.

Figure 1 : Evolution of concentration of substances detected in the Rhône River at the Porte du Scex in 2011

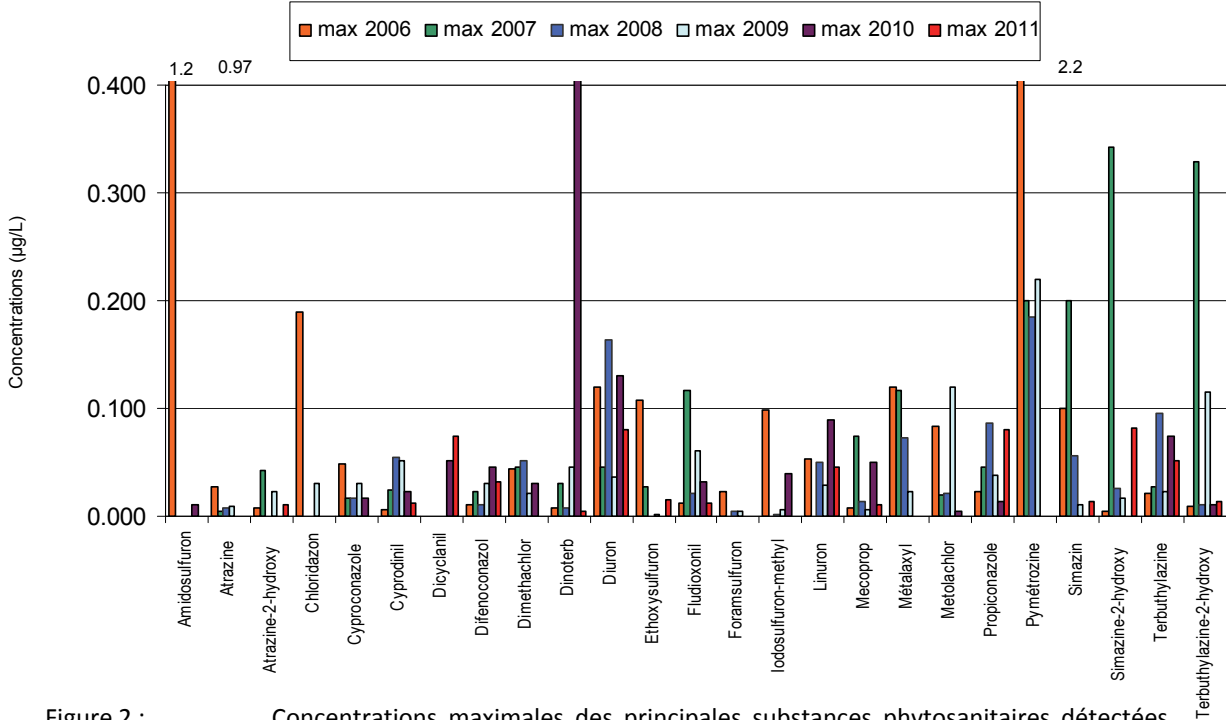


Figure 2 : Concentrations maximales des principales substances phytosanitaires détectées dans les eaux du Rhône en 2006, 2007, 2008, 2009, 2010 et 2011 à la Porte du Scex.

Figure 2 : Maximum concentrations of main substances detected in the River Rhône in 2006, 2007, 2008, 2009, 2010 and 2011 at Porte du Scex.

Le Rhône alimente les nappes phréatiques de la plaine ; leurs eaux sont exploitées pour la production d'eau potable. Le Rhône représente également les trois quarts des apports d'eau au Léman, utilisés pour l'approvisionnement en eau potable de plus de 600'000 personnes. Dès lors, il est important de ne pas seulement tenir compte de la valeur de tolérance de l'ordonnance sur les substances étrangères et les composants (OSEC 1995) fixée à 0.1 µg/L par substance, mais également de la somme des concentrations de produits phytosanitaires avec une valeur de tolérance fixée à 0.5 µg/L. Dans les cas où une substance était présente (au dessus de la valeur de détection) mais l'analyse donnait une valeur inférieure au seuil de quantification (bmdl), la moitié de la valeur de quantification (en général 0.005 µg/L) a été prise en compte. En 2011, la valeur de tolérance OSEC de 0.5 µg/L n'a plus été dépassée, elle est restée inférieure 0.29 µg/L contrairement aux autres années (figure 3).

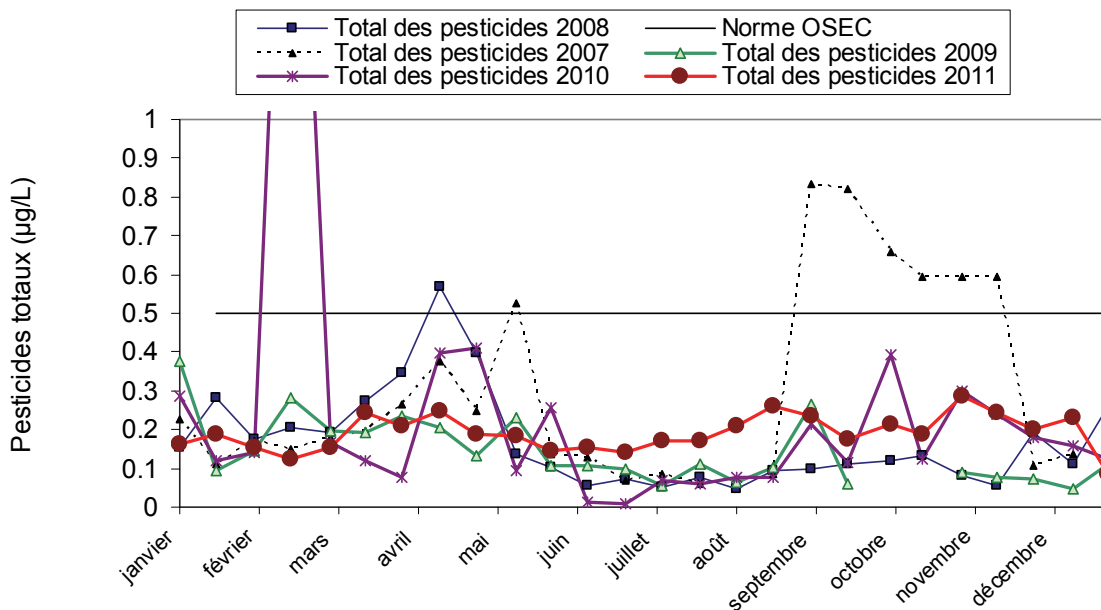


Figure 3 : Somme des concentrations en produits phytosanitaires décelée dans le Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2007 à 2011.

