

MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE AMONT

MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE UPPER RHÔNE RIVER

CAMPAGNE 2019

PAR

Marc BERNARD, Pierre MANGE et Ivan MAEDER

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

RÉSUMÉ

Cent-seize produits phytosanitaires, trente-quatre principes actifs pharmaceutiques, deux agents anti-corrosion et quatre composés organiques (le 1,4-dioxane, le méthyl tertbutyl éther – MTBE, la benzidine et son métabolite le 4-aminobiphenyl) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône en amont du Léman tout au long de l'année 2019. A l'exception d'un pic de concentration en amidosulfuron en mars, aucun produit phytosanitaire n'a dépassé les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (0.1 µg/L). Sur les 34 principes actifs pharmaceutiques recherchés, certains sont retrouvés dans les eaux du Rhône à des concentrations encore très importantes. Un maximum de 1.3 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 2019 s'élèvent à 280 kg (contre 308 kg en 2018, 444 kg en 2017 et 577 kg en 2016). Les principes actifs pharmaceutiques d'origine industrielle diminuent à 132 kg (contre 341 kg en 2018 et 672 kg en 2017). La charge en 1,4-dioxane estimée à 182 kg est en diminution progressive (345 kg en 2018, 6 tonnes en 2014).

ABSTRACT

One hundred and sixteen pesticides, thirty-four active pharmaceutical ingredients, two anti-corrosion agents and four organic compounds (1,4 dioxane and methyl tertbutyl ether or MTBE, benzidin and 4-aminobiphenyl) were systematically analyzed throughout 2019 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) excepted for a concentration peak of amidosulfuron in March. On 34 active pharmaceutical ingredients that were sought, some where still found in the waters of the Rhône River at very high concentrations. A maximum of 1.3 µg/L was measured for metformin.

In terms of annual fluxes, total quantities of pesticides transiting through the Rhône River in 2019 amount to 280 kg (versus 308 kg in 2018, 444 kg in 2017 and 577 kg in 2016). Active pharmaceutical ingredients of industrial origin decreased to 132 kg (versus 341 kg in 2018 and 672 kg in 2017). The load of 1,4-dioxane was estimated to 182 kg and is in constant decrease (345 kg in 2018, 6 tons in 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 de déterminer la tendance aux cours des dernières années.

Ce rapport présente les résultats des investigations réalisées en 2019 et les compare avec ceux obtenus au cours des 9 années précédentes (2010-2018).

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-six échantillons moyens sur 14 jours ont ainsi été prélevés et analysés en 2019.

2.2. RHÔNE AMONT ET AVAL DE VIÈGE ET DE MONTHÉY

Le 20 février et le 3 décembre 2019, 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.

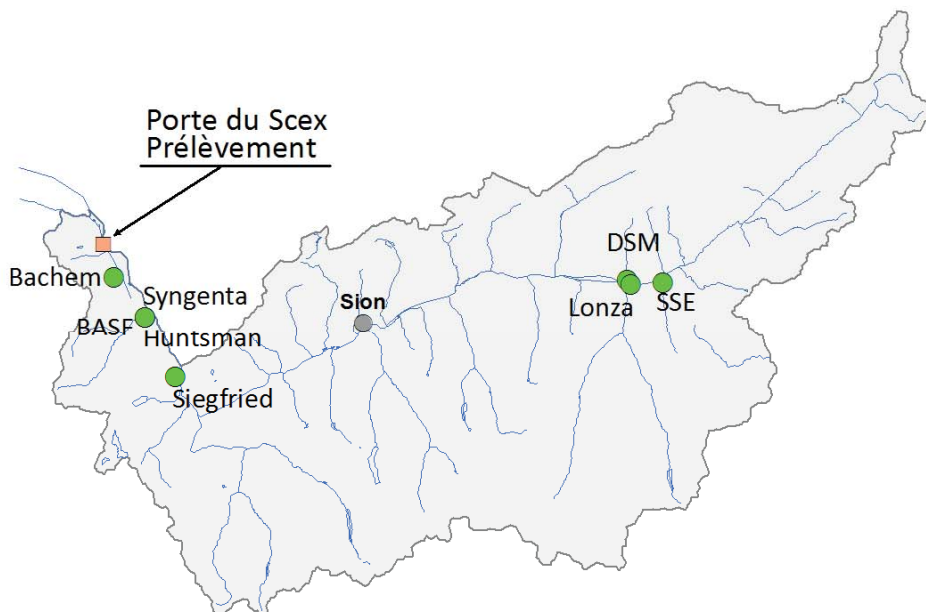


Figure 1 : Localisation de la station Porte du Scex sur le Rhône et des sites industriels sur le territoire du Valais

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 116 produits phytosanitaires, 35 principes actifs pharmaceutiques, deux agents anticorrosion (le benzotriazole et le tolyltriazole) et quatre composés organiques (le 1,4-dioxane, le méthyl tertbutyl éther – MTBE, la benzidine et son métabolite le 4-aminobiphenyl). 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 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. La benzidine et son métabolite le 4-aminobiphenyl ont été ajoutés en 2019 suite à la découverte de ces substances dans les eaux souterraines en aval d'une décharge industrielle dans le Haut-Valais.

