

MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE AMONT

MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE RIVER RHÔNE UPSTREAM

CAMPAGNE 2016

PAR

Marc BERNARD, Lucie FAUQUET et Pierre MANGE

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

RÉSUMÉ

Cent-dix-sept produits phytosanitaires, 30 principes actifs pharmaceutiques, deux agents anti-corrosion et un solvant (1,4-dioxane) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône en amont du Léman tout au long de l'année 2016. Aucun produit phytosanitaire n'a dépassé les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (0.1 µg/L). Sur les 30 principes actifs pharmaceutiques recherchés, certains sont retrouvés dans les eaux du Rhône à des concentrations encore trop importantes. Un maximum de 0.91 µg/L a été mesuré pour la Metformine.

En termes de flux annuels, les quantités totales de produits phytosanitaires ayant transitées par le Rhône en 2016 ont augmenté et représentent 655 kg par rapport à 277 kg en 2015. La charge en 1,4-dioxane estimée à 433 kg est en baisse par rapport aux 750 kg de l'année 2015 et aux 6 tonnes de 2014.

ABSTRACT

One hundred seventeen pesticides, 30 active pharmaceutical ingredients, two anti-corrosion agents and one solvent (1,4 dioxane) were systematically analyzed throughout 2016 in the waters of the Rhône River upstream of Lake Geneva. No pesticide exceeded the requirements of the Waters Protection Ordinance (0.1 µg/L). On 30 active pharmaceutical ingredients that were sought, some where found in the waters of the Rhône River at still too high concentrations. A maximum of 0.91 µg/L was measured for Metformin.

In terms of annual fluctuations, total quantities of pesticides transiting through the Rhône River in 2016 increased to 655 kg compared with 277 kg in 2015. The load of 1,4-dioxane was estimated to 433 kg, compared to 750 in 2015 kg and to 6 tons for the year 2014.

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 la protection de l'environnement du canton du Valais (BERNARD et MANGE, 2015).

Les résultats d'analyses à disposition permettent de suivre la qualité des eaux du Rhône vis-à-vis des produits phytosanitaires (PPS) utilisés en agriculture et issus des productions industrielles ainsi que de certaines substances pharmaceutiques, dites « Active Pharmaceutical Ingredient » (API). Les données récoltées permettent également de contrôler si les mesures prises par les industries du bassin versant sont efficaces, de vérifier la bonne corrélation des résultats des autocontrôles ainsi que le respect des exigences de la ligne directrice cantonale valaisanne en matière de micropolluants de 2008.

Le point de mesure étant situé au sein d'une station hydrologique de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV), les débits du Rhône sont donc connus et permettent le calcul des charges annuelles de flux polluants des PPS et API et la tendance aux cours des dernières années.

Ce rapport présente les résultats des investigations réalisées en 2016 et les compare avec ceux obtenus depuis 2006.

2. ECHANTILLONNAGE

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 national de surveillance continue des cours d'eau suisses (NADUF) de la Confédération (voir 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 par express au laboratoire en charge des analyses. Vingt-six échantillons moyens sur 14 jours ont ainsi été prélevés et analysés en 2016.

2.2 RHÔNE AMONT ET AVAL DE VIÈGE ET DE MONTHEY

Le 23 février et le 18 novembre 2016, des échantillons moyens sur 24 heures ont été prélevés dans le Rhône en amont et en aval de Viège et 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. 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 figurant en annexes.

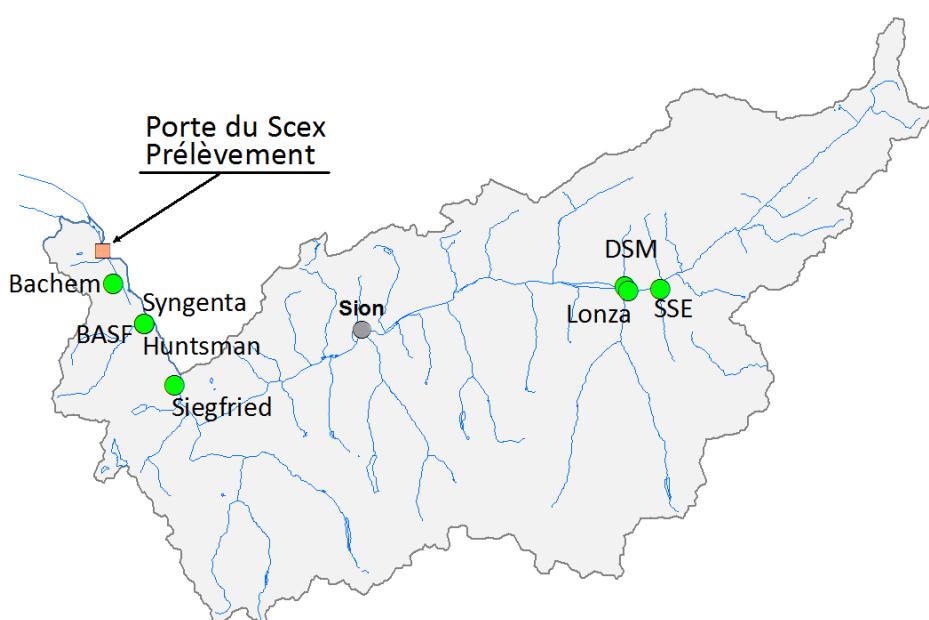


Figure 1 : Localisation de la station Porte du Scex sur le Rhône et des sites industriels sur le territoire du Valais
Figure 1 : Location of the Porte du Scex station on the Rhône and industrial sites in Valais

3. METHODOLOGIE

La liste complète des substances recherchées est donnée en annexes 1 et 2; elle comprend 117 produits phytosanitaires, 30 principes actifs pharmaceutiques, deux agents anticorrosion (le Benzotriazole et le Tolytriazole). Onze nouvelles substances correspondant à une production industrielle spécifique avaient été introduites dans le suivi 2013. Pour des questions de confidentialité, le nom de ces API n'est pas publié. Suite à la découverte de 1,4-dioxane (solvant très soluble dans l'eau) par les investigations du réseau d'observation national des eaux souterraines (NAQUA) dans les eaux souterraines dans le secteur de Viège, cette substance a également été analysée dans tous les échantillons des eaux du Rhône. Un nouveau fongicide fenpyrazamine a été introduit dans la liste des produits analysés car il est fréquemment utilisé en viticulture depuis 2015.

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 MANGE, 2015.

L'ensemble des résultats d'analyses sont présentés dans le tableau en annexe 1. La mention « bmdl » désigne les résultats d'analyses inférieurs au seuil de quantification : la substance a été détectée, en général à une concentration inférieure à 0.01 µg/L. Dans le cas contraire, la case reste vide.

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'Etat de New-York (NYDOH), dans le cadre du programme ELAP (Environmental Laboratory Approval Program). Il participe également depuis quelques années aux intercalibrations organisées par la CIPEL (VARGAS 2017) et procède également aux analyses de résidus médicamenteux de la CIPEL (KLEIN 2017).

4. RESULTATS

4.1 CONCENTRATIONS DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES DANS LES EAUX DU RHÔNE

Les résultats de l'analyse des 26 échantillons du Rhône prélevés à la Porte du Scex en 2016 sont disponibles dans le tableau en annexe 1. Un total de 27 substances PPS ont été détectées sur 117 recherchées soit un nombre inférieur à celui recensé dans le programme NAWA Spez mis en place par l'OFEV en 2012 sur 5 cours d'eau de taille moyenne (WITTMER et al. 2014) et en 2015 sur 5 petits cours d'eau dont le bassin versant est fortement exploité par l'agriculture (DOPPLER, T. et al. 2017). Cette différence est explicable, d'une part, parce que les analyses de l'étude de l'OFEV ont porté sur 220 PPS en 2012 et 257 en 2015 avec des seuils de quantification et détection plus bas et, d'autre part, l'échantillonnage a été pratiqué sur des petits cours d'eau dans lesquels les capacités de dilution des substances étaient bien inférieures aux eaux du Rhône.