Figure 3 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône river at Porte du Scex in 2007-2011.

#### 4.2 Charges des produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône de 2006 à 2011

Les flux des substances phytosanitaires ayant transité par le Rhône ont été calculés sur la base des concentrations mesurées et des débits moyens durant la période de prélèvement. Dans les cas où l'analyse donnait une valeur inférieure au seuil de quantification (bmdl), la moitié de la valeur de quantification (en général 0.005 µg/L) a été prise en compte ; si l'analyse n'a pas permis de détecter une substance, la charge a été considérée comme nulle. Les charges ainsi calculées sont présentées à la figure 4.

Les quantités totales des 113 produits phytosanitaires analysés et ayant transités par le Rhône atteignent 845 kg contre 1010 kg pour l'année 2010, 630 kg pour l'année 2009, 730 kg pour l'année 2008 et 1600 kg pour les années 2006 et 2007. En 2010, l'augmentation était due aux 434 kg de Dinoterb. En 2011, les charges en Dinoterb ont très fortement diminué pour ne présenter plus qu'un bruit de fond de 13 kg, par contre les charges en herbicide principalement d'origine agricole étaient en augmentation avec un total de plus de 200 kg sur les triazines.

Les charges les plus importantes en 2011 proviennent du produit antiparasitaire Dicyclanil, présent toute l'année pour une charge cumulée de 114 kg (60 kg en 2010), viennent en suite des produits phytosanitaires d'origine agricoles : 80 kg de Simazine-2-hydroxy, 57 kg de Terbutylazine et Terbutylazine-2-hydroxy, 34 kg de Diuron, 23 kg de Diazinon et 22 kg respectivement de Simazine, Mecoproc, Fluazinam et Penconazole.

En ce qui concerne les substances phytosanitaires produites en Valais, les charges maximales sont observées sur le Mesotrion 56 kg (non détecté en 2010), le Propiconazole 51 kg (7 kg en 2010), le Difenoconazole 25 kg (34 kg en 2010), le Cyprodinil 25 kg (21 kg en 2010) et le Fludioxonil 24 kg (29 kg en 2010).

En 2011, la charge annuelle totale de pesticides d'origine industrielle calculée à partir des échantillons des eaux du Rhône est estimée à 367 kg, en baisse par rapport à l'année 2010 (400 kg). Pour mémoire elles avaient été calculées à 430 kg en 2009, 570 kg en 2008, 820 kg en 2007 et 1450 kg en 2006. Pour l'année 2011, les valeurs d'autocontrôle fournies par l'industrie donnent une charge totale inférieure d'un facteur deux. Cette différence pourrait en partie être expliquée par le fait que les substances présentes à de très faibles concentrations sont surévaluées dans le calcul des charges dans les eaux du Rhône dont le débit est en moyenne de 150 m<sup>3</sup>/s.

Depuis septembre 2010, les exigences de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluants sont opérationnelles dans les industries produisant des produits phytosanitaires. Elles fixent les rejets journaliers à un maximum de 200 g par substance fabriquée (SPE-VS 2008). Au cours de l'année 2011 cette exigence a été respectée pour toutes les substances produites à l'exception d'un dépassement à 280 g/j en juin 2011 pour le Fenpropidine (fongicide), non détecté dans les eaux du Rhône du fait de la période de hautes eaux et de la dilution apportée par les eaux du fleuve.

La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle s'élève à environ 478 kg contre 616 kg en 2010, 278 kg en 2009.

