

MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE

MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE RIVER RHÔNE

Campagne 2008

PAR

Marc BERNARD et Cédric ARNOLD

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

RÉSUMÉ

100 produits phytosanitaires, cinq principes actifs pharmaceutiques, un agent anticorrosion et un composé organique aromatique ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône en amont du Léman tout au long de l'année 2008. 39 produits phytosanitaires distincts ont ainsi été détectés à une ou plusieurs reprises, dont 2 substances (le Diuron et la Pymétrozine) à des concentrations excédant les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (0.1 µg/L). Les cinq principes actifs pharmaceutiques recherchés ont tous été retrouvés dans les eaux du Rhône à des concentrations relativement élevées avec un maximum de 2.1 µg/L pour la Mépivacaïne. En terme de flux annuels, les quantités totales des 100 produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône ont diminué de plus de moitié avec un total d'environ 700 kg pour l'année 2008 contre 1'600 kg calculés pour l'année 2007. Le constat est en revanche nettement moins réjouissant pour les 5 médicaments recherchés puisque leur quantité double entre 2007 et 2008 pour atteindre 2600 kg en 2008.

Grâce à l'adoption le 24 juin 2008 d'une nouvelle ligne directrice en matière de micropolluants «Stratégie micropolluants - Valais», adoptée par le groupe de travail formé des représentants des principales usines chimiques du canton du Valais et du Service de la protection de l'environnement de ce canton, et des mesures qui en découlent, la baisse des rejets de produits phytosanitaires devrait se poursuivre. La mise en œuvre de cette ligne directrice devra également permettre une diminution indispensable des rejets de principes actifs pharmaceutiques dans les eaux du Rhône.

ABSTRACT

100 pesticides, five pharmaceutical active substances, one anticorrosion agent, and one aromatic organic compound were systematically tested for in the waters of the segment of the Rhône upstream from Lake Geneva throughout 2008. 39 distinct pesticides were detected on at least one occasion, including 2 (Diuron and Pymetrozine) at concentrations above those stipulated by the Water Protection Order (0.1 µg/L). The five pharmaceutical active ingredients tested for were all identified in the water of the Rhône at relatively high concentrations, the highest level (2.1 µg/L) being found for Mepivacain.

In terms of annual flows, the total quantities of the 100 pesticides that had flowed through the Rhône had fallen by more than 50%, with a total for 2008 of 700 kg versus the 1600 kg calculated for 2007. In contrast, the situation observed for the 5 medicinal products tests for was much worse, as the values found doubled between 2007 and 2008, to reach 2600 kg in 2008.

As a result of the adoption on 24 June 2008 of a new strategic guideline concerning micropollutants (Stratégie micropolluants - Valais), by the working group consisting of representatives of the main chemical factories located in the canton of Valais, and of the Environmental Protection Department of this canton, and the measures that flow from it, the reduction in pesticide waste discharged should be maintained. The implementation of this guideline should also make it possible to achieve the indispensable reduction in the discharges of pharmaceuticals into the Rhône.

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).

Les normes de rejets pour les industries concernées furent renforcées en septembre 2005 et, à partir de 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 ; BERNARD et ARNOLD, 2008).

Cet article présente les résultats des investigations réalisées en 2008 et les compare avec ceux obtenus en 2006 et 2007.

2. ÉCHANTILLONNAGE

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 NADUF de la Confédération suisse. 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. 25 échantillons moyens 14 jours ont ainsi été prélevés en 2008.

2.2 Rhône à l'amont et à l'aval de Viège et de Monthey

Le 26 février et le 27 octobre 2008, des échantillons moyens 24 heures ont été prélevés 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.

3. MÉTHODOLOGIE

La liste des pesticides recherchés dans les eaux du Rhône est similaire à celle des produits recherchés dans les eaux du Léman en 2005, 2006 et 2007 (EDDER et *al.*, 2008) et tient compte des substances fabriquées ou formulées sur les sites industriels. La liste complète des substances recherchées est donnée en annexe 1 ; elle comprend 100 produits phytosanitaires, cinq principes actifs pharmaceutiques, un agent anticorrosion (le benzotriazole) et un composé organique aromatique : le bisphénol A (œstrogénomimétique) utilisé en grande quantité sur un des sites industriels.

3.1 Analyses

Toutes les analyses ont été réalisées par le laboratoire CARSO - Laboratoire santé environnement hygiène de Lyon. Les méthodes d'analyse sont décrites dans BERNARD et ARNOLD, 2008.

3.2 Contrôles

Le laboratoire mandaté est accrédité selon la norme ISO CEI LEN 17025 et participe aux intercalibrations organisées par la CIPEL (STRAWCZYNSKI, 2009).