En 2016, aucune substance n'a dépassé ou atteint les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OFEaux, 0.1 µg/L). Toutefois, le glyphosate et l'AMPA ont été majoritairement présents tout au long de l'année sans dépasser 0.06 µg/L.

Sur la période 2008-2016, les concentrations maximales des produits phytosanitaires sont en diminution pour la plupart des substances. La même observation peut être faite sur les concentrations en produits phytosanitaires dans les eaux du Léman entre 2005 et 2016 (KLEIN 2017).

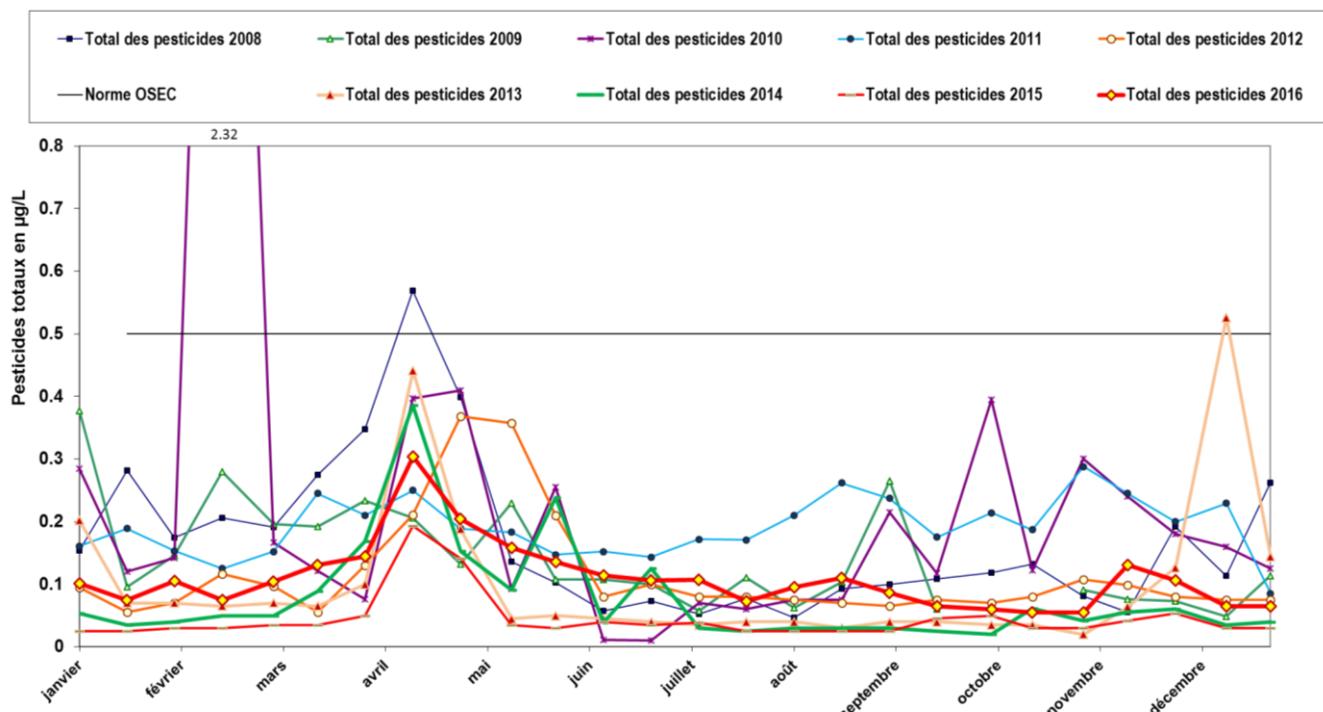


Figure 2 : Somme des concentrations en produits phytosanitaires décelées dans le Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2008 à 2016.

Figure 2 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône River at the Porte du Scex in 2008 to 2016.

En 2016, la valeur de tolérance OSEC de 0.5 µg/L (somme des pesticides) n'a jamais été atteinte. La somme des produits phytosanitaires est restée en général proche ou inférieure à 0.1 µg/L, contrairement aux années 2008 et 2011 (figure 1). On constate régulièrement ces dernières années que la période de mars à juin est celle où la concentration totale en phytosanitaires est la plus importante de l'année, correspondant à une période de basses eaux ainsi qu'à celle où les herbicides sont le plus utilisés jusqu'à fin avril.

4.2 CHARGES DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES AYANT TRANSITÉ PAR LE RHÔNE

Les flux des substances phytosanitaires ayant transitées 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 révélait une teneur inférieure au seuil de quantification (bmdl), la moitié de la valeur de quantification (en général 0.005 µg/L) a été prise en compte pour ce calcul. Pour les substances non détectées à l'analyse, la charge apportée au lac a été considérée comme étant nulle. Les charges ainsi calculées sont présentées à la figure 3.

Les quantités totales des produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône sont en hausse et atteignent 655 kg en 2016, contre 277 kg en 2015 et 414 kg en 2014 (voir figure 4).

La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle est en hausse avec environ 552 kg contre 195 kg en 2015 et 286 kg en 2014. Pour les produits phytosanitaires d'origine agricole, les substances suivantes sont présentes : 104 kg de terbutylazine et ses métabolites, 77 kg de fenpyrazidine, 35 kg d'atrazine et de ses produits de dégradation, 28 kg de dinoterbe, 24 kg de mécoprop, 24 kg de linuron et 20 kg de simazine. De plus, 77 kg de glyphosate (herbicide d'origine diverse et agricole) ont été détectés en 2016 (18 kg en 2015, 121 kg en 2014) ainsi que 83 kg d'AMPA. Notons que l'atrazine comme la simazine est interdite dans l'UE depuis 2003 et en Suisse depuis 2012, certains agriculteurs et plus particulièrement non professionnels ont sans doute encore des stocks qu'ils utilisent même après les interdictions. Ces deux substances sont encore présentes dans les eaux mais à l'état de trace $\leq 0.010 \mu\text{g/l}$; les traces cumulées toute l'année représentent finalement une charge de 20 à 30 kg/an. Le dinoterbe, ancien herbicide non autorisé semble également toujours présent.

Depuis 2012, les charges les plus importantes en 2016 ne proviennent plus de la production industrielle. Les quantités de produits phytosanitaires d'origine industrielle se stabilisent autour des 100 kg/an cette année. Les plus grandes charges proviennent du dimetachlore (26 kg) et du bicyclopryrone (24 kg) qui n'ont pas été décelés en 2015 ainsi que du propiconazole qui est en baisse à 19 kg contre 36 kg en 2015.

L'étude menée sur plusieurs bassins versant du Léman (ROSSI et CHESAU, 2013) démontre que la stratégie d'échantillonnage actuelle permet d'estimer les charges annuelles, pour les composés dissous, avec une assez bonne fiabilité (incertitude de l'ordre de plus ou moins 35%).