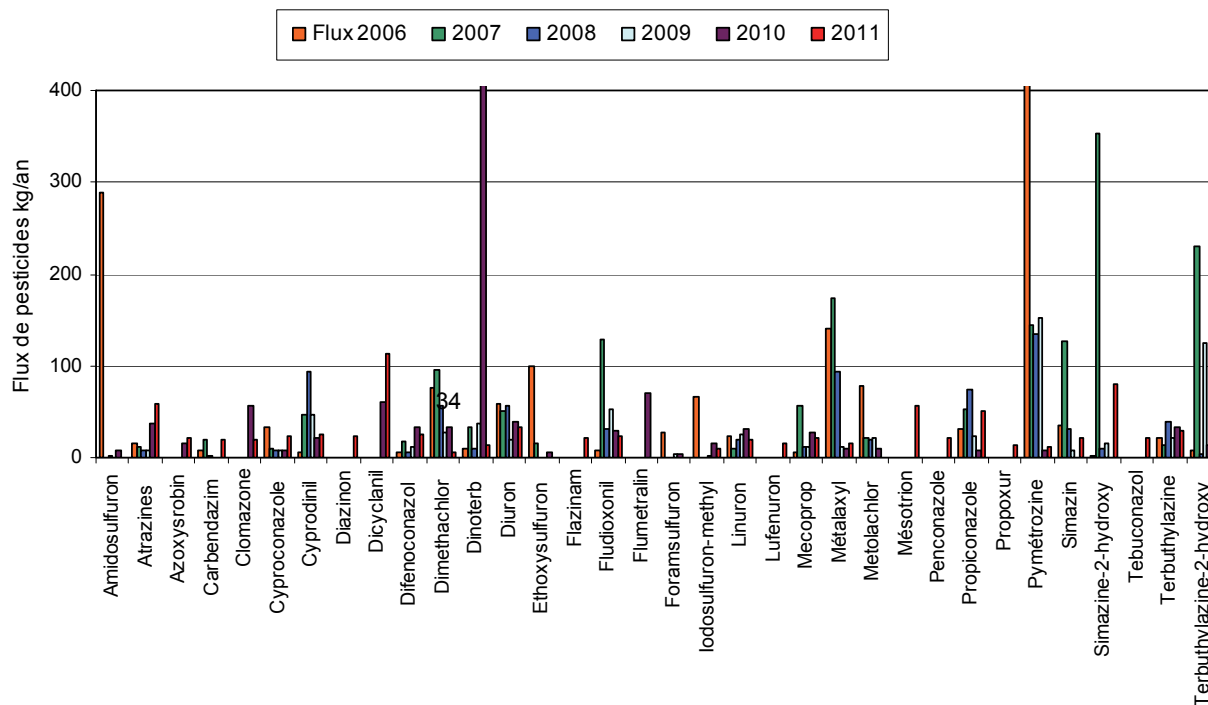


Figure 4 : Charges annuelles en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2006 à 2011.

Figure 4 : Pesticide annual loadings from the Rhône river from 2006 to 2011.

### 4.3 Profils de concentrations le long du Rhône

Comme les années précédentes, des prélèvements et analyses ont également été réalisés en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey. Les figures 5 et 6 présentent la concentration et la charge totale de tous les produits phytosanitaires détectés aux différents emplacements (voir aussi tableau en annexe 2).

Les deux mesures ponctuelles réalisées en 2011 montrent notamment pour l'échantillon du 26 février des concentrations et des charges plus élevées en aval de Viège qu'en amont et équivalentes en automne. Par contre on constate peu de différence entre l'amont et l'aval de Monthey.

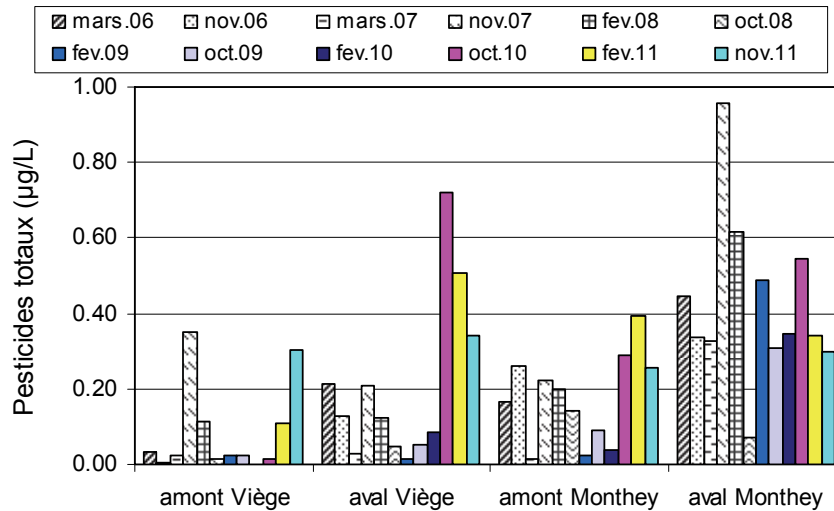


Figure 5 : Somme des concentrations en pesticides présentes dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey les 8 mars, 30 novembre 2006, 6 mars et 7 novembre 2007, 26 février et 27 octobre 2008, 17 février et 27 octobre 2009, 23 février et 26 octobre 2010, 22 février 2011 et 25 novembre 2011.

Figure 5 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône river upstream and downstream from the industrial production locations of Viege and Monthey the 8th March, 30 November 2006, 6th March 7 November 2007, 26 February and 27 October 2008, 17 February and 27 October 2009, 23 February and 26 October 2010, 22 February and 25 November 2011.

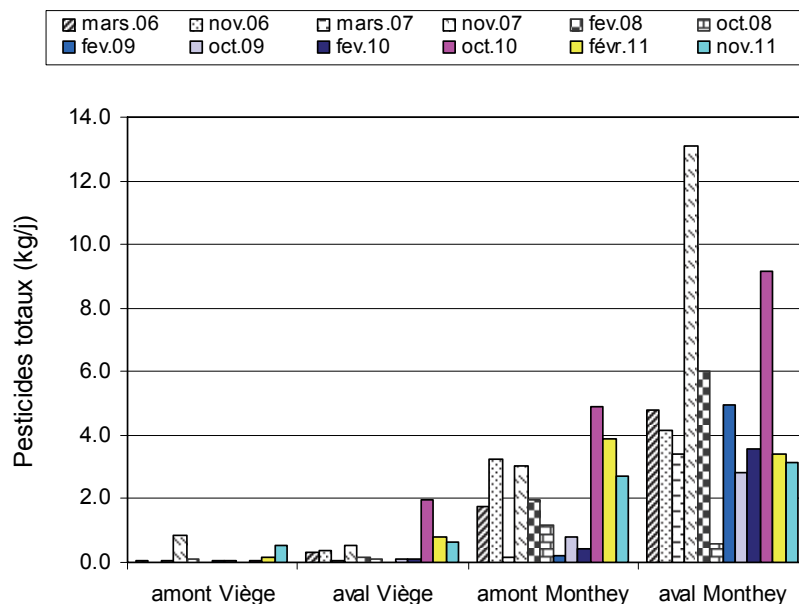


Figure 6 : Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey les 8 mars, 30 novembre 2006, 6 mars, 7 novembre 2007, 26 février et 27 octobre 2008, 17 février et 27 octobre 2009, 23 février et 26 octobre 2010, 22 février 2011 et 25 novembre 2011.

Figure 6 : Calculated loadings of pesticides detected in the Rhône river upstream and downstream from the industrial production locations of Viege and Monthey the 8th March, 30 November 2006, 6th March, 7 November 2007, 26 February and 27 October 2008, 17 February and 27 October 2009, 23 February and 26 October 2010, 22 February and 25 November 2011.