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 procède également aux analyses de résidus médicamenteux de la CIPEL (PLAGELLAT & KLEIN, 2019).

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 2019 sont disponibles dans le tableau en annexe 1. Au total 13 substances PPS ont été détectées sur 116 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 2019, seul l'amidosulfuron avec 0.2 µg/L a dépassé, la concentration limite de 0.1 µg/L de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux) lors d'une mesure. Le glyphosate et l'AMPA ont été majoritairement présents tout au long de l'année sans dépasser 0.05 µg/L.

Sur la période 2010-2019, 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 2018 (PLAGELLAT & KLEIN, 2019).

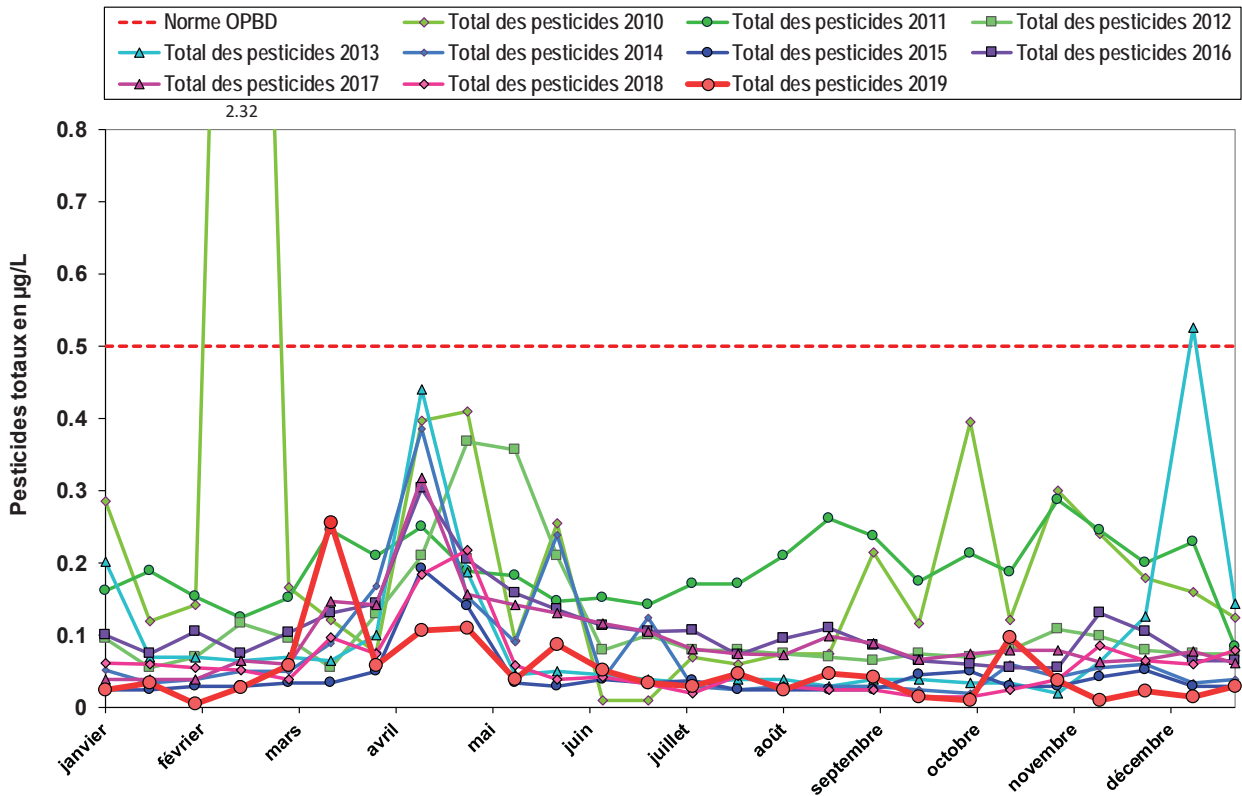


Figure 2 : Somme des concentrations en produits phytosanitaires décelées dans le Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2010 à 2019.

