*Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2018, **2019**, 145-161*

MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE AMONT

MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE RIVER RHÔNE UPSTREAM

CAMPAGNE 2018

PAR

Marc BERNARD, Pierre MANGE et Joël ROSSIER

SERVICE DE L'ENVIRONNEMENT – Avenue de la Gare 25 - CH – 1950 SION

RÉSUMÉ

Cent-dix-huit produits phytosanitaires, trente-trois principes actifs pharmaceutiques, deux agents anti-corrosion et deux solvants (1,4-dioxane et méthyl tertbutyl éther ou MTBE) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône en amont du Léman tout au long de l'année 2018. Aucun produit phytosanitaire n'a dépassé les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (0.1 µg/L). Sur les 33 principes actifs pharmaceutiques recherchés, certains sont retrouvés dans les eaux du Rhône à des concentrations encore très importantes. Un maximum de 1.15 µg/L a été mesuré pour la metformine.

En termes de flux annuels, les quantités totales de produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône en 2018 s'élèvent à 308 kg par rapport à 444 kg en 2017 et 577 kg en 2016. Les principes actifs pharmaceutiques d'origine industrielle diminuent à 341 kg par rapport aux 672 kg de 2017. La charge en 1,4-dioxane estimée à 345 kg est en baisse par rapport aux 750 kg de l'année 2015 et aux 6 tonnes de 2014.

ABSTRACT

One hundred and eighteen pesticides, thirty-three active pharmaceutical ingredients, two anti-corrosion agents and two solvents (1,4 dioxane and methyl tertbutyl ether or MTBE) were systematically analyzed throughout 2018 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 33 active pharmaceutical ingredients that were sought, some where found in the waters of the Rhône River at still very high concentrations. A maximum of 1.15 µg/L was mesured for metformin.

In terms of annual fluxes, total quantities of pesticides transiting through the Rhône River in 2018 amounts to 308 kg compared with 444 kg in 2017 and 577 kg in 2016. Active pharmaceutical ingredients of industrial origin decreased to 341 kg compared to 672 kg in 2017. The load of 1,4-dioxane was estimated to 345 kg, compared with 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 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 avec les 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 2018 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 (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-sept échantillons moyens sur 14 jours ont ainsi été prélevés et analysés en 2018.

2.2 RHÔNE AMONT ET AVAL DE VIÈGE ET DE MONTHEY

Le 21 février et le 7 novembre 2018, 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.

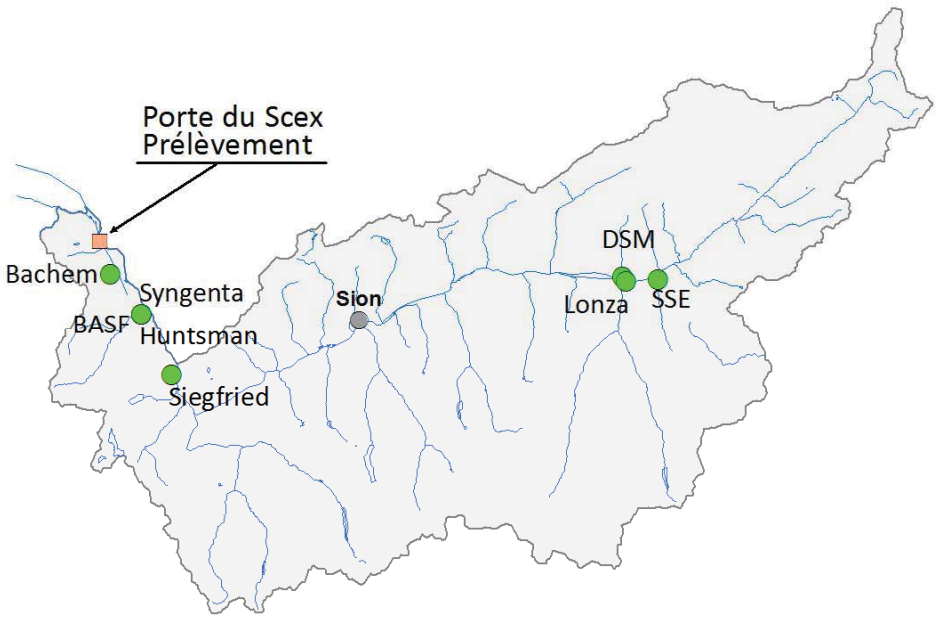


Figure 1 : Localisation de la station Porte du Scex sur le Rhône et des sites industriels sur le territoire du Valais

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 118 produits phytosanitaires, 33 principes actifs pharmaceutiques, deux agents anticorrosion (le benzotriazole et le tolyltriazole) et deux composés organiques (le 1.4-dioxane et le méthyl tertbutyl éther - MTBE). Onze nouvelles substances correspondant à une production industrielle spécifique avaient été introduites dans le suivi en 2013. Pour des questions de confidentialité, le nom de ces API (Active Pharmaceutical Ingredient) 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 à partir de 2014 dans tous les échantillons des eaux du Rhône. Un nouveau fongicide (le 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 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 27 échantillons du Rhône prélevés à la Porte du Scex en 2018 sont disponibles dans le tableau en annexe 1. Un total de 19 substances PPS ont été détectées sur 118 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 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, parce que 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 2018, aucune substance n'a dépassé ou atteint l'exigence de 0.1 µg/L de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux). Toutefois, le glyphosate et l'AMPA ont été majoritairement présents tout au long de l'année sans dépasser 0.08 µg/L.

Sur la période 2008-2018, 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 2017 (KLEIN 2017) et (KLEIN et PLAGELLAT 2018).

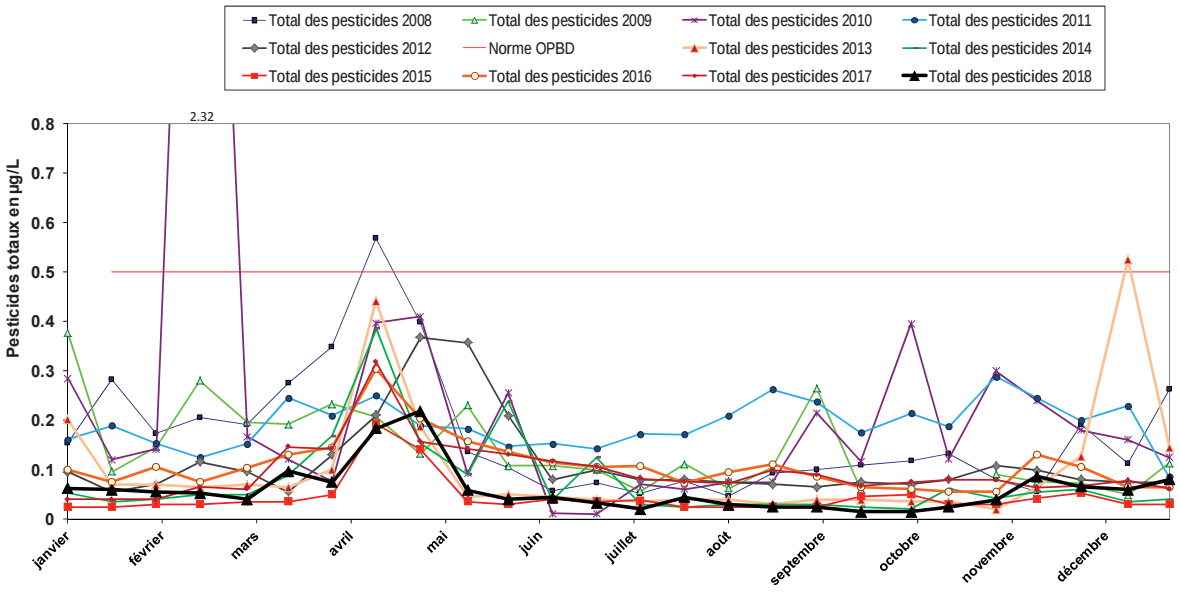


Figure 2 : Somme des concentrations en produits phytosanitaires décelées dans le Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2008 à 2018.

Figure 2 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône River at the Porte du Scex from 2008 to 2018.