Le groupe de travail « Méthodologie » de la CIPEL a procédé en 2008 à des tests sur l'évolution des micropolluants lors de la conservation des échantillons. Ces tests ont montré que pour la quinzaine de substances analysées, les échantillons sont stables sur deux semaines, s'ils sont conservés en milieu réfrigéré à 5°C (communication du groupe de travail).

4. RÉSULTATS

4.1 Concentrations des produits phytosanitaires dans les eaux du Rhône

La figure 1 présente les résultats de l'analyse des 25 échantillons du Rhône prélevés à la Porte du Scex en 2008 (voir aussi tableau en annexe). Ces résultats sont comparés à ceux obtenus en 2006 et 2007 à la figure 2.

Deux dépassements des exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux, 0.1 µg/L) sont constatés en 2008 : un dépassement est observé durant la période d'application du diuron, l'autre, d'origine industrielle, est observé en fin d'année. Les concentrations des autres pesticides sont généralement inférieures à la moitié des exigences de l'OEaux.

Par rapport à 2006 et 2007, les concentrations maximales de la plupart des produits phytosanitaires sont en diminution (figure 2). Les substances qui ne sont pas synthétisées ou conditionnées dans les usines valaisannes, comme c'est le cas du diuron en 2008, n'ont été mises en évidence que durant leur période d'application en agriculture, contrairement à ce qui avait été observé en 2007 où ces substances avaient également été analysées en concentrations importantes durant l'automne.

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, lui-même utilisé pour l'approvisionnement en eau potable de plus d'un demi-million de 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) 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 (figure 3).

Les résultats obtenus sur la somme des pesticides montrent qu'en 2008, la valeur de tolérance OSEC de 0.5 µg/L n'est dépassée qu'une seule fois en avril, correspondant à l'échantillon dans lequel la concentration de diuron dépassait les exigences de l'OEaux (voir figure 1).

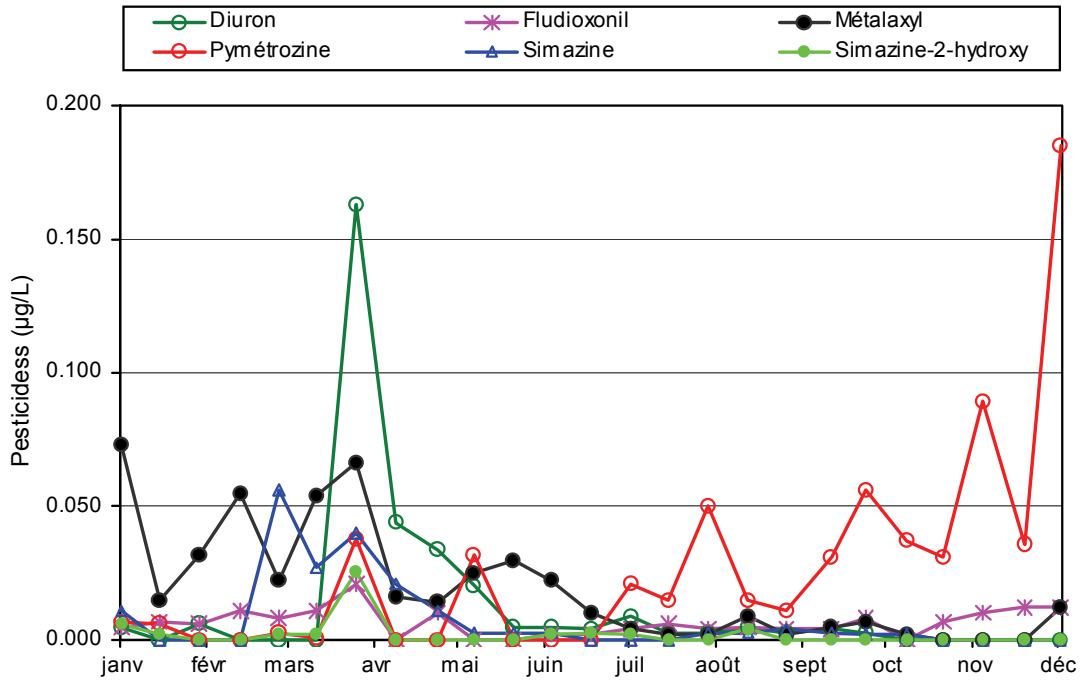


Figure 1 : Evolution des concentrations des principales substances détectées dans le Rhône à la Porte du Scex en 2008.

Figure 1 : Change in the concentrations of the main substances detected in the Rhône at the Porte du Scex in 2008.