Sur les mesures ponctuelles réalisées en 2011, l'échantillon de février, en aval de Viège présente des concentrations élevées en Dinoterb (0.23 µg/L) et Dicyclanil (0.11 µg/L) d'origine inconnue et de Clomazone (0.05 µg/L), en aval de Monthey les substances citée précédemment sont diluées et accompagnées de Cyproconazol, Cyprodinil, Fluazinam et Fludioxinil. En octobre aucune substance ne dépasse les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux, 0.1 µg/L). Comparativement aux années précédentes, le calcul des charges sur les produits phytosanitaires présents montre peu de différence entre l'amont et l'aval du site de Monthey.

#### 4.4 Produits pharmaceutiques

Suite aux recherches de principes actifs de médicaments menées en 2005 dans le lac et à l'observation d'importants rejets industriels (EDDER *et al.*, 2006), cinq produits pharmaceutiques (Mépivacaïne, Carbamazépine, Ticlopidine, Prilocaine, Irbesartan) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône à partir du mois de septembre 2006. En 2011, les analyses ont porté sur les éléments ci-dessous avec les concentrations maximales et moyennes suivantes :

Principe actif	Utilisation	Maximum	Moyenne
Bupivacaïne	Anesthésiant	0.044 µg/L	0.007 µg/L
Carbamazépine	anti-épileptique	0.005 µg/L	0.005 µg/L
Carisoprodol	relaxant musculaire	0.043 µg/L	0.008 µg/L
Deanol	antiasthénique	0 µg/L	0 µg/L
Irbesartan	anti-hypertenseur	0.015 µg/L	0.007 µg/L
Mépivacaïne	Anesthésiant	0.56 µg/L	0.045 µg/L
Metheneamine	Antibiotique	0.005 µg/L	0 µg/L
Prilocaine	Antiviral	1.1 µg/L	0.099 µg/L
Ribavarine	Virucide	0.005 µg/L	0.001 µg/L
Ticlopidine	Anti-coagulant	0.051 µg/L	0.012 µg/L
Trimetazidine.2HCl	Anti-anginal	0.014 µg/L	0.001 µg/L
Xipamide	Diuretic	0 µg/L	0 µg/L

Par rapport aux produits phytosanitaires, les concentrations maximales observées sur certains produits pharmaceutiques comme la Prilocaine sont toujours très élevées. Deux nouvelles substances non produites par les industries du Valais ont été analysées à partir du premier septembre 2011 : le Sulfametoxazole, un antibiotique sulfamidé et le Diclofenac, un analgésique. Les concentrations des ces produits pharmaceutiques étaient toutes inférieures à 0.01 µg/L.

Pour l'année 2011 on observe des concentrations élevées en début d'année sur les 7 premiers échantillons, valeurs expliquées par la Prilocaine sur les 5 premiers échantillons puis par la Mépivacaïne sur les 2 échantillons suivants. A partir d'avril 2011 la somme des concentrations des substances ne dépasse plus les 0.15 µg/L (figure 7). Ainsi, l'apport de Prilocaine au Rhône du début janvier 2011 au 21 mars s'élève à de 336 kg de matière ce qui représente, une moyenne de 4.2 kg par jour et dépasse très largement la ligne directrice édictée pour les phytosanitaires (200 g par jour).

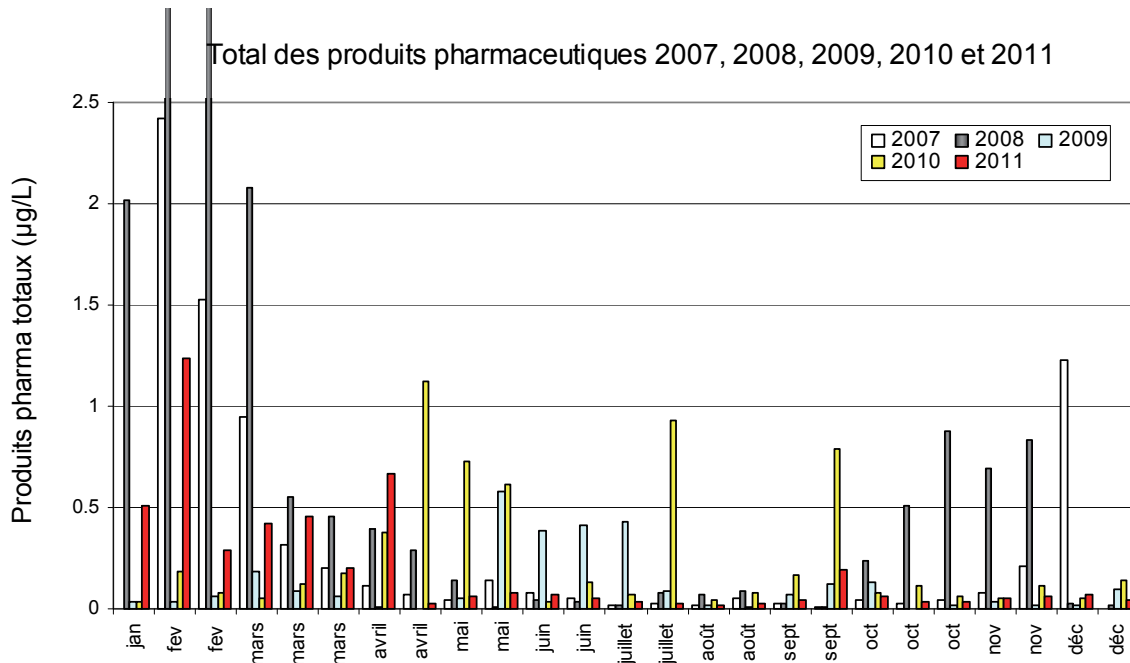


Figure 7 : Somme des concentrations des 5 produits pharmaceutiques analysés dans le Rhône à la Porte du Scex au cours de l'année 2007, 2008, 2009, de la somme des 12 en 2010 et 10 en 2011.