En 2018, la valeur de tolérance OPBD[1] 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 2010 (figure 2). 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 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 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 atteignent 308 kg en 2018 par rapport à 444 kg en 2017, 577 kg en 2016 et 277 kg en 2015 (figure 4).

La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle (car non produits dans les usines valaisannes) représente environ 293 kg contre 443 kg en 2017, 475 kg en 2016 et 195 kg en 2015. Pour les produits phytosanitaires d'origine agricole, les substances suivantes sont présentes : 95 kg de terbuthylazine et ses métabolites, 11 kg d'atrazine et de ses produits de dégradation, 13 kg de mecoprop, 5 kg de carbendazim et 4 kg de linuron. De plus, 71 kg de glyphosate (herbicide d'origine diverse et agricole) ont été détectés en 2018 (115 kg en 2017, 77 kg en 2016 et 18 kg en 2015) ainsi que 94 kg d'AMPA. Notons que l'atrazine comme la simazine sont interdits dans l'UE depuis 2003 et en Suisse depuis 2012. Ces deux substances sont encore présentes dans les eaux mais à l'état de trace ≤ 0.010 µg/l. Les traces cumulées toute l'année représentent finalement une charge de 20 à 30 kg/an. Le dinoterbe, ancien herbicide présent les années précédentes n'a pas été détecté en 2018.

Depuis 2012, les charges les plus importantes ne proviennent plus de la production industrielle. Les quantités de produits phytosanitaires d'origine industrielle sont en 2018 réduites à 15 kg/an avec la présence de foramsulfuron (6 kg), dimetachlore (4 kg), metalaxyl (2 kg) cyprodinil (1 kg) et de chlorotoluron (1 kg).

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

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

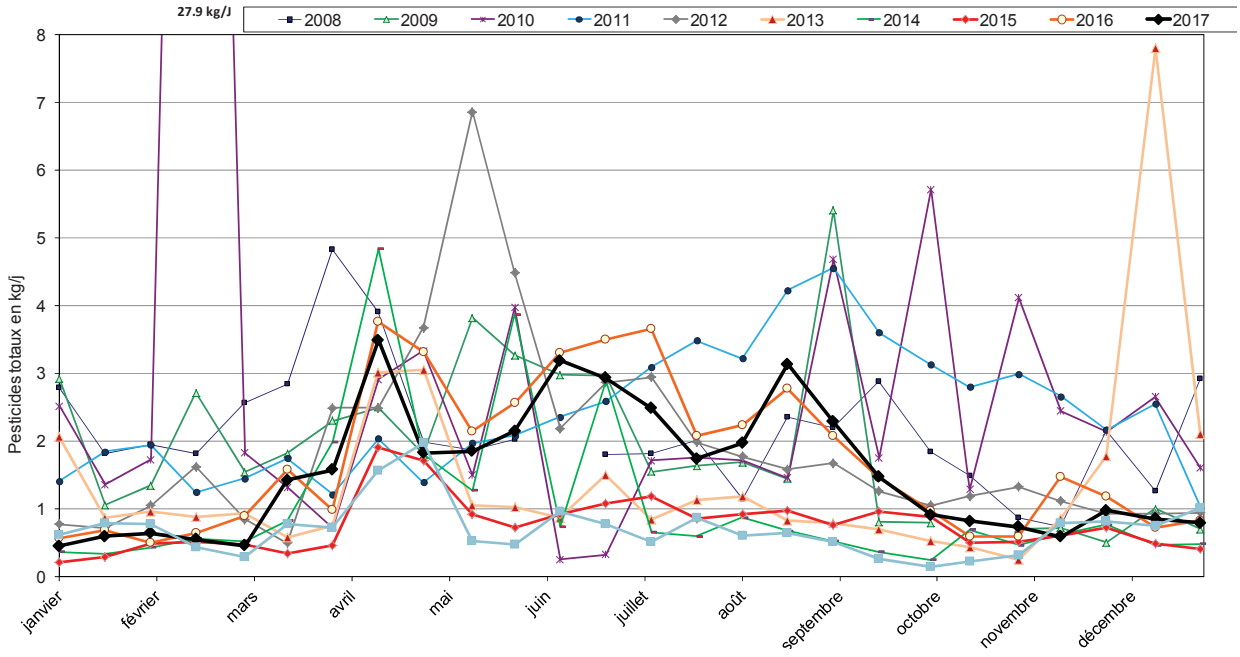


Figure 3 : Moyenne des charges journalières en pesticides ayant transités dans le Rhône de 2008 à 2018.

Figure 3 : Average daily loads of pesticides in the Rhône river from 2008 to 2018.

En 2018, la charge annuelle totale de pesticides d'origine industrielle calculée à partir des échantillons des eaux du Rhône (~15 kg, figure 4) confirme les chiffres de 2017 (11 kg), en nette baisse par rapport aux années précédentes 2016 (103 kg), 2015 (82 kg) et 2014 (128 kg). En 2017 et 2018, elle ne représente plus que 1% des valeurs maximales mesurées en 2006 (1'450 kg). Les valeurs d'autocontrôle fournies par l'industrie donnent une charge globale supérieure (68 kg) alors qu'elles étaient inférieures en 2016. Les charges fournies par l'industrie sont sans doute plus réalistes que celle calculées depuis les eaux du Rhône, puisque qu'elles sont calculées sur des concentrations plus élevées et multipliées 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 2018, cette exigence a été respectée pour toutes les substances produites contrairement à quelques dépassements pour le propiconazole (fongicide) en juin et juillet 2015. En 2018, les pesticides d'origine industrielle représentent 4% (2.5% en 2017, 18% en 2016 et 30% en 2015) de la charge totale de produits phytosanitaires ayant transités par le Rhône à la Porte du Scex (figure 4). La distinction des produits d'origine industrielle peut se faire du fait qu'ils sont dans la plupart des cas non utilisés en agriculture à l'exception du fongicide metalaxyl qui est quantifié également en sortie de STEP industrielle.

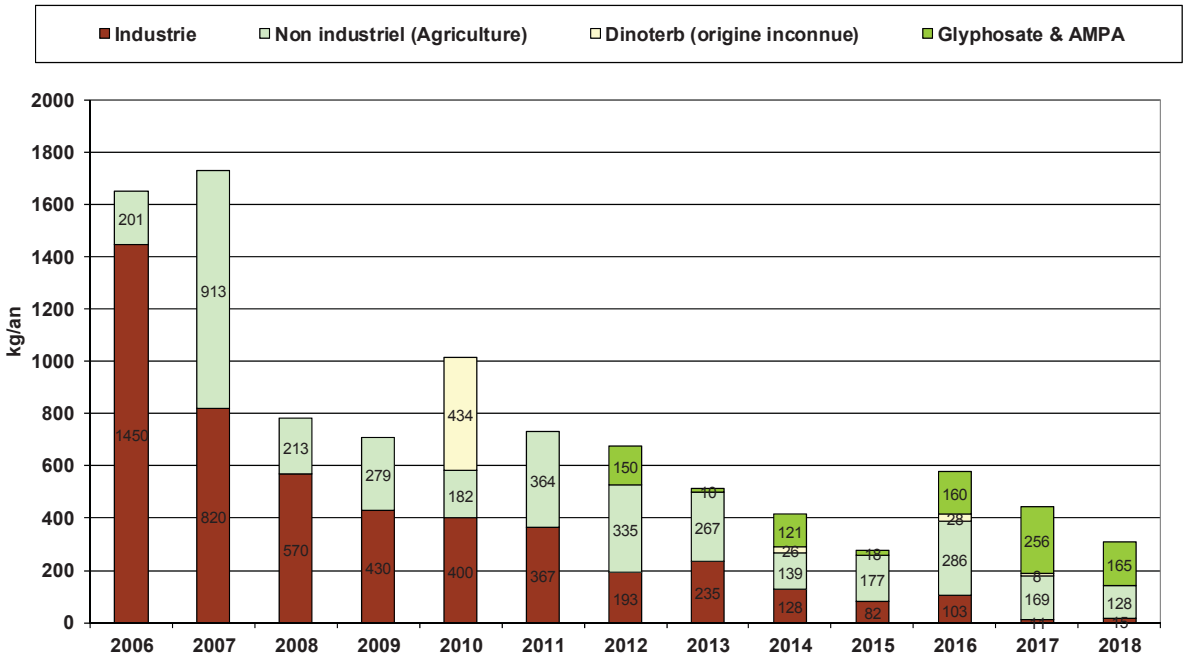


Figure 4 : Charges annuelles totales en pesticides ayant transités dans le Rhône de 2006 à 2018.