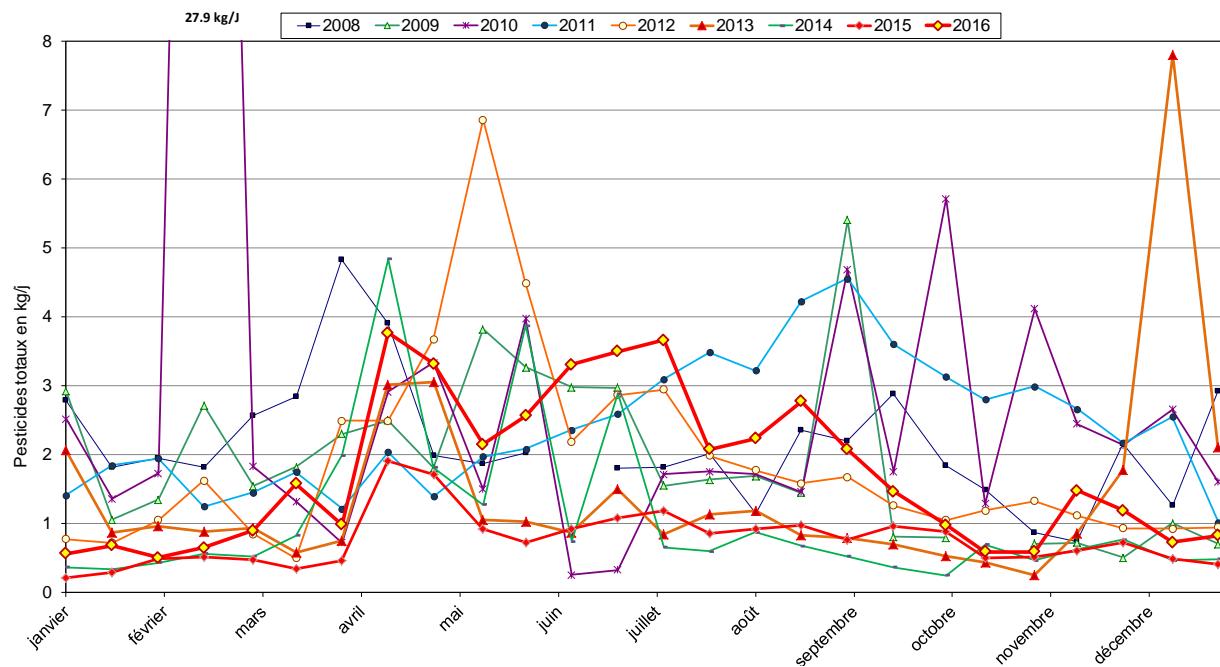


Figure 3 : Moyenne des charges journalières en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2008 à 2016.

Figure 3 : Average daily loads of pesticides in the Rhône river from 2008 to 2016.

En 2016, la charge annuelle totale de pesticides d'origine industrielle calculée à partir des échantillons des eaux du Rhône se situe autour des 100 kg (103 kg) (voir figure 3), en baisse par rapport à l'année 2014 (128 kg) et 2013 (235 kg). En 2016, elle ne représente plus que 7% des valeurs maximales mesurées en 2006 (1'450 kg). Les valeurs d'autocontrôle fournies par l'industrie donnent une charge globale inférieure de 30%. Cette charge est sans doute plus réaliste que celle calculée depuis les eaux du Rhône, puisque qu'elle est calculée sur des concentrations plus élevées et multipliée par de plus faibles débits, contrairement à la situation dans les eaux du Rhône. Les autocontrôles sont définis dans les autorisations de déversement délivrées aux industries sur une durée limitée ; elles permettent notamment un suivi analytique des eaux en sortie de STEP et le calcul de charges.

Depuis septembre 2010, les exigences de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluants sont en vigueur pour les industries formulant des produits phytosanitaires. 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 2016, cette exigence a été respectée pour toutes les substances produites contrairement à quelques dépassemens pour le propiconazole (fongicide) en juin et juillet 2015. En 2016, les pesticides d'origine industrielle représentent 16% (33% en 2015) de la charge totale de produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône à la Porte du Scex (figure 3).

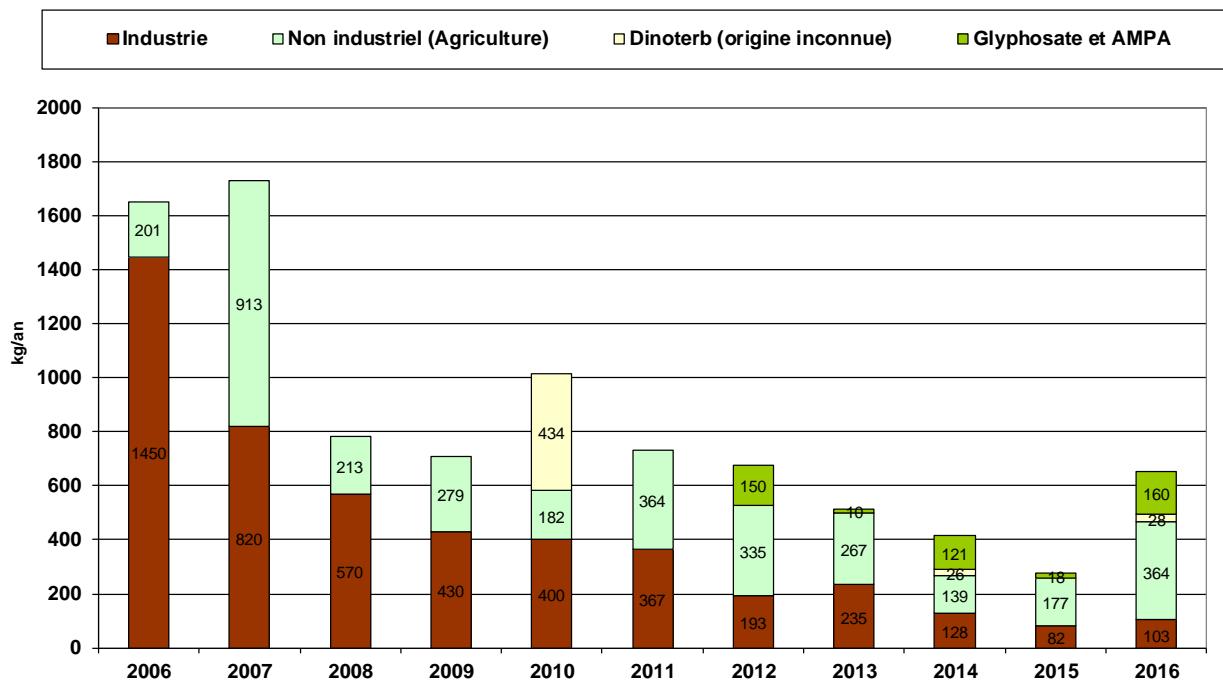


Figure 4 : Charges annuelles totales en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2006 à 2016.

Figure 4 : Total annual pesticide loads from the Rhône River from 2006 to 2016.

L'augmentation des charges d'origine agricole peut probablement être mise en relation avec les conditions météorologiques enregistrées en 2016 qui fut une année particulièrement pluvieuse en début d'année. Le premier semestre 2016 s'est régionalement terminé au Nord des Alpes avec les sommes de précipitations les plus élevées depuis le début des mesures en 1864. Il était déjà tombé au 30 juin l'équivalent de 75 à 90% des valeurs annuelles. (MétéoSuisse 2017).

4.3 PROFILS DE CONCENTRATIONS DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES 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 de Monthey. Les figures 4 et 5 présentent la concentration et la charge totale de tous les produits phytosanitaires détectés aux différents emplacements (voir aussi tableau en Annexe 2). La période de début et fin d'année 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.

Les deux mesures ponctuelles (échantillons moyen 24h) réalisées en 2016 montrent des concentrations plus élevées que les années précédentes, plus particulièrement en aval de Monthey. En février 2014, la présence de dinoterbe, herbicide d'origine inconnue, avait été retrouvée avec une concentration de 0.49 µg/L en amont de Monthey (BERNARD et MANGE, 2015), le même phénomène s'est reproduit en février 2016 avec des teneurs de 0.1 µg/L en amont de Viège et 0.64 µg/L en aval de Monthey, accompagnées de diuron 0.2 µg/L et de chlorotoluron 0.15 µg/L d'origine non industrielle (figure 5 et 6). Lors de ces campagnes de mesures ponctuelles en période d'étiage du Rhône, l'impact des sites industriels était peu ou faiblement marqué.