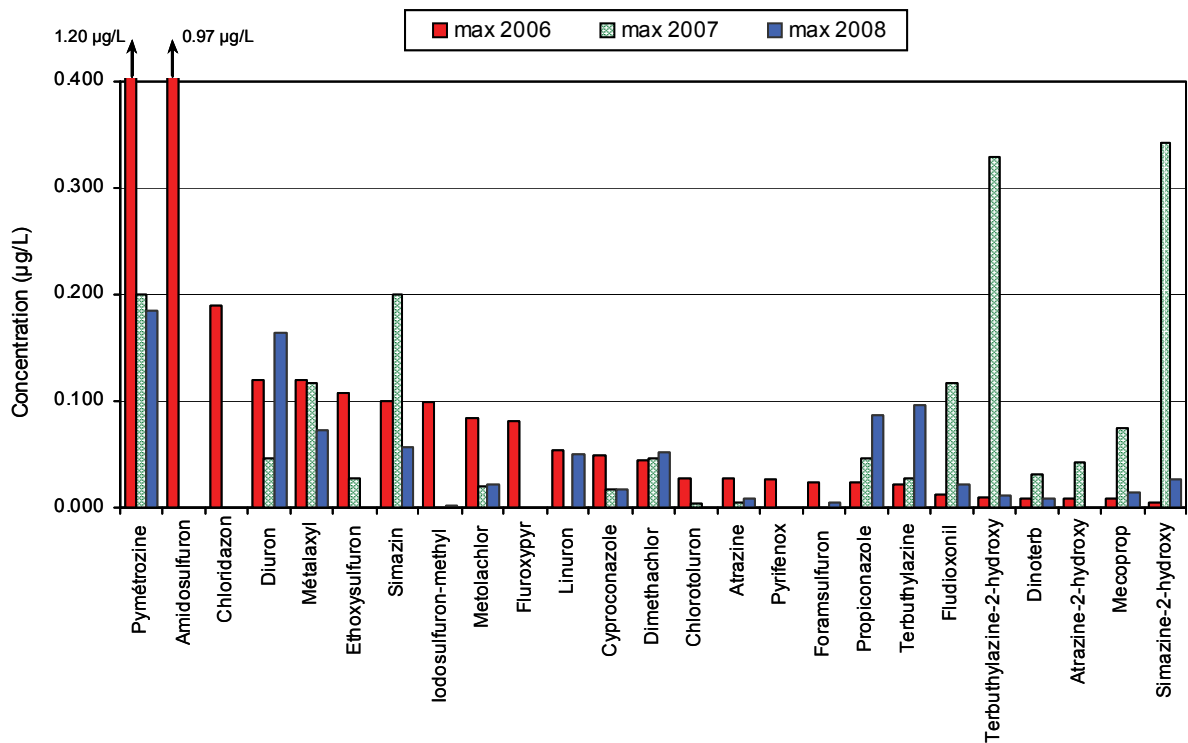


Figure 2 : Concentrations maximales des principales substances phytosanitaires détectées dans les eaux du Rhône en 2006, 2007 et 2008 à la Porte du Scex.

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

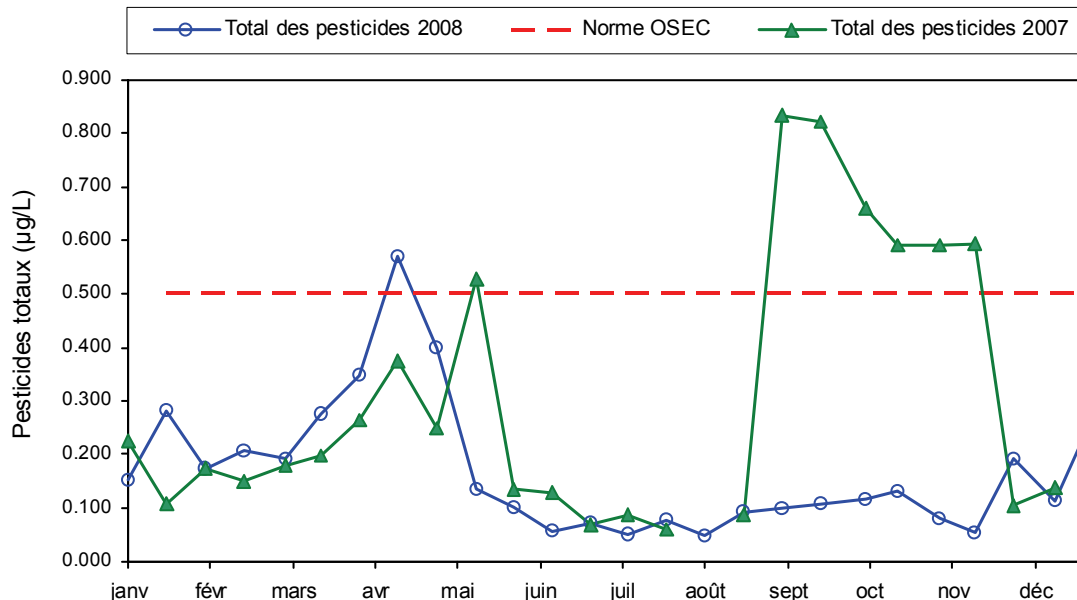


Figure 3 : Somme des concentrations en produits phytosanitaires décelés dans le Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2007 et 2008.