Figure 4 : Total annual pesticide loads from in the Rhône River from 2006 to 2018.

L'augmentation des charges d'origine agricole qui avait été observée en 2016 peut probablement être mise en relation avec les conditions météorologiques enregistrées avec une pluviométrie particulièrement intense 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). En 2017, les charges d'origine agricole restent hautes malgré une pluviométrie plus clémente (MétéoSuisse, 2018).

En 2018, les charges d'origine agricole montrent une légère baisse à mettre probablement en relation avec la météo et les mesures prises par le milieu agricole pour limiter l'utilisation des herbicides et respecter les zones tampons (les exploitants ont été sensibilisés par le Service de l'environnement (SEN) et le Service de l'agriculture (SCA) du valais depuis quelques années ; les résultats des prochaines années montreront si ces améliorations structurelles déploient durablement leur effet. Chaleur et manque persistant de pluie, c'est ainsi que l'année 2018 s'est présentée en Suisse. La chaleur record s'est accompagnée d'un manque inhabituel de pluie sur plusieurs mois. Si les précipitations hivernales de janvier à mars 2018 en Valais ont souvent été supérieures à plus de 150% de la normale, une pluviométrie extrêmement faible a été enregistrée à partir d'avril et un manque de pluie souvent généralisé en mai. L'été s'est caractérisé par une pluviométrie toujours faible (MétéoSuisse, 2018) limitant de ce fait l'entrainement des pesticides par lessivage des sols lors des périodes de traitement.

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

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 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). 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 2018 montrent la présence de dinoterbe en février le long du Rhône et de faibles concentrations de foramsulfuron en novembre. 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'était reproduit en février 2018 (0.62 µg/L) comme en février 2016 avec des teneurs de 0.1 µg/L en amont de Viège et 0.64 µg/L en aval de Monthey (BERNARD, FAUQUET et MANGE, 2017). La présence de cet herbicide non autorisé depuis plusieurs années et non produit par l'industrie n'est pas expliquée et occasionnel puisqu'il n'a pas été détecté à la porte du Scex sur les échantillons moyen 14 jours en 2018. Lors de ces campagnes de mesures ponctuelles en période d'étiage du Rhône, l'impact des sites industriels était peu ou faiblement marqué.

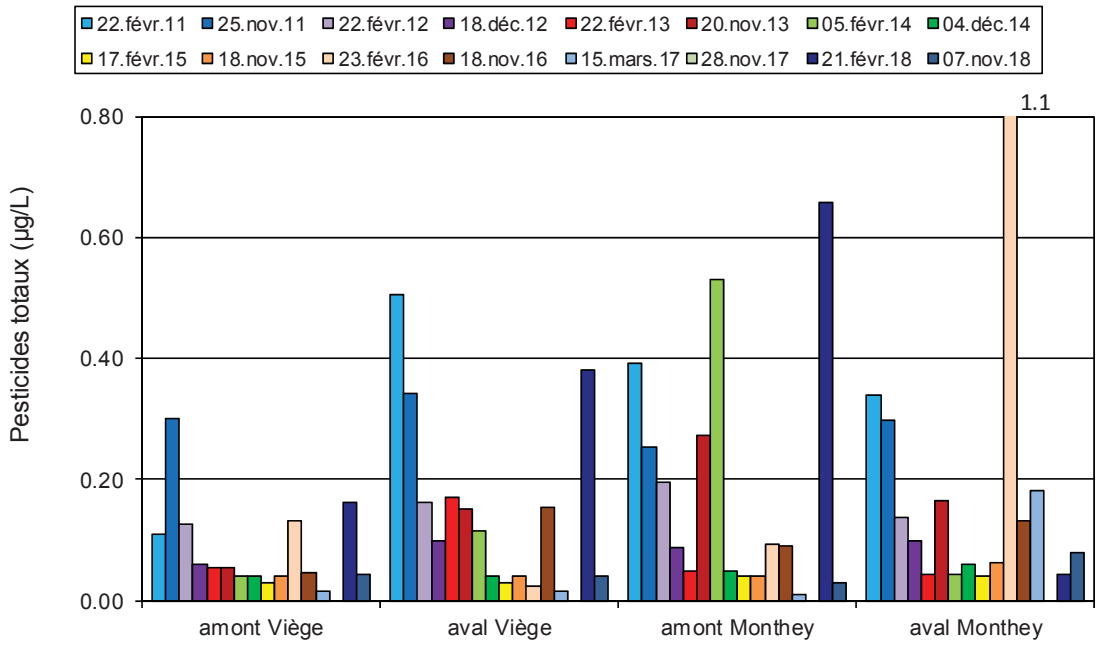


Figure 5 : Somme des concentrations en pesticides dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey de 2011 à 2018.

Figure 5 : Sum of pesticide concentration detected in the Rhône River upstream and downstream of the industrial production locations of Visp and Monthey from 2011 to 2018.

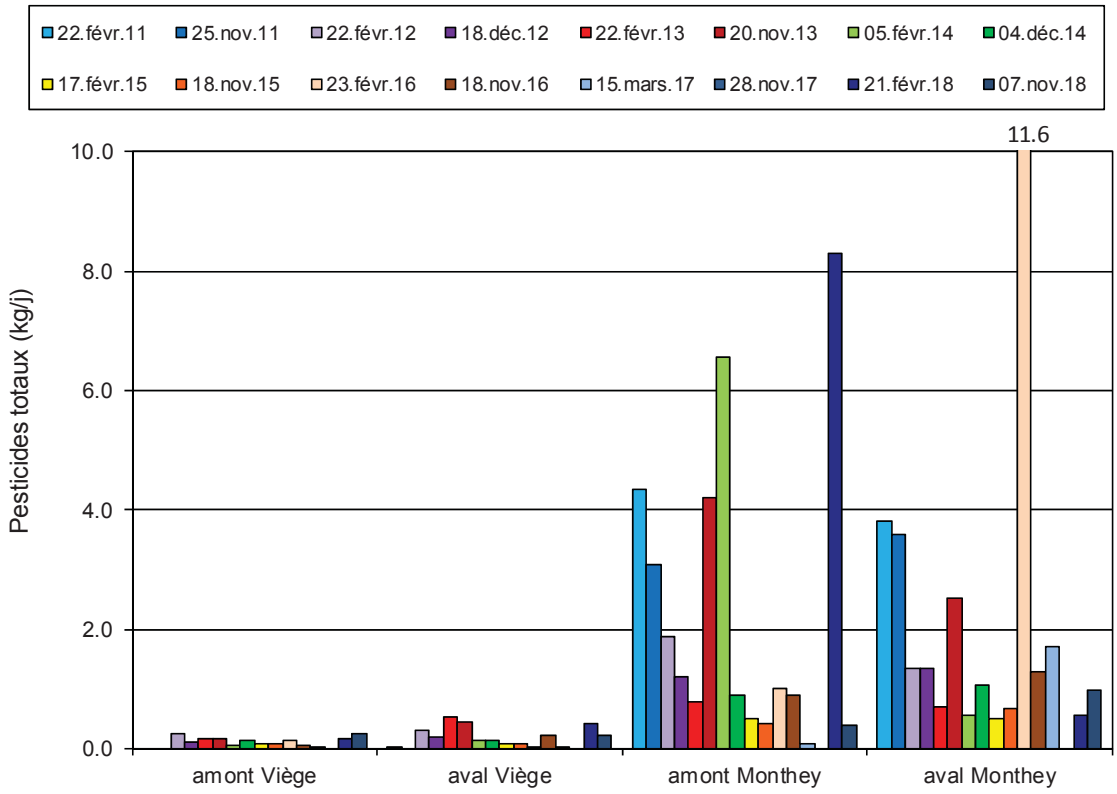


Figure 6 : Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et de Monthey de 2011 à 2018.