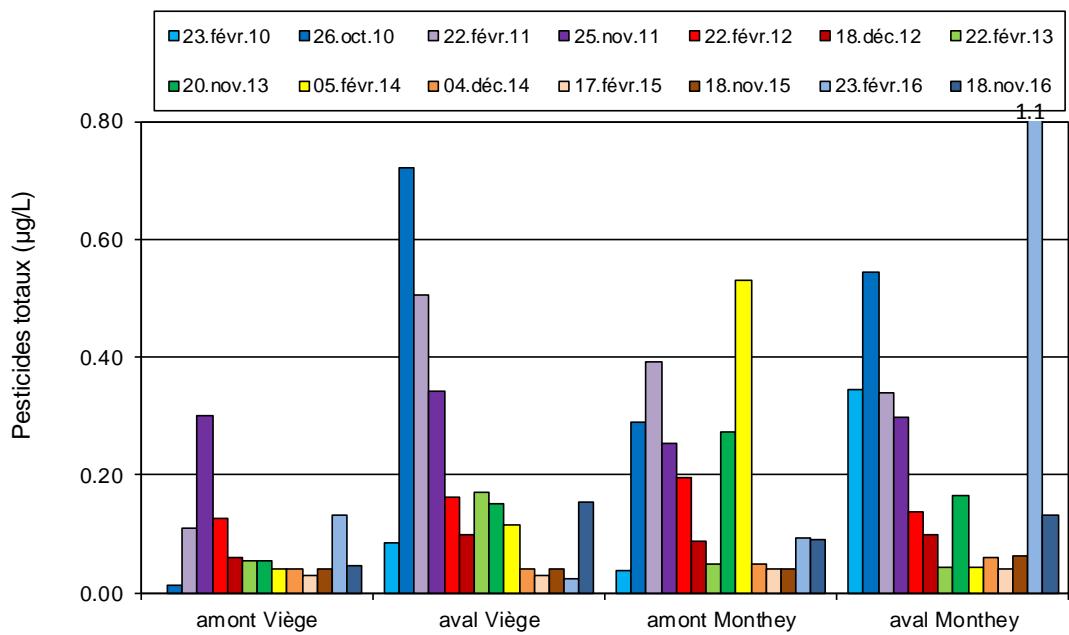


Figure 5 : Somme des concentrations en pesticides dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey de 2010 à 2016.

Figure 5 : Sum of pesticide concentration detected in the Rhône River upstream and downstream of the industrial production locations of Viège and Monthey from 2010 to 2016.

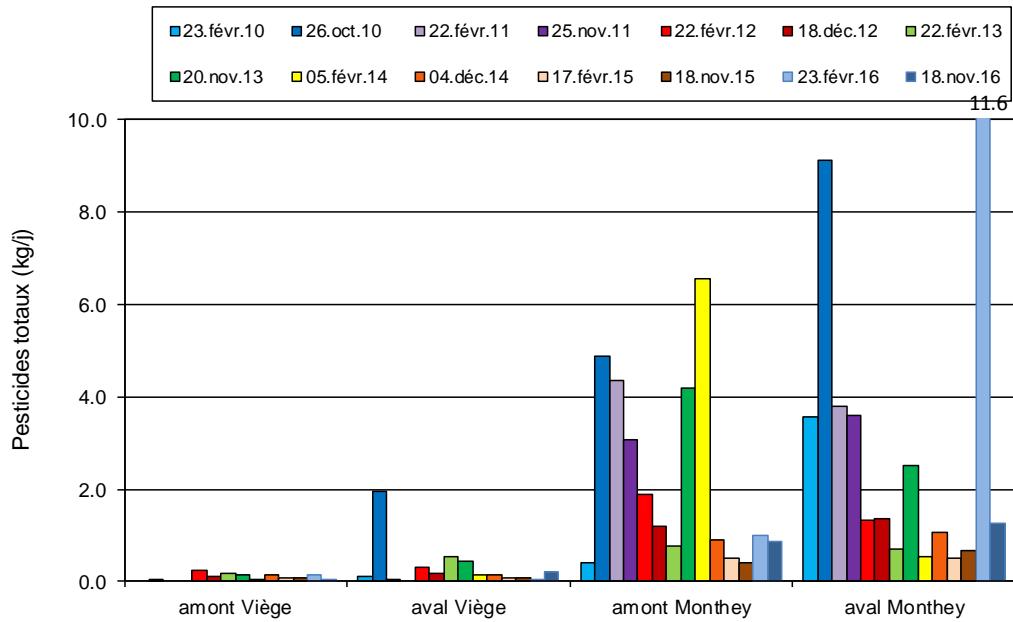


Figure 6 : Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et de Monthey de 2010 à 2016.

Figure 6 : Calculated pesticide loads detected in the Rhône River upstream and downstream of the industrial production locations of Viège and Monthey from 2010 to 2016.

4.4 PRODUITS PHARMACEUTIQUES

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, prilocaine, irbésartan) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône à partir du mois de septembre 2006. En 2016, les analyses ont porté sur les substances ci-dessous avec les concentrations maximales et moyennes suivantes :

Principe actif	Utilisation	Maximum	Moyenne
		Concentration en µg/L	Concentration en µg/L
Bupivacaïne	Anesthésiant	0.02	<0.01
Carbamazépine	Anti-épileptique	0.02	<0.01
Carbidopa	Traite Parkinson	<0.01	<0.01
Carisoprodole	Relaxant musculaire	0.35	0.02
Déanol	Antiasthénique	<0.01	<0.01
Diclofénac	Analgésique	0.06	0.01
Irbésartan	Anti-hypertenseur	0.03	0.01
Mémantine	Maladie d'Alzheimer	0.07	0.02
Mépivacaïne	Anesthésiant	0.14	0.02
Méformine	Antidiabétique	0.91	0.38
Méthénéamine	Antibiotique	<0.05	<0.05
Picoxystrobine	Antifongique	<0.01	<0.01
Prilocaine	Antiviral	0.02	0.010
Propofol	Anesthésique	<0.01	<0.01
Ribavarine	Virucide	<0.5	<0.5
Sulfaméthoxazole	Antibiotique	<0.01	<0.01
Ticlopidine	Anti-coagulant	détecté	<0.01
Trimétazidine.2HCl	Anti-angineux	<0.01	<0.01
Xipamide	Diurétique	<0.01	<0.01
API 1		<0.01	<0.01
API 2		<0.01	<0.01
API 3		<0.01	<0.01
API 4		<0.01	<0.01
API 5		<0.01	<0.01
API 6		<0.05	<0.05
API 7		détecté	<0.01
API 8		<0.01	<0.01
API 9		<0.01	<0.01
API 10		<0.01	<0.01
API 11		<0.01	<0.01

En complément des API explicitement mentionnés ci-dessus, 11 substances correspondant à une production industrielle spécifique (non mentionnées pour des raisons de confidentialité) ont été également suivies au cours de l'année. Une seule de ces substances a été détectée mais sans atteindre le seuil de quantification.

Trois des substances mentionnées dans le tableau ci-dessus font partie de l'Ordonnance du DETEC (DETEC, 2016) concernant la vérification du taux d'épuration atteint avec les mesures prises pour éliminer les composés de traces organiques dans les installations d'épuration des eaux. Il s'agit de la carbamazépine, du diclofénac et de l'irbésartan.

A l'inverse des produits phytosanitaires, les concentrations maximales observées pour certains produits pharmaceutiques d'origine industrielle comme le carisoprodole et la mépivacaine peuvent s'avérer élevées (respectivement 0.35 et 0.14 µg/L). La metformine, antidiabétique non produit par les industries du Valais, a été introduite dans la liste des substances analysées en 2015. Avec une concentration moyenne de 0.38 µg/L et maximale de 0.91 µg/L en 2016, c'est l'une des substances pharmaceutiques la plus concentrée dans les eaux de surface puisque également retrouvée dans les eaux du Léman à une concentration moyenne de 0.35 µg/L (KLEIN, 2016 et 2017).

Pour l'année 2016 comme pour 2015, on observe des concentrations totales plus élevées tout le long de l'année du fait de la prise en compte de la metformine, d'origine domestique et non analysée les années précédentes. Le pic présent en janvier est dû à la présence de carisoprodole (figure 7).