Figure 7 : Sum of concentrations of 5 pharmaceuticals analyzed in the Rhône river at the Porte du Scex during the year 2007, 2008, 2009, addition of the 12 in 2010 and 10 en 2011.

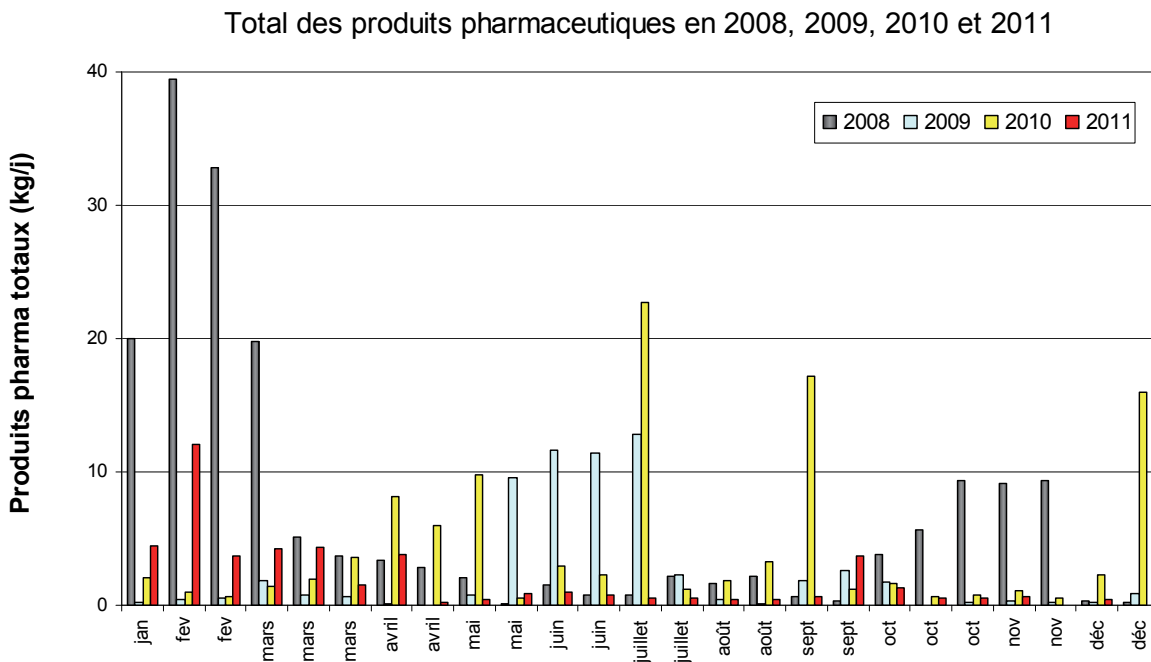


Figure 8 : Calcul des charges des 5 produits pharmaceutiques analysés dans le Rhône à la Porte du Scex au cours de l'année 2008 et 2009 et de la somme des 12 en 2010 et 2011.

Figure 8 : Loadings of 5 pharmaceuticals analyzed in the Rhône river at Porte du Scex in 2008 and 2009 and addition of the 12 in 2010.

La figure 9 présente les charges calculées pour les six principes actifs pharmaceutiques analysés dans le Rhône de septembre à décembre 2006, ainsi que durant l'ensemble des années 2007, 2008, 2009. Une septième substance, le Carisoprodole à été rajouter en 2010 et 2011.



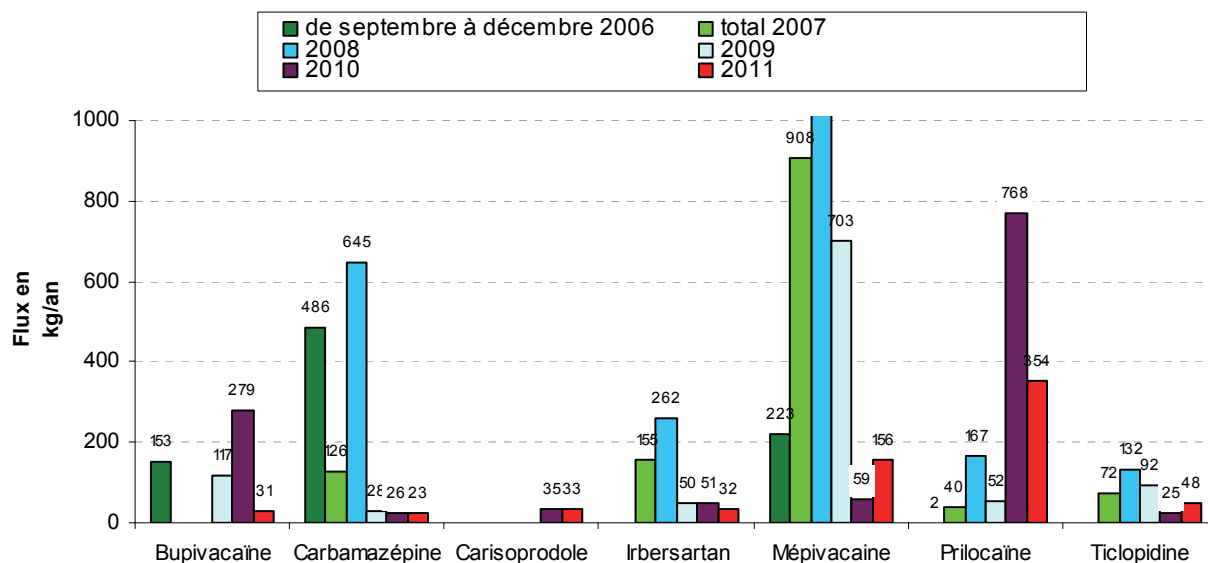


Figure 9 : Charges calculées en produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux du Rhône de septembre 2006 à décembre 2006, en 2007, 2008, 2009, 2010 et 2011.