Figure 6 : Calculated pesticide loads detected in the Rhône River upstream and downstream of the industrial production locations of Visp and Monthey from 2011 to 2018.

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, prilocaïne, irbésartan) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône à partir du mois de septembre 2006. En 2018, les nouveaux composés suivants ont été introduits dans la liste : BMS-14-Apixaban, cibamino-(s) et ropivacaine HCl, les analyses ont porté sur 33 API (Tableau1) :

Tableau 1 : Résultats d'analyses de 33 API dans les eaux du Rhône.

Principe actif	Utilisation	Maximum	Moyenne
		Concentration en µg/L	Concentration en µg/L
*BMS-14-Apixaban	Traitement thrombose	bmdl	<0.01
Bupivacaïne	Anesthésiant	bmdl	<0.01
Carbamazépine	Anti-épileptique	0.12	0.004
Carbidopa	Traite Parkinson	<0.01	<0.01
Carisoprodole	Relaxant musculaire	bmdl	<0.01
*Cibamino-(s)	Intermédiaire	0.05	0.01
Déanol	Antiasthénique	<0.01	<0.01
Diclofénac	Analgésique	0.04	0.01
Irbésartan	Anti-hypertenseur	bmdl	<0.01
Mémantine	Maladie d'Alzheimer	bmdl	<0.01
Mépivacaïne	Anesthésiant	0.07	0.01
Métformine	Antidiabétique	1.15	0.49
Méthénamine	Antibiotique	1.03	0.1
Picoxystrobine	Antifongique	<0.01	<0.01
Prilocaïne	Antiviral	0.16	0.02
Propofol	Anesthésique	<0.01	<0.01
Ribavarine	Virucide	0.29	0.01
*Ropivacaine HCl	Anesthésiant	0.02	<0.01
Sulfaméthoxazole	Antibiotique	bmdl	<0.01
Ticlopidine	Anti-coagulant	<0.01	<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		<0.01	<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

* : nouvelle substance intégrée dans le suivi en 2017

bmdl : traces détectées, teneur inférieure au seuil de quantification

En complément des API explicitement mentionnés dans le tableau 1, 11 substances correspondant à une production industrielle spécifique (API 1 à API 11 non nommés pour des raisons de confidentialité) ont été également suivies au cours de l'année sans qu'aucune de ces substances n'ait été détectée.

Trois des substances mentionnées dans le tableau 1 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 traces organiques dans les installations d'épuration des eaux. Il s'agit de la carbamazépine, du diclofénac et de l'irbésartan.

Les concentrations maximales ont été observées en 2018 sur les produits pharmaceutiques d'origine industrielle comme la ribavarine 0.29 µg/L, la prilocaïne 0.16 µg/L et la carbamazépine 0.12 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 0.49 µg/L et au maximum 1.15 µg/L (respectivement 0.44 µg/L et 0.96 µg/L en 2017), c'est l'une des substances pharmaceutiques les plus concentrées dans les eaux de surface et également retrouvée dans les eaux du Léman à une concentration moyenne de 0.35 µg/L (KLEIN, 2016 et 2017).

La méthénamine également appelée hexamine ou urotropine était fabriqué jusqu'à récemment dans une usine du Bas-Valais. Les analyses de février 2017 et 2018 ont montré sa présence dans les eaux du Rhône amont. Après recherche ce composé semble également utilisé comme produit intermédiaire à d'autres fabrications. Les concentrations maximales de 1.03 µg/L et moyenne de 0.1 µg/L, laissent supposer sa présence dans les eaux usées domestiques. Cette hypothèse reste à vérifier en 2019.

Pour l'année 2018 comme pour 2017, 2016 et 2015, on observe des concentrations totales plus élevées tout le long de d'année du fait de la prise en compte de la metformine, d'origine domestique et non analysée les années précédentes. Les valeurs supérieures à 0.8 µg/L en début d'année (janvier à avril) pourrait être dûes à la forte présence de metformine non industrielle en période de basses eaux conjointement à l'augmentation de la population pendant la saison hivernale (BERNARD et al. 2018) (figure 7). Le pic fin mars, début avril, est dû à la présence de méthénamine vraisemblablement d'origine industrielle.

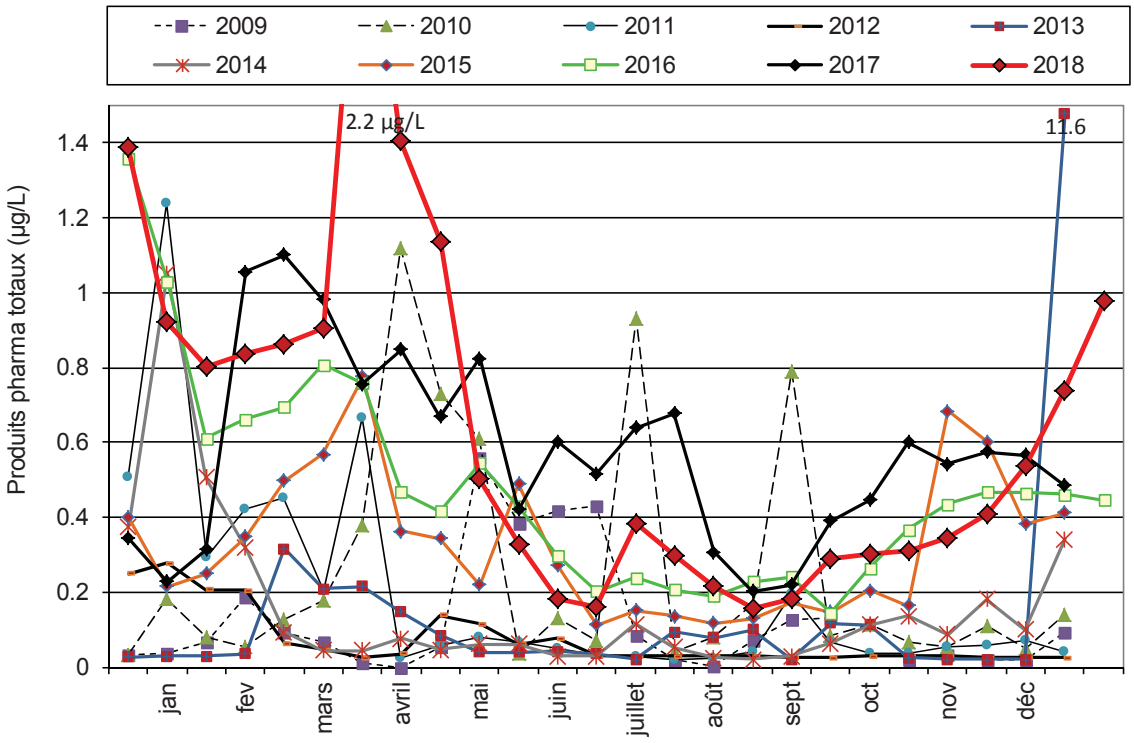


Figure 7 : Somme des concentrations des produits pharmaceutiques analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2009 à 2018.

Figure 7 : Sum of pharmaceutical concentrations analyzed during the year in the Rhône River at the Porte du Scex from 2009 to 2018.

La figure 8 présente les charges calculées pour les douze principes actifs pharmaceutiques retrouvés dans le Rhône durant les années 2009 à 2017. Le carisoprodole a été ajouté à partir de 2010, la méthénamine en 2013, la mémantine en 2014, la metformine en 2015 et le diclofénac en 2016.

Ainsi, les apports annuels de prilocaïne, mépivacaïne et ribavarine au Rhône s'élèvent respectivement à 119, 47 et 42 kg de matière active, ce qui représente une moyenne annuelle de 325 g, 129 g et 114 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'irbersartan (30 kg), la carbamazépine (27 kg) également d'origine industrielle sans dépassements des 200 g par jour au cours de l'année. La metformine, d'origine uniquement domestique et nouvellement analysée en 2016, représente une charge très importante : 2354 kg/an (1840 kg/an en 2017 et 1722 kg en 2016), soit un rejet moyen de 5 à 7 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, cumule 74 kg par an (85 kg en 2017). Comme mentionné ci-dessus la méthénamine présente en 2018 une charge de 407 kg dans les eaux du Rhône (381 kg en 2017) alors que les résultats des autocontrôles en sortie de l'industrie qui la produisait jusqu'à présent n'en a mesuré que 4 kg (172 kg en 2017).