Figure 3 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône at the Porte du Scex during the years 2007 and 2008.

4.2 Charge des produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône en 2006, 2007 et 2008

Les charges des substances phytosanitaires ayant transité par le Rhône ont été calculées sur la base des concentrations mesurées et des débits moyens durant la période de prélèvement. Dans les cas où 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.

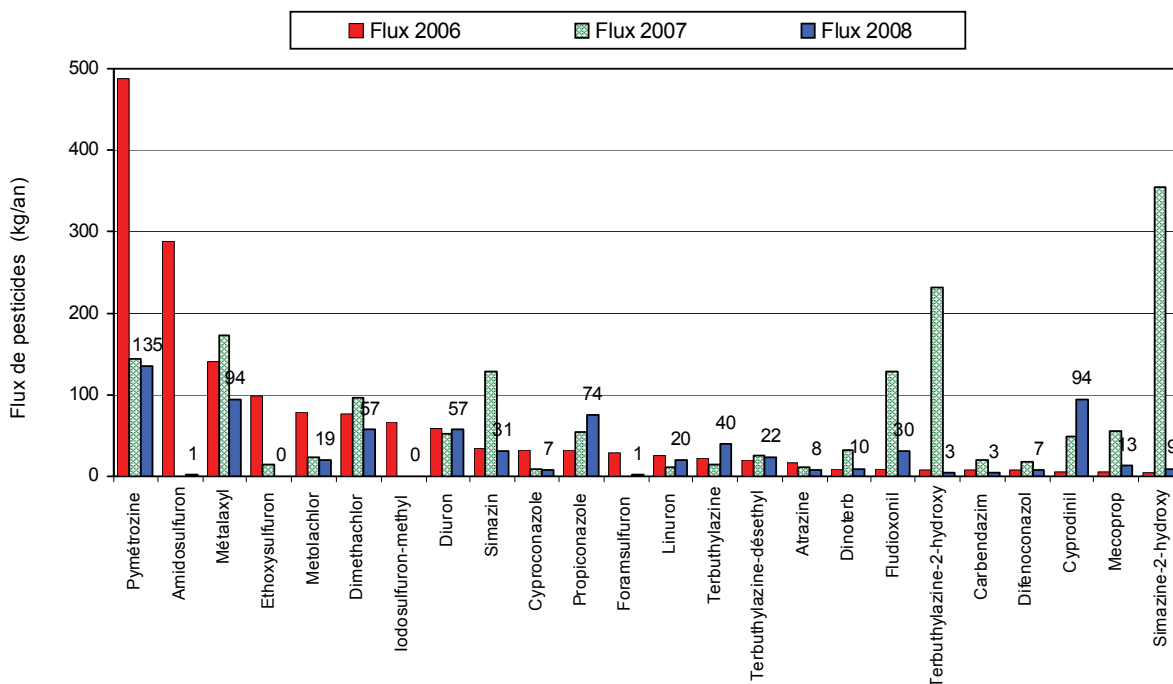


Figure 4 : Charges annuelles en pesticides ayant transité dans le Rhône en 2006, 2007 et 2008.

Figure 4 : Annual loads of pesticides arriving via the Rhône in 2006, 2007 and 2008.

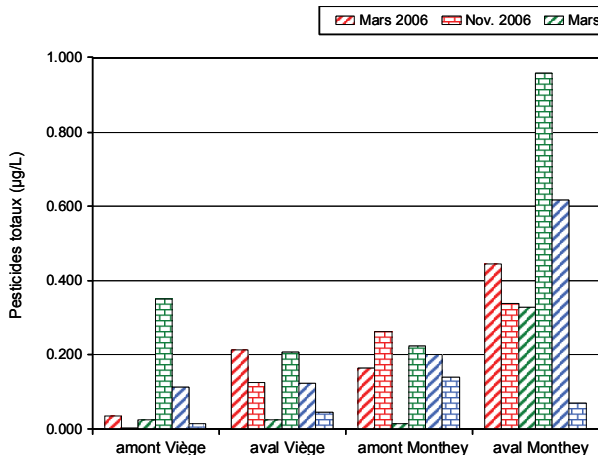


Figure 5 : Somme des concentrations en pesticides présents dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey les 8 mars et 30 novembre 2006 ; 6 mars et 7 novembre 2007 ; 26 février et 27 octobre 2008.