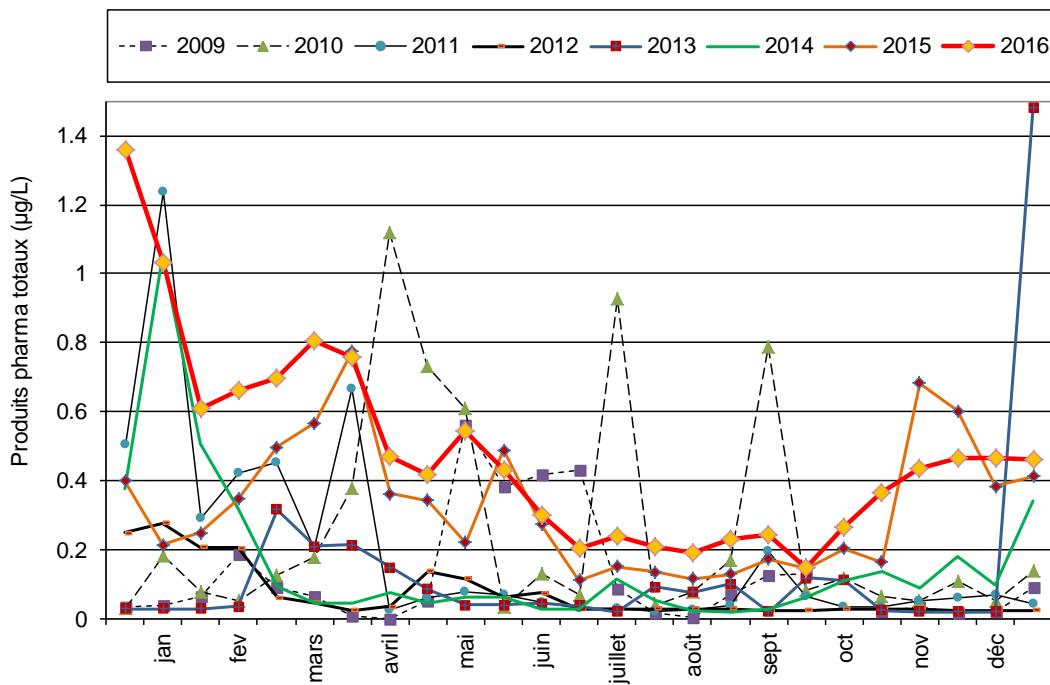


Figure 7 : Somme des concentrations des produits pharmaceutiques analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2009 à 2016.

Figure 7 : Sum of pharmaceutical concentrations analyzed during the year in the Rhône River at the Porte du Scex from 2009 to 2016.

La figure 8 présente les charges calculées pour les dix principes actifs pharmaceutiques retrouvés dans le Rhône durant les années 2009 à 2016. Le carisoprodole a été ajouté à partir de 2010, la méthénéamine en 2013, la mémantine en 2014 et la metformine en 2015.

Ainsi, les apports annuels de mémantine, mépivacaine et carisoprodole au Rhône s'élèvent respectivement à 114, 89 et 49 kg de matière active, ce qui représente une moyenne annuelle de 312 g, 243 g et 135 g par jour et dépasse à plusieurs reprises la ligne directrice édictée pour les API (200 g par jour par substance). Ces trois substances sont suivies par l'irbésartan (47 kg), également d'origine industrielle avec des dépassements enregistrés en début d'année. La metformine, d'origine uniquement domestique et nouvellement analysée en 2016, représente une charge très importante : 1722 kg/an (1410 kg en 2015), soit un rejet moyen de 5 grammes par an, par habitant du bassin versant. Pour le traitement du diabète de type 2, la posologie journalière optimale s'élève à 2 g/jour. Le diclofénac, d'origine domestique non représenté dans la figure 7 ci-dessous, cumule 68 kg par an.

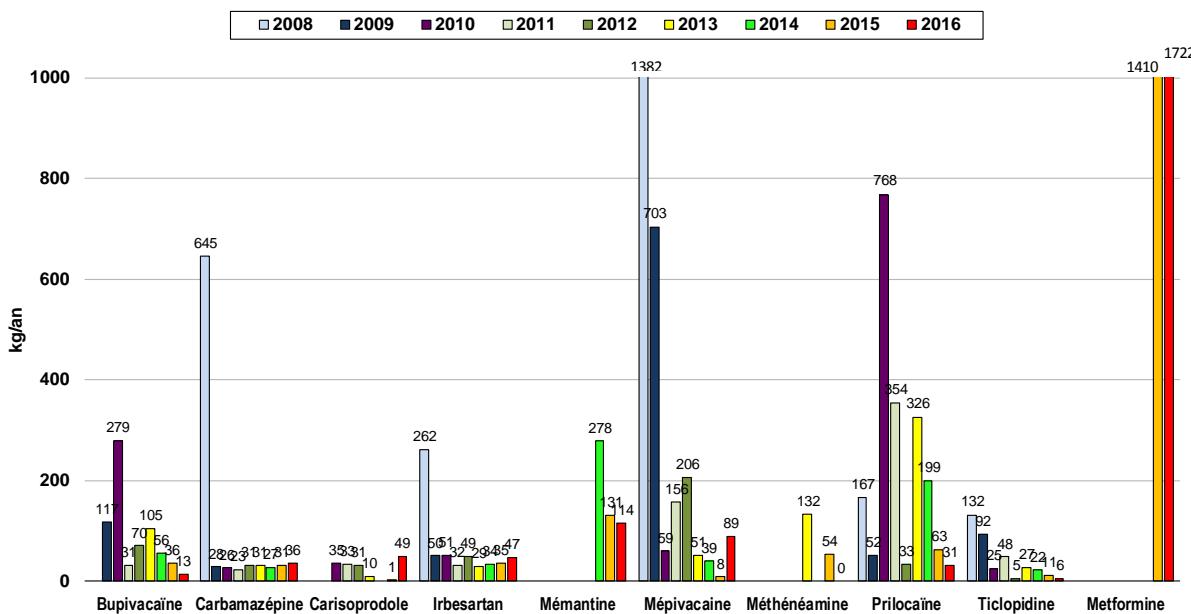


Figure 8 : Charges calculées (en kg/an) en produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux du Rhône de 2008 à 2016.

Figure 8 : Calculated pharmaceutical loads (in kg/an) detected in the Rhône River between 2008 and 2016.

Pour les produits pharmaceutiques mentionnés ci-dessus, les charges calculées depuis 2012, à partir des échantillons du Rhône étaient en général cohérentes avec celles annoncées par l'industrie concernée.

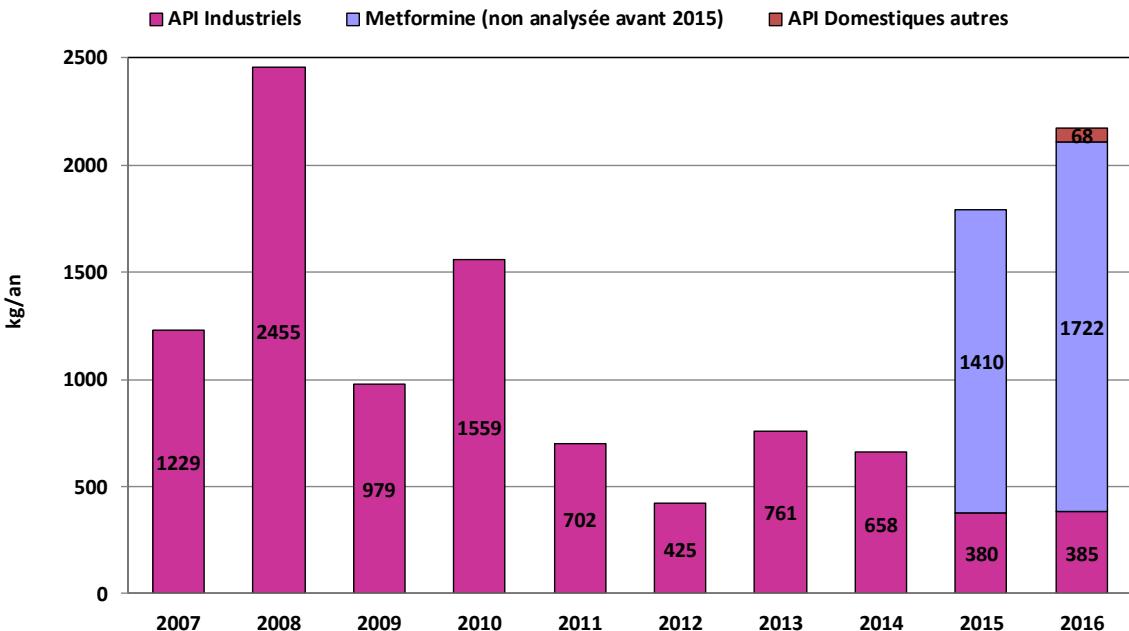


Figure 9 : Evolution des charges annuelles des produits pharmaceutiques dans le Rhône à la Porte du Scex de 2007 à 2016.