Figure 2 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône River at the Porte du Scex from 2010 to 2019.

En 2019, la valeur de tolérance OPBD³ 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 à l’exception du pic en mars dû à l’amidosulfuron (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 TRANSITÉS 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.

La quantité totale de produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône en 2019 atteint 280 kg contre 308 kg en 2018, 444 kg en 2017 et 577 kg en 2016 (figure 4).

La charge annuelle totale de pesticides d’origine non industrielle (car non produits dans les usines valaisannes) représente environ 231 kg contre 293 kg en 2018, 443 kg en 2017 et 475 kg en 2016. Pour les produits phytosanitaires d’origine agricole, les substances suivantes sont présentes : 58 kg de terbuthylazine et ses métabolites, 22 kg de diuron et 2 kg de linuron. De plus, 68 kg de glyphosate (herbicide d’origine diverse et agricole) ont été détectés en 2019 (71 kg en 2018, 115 kg en 2017 et 77 kg en 2016) ainsi que 70 kg d’AMPA. L’atrazine et la simazine présents en 2018 n’ont pas été détectés en 2019. Le dinoterbe, ancien herbicide dont l’utilisation est interdite en Suisse depuis plusieurs années était présent dans les eaux du Rhône en été, représentant une charge de 11 kg pour l’année 2019.

³ 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)

Depuis 2012, les charges les plus importantes ne proviennent plus de la production industrielle. Les quantités de produits phytosanitaires d'origine industrielle sont en 2019 de 39 kg/an avec la présence principalement de l'amidosulfuron (26 kg), mais aussi du bicyclopyrone (5 kg), du cyprodinil (5 kg) et du mésotrione (3 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%).

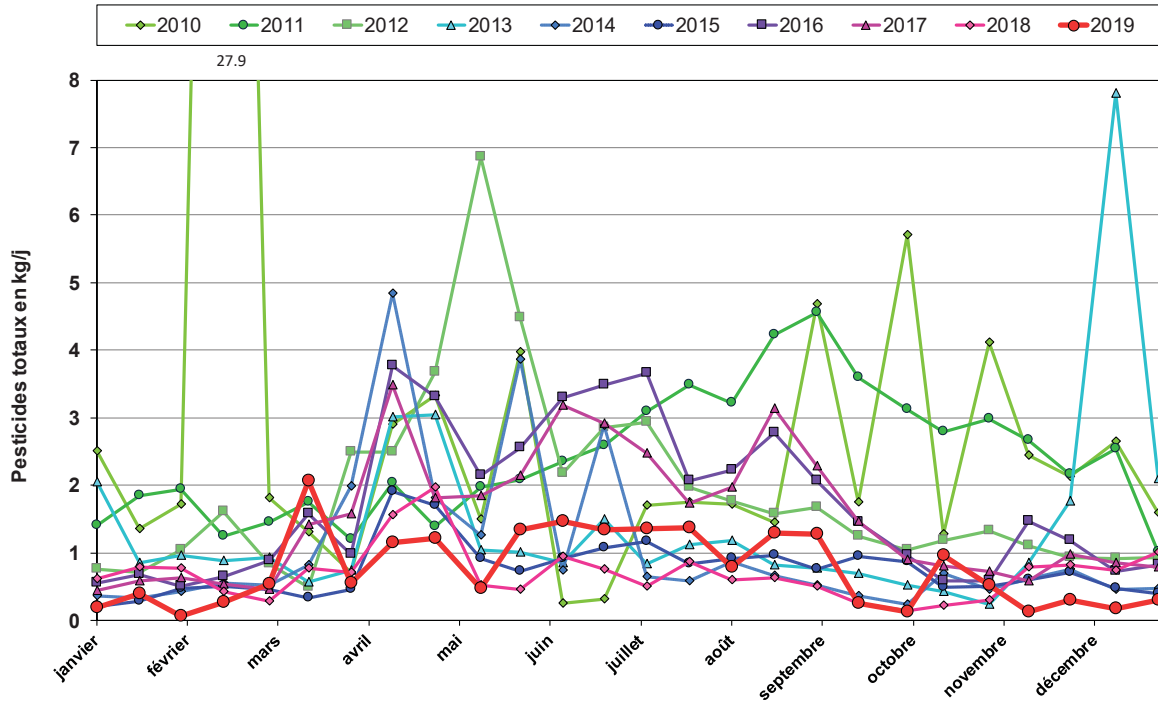


Figure 3 : Moyenne des charges journalières en pesticides ayant transités dans le Rhône de 2010 à 2019.