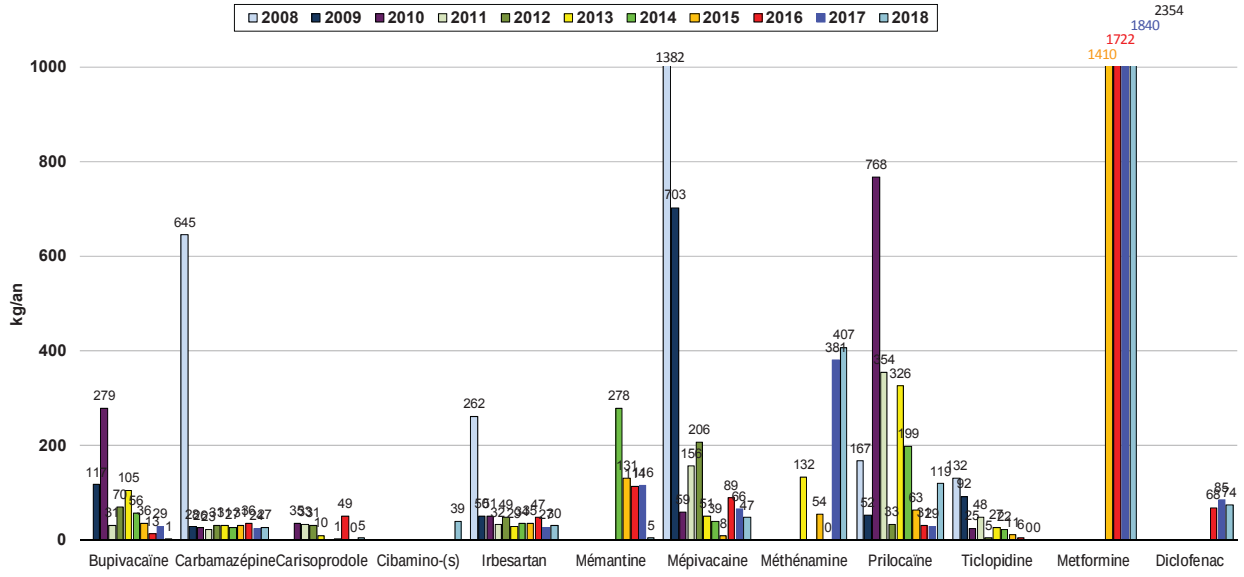


Figure 8 : Charges calculées (en kg/an) en produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux du Rhône de 2008 à 2018.

Figure 8 : Calculated pharmaceutical loads (in kg/an) detected in the Rhône River between 2008 and 2018.

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, hormis en 2017 et 2018 pour la méthénamine pour laquelle les résultats des autocontrôles ne corroborent pas car non produit mais utilisé semble-t-il comme produit intermédiaire à d'autres fabrications dans une industrie différente.

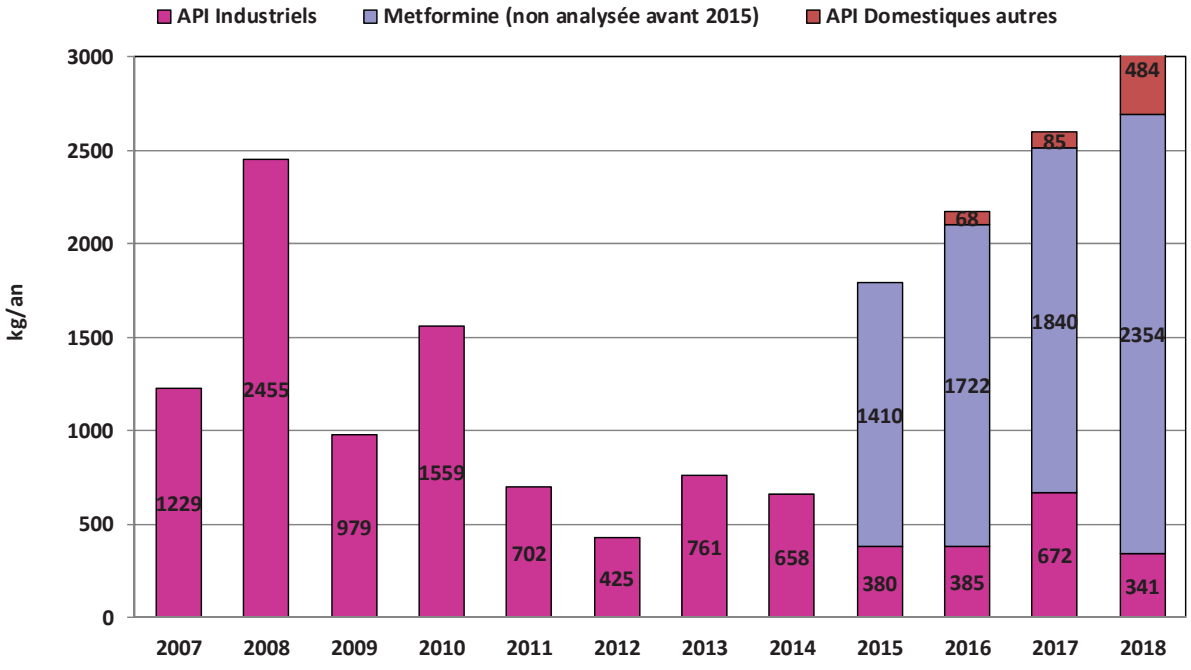


Figure 9 : Evolution des charges annuelles des produits pharmaceutiques dans le Rhône à la Porte du Scex de 2007 à 2018.

Figure 9 : Evolution of pharmaceutical annual load analyzed in the Rhône River at Porte du Scex from 2007 to 2018.

Les charges des substances pharmaceutiques d'origine industrielle retrouvées dans les eaux du Rhône en 2018 (figure 9) sont à la baisse par rapport au passé, elles s'élèvent à 341 kg/an, comparées aux 672 kg en 2017 et 385 kg en 2016 pour les médicaments recherchés.

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 qui ont suivi. Depuis l'année 2015, l'industrie a augmenté ses contrôles internes et a pu réduire les pertes de substances. Il en résulte que les dépassements de la valeur de 200 g/j ont pu être réduits. L'industrie concernée a finalement mis en place un traitement complémentaire des effluents rejetés par sa station d'épuration au moyen de filtres à charbons actifs en 2017 ; la mise en service du système a toutefois pris plus de temps que prévu avec encore de nombreux rejets au cours de l'année. A partir du dernier trimestre 2017, les résultats se sont nettement améliorés puisque seuls des dépassements ont été enregistrés en juin et juillet 2018.

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 2018 sur les échantillons moyens de 14 jours varient entre 0.01 µg/L et 0.08 µg/L avec une moyenne de 0.04 µg/L. Les concentrations demeurent relativement constantes durant toute l'année. Le flux annuel 2018 (181 kg) est équivalent à celui de 2017, 2016, 2013 et 2012 (figure 10), il avait baissé en 2014 et 2015 à 71 kg/an.

Le tolyltriazole analysé depuis 2010 présente en 2018 des valeurs variant entre la limite de quantification (0.01 µg/L) et 0.05 µg/L avec une moyenne de 0.02 µg/L. Le flux annuel s'élève à 91 kg et semble plus fluctuant que le benzotriazole.