Figure 9 : Calculated loadings of pharmaceuticals detected in Rhône river between September and December 2006 and in 2007, 2008, 2009, 2010 and 2011.

Pour les produits pharmaceutiques mentionnés ci-dessus, les charges calculées à partir des échantillons du Rhône sont en général supérieures mais cohérentes avec celles du laboratoire chargé du contrôle des effluents de la station d'épuration de l'industrie concernée.

Les charges des substances pharmaceutiques retrouvées dans les eaux du Rhône en 2011 sont en nettement inférieures aux années précédentes, elles chutent à 677 kg, comparées à 1'560 kg en 2010, 950 kg en 2009, 2600 kg en 2008 et 1300 kg en 2007 pour les médicaments recherchés. La baisse entre 2010 et 2011 est essentiellement due aux charges de Prilocaïne (diminution de 768 à 354 kg) et de Bupivacaïne (diminution de 279 à 31 kg). Par contre, la charge de Mépivacaïne est supérieure avec 97 kg (de 59 à 156 kg).

L'industrie produisant ces substances, après des essais peu concluants de traitement des effluents de l'ensemble de l'usine, sur différents types d'installations spécifiques, s'est finalement réorientée vers une lutte à la source, à l'instar des mesures décidées et mises en œuvre sur les sites de Viège et Monthey. En 2010, un délai jusqu'au 1<sup>er</sup> septembre 2012 a été accordé aux industries valaisannes pour respecter des rejets de 200 g par jour et par substance pour les rejets de principes actifs pharmaceutiques (API, Active Pharmaceutical Ingredient). Le délai octroyé tient compte du fait que la problématique des produits pharmaceutiques a été mise en évidence un peu plus tardivement que celle des produits phytosanitaires. Nous constatons depuis juin 2011, une nette amélioration des charges rejetées pour les API puisque sept dépassements des 200 g/j ont été comptabilisés par l'industrie (onze dépassements en 2010 pour la même période) et les valeurs n'ont pas dépassé 600 g/j. Ce constat est le résultat direct des mesures prises à la source au niveau des fabrications avec un tri et une destruction par incinération des eaux les plus contaminées.

#### 4.5 Autres substances

Deux autres substances non-volatiles ont fait l'objet d'un suivi en 2011 ainsi qu'en 2010 : le Tolytriazole et le Benzotriazole. Ces deux substances, formées d'un noyau benzénique, sont largement utilisées comme agent anticorrosion dans les circuits de refroidissement industriels dont les rejets peuvent finir dans les eaux claires, comme fluides de dégivrage notamment sur les avions et comme antibuée ou agent de protection de l'argenterie dans les produits lave-vaisselle (HART *et al.*, 2004).

Ces composés polaires, très solubles dans l'eau, ne sont pas produits dans les usines valaisannes, mais ont été étudiés dans plusieurs rivières et lacs suisses par l'institut suisse de recherche de l'eau du domaine des Ecoles Polytechniques Fédérales (EAWAG). Ils sont présents dans les eaux usées domestiques et industrielles (10 à 100 µg/L), très peu dégradés dans les stations d'épuration et persistants dans le milieu naturel (VOUTSA *et al.*, 2006). Le suivi sur le Rhône en 2006 avait également permis de mettre en évidence une concentration moyenne de 0.23 µg/L et un pic de concentration sur un échantillon moyen de 7 jours à 1.38 µg/L pour le Benzotriazole, les concentrations en Tolytriazole restant inférieures avec une moyenne de 0.04 µg/L (GIGER *et al.*, 2006).

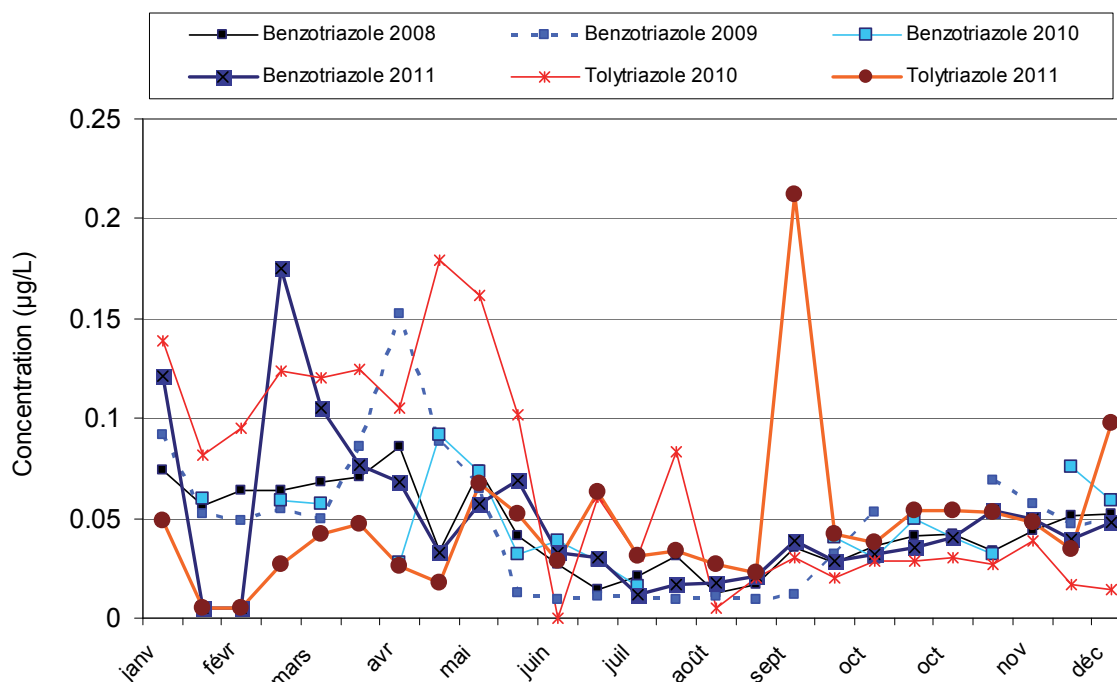


Figure 10 : Evolution des concentrations en Benzotriazole mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex en, 2008, 2009, 2010 et 2011 et en Tolytriazole en 2010 et 2011