Figure 9 : Evolution of pharmaceutical annual load analyzed in the Rhône River at Porte du Scex from 2007 to 2016.

Les charges des substances pharmaceutiques d'origine industrielles retrouvées dans les eaux du Rhône en 2016 (figure 9) sont à la baisse par rapport à la période antérieure à 2015, elles s'élèvent à 385 kg/an, comparées aux 380 kg en 2015, 658 kg en 2014 et 761 kg en 2013, pour les médicaments recherchés.

L'industrie produisant ces substances s'est orientée en 2011 vers une lutte à la source, à l'instar des mesures décidées et mises en œuvre sur les sites de Viège et de Monthey. En 2010, un délai jusqu'au 1^{er} septembre 2012 avait été accordé aux industries valaisannes pour respecter la limite mensuelle de 200 g par jour et par substance pour les rejets de principes actifs pharmaceutiques. Le délai octroyé tenait compte du fait que la problématique des produits pharmaceutiques avait été mise en évidence un peu plus tardivement que celle des produits

phytosanitaires. Nous constatons que, si au cours de l'année 2012 une nette amélioration des charges rejetées pour les API et qu'aucun dépassement (200 g/j) ne s'était produit depuis la fin juin 2012, cette maîtrise n'a pas été tenue au cours des années 2013 et 2014, marquées par de nombreux dépassements. Depuis l'année 2015, l'industrie a augmenté ses contrôles internes et a pu réduire les pertes de substance. Il en résulte que les dépassements de la valeur de 200 g/j ont pu être réduits. L'industrie concernée prévoyait de s'équiper d'ici fin 2016 d'un traitement des effluents rejetés au moyen de filtres à charbons actifs, cet équipement commandé en 2016 sera opérationnel en 2017. Ce système devrait permettre de respecter en tout temps les normes de rejets et d'augmenter significativement la qualité des eaux rejetées.

4.5 AUTRES SUBSTANCES

Deux autres substances non-volatiles ont fait l'objet d'un suivi : le 1H-benzotriazole depuis 2008 et le tolyltriazole depuis 2010. Ces deux substances, comportant 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).

Pour le benzotriazole, les concentrations enregistrées dans les eaux du Rhône en 2016 sur les échantillons moyens de 14 jours varient entre la limite de quantification (0.01 µg/L) et 0.11 µg/L avec une moyenne de 0.05 µg/L. Les concentrations demeurent relativement constantes durant toute l'année. Le flux annuel 2016 est équivalent à celui de 2012 et 2013 (figure 10), il avait baissé en 2014 et 2015 à 71 kg/an.

Le tolyltriazole analysé depuis 2010 présente en 2016 des valeurs variant entre la limite de quantification (0.01 µg/L) et 0.17 µg/L avec une moyenne de 0.036 µg/L. Le flux annuel s'élève à 148 kg et semble encore plus fluctuant que le benzotriazole.

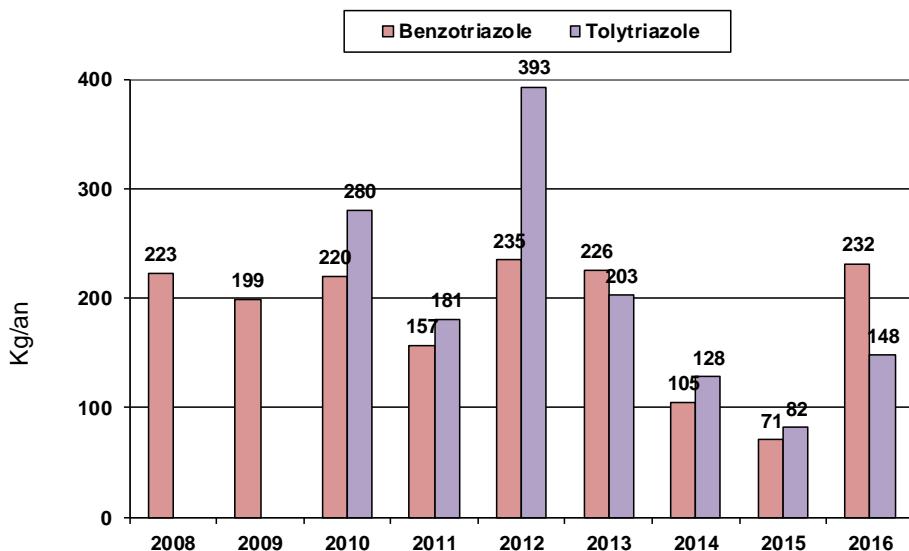


Figure 10 : Evolution des charges en Benzotriazole et en Tolytriazole mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex de 2008 à 2016

Figure 10 : Evolution of Benzotriazole and Tolytriazole loads in the Rhône River at Porte du Scex between 2008 and 2016

La campagne NAQUA (réseau d'observation national coordonné par l'OFEV) de suivi des eaux souterraines de février 2014 a mis en évidence la présence de 1,4-dioxane dans la nappe phréatique à Viège et dans la plaine du Rhône jusqu'à Fully. Cette substance n'avait pas fait l'objet d'analyses systématiques avant 2014. Depuis, des investigations supplémentaires ont été menées par le SPE et le SCAV dans les eaux souterraines et les eaux de surface (Conseil d'Etat du Valais, 2014).

Le 1,4-dioxane 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. L'Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires (OSAV) a recommandé le 29 avril 2014 la fermeture des captages dont la

concentration en 1,4-dioxane excède 6.6 µg/L car potentiellement cancérogène et la recherche de solutions proportionnées pour les captages avec des concentrations excédant 0.66 µg/litre.

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 : 10 mg/l).

La recherche de cette substance dans les eaux de surface en 2014 et 2015 a permis de montrer sa présence à partir du rejet de la STEP de Lonza-Visp dans le Grossgrundkanal puis dans le Rhône jusqu'à la Porte du Scex. Le 1,4-dioxane est présent également dans le Léman avec une concentration d'environ 0.3 µg/L, soit à 50% de la valeur seuil nécessitant la recherche de solutions proportionnées.

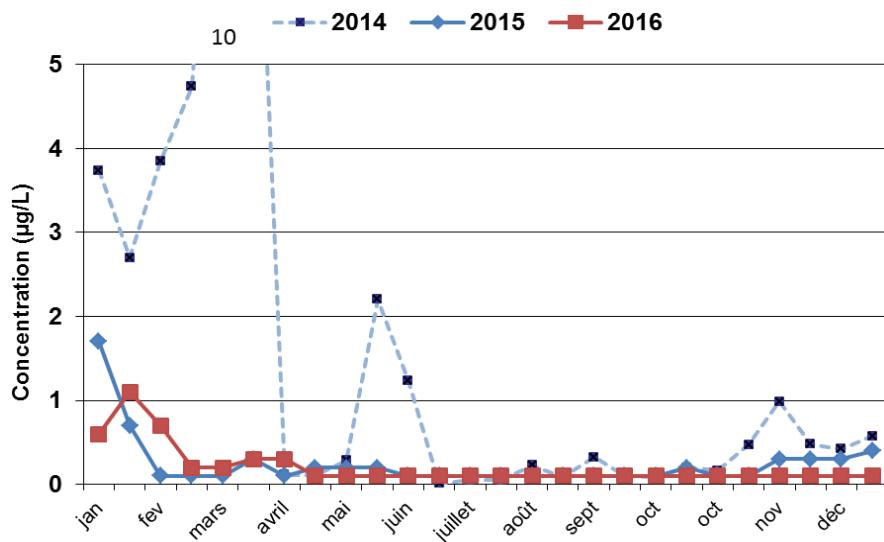


Figure 11 : Concentrations en 1,4-dioxane décelées dans le Rhône à la Porte du Scex en 2014, 2015 et 2016.