Figure 5 : Sum of the pesticide concentrations detected in the Rhône upstream and downstream of the industrial production sites of Viegé and Monthey on March 8 and November 30, 2006; March 6 and November 7, 2007; February 26 and October 27, 2008.

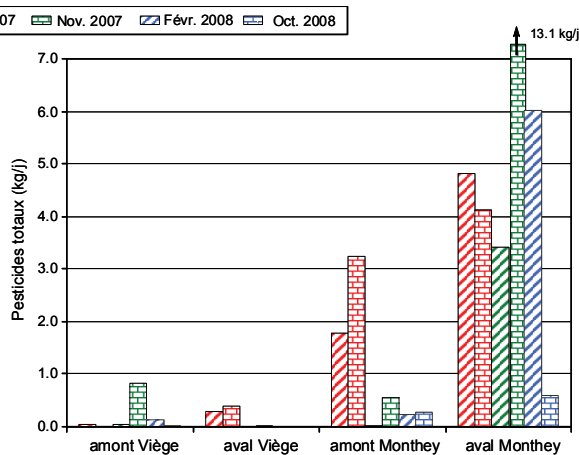


Figure 6 : Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey les 8 mars et 30 novembre 2006 ; 6 mars et 7 novembre 2007 ; 26 février et 27 octobre 2008.

Figure 6 : Calculated pesticide loads in the Rhône in locations above and below the industrial production of Viegé and Monthey on March 8 and November 30, 2006; March 6 and November 7, 2007; February 26 and October 27, 2008.

Les quantités totales des 100 produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône ont diminué de plus de moitié avec un total calculé à 730 kg pour l'année 2008 contre 1'600 kg pour l'année 2007.

Les trois charges les plus importantes en 2008 sont observées pour des produits phytosanitaires produits en Valais : pymétroline 135 kg/an, métalaxyl (également utilisé en agriculture) 94 kg/an et cyprodinil 94 kg/an. La charge annuelle totale de pesticides d'origine industrielle est d'environ 570 kg contre 820 kg en 2007 et 1'450 kg en 2006.

Les charges les plus importantes observées pour les produits d'origine agricole sont apportées par le diuron 57 kg/an, la simazine 31 kg/an et la terbutylazine 40 kg/an. La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle est d'environ 170 kg contre 814 kg calculée pour l'année 2007 et 162 kg en 2006. Les charges importantes de produits phytosanitaires d'origine agricole en 2007 étaient dues à des concentrations relativement élevées mesurées durant le courant de l'automne et pour lesquelles aucune explication probante n'avait pu être trouvée.

Comme les années précédentes, des prélèvements et analyses ont en outre 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 en produits phytosanitaires aux différents emplacements. Ces mesures ponctuelles restent toutefois moins représentatives que celles réalisées en continu en aval à la Porte du Scex.

Une augmentation des charges en pesticides dans le Rhône est toujours observée de l'amont vers l'aval, même s'il est difficile de garantir que le flux du Rhône soit suffisamment homogénéisé dans les échantillons pris en aval des rejets industriels. Les résultats présentés à la figure 6 confirment, pour les produits phytosanitaires, une tendance à la baisse des rejets d'origine industrielle.

4.3 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, bupivacaïne, prilocaïne, chloroprocaïne) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône à partir du mois de septembre 2006. En 2008, les analyses ont porté sur les éléments ci-dessous avec les concentrations maximales et moyennes suivantes :

		Maximum (2008)	Moyenne (2008)
Mépivacaïne	anesthésiant	2.12 µg/L	0.36 µg/L
Carbamazépine	anti-épileptique	1.05 µg/L	0.18 µg/L
Prilocaïne	anesthésiant	0.60 µg/L	0.05 µg/L
Ticlopidine	anti-coagulant	0.20 µg/L	0.03 µg/L
Irbersartan	anti-hypertenseur	0.72 µg/L	0.06 µg/L

Par rapport aux produits phytosanitaires, les concentrations maximales et moyennes sont beaucoup plus élevées et sont en augmentation par rapport à 2007, comme le confirme la figure 7.