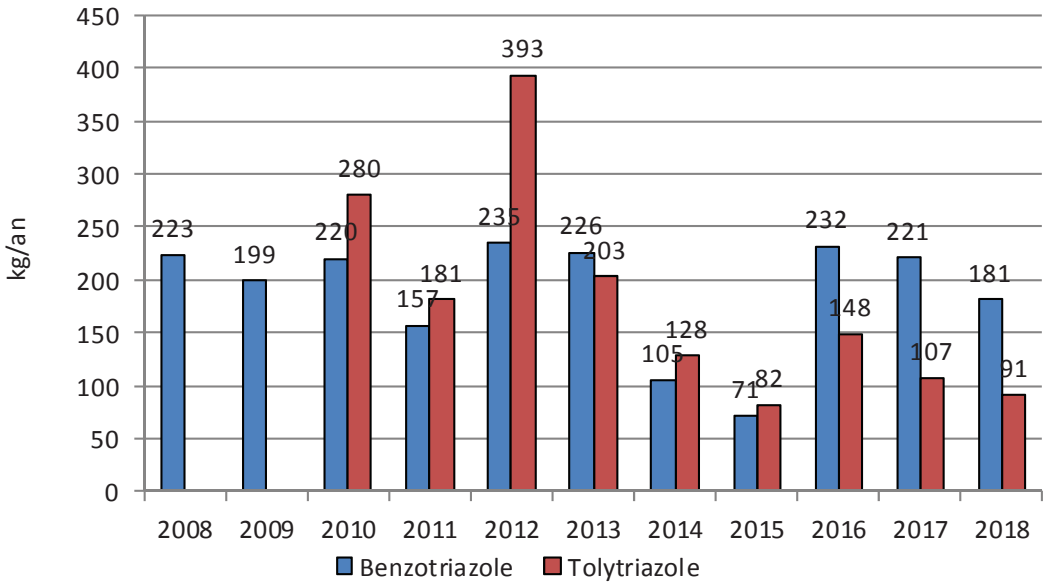


Figure 10 : Evolution des charges en benzotriazole et en tolyltriazole mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex de 2008 à 2018

Figure 10 : Evolution of benzotriazole and tolyltriazole loads in the Rhône River at Porte du Scex between 2008 and 2018

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 SEN 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 cancérigène, et également la recherche de solutions proportionnées pour les captages avec des concentrations excédant 0.66 µg/L.

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 (KLEIN et PLAGELLAT, 2018).

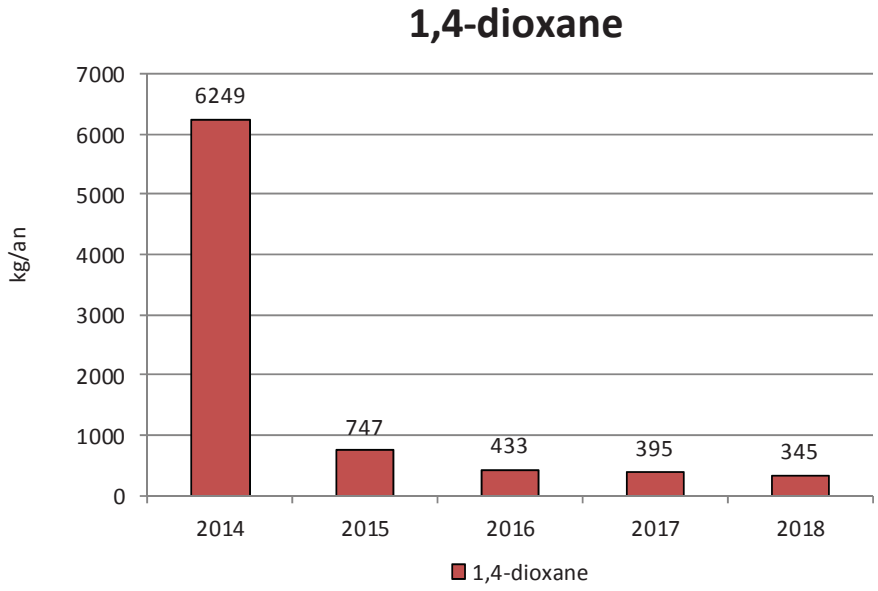


Figure 11 : Evolution des charges en 1,4-dioxane mésurées dans le Rhône à la Porte du Scex de 2014 à 2018.

Figure 11 : Evolution of 1,4-dioxane loads in the Rhône River at the Porte du Scex between 2014 and 2018.

Les concentrations enregistrées en 1,4-dioxane dans les eaux du Rhône en 2018 ? pour les échantillons moyens de 14 jours varient entre l'absence de cette substance et 0.4 µg/L. La charge annuelle calculée pour l'année 2018 s'élève à 345 kg, alors qu'elle était de 395 kg en 2017, 433 kg en 2016, 747 kg en 2015 et 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.

L'analyse de méthyl tertbutyl éther (MTBE) sur les 27 échantillons récoltés pendant l'année a permis de détecter cette substance à plusieurs reprises avec une concentration maximale de 0.2 µg/L et moyenne de 0.03 µg/L, la charge annuelle représente 93 kg.

Au cours de l'année 2018, les 27 échantillons récoltés sur les eaux du Rhône ont également fait l'objet d'analyses du cuivre et du zinc dissous avec une limite de quantification de 5 µg/L ; aucun échantillon n'a révélé la présence de cuivre ou de zinc.

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 relatif 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 (WITTMER et al. 2014).

Sur un total de 147 paramètres analysés en 2018 (produits phytosanitaires, API et autres substances telles que des anticorosifs), le centre Ecotox propose une NQE-MA pour 31 de ces substances. Dans le cas présent, aucune des concentrations moyennes sur 14 jours n'a dépassé les NQE-MA, nous relevons toutefois que les mélanges de substances chimiques ne sont pas pris en compte. Ce constat diffère des mesures réalisées par l'EAWAG sur les petits cours d'eau fortement impactés par les produits phytosanitaires d'origine agricole (LANGER et al. 2017).

4.7 OBSERVATION DES EAUX SOUTERRAINES ET GROUPE STRATÉGIE MICROPOLLUANTS EN VALAIS

Parallèlement au suivi de la qualité des eaux du Rhône, le Service de l'environnement du Canton du Valais a développé depuis 2015 un réseau de mesure de la qualité des eaux de la plaine du Rhône sur une cinquantaine de points entre Brigue et Port-Valais permettant ainsi de compléter les données fournies par le réseau NAQUA.

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

En 2018, le Service cantonal de l'agriculture du Valais a adopté et présenté un plan d'action lors d'un communiqué presse le 22.10.2018. Ce plan élaboré avec la profession, ciblé sur la viticulture et l'arboriculture, vise prioritairement la protection des personnes et des eaux. Il est décliné en 6 objectifs et 34 mesures.

5. CONCLUSION

La charge des produits phytosanitaires d'origine non industrielle transitant par le Rhône a légèrement baissé en 2018 par rapport à 2017, les herbicides sont toujours bien présents. Elle atteint environ 293 kg contre 433 kg en 2017 et 475 kg en 2016. La baisse des charges d'origine agricole peut probablement être mise en relation avec une pluviométrie extrêmement faible enregistrée à partir d'avril. Les charges proviennent essentiellement des herbicides comme le glyphosate et l'AMPA qui cumulent 165 kg, suivis par les triazines (atrazine, simazine et terbuthylazine) avec leurs produits de dégradation, soit 100 kg. La réduction des rejets industriels permet d'observer une diminution des charges de pesticides (production propre ou formulation) autour des 15 kg/an contre 11 kg en 2017, 103 kg/an en 2016 et 82 kg/an, ce qui ne représente plus que 1% 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 18 substances prises en compte en 2018 baissent à 341 kg par rapport aux 672 kg de 2017 et 385 kg de 2016. L'autocontrôle de suivi des API par l'industrie présentait en 2018 encore quelques dépassements en juillet et août par rapport aux 200 g/j autorisés, en particulier pour la mépivacaïne.

La metformine, antidiabétique, d'origine domestique introduite dans la liste des substances analysées en 2015, représente une charge annuelle de 2.35 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 (prilocaïne, mépivacaïne) sont au-dessus de la limite fixée par le Canton du Valais mais sur une période très limitée. L'industrie reste active dans la mise en place de mesures correctives et le traitement des effluents par des filtres à charbons actifs qui montrent leur efficacité à partir du dernier trimestre 2017.