Figure 10 : Evolution of concentrations of Benzotriazole detected in the Rhône river at Porte du Scex in 2008, 2009, 2010 and 2011 and of Tolytriazole in 2010 and 2011

Pour le benzotriazole, les concentrations enregistrées dans les eaux du Rhône en 2011 sur les échantillons moyens de 14 jours varient entre la limite de détection (0.01 µg/L) et 0.18µg/L avec une moyenne de 0.05 µg/L. Les concentrations demeurent relativement constantes durant toute l'année, avec une légère augmentation dans des échantillons du 21.2.11 et du 7.3.2011. Le flux annuel est stable depuis ces quatre dernières années, il représente une quantité de 175 kg en 2011, contre 220 kg en 2010, 199 kg en 2009, 223 kg en 2008 et 555 kg en 2007. La possibilité de remplacer le benzotriazole par d'autres substances dans les circuits de refroidissement industriels est examinée au cas par cas.

En 2010 et 2011, les analyses introduites sur le Tolytriazole ont donné des valeurs variant entre la limite de détection (0.01 µg/L) et 0.21 µg/L avec une moyenne de 0.05 µg/L. Le flux annuel représente une quantité de 187 kg en 2011 contre 280 en 2010.

## 5. CONCLUSIONS

La charge des produits phytosanitaires transitant par le Rhône est à nouveau en diminution, elle atteint environ 845 kg en 2011 par rapport aux 1010 kg enregistrés en 2010. Cette diminution est principalement due à la diminution de Dinoterb (13 kg en 2011 contre 434 kg en 2010), mais la présence d'un antiparasitaire, le Dicyclanil (114 kg), dont la fabrication a cessé depuis plusieurs années, péjore ce bilan. Suite aux mesures mises en place par les industries concernées, les pesticides produits ou formulés par l'industrie ont très fortement baissés dans les eaux du Rhône (367 kg pour 2011, 400 kg en 2010) et ne représentent plus qu'un quart des quantités calculées en 2006.

Au niveau des principes actifs pharmaceutiques recherchés, les charges cumulées des 10 substances prises en compte en 2011 sont en recul avec 677 kg, comparé au 1560 kg en 2010 et 950 kg en 2009. Depuis juin 2011, les rejets de principes actifs pharmaceutiques sont maîtrisés et sont sur le point de répondre à l'objectif d'un maximum de 200 g/j par substance fixé à l'industrie.

Les exigences contraignantes 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 sont maintenant visibles, elles ont permis une nette diminution des quantités de produits phytosanitaires qui étaient présents dans les eaux du Rhône. Les effets sur les rejets de médicaments devraient être complets à partir de septembre 2012, ultime délai fixé pour les principaux actifs pharmaceutiques dont les rejets, pour certains, sont encore éloignés du respect de cette directive.

L'introduction de nouveaux paramètres comme le Sulfometoxazole, le Diclofenac, le Glyphosate et l'AMPA dans le suivi reconduit sur le Rhône en 2012, devrait permettre de compléter nos connaissances et de mieux caractériser les origines et les flux des micropolluants issus d'autres sources diffuses que de l'agriculture, comme celles provenant des zones urbaines.

## BIBLIOGRAPHIE

- BERNARD, M. ARNOLD, C., EDDER, P. et ORTELLI, D. (2007) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2006, 163-172.
- BERNARD, M. et ARNOLD, C. (2008) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2007, 139-148.
- BERNARD, M. et ARNOLD, C. (2009) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2008, 145-153.
- BERNARD, M. et ARNOLD, C. (2010) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2009, 131-142.
- BERNARD, M. ARNOLD, C et MANGE, P. (2011) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2010, 87-98.
- DETEC (2009) Déversement de substances organiques en traces dans les eaux. Rapport explicatif relatif à la modification de l'ordonnance sur la protection des eaux (OEaux), Projet du 18 novembre 2009.
- EDDER, P., ORTELLI, D. et RAMSEIER, S (2006) : Métaux et micropolluants organiques. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2005, 65-87.
- EDDER, P., ORTELLI, D., KLEIN, A. et RAMSEIER, S (2008) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux et sédiments du Léman. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2007, 57-84.
- GIGER, W., SCHAFFNER, C. and KOHLER, H.-P. (2006) : Benzotriazole and Toloytriazole as aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes. Environ. Sci. Technol, 40, 7186-7192.
- HART, D., DAVIS, LC., ERICKSON, LE. et CALLENDER, TM. (2004) : Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. Microchem J 77, 9-7.
- OSEC (1995) Ordonnance sur les substances étrangères et les composants du 26 juin 1995 (OSEC RS 817.021.23)
- OEAUX (1989) Ordonnance sur la protection des eaux du 28 octobre 1989 (OEaux RS 814.201).
- ORTELLI, D., EDDER, P., RAPIN, F. et RAMSEIER, S (2009) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux et sédiments du Léman. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2008, 59-71.
- ORTELLI, D., EDDER, P., RAPIN, F. et RAMSEIER, S (2011) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux et sédiments du Léman. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2010, 65-86.
- SPE-VS Service de la protection de l'environnement du canton du Valais, (2008) : Groupe Stratégie micropolluants – Valais, Ligne directrice du 24 juin 2008.
- VOUTSA, D., HARTMANN, P., SCHAFFNER, C. and C. GIGER, W. (2006) : Benzotriazole Alkylphenols and Bisphenol A in Municipal Wastewaters and in Glatt River, Switzerland. Enviro Sci Pollut Res 13 (5) 333-341.