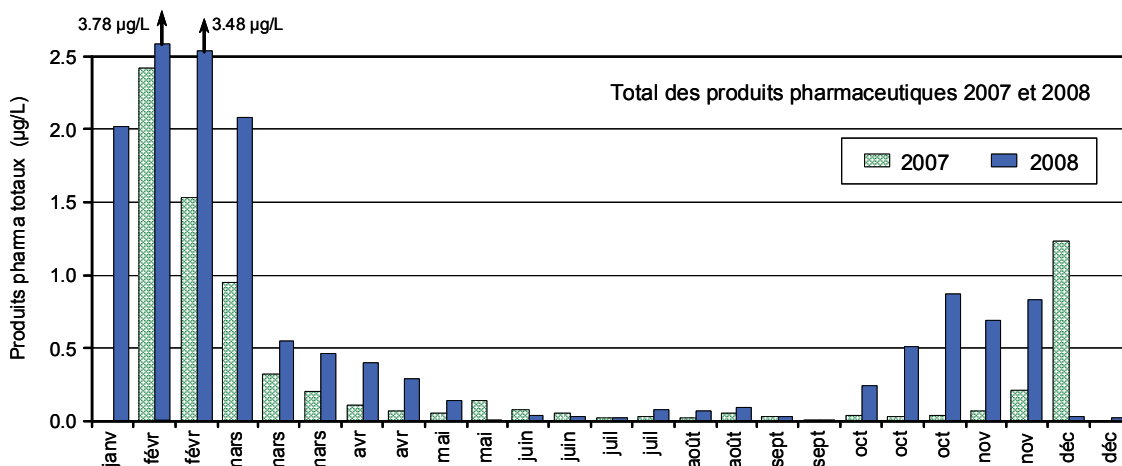


Figure 7 : Somme des concentrations des 5 produits pharmaceutiques analysés dans le Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2007 et 2008.

Figure 7 : Sum of the concentrations of the 5 pharmaceuticals analysed in the Rhône at the Porte du Scex during the years 2007 and 2008.

Les concentrations dans le Rhône sont les plus élevées en début d'année, suite aux travaux réalisés durant cette période sur la STEP de l'industrie concernée où un des trois bassins biologique a du être arrêté. Même en dehors de la période de travaux, les rejets sont plus élevés en 2008 qu'en 2007. La moyenne des concentrations 2008 (0.73 µg/L) est en augmentation par rapport à 2007 (0.34 µg/L) et similaire à celle de 2006 (0.72 µg/L) qui ne portait toutefois que sur quatre mois de mesures.

Les charges calculées sur la somme des 5 produits pharmaceutiques analysés dans le Rhône (figure 8) suivent la même tendance que celle des concentrations (figure 7).

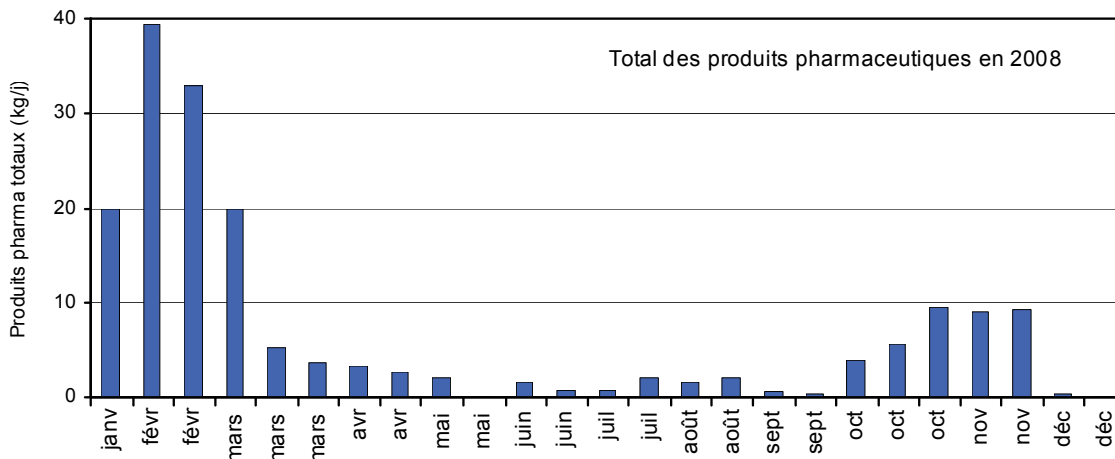


Figure 8 : Calcul des charges des 5 produits pharmaceutiques analysés dans le Rhône à la Porte du Scex au cours de l'année 2008.

Figure 8 : Calculated loads of the 5 pharmaceuticals analysed in the Rhône at the Porte du Scex during the year 2008.

La figure 9 présente les charges calculées pour les cinq principes actifs pharmaceutiques analysés dans le Rhône de septembre à décembre 2006, ainsi que durant l'ensemble des années 2007 et 2008.