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. Il a été également retrouvé dans les eaux du Léman. La charge véhiculée par le Rhône de 345 kg est en baisse par rapport aux 395 kg en 2017, 433 kg en 2016, 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. Le conseil d'Etat du Canton du Valais a approuvé la mise en place d'un groupe de travail stratégie micropolluants interservices qui s'engage pour la réduction des micropolluants d'origines agricole et domestique par une action d'amélioration continue concertée entre les Services de l'environnement, de l'agriculture et de la consommation. Le plan d'action adopté par le Service de l'agriculture en 2018 devrait également contribuer à la réduction des apports des produits phytosanitaires d'origine agricole.

BIBLIOGRAPHIE

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

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

BERNARD, M., FAUQUET, L. MANGE, P. et J. Rossier (2018) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2017, 125-144

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, p. 63-80.

KLEIN, A. et PLAGELLAT, C. (2018) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut. Campagne 2017, p. 67-85

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

METEOSUISSE (2017) : Bulletin climatologique année 2016. Genève, 10 p.

METEOSUISSE (2018) : Bulletin climatologique année 2017. Genève, 12 p.

METEOSUISSE (2019) : Bulletin climatologique année 2018. Genève, 12 p.

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

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

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, 227-231.

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

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

ANNEXES

Tableau 1 : Résultats des analyses

Table 1 : Results of the analyses

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	27	
Date de fin de prélèvement moyen 14 jours	Limite quantification	03.01.2018	15.01.2018	29.01.2018	12.02.2018	26.02.2018	13.03.2018	26.03.2018	09.04.2018	23.04.2018	07.05.2018	22.05.2018	04.06.2018	18.06.2018	02.07.2018	16.07.2018	30.07.2018	13.08.2018	27.08.2018	10.09.2018	24.09.2018	08.10.2018	22.10.2018	05.11.2018	19.11.2018	03.12.2018	17.12.2018	31.12.2018	Maxi
		NA = non analysé, case vide = non détecté, bmdl = inférieur au seuil de quantification																											
Abamectin	<0.10																												0
Alachlor	<0.01																												0
Amidosulfuron	<0.01																												0
AMPA	<0.01	0.021	0.018	0.02	bmdl	bmdl	0.02	0.030	0.080	0.082	0.015	bmdl	0.018	bmdl	bmdl	0.013	0.014	bmdl	bmdl			0.005	0.024	0.022	0.0225	0.030	0.027	0.02	0.0815
Atrazine	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl																		bmdl			0
Atrazine-2-hydroxy	<0.01																												0
Atrazine-desethyl	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl																					0
Atrazine-desisopropyl	<0.01																												0
Azoxystrobin	<0.01																												0
Benoxacor	<0.01																												0
Bentazone	<0.01																												0
Benzonatate	<0.01																												0
Bicyclopyrone	<0.01																												0
Boscalid	<0.01																												0
Carbendazim	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl				bmdl	bmdl																		0
Carbofuran	<0.01																												0
Chlodinafop-propargyl	<0.10																												0
Chloridazone	<0.01																												0
Chlorotoluron	<0.01																										bmdl		0
Clofentezine	<0.01																												0
Clomazone	<0.01																												0
Cyproconazole	<0.01																												0
Cyprodinil	<0.01																							bmdl	bmdl				0
Cyromazin	<0.01																												0
Diafenthiuron	<0.02																												0
Diazinon	<0.01																												0
Dichlorobenzamide	<0.01																												0
Dicrotophos	<0.01																												0
Dicyclanil	<0.02																												0
Difenoconazol	<0.01																												0
Difenoxuron	<0.01																												0
Dimefuron	<0.01																												0
Dimethachlor	<0.01				0.012		bmdl	bmdl																					0.012
Dimethoate	<0.01																							bmdl	bmdl				0
Dimethomorph	<0.01																												0
Dinoseb	<0.01																												0
Dinoterb	<0.01																												0
Diuron	<0.01																												0
Endosulfan sulfate	<0.01																												0
Ethoxysulfuron	<0.10																												0
Fenarimol	<0.01																												0
Fenhexamide	<0.01																												0
Fenpropidin	<0.01																												0
Fenpropimorph	<0.01																												0
Fenpyrazamine	<0.01																												0
Fenuron	<0.01																												0
Fluazifop-butyl	<0.01																												0
Fluazinam	<0.01																												0
Fludioxonil	<0.01																												0
Fluométuron	<0.01																												0
Fluroxypyr	<0.01																												0
Flurprimidol	<0.01																												0
Flusilazole	<0.01																												0
Foramsulfuron	<0.01																							0.017	0.013		0.014		0.017
Furathiocarb	<0.01																												0

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	27	
Date de fin de prélèvement moyen 14 jours	Limite quantification	03.01.2018	15.01.2018	29.01.2018	12.02.2018	26.02.2018	13.03.2018	26.03.2018	09.04.2018	23.04.2018	07.05.2018	22.05.2018	04.06.2018	18.06.2018	02.07.2018	16.07.2018	30.07.2018	13.08.2018	27.08.2018	10.09.2018	24.09.2018	08.10.2018	22.10.2018	06.11.2018	19.11.2018	03.12.2018	17.12.2018	31.12.2018	Maxi
		NA = non analysé, case vide = non détecté, bmdl = inférieur au seuil de quantification																											
Glufosinate	<0.01																												0
Glyphosate	<0.01	0.011	0.012	bmdl	bmdl	bmdl	0.010	bmdl	0.048	0.062	0.024	0.015	0.010	0.013	bmdl	0.016	bmdl	bmdl	bmdl			bmdl	bmdl	0.017	bmdl	bmdl	0.014	0.015	0.062
Hexaflumuron	<0.01																												0
Indoxacarb	<0.01																												0
Iodosulfuron-methyl	<0.01																												0
Isoproturon	<0.01																												0
Isopyrazam	<0.01																												0
Isoxaben	<0.01																												0
Lenacil	<0.01																												0
Linuron	<0.01								0.011	0.015																			0.015
Lufenuron	<0.01																												0
Mandipropamid	<0.01																												0
Mecoprop	<0.01						0.032	bmdl	bmdl							bmdl					bmdl	bmdl	bmdl		bmdl				0.032
Mepanipyrim	<0.01																												0
Mesotrion	<0.01																												0
Metalaxyl	<0.01											bmdl																	0
Methidathion	<0.01																												0
Methoxyfenoside	<0.01																												0
Metolachlor	<0.01																												0
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
Pretilachlor	<0.01																												0
Profenofos	<0.01																												0
Prometryn	<0.01																												0
Propamocarb	<0.01																												0
Propanil	<0.01																												0
Propiconazol	<0.01																												0
Propoxur	<0.01																												0
Prosulfocarb	<0.01																												0
Pymetrozine	<0.01																												0
Pyrifenox	<0.01																												0
Pyriftalid	<0.01																												0
Sulfaméthoxazole	<0.01						bmdl	bmdl																		bmdl	bmdl	bmdl	0
Simazine	<0.01																												0
Simazine-2-hydroxy	<0.01																												0
Solanenol	<0.01																												0
Spinosad A	<0.01																												0
Spiroxamine	<0.01																												0
Tebuconazol	<0.01																												0
Tebufenpyrad	<0.01																												0
Tebutam	<0.01																												0
Teflubenzuron	<0.01																												0
Terbumeton	<0.01																												0
Terbuthylazine	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.03	0.045	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl		0.045
Terbuthylazine-2-hydroxy	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl				bmdl	bmdl					bmdl	bmdl	bmdl	bmdl		0
Terbuthylazine-desethyl	<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	bmdl		0
Terbutryn	<0.01																												0
Thiabendazole	<0.01																												0
Thiobencarb	<0.01																												0
Thiocyclam	<0.01																												0
Trifloxystrobin	<0.01																												0