Figure 11 : 1,4-dioxane concentration detected in the Rhône River at the Porte du Scex in 2014, 2015 and 2016.

Les concentrations enregistrées en 1,4-dioxane dans les eaux du Rhône en 2016 pour les échantillons moyens de 14 jours varient entre la limite de quantification (0.2 µg/L) et 1.1 µg/L. Les concentrations sont en baisse par rapport à 2014 (figure 10). La charge annuelle calculée pour l'année 2016 s'élève à 433 kg, alors qu'elle était de 747 kg en 2015, 6'250 kg en 2014 et sans doute bien supérieure par le passé. Notons que le plus grand émetteur de cette substance a été informé et sommé en avril 2014 de réduire au maximum ses rejets et de réaliser un suivi analytique de ce solvant. Il est probable que les charges rejetées dans les eaux de surface aboutissant dans le Rhône et le Léman avant 2014 aient été bien supérieures à celles calculées en 2014, raison pour laquelle le 1,4-dioxane est présent dans le lac à une concentration moyenne de 0.3 µg/L en 2015 ce qui correspond à un stock d'environ 26 tonnes.

4.6 CONCENTRATIONS PRÉSENTES PAR RAPPORT À L'ÉCOTOXICITÉ DES SUBSTANCES

Le centre Ecotox suisse, spécialisé dans le domaine de l'écotoxicologie appliquée, a mis au point des tests proposant des critères de qualité en exposition aiguë et chronique pour une série de substances pertinentes. Si la concentration mesurée est supérieure au critère de qualité, le milieu peut présenter un risque chimique pour les organismes qui y vivent. Les échantillons collectés représentent des échantillons moyens de 14 jours. Les valeurs maximales d'analyses ont été comparées au critère de qualité relative à la pollution chronique (NQE-MA = concentration moyenne annuelle admissible) dont l'emploi est conseillé pour la surveillance de l'état chimique des eaux et permet d'évaluer la contrainte à long et moyen terme.

Sur un total de 139 paramètres analysés en 2016 (produits phytosanitaires, API et autres substances telles que des antioxydants), le centre Ecotox propose une NQE-NA pour 30 de ces substances. Dans le cas présent, aucune des concentrations moyennes sur 14 jours n'a dépassé les NQE-NA.

5. CONCLUSIONS

La charge des produits phytosanitaires transitant par le Rhône était à la hausse en 2016 et principalement pour les produits d'origine non industrielle, elle atteint environ 655 kg contre 277 kg en 2015 et 414 kg en 2014. L'augmentation des charges d'origine agricole peut probablement être mise en relation avec les conditions météorologiques, avec une année particulièrement pluvieuse en début d'année 2016. Les charges proviennent essentiellement des herbicides comme les triazines (atrazine, simazine et terbuthylazine) avec leurs produits de dégradation soit 165 kg, suivis par le glyphosate et l'AMPA qui cumulent 160 kg. La réduction des rejets industriels permet de maintenir les charges de pesticides (production propre ou formulation) autour des 100 kg/an contre 82 kg/an en 2015 et 128 kg/an en 2014, ce qui ne représente plus que 7% des quantités calculées pour l'année 2006. Ces résultats attestent de l'efficacité des mesures mises en œuvre par les industries concernées.

Pour les principes actifs pharmaceutiques d'origine industrielle, les charges cumulées des 16 substances prises en compte en 2016 plafonnent à 385 kg par rapport à 2015 (380 kg). L'autocontrôle de suivi des API par l'industrie présentait encore en 2016 de trop nombreux dépassements par rapport aux 200 g/j autorisés, en particulier pour la mémantine, introduite en production en 2015.

La metformine, antidiabétique, d'origine domestique introduite dans la liste des substances analysées en 2015, représente une charge annuelle de 1.7 tonnes. Cette substance est également bien présente dans les eaux du Léman.

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 permis une nette diminution des quantités de produits phytosanitaires 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. Les effets de ces exigences sur les rejets de médicaments sont moins visibles. Les rejets de certains principes actifs médicamenteux (mépivacaine, mémantine) sont toujours au-dessus de la limite fixée par le Canton du Valais et ce, pour la moitié des échantillons annuels. L'industrie reste active dans la mise en place de mesures correctives et le traitement par des filtres à charbons actifs prévu pour 2017 devrait encore faire baisser davantage la charge d'origine industrielle.

Le 1,4-dioxane, retrouvé dans la nappe phréatique à Viège et dans une moindre mesure le long de la plaine du Rhône, est entré dans la liste des micropolluants suivis dans les eaux du Rhône depuis 2014 car il a été également retrouvé dans les eaux du Léman. La charge véhiculée par le Rhône de 433 kg en 2016 est en baisse par rapport aux 747 kg de 2015 et aux 6 tonnes de 2014.

Parallèlement aux mesures efficaces mises en œuvre par les industries, il est important d'informer et de sensibiliser tous les utilisateurs de produits phytosanitaires et de favoriser les pratiques agricoles utilisant moins de produits phytosanitaires.

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.
- 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.
- HART, D., DAVIS, LC., ERICKSON, LE. et CALLENDER, TM. (2004) : Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. *Microchem J* 77, 9-7.
- KLEIN, A. (2016) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut. Campagne 2015, p. 64-74.
- KLEIN, A. (2017) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut. Campagne 2016, 63-80.
- METEOSUISSE (2017) : Bulletin climatologique année 2016. Genève, 10 p.
- 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).
- 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.
- SPE-VS Service de la protection de l'environnement du canton du Valais, (2008) : Groupe Stratégie micropolluants – Valais, Ligne directrice du 24 juin 2008.
- VARGAS, S. (2017) : Analyses comparatives interlaboratoires. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut, Campagne 2016, 217-224.
- WITTMER, I., MOSCHET, C., SIMOVIC, J., SINGER, H., STAMM, C., HOLLENDER, J., JUNHANS, M., LEU, C. (2014) : über 100 Pestizide in Flüssgewässern, *Aqua & Gas* n°3, 32-43