Les charges de substances pharmaceutiques retrouvées dans les eaux du Rhône en 2008 sont en augmentation par rapport à 2007 avec 1'382 kg pour la Mèpivacaïne, 645 kg pour la Carbamazépine et 262 kg pour l'Irbersartan. Au total, les rejets des 5 principes actifs pharmaceutiques auraient doublé entre 2007 et 2008 pour atteindre environ 2'600 kg, soit 3.5 fois la charge des 100 produits phytosanitaires.

Ces résultats démontrent la nécessité que des mesures efficaces soient prises à la source, également par les industries produisant des principes actifs pharmaceutiques et pas uniquement au niveau de la STEP.

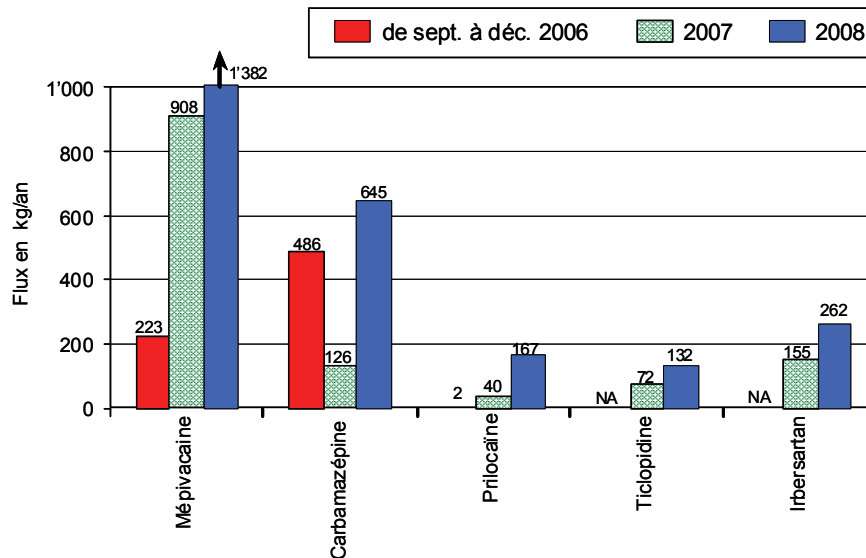


Figure 9 : Charges calculées en produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux du Rhône de septembre 2006 à décembre 2006, en 2007 et en 2008.

Figure 9 : Calculated loads of pharmaceuticals detected in Rhône between September and December 2006, and in 2007 and 2008.

4.4 Benzotriazole

Le benzotriazole est un composé formé d'un noyau benzénique, largement utilisé comme agent anticorrosion dans les circuits de refroidissement industriels, fluides de dégivrage notamment sur les avions, comme antibuée ou agent de protection de l'argenterie dans les produits lave-vaisselle (HART et al., 2004). Il n'est pas produit dans les usines valaisannes.

Ce composé polaire, très soluble dans l'eau, a été suivi par l'Institut suisse de recherche de l'eau du domaine des Ecoles Polytechniques Fédérales (EAWAG) dans plusieurs rivières et lacs suisses. Il est présent dans les eaux usées domestiques et industrielles (10 à 100 µg/L), très peu dégradé dans les stations d'épuration et persistant 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 (GIGER et al., 2006). La figure 10 présente les résultats obtenus pour les années 2007 et 2008.

Les concentrations enregistrées dans les eaux du Rhône sur les échantillons moyens de 14 jours varient entre 0.01 µg/L et 0.09 µg/L avec une moyenne de 0.05 µg/L. Les concentrations demeurent relativement constantes durant toute l'année, avec une diminution durant la période des hautes eaux du Rhône. Le flux annuel représente une quantité de 223 kg sur l'année 2008, contre 555 kg en 2007.