<b>Benzo triazole</b>	<0.01	0.121	bmdl	bmdl	0.175	0.105	0.077	0.068	0.033	0.033	0.030	0.012	0.017	0.018	0.021	0.039	0.029	0.032	0.035	0.040	0.054	0.050	0.040	0.048	0.040	0.048	0.052	0.175
<b>Toly triazole</b>	<0.01	0.049	bmdl	bmdl	0.027	0.042	0.047	0.026	0.018	0.052	0.063	0.031	0.034	0.027	0.023	0.212	0.042	0.038	0.054	0.054	0.053	0.048	0.0345	0.0975	0.076	0.076	0.212	
<b>Produits pharma</b>																												
<b>Bupivacaine</b>	<0.01	bmdl	bmdl		bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.041	0.044	bmdl		bmdl			bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.044	
<b>Carbamazepine</b>	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0	
<b>Carisoprodol</b>	<0.01	0.020	0.042	0.043	0.026	bmdl	0.013	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl				bmdl	bmdl		bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.043	
<b>Irbesartan</b>	<0.01	0.015	0.012	0.012	bmdl	bmdl	0.010	0.010	0.010	0.010	bmdl	bmdl			0.011	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.012	0.012	0.012	0.013	0.011	0.011	0.015	0.015	
<b>Mepivacaine</b>	<0.01	0.021	0.020	bmdl	bmdl	0.06	0.117	0.56		0.033	0.019	0.012	bmdl	bmdl	bmdl	0.165	bmdl	0.035	bmdl	0.022	0.023	0.023	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.56	
<b>Methenamine (antibio)</b>	<0.01																										0	
<b>Picoxystrobin</b>	<0.01																										0	
<b>Prilocaine</b>	<0.01	0.450	1.10	0.200	0.366	0.330	0.019	0.068			bmdl		bmdl			bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl				1.1	
<b>Ribavarin</b>	<0.5																										0	
<b>Ticlopidine</b>	<0.01	bmdl	0.051	0.027	0.011	0.043	0.037	0.013	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.033	0.011	0.011	0.011	0.051	
<b>Trimetazidine.2HCl</b>	<0.01			bmdl				bmdl	bmdl	bmdl																	0.014	
<b>Xipamide</b>	<0.01																										0	
<b>Débit du Rhône</b>	(m <sup>3</sup> /s)	101.0	112.8	146.7	115.1	110.2	82.5	66.6	94.2	85.2	124.5	163.9	179.4	209.6	208.0	235.8	177.4	186.6	222.3	238.0	169.2	173.0	120.0	125.7	125.2	128.4	138.1	238



Metolachlor	<0.01						bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Metoxuron	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl		bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Metsulfuron-methyl	<0.01										
Molinate	<0.01										
Oryzalin	<0.01										
Oxadixyl	<0.01										
Penconazole	<0.01	bmdl	bmdl	<0.01	bmdl	bmdl					
Phosalone	<0.01										
Pinoxaden	<0.01										
Pirimicarb	<0.01		bmdl		<0.01	bmdl					
Pretilachlor	<0.01										
Primisulfuron	<0.01										0.018
Profenofos	<0.01										
Prometryn	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	<0.01	bmdl					
Propamocarb	<0.01										
Propanil	<0.01										
Propiconazol	<0.01						bmdl	bmdl	bmdl		bmdl
Propoxur	<0.01							bmdl	bmdl		bmdl
Prosulfocarb	<0.01										0.018
Prosulfuron	<0.01						bmdl				
Pymetrozine	<0.01										
Pyrifenox	<0.01		bmdl				bmdl				
Pyrifthalid	<0.01									bmdl	
Simazine	<0.01							bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Simazine-2-hydroxy	<0.01							bmdl	0.028	0.033	0.032
Spinosad A	<0.01										0.029
Tebuconazol	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Tebufenpyrad	<0.01		bmdl		<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Tebutam	<0.01	bmdl	bmdl		<0.01						
Teflubenzuron	<0.01										
Terbumeton	<0.01		bmdl								
Terbuthylazine	<0.01		bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Terbuthylazine-2-hydroxy	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.013/0.010	0.033	bmdl	0.013	0.019
Terbuthylazine-desethyl	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Terbutryn	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl					
Thiabendazol	<0.01	bmdl			bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Thiobencarb	<0.01										
Thiocyclam	<0.01										
Trifloxystrobin	<0.01	bmdl	bmdl				bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Trifloxysulfuron	<0.01						NA	NA	NA	NA	NA
Triflumuron	<0.01										
Trifluralin	<0.01										
Total (pesticides)	111										
<b>Benzotriazole</b>		<b>0.033</b>	<b>0.366</b>	<b>0.049</b>	<b>0.163</b>	<b>0.196</b>	<b>0.085</b>	<b>0.084</b>	<b>0.102</b>	<b>0.051</b>	<b>0.073</b>
<b>Tolyltriazole</b>		<b>0.016</b>	<b>0.047</b>	<b>0.035</b>	<b>0.033</b>	<b>0.036</b>	<b>0.037</b>	<b>0.037</b>	<b>0.076</b>	<b>0.044</b>	<b>0.047</b>
<b>Produits pharma</b>											
Bupivacaine	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	<0.01	bmdl					
Carbamazepine	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl/bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Carisoprodol	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	0.012	bmdl					
Diflofenac	<0.01	NA	NA	NA	NA	NA					
Ibexarstan	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	<0.01	bmdl					
Mepivacaine	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	<0.01	bmdl			bmdl	0.014	0.014
Methenamine	<0.05										
Picoxystrobin	<0.01										
Prilocaine	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	0.44	0.44	bmdl/bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Ribavarine	<0.5										
Sulfamethoxazole	<0.01	NA	NA	NA	NA	NA					
Ticlopidine	<0.01	bmdl	0.013	bmdl	0.027	0.051					
Trimetazidine.2HCl	<0.01										
Xipamide	<0.01					0.020					