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	27	
Date de fin de prélèvement moyen 14 jours	Limite quantification	03.01.2018	15.01.2018	29.01.2018	12.02.2018	26.02.2018	13.03.2018	26.03.2018	09.04.2018	23.04.2018	07.05.2018	22.05.2018	04.06.2018	18.06.2018	02.07.2018	16.07.2018	30.07.2018	13.08.2018	27.08.2018	10.09.2018	24.09.2018	08.10.2018	22.10.2018	05.11.2018	19.11.2018	03.12.2018	17.12.2018	31.12.2018	Maxi
Trifloxysulfuron	<0.01																												0
Triflumuron	<0.01																												0
Trifluralin	<0.10																												0
Total (pesticides)		0.062	0.060	0.055	0.052	0.040	0.097	0.075	0.184	0.219	0.059	0.040	0.043	0.033	0.020	0.044	0.029	0.025	0.025	0.015	0.015	0.025	0.039	0.086	0.0655	0.0595	0.08	0.04	0.219
Benzotriazole	<0.01	0.083	0.064	0.047	0.047	0.060	0.052	0.082	0.077	0.036	0.021	0.017	0.013	bmdl	0.013	0.016	0.017	0.015	0.021	0.023	0.022	0.027	0.041	0.035	0.057	0.043	0.031	0.042	0.083
Tolyltriazole	<0.01	0.048	0.036	0.025	0.017	0.021	0.022	0.037	0.045	0.023	0.011	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.016	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.012	0.019	0.036	0.025	0.025	0.027	0.039	0.048
MTBE	<0.01	0.200	0.100		0.100																					0.100		0.200	0.2
1.4-dioxane	<0.2	0.300	0.300																							0.400			0.4
BMS-14-Apixaban	<0.01																									bmdl			0
Bupivacaine	<0.01																										bmdl		0
Carbamazepine	<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	0
Carbidopa	<0.01																												0
Carisoprodol	<0.01										bmdl	bmdl												bmdl	bmdl				0
Cibamino-(S)	<0.01														0.03	0.048					bmdl	0.013		bmdl		bmdl	bmdl	bmdl	0.048
Deanol	<0.10																												0
Diclofenac	<0.01	0.037	0.033	0.025	0.024	0.025	0.021	0.018	bmdl	bmdl	0.014	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.01	0.012	bmdl	bmdl	bmdl	0.02	0.022				0.043	0.023	0.043
Irbersartan	<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	bmdl	0
Memantine	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl																					0
Mepivacaine	<0.05	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl									0.02	0.071	bmdl			bmdl	bmdl	bmdl							0.071
Metformin	<0.01	1.03	0.786	0.749	0.728	0.758	0.788	1.115	1.150	0.684	0.361	0.297	0.169	0.148	0.156	0.141	0.132	0.123	0.159	0.169	0.181	0.255	0.302	0.376	0.445	0.694	0.579	0.849	1.15
Methenamine	<0.05	0.269	0.0595	0.005	0.062	0.055	0.071	1.027	0.238	0.439	0.109	bmdl			bmdl	bmdl	0.06	bmdl	bmdl	0.102	0.095	bmdl	bmdl	bmdl	0.069				1.027
Picoxystrobin	<0.01																												0
Prilocaine	<0.01	0.031	0.0265	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.164	0.018		bmdl	bmdl			bmdl	bmdl	bmdl	bmdl		0.043	0.066	0.164
Propofol	<0.01																												0
Ribavarine	<0.50																										0.288		0.288
Ropivacaine HCl	<0.10																							bmdl	bmdl	0.0215			0.022
Sulfometoxazole	<0.10						bmdl	bmdl																		bmdl	bmdl	bmdl	0
Ticlopidine	<0.01																												0
Trimetazidine.2HCl	<0.01																												0
Xipamide	<0.01																												0
Total (API)		1.39	0.92	0.80	0.84	0.86	0.91	2.18	1.41	1.14	0.50	0.33	0.18	0.16	0.39	0.30	0.22	0.16	0.18	0.29	0.30	0.31	0.34	0.41	0.54	0.74	0.98	0.96	2.18
Débit du Rhône	(m^3/s)	116	153	164	97	81	92	111	98	104	104	136	256	273	296	228	240.127	297	236.181	202	113.164	102.512	91.6984	106.02	144.542	145.746	145.746	149.186	297

Tableau 2 : Résultats des analyses

Table 2 : Results of the analyses

Numero station		01	02	05	03	04		01	02	05	03	04
Lieu du prélèvement (moyen 24h)	Limite de quantification	Raron	Turtmann	Aval Martigny	Amont Cimo	SATOM		Raron	Turtmann	Aval Martigny	Amont Cimo	SATOM
Date de l'échantillon		21.02.2018	21.02.2018	21.02.2018	21.02.2018	21.02.2018		07.11.2018	07.11.2018	07.11.2018	07.11.2018	07.11.2018
	NA = non analysé, case vide = non détecté, bmdl = inférieur au seuil de quantification											
Abamectin	<0.10											
Alachlor	<0.01											
Amidosulfuron	<0.01											
AMPA	<0.01	NA	NA	NA	NA	NA		NA	NA	NA	NA	NA
Atrazine	<0.01	*bmdl*	*bmdl*		bmdl	*bmdl*				bmdl		bmdl
Atrazine-2-hydroxy	<0.01		bmdl	<0.010	bmdl							
Atrazine-desethyl	<0.01	bmdl	bmdl									
Atrazine-desisopropyl	<0.01											
Azoxystrobin	<0.01											
Benoxacor	<0.01											
Bentazone	<0.01											
Benzonatate	<0.01											
Bicyclopyrone	<0.01											
BMS-14-Apixaban	<0.01	NA	NA	NA	NA	NA						
Boscalid	<0.01											
Carbendazim	<0.01	*bmdl*	*bmdl*	*bmdl*	*bmdl*	*bmdl*		bmdl				
Carbofuran	<0.01			0.037	bmdl	bmdl						
Chlodinafos-propargyl	<0.10											
Chloridazon	<0.01											
Chlorotoluron	<0.01											
Clofentezine	<0.01											
Clomazone	<0.01											
Cyproconazol	<0.01											
Cyprodinil	<0.01											bmdl
Cypromazin	<0.01											
Diafenthiuron	<0.01											
Diazinon	<0.01											bmdl
Dichlorobenzamide	<0.01											
Dicrotophos	<0.01											
Dicyclanil	<0.01											
Difenoconazol	<0.01											
Difenoxuron	<0.01											
Dimefuron	<0.01											
Dimethachlor	<0.01			<0.010		bmdl						
Dimethoate	<0.01											
Dimethomorphe	<0.01											
Dinoseb	<0.01											
Dinoterb	<0.01	*0.133*	0.22	0.029	*0.623*	bmdl		0.03				
Diuron	<0.01											
Endosulfan sulfate	<0.01											
Ethoxysulfuron	<0.10											
Fenarimol	<0.01											
Fenhexamide	<0.01											
Fenpropidin	<0.01											
Fenpropimorph	<0.01											
Fenpyrazamine	<0.01											
Fenuron	<0.01											
Fluazifop-butyl	<0.01											
Fluazinam	<0.01											
Fludioxonil	<0.01											
Fluométuron	<0.01											
Fluroxypyr	<0.01											
Flurprimidol	<0.01											
Flusilazole	<0.01											
Foramsulfuron	<0.01								0.03	0.026	0.016	0.055
Furathiocarb	<0.01											
Glufosinate	<0.01	NA	NA	NA	NA	NA		NA	NA	NA	NA	NA
Glyphosate	<0.01	NA	NA		NA	NA		NA	NA	NA	NA	NA
Hexaflumuron	<0.01											
Indoxacarb	<0.01											
Iodosulfuron-methyl	<0.01											
Isoproturon	<0.01											
Isopyrazam	<0.01											
Isoxaben	<0.01											
Lenacil	<0.01											
Linuron	<0.01		0.02					bmdl		bmdl		bmdl
Lufenuron	<0.01											
Mandipropamide	<0.01											
Mecoprop	<0.01											
Mepanipyrim	<0.01											
Mesotrion	<0.01											
Metalaxyl	<0.01											
Methidathion	<0.01											
Methoxyfenoside	<0.01											
Metolachlor	<0.01											
Metoxuron	<0.01											
Metsulfuron-methyl	<0.01											
Molinate	<0.01											
NOV-14-BOC	<0.01											
Orthosulfamuron	<0.01											
Oryzalin	<0.01											
Oxadixyl	<0.01											
Penconazole	<0.01											
Phosalone	<0.01											
Picoxystrobin	<0.01											