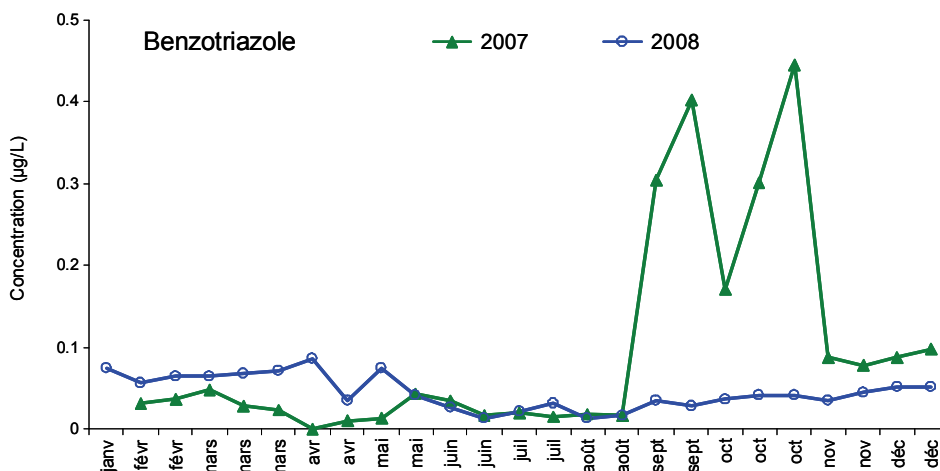


Figure 10 : Evolution des concentrations en Benzotriazole détectées dans le Rhône à la Porte du Scex en 2007 et 2008.

Figure 10 : Change in the concentrations of Benzotriazole detected in the Rhône at the Porte du Scex in 2007 and 2008.

4.5 Autre substance (Bis-phénol A)

Le Bis-phénol A, analysé à partir de l'échantillon du 04.03.2008, n'a pas été détecté dans les différents échantillons prélevés au cours de l'année 2008.

5. LIGNE DIRECTRICE SUR LES MICROPOLLUANTS

En 2008, une ligne directrice « Stratégie micropolluants - Valais » a été adoptée par le groupe de travail formé des représentants des principales usines chimiques du canton du Valais et du Service de la protection de l'environnement. Elle permet de franchir une nouvelle étape au niveau des normes de rejets. Fruit d'une bonne et active collaboration entre les partenaires, cette stratégie définit des exigences élevées pour le rejet dans le Rhône des eaux usées industrielles, après leur traitement dans les stations d'épuration.

La ligne directrice prévoit de diminuer d'un facteur trois les rejets de pesticides par rapport aux exigences fixées en 2005 dans les autorisations de déversement des effluents. Les rejets ne devront plus excéder 200 g par jour, par substance d'ici 2010, alors que des dizaines, des centaines voire des milliers de tonnes de ces différentes substances sont fabriquées ou conditionnées chaque année dans les usines du Valais. Les mêmes exigences sont également fixées pour les résidus de médicaments, alors qu'aucune norme concrète n'existait jusqu'à présent ni au niveau fédéral ni au niveau cantonal. La ligne directrice fixe également des exigences pour les autres micropolluants d'origine industrielle.

Avec cette ligne directrice, les industries valaisannes et le canton du Valais concrétisent les principes fixés dans la loi et l'ordonnance fédérales sur la protection des eaux en accord avec l'Office fédéral de l'environnement (OFEV). La ligne directrice répond ainsi à la nécessité de disposer, aussi bien du côté de l'industrie que des autorités, d'objectifs clairs, quantifiables et contrôlables en matière de micropolluants d'origine industrielle.

6. CONCLUSIONS

Le suivi analytique des produits phytosanitaires et principes actifs pharmaceutiques dans les eaux du Rhône en 2008 a permis de contrôler l'efficacité des mesures de limitation des rejets d'origine industrielle mises en place pour les produits phytosanitaires. La diminution des charges de produits phytosanitaires observée dans les eaux du Rhône est de l'ordre de 30 % par rapport à 2007 et 60 % par rapport à 2006. Cette diminution des charges a déjà un effet clairement observable sur les concentrations mesurées dans le Léman.

Au niveau des 5 principaux principes actifs pharmaceutiques recherchés, les charges mesurées dans le Rhône sont très élevées et ont doublé entre 2007 et 2008, pour atteindre 2'600 kg par an. Il est donc indispensable que des progrès rapides et marqués soient accomplis dans le domaine des rejets de résidus médicamenteux.

Le suivi de la qualité des eaux du Rhône se poursuit en 2009. Une nouvelle amélioration est escomptée pour les années à venir grâce à l'adoption et la mise en œuvre de la ligne directrice élaborée par le Service de protection de l'environnement du Valais en partenariat avec les industries concernées.

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.
- 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. et 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.S., DAVIS, L.C., ERICKSON, L.E. et CALLENDER, T.M. (2004) : Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. Microchem. J., 77/1, 9-17.
- 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).
- SPE (Service de la protection de l'environnement du canton du Valais) (2008) : Groupe Stratégie micropolluants - Valais, Ligne directrice du 24 juin 2008.
- STRAWCZYNSKI, A. (2009) : Analyses comparatives interlaboratoires. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2008, 167-173.
- VOUTSA, D., HARTMANN, P., SCHAFFNER, C. and GIGER, W. (2006) : Benzotriazole Alkylphenols and Bisphenol A in Municipal Wastewaters and in Glatt River, Switzerland. Environ. Sci. Pollut. Res., 13 (5), 333-341.