ANNEXES

Tableau 1 : Résultats des analyses
Table 1 : Results of the analyses

Sample Id	Date de fin de prélèvement moyen 14 jours	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	Maxi	
	Limite quantification	04.01.2016	18.01.2016	01.02.2016	15.02.2016	29.02.2016	15.03.2016	30.03.2016	11.04.2016	25.04.2016	09.05.2016	23.05.2016	06.06.2016	20.06.2016	04.07.2016	18.07.2016	02.08.2016	16.08.2016	30.08.2016	12.09.2016	26.09.2016	10.10.2016	24.10.2016	07.11.2016	21.11.2016	06.12.2016	18.12.2016		
Metoxuron	<0.01																											0	
Metsulfuron-methyl	<0.01																											0	
Molinate	<0.01																											0	
NOV-14-BOC	<0.01																											0	
Orthosulfamuron	<0.01																											0	
Oryzalin	<0.01																											0	
Oxadixyl	<0.01																											0	
Penconazole	<0.01																											0	
Phosalone	<0.01																											0	
Pinoxaden	<0.01																											0	
Pirimicarb	<0.01																											0.005	
Pretilachlor	<0.01																											0	
Profenofos	<0.01																											0	
Prometryn	<0.01																											0	
Propamocarb	<0.01																											0.005	
Propanil	<0.01																											0	
Propiconazol	<0.01	bmdl	0.005																										
Propoxur	<0.01																											0	
Prosulfocarb	<0.01																											0	
Pymetrozine	<0.01																											0	
Pyrifenoxy	<0.01																											0	
Pyriflatalid	<0.01																											0	
Simazine	<0.01																											0.005	
Simazine-2-hydroxy	<0.01																											0	
Solanenol	<0.01																											0	
Spinosad A	<0.01																											0	
Spiroxamine	<0.01																											0	
Tebuconazol	<0.01																											0.005	
Tebufenpyrad	<0.01																											0	
Tebutam	<0.01																											0	
Teflubenzuron	<0.01																											0	
Terbumeton	<0.01																											0	
Terbutylazaine	<0.01	bmdl	0.090	0.025	bmdl	0.090																							
Terbutylazaine-2-hydroxy	<0.01	bmdl	bmdl						0.022	0.02	0.018	0.020	0.021	bmdl	0.022														
Terbutylazaine-desethyl	<0.01	bmdl	0.005																										
Terbutryn	<0.01																											0	
Thiabendazole	<0.01																											0	
Thiobencarb	<0.01																											0	
Thiocyclam	<0.01																											0	
Trifloxystrobin	<0.01																											0	
Trifloxysulfuron	<0.01																											0	
Triflumuron	<0.01																											0	
Trifluralin	<0.10																											0	
Total (pesticides)		0.101	0.075	0.105	0.075	0.104	0.131	0.144	0.304	0.205	0.158	0.136	0.114	0.106	0.107	0.073	0.095	0.111	0.086	0.065	0.060	0.060	0.060	0.060	0.065	0.065	0.304		
Benzotriazole	<0.01	0.114	0.112	0.073	0.074	0.075	0.079	0.068	0.060	0.078	0.056	0.039	0.036	0.022	0.022	bmdl	bmdl	0.025	0.027	0.030	0.035	0.047	0.046	0.048	0.072	0.052	0.041	0.114	
Octyltriazole	<0.01	0.174	0.144	0.066	0.047	0.050	0.040	0.046	0.034	0.036	0.015	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.020	0.020	0.013	0.016	0.012	0.014	0.040	0.027	0.025	0.025	0.018	0.018	0.174	
1,4-dioxane	<0.2	0.600	1.100	0.700	0.200	0.200	0.300	0.300																					1.10
Produits pharma																													
Bupivacaine	<0.01																											0.015	
Carbamazepine	<0.01	0.023	0.020	0.013	bmdl	0.015	0.013	0.023																					
Carbidiopa	<0.01																											0	
Carisoprodol	<0.01	0.351	0.013	bmdl	0.351																								
Deanol	<0.10																											0	
Diclofenac	<0.01																											0.056	
Ibrersartan	<0.01																											0.033	
Memantine	<0.01																											0.033	
Mepivacaine	<0.05	0.054	0.135	0.043	0.025	0.012	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.012	bmdl	0.013	0.019	bmdl	0.135													
Metformin	<0.01	0.907	0.800	0.511	0.596	0.640	0.765	0.715	0.411	0.372	0.446	0.292	0.229	0.131	0.138	0.158	0.163	0.192	0.198	0.208	0.219	0.224	0.349	0.387	0.373	0.327	0.26	0.907	
Metheneamine	<0.05																											0	
Picoxystrobin	<0.01																											0	
Prilocaine	<0.01	0.014	0.020	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.011	bmdl	0.019	bmdl	0.021	bmdl															
Propofol	<0.01																											0	
Ribavavine	<0.50																											0	
Sulfometoxazole	<0.10																											0.005	
Ticlopidine	<0.01																											0	
Trimetazidine.2HCl	<0.01																											0	
Xipamide	<0.01																											0	
Total (API)		1.359	1.031	0.611	0.663	0.695	0.808	0.758	0.469	0.418	0.545	0.430	0.299	0.203	0.239	0.208	0.190	0.229	0.242	0.146	0.265	0.367	0.436	0.468	0.462	0.446	1.359</td		

Sample Id		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	
Date de fin de prélevement moyen 14 jours	Limite quantification	04.01.2016	18.01.2016	01.02.2016	15.02.2016	28.02.2016	15.03.2016	30.03.2016	11.04.2016	25.04.2016	09.05.2016	23.05.2016	06.06.2016	20.06.2016	04.07.2016	18.07.2016	02.08.2016	16.08.2016	30.08.2016	12.09.2016	26.09.2016	10.10.2016	24.10.2016	07.11.2016	21.11.2016	05.12.2016	18.12.2016	Maxi
NA = non analysé, case vide = non détecté, bndl = inférieur au seuil de quantification																											0	
Abamectin	<0.10																											0
Alachlor	<0.01																											0
Amidosulfuron	<0.01																											0
AMPA	<0.01	0.025	0.010			0.017	0.027	0.026	0.033	0.016	0.023	0.024	0.013	0.012	0.013	0.013	0.018	0.025	0.023	bndl	bndl	0.031	0.023	bndl	bndl	0.033		
Atrazine	<0.01					bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	0.005										
Atrazine-2-hydroxy	<0.01																											0.005
Atrazine-desethyl	<0.01								bndl	bndl																		0.005
Atrazine-desisopropyl	<0.01																											0
Azoxystrobin	<0.01																											0
Benoxacor	<0.01																											0
Bentazone	<0.01																											0
Benzonataate	<0.01																											0
Bicyclopyrone	<0.01	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	0.005														
Boscalid	<0.01																											0
Carbendazim	<0.01	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	0.005														
Carbofuran	<0.01																											0
Chlodinafop-propargyl	<0.10																											0
Chloridazone	<0.01																											0.005
Chlorotoluron	<0.01								bndl	bndl																	0.005	
Clofentezine	<0.01																											0
Clomazone	<0.01																											0
Cyproconazole	<0.01	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	0.005														
Cyprodinil	<0.01						bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	0.005								
Cyromazin	<0.01																											0
Diaphenthiuron	<0.02																											0
Diazinon	<0.01																											0
Dichlorobenzamide	<0.01																											0
Diclofophos	<0.01																											0
Dicyclanil	<0.02																											0
Difenconazol	<0.01	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	0.005														
Difenoxuron	<0.01																											0
Dimefuron	<0.01								bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	0.005		
Dimethachlor	<0.01								bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	0.005		
Dimethoate	<0.01																											0
Dimethomorph	<0.01																											0
Dinoseb	<0.01																											0
Dirotorbe	<0.01	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	0.005														
Diuron	<0.01	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	0.005														
Endosulfan sulfate	<0.01																											0
Ethoxysulfuron	<0.10																											0
Fenarimol	<0.01																											0
Fenhexamide	<0.01																											0
Fenpropidin	<0.01		bndl	bndl																								0.005
Fenpropimorph	<0.01																											0
Fenpyrazamine	<0.01	0.016	bndl	0.055	0.015	0.017	0.011	0.043	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	n.a.	bndl	bndl	bndl	0.018	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	0.055		
Fenuron	<0.01																											0
Fluazifop-butyl	<0.01																											0
Fluazinam	<0.01																											0
Fludioxonil	<0.01																											0
Fluometuron	<0.01																											0
Fluroxypyr	<0.01																											0
Flurprimidol	<0.01																											0
Flusilazole	<0.01																											0
Foramsulfuron	<0.01																											0
Furathiocarb	<0.01																											0
Glufosinate	<0.01																											0
Glyphosate	<0.01	bndl	bndl			0.034	bndl	0.012	0.056	0.032	0.022	0.015	0.014	0.014	0.014	0.031	0.018	bndl	bndl		0.03	0.013	bndl	bndl	0.056			
Hexaflumuron	<0.01																											0
Iodosulfuron-methyl	<0.01																											0
Indoxacarb	<0.01																											0
Isoproturon	<0.01																											0
Isopyrazam	<0.01																											0
Isoxaben	<0.01																											0
Lenacil	<0.01																											0
Linuron	<0.01								0.078	0.013	bndl	bndl	bndl	bndl </														

Tableau 2 : Résultats des analyses
Table 2 : Results of the analyses