Figure 3 : Average daily loads of pesticides in the Rhône river from 2010 to 2019.

En 2019, la charge annuelle totale de pesticides d'origine industrielle calculée à partir des échantillons des eaux du Rhône (39 kg, figure 4) confirme la tendance à la baisse de cette décennie (15 kg en 2018, 11 kg en 2017 et 103 kg en 2016). Pour mémoire, la charge annuelle lorsque ces études ont commencé en 2006 était alors de 1450 kg de produits phytosanitaires.

Les valeurs d'autocontrôle fournies par l'industrie indiquent une charge annuelle de 26 kg pour l'année 2019. Ces valeurs sont en général légèrement supérieures à celles calculées d'après les concentrations mesurées dans le Rhône sauf dans le cas du pic d'amidosulfuron du mois de mars. Les charges fournies par l'industrie sont sans doute plus réalistes que celles calculées à partir des 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 2019, cette exigence a été respectée pour toutes les substances produites. En 2019, les pesticides d'origine industrielle représentent 14% (4% en 2018, 2.5% en 2017 et 18% en 2016) 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 réutilisé en agriculture depuis quelques années et non retrouvé en sortie de STEP industrielle depuis 2012.

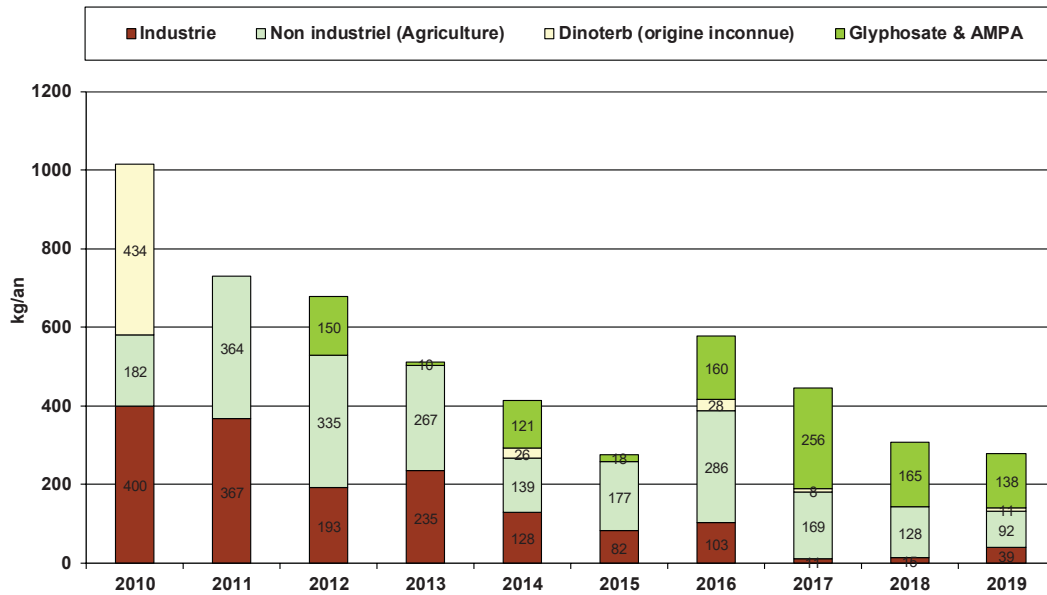


Figure 4 : Charges annuelles totales en pesticides ayant transités dans le Rhône de 2010 à 2019.

Figure 4 : Total annual pesticide loads from in the Rhône River from 2010 to 2019.

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'était 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). Une diminution régulière de ces charges a pu être observée les années suivantes.

En 2019, les charges d'origine agricole et domestique (jardins privés et espaces communaux) montrent une légère baisse à mettre probablement en relation avec 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. L'année 2019 a été l'une des plus chaudes de ces dernières années (MétéoSuisse, 2020). Contrairement à l'année précédente, les précipitations ont été plus régulières au cours des saisons à l'exception du mois d'avril dans les Alpes centrales au Sud et en Haut-Valais, ce qui pourrait se traduire par un lessivage plus régulier des sols en période 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 2019 montrent la présence de dinoterbe en aval de Viège et de mésotrione en aval de Monthey en février le long du Rhône ainsi que de dinoterbe en aval de Martigny en décembre. 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 occasionnelle, il a cependant également été détecté à la porte du Scex entre mai et juillet 2019. Lors de ces campagnes de mesures ponctuelles en période d'étiage du Rhône, l'impact des sites industriels était peu ou faiblement marqué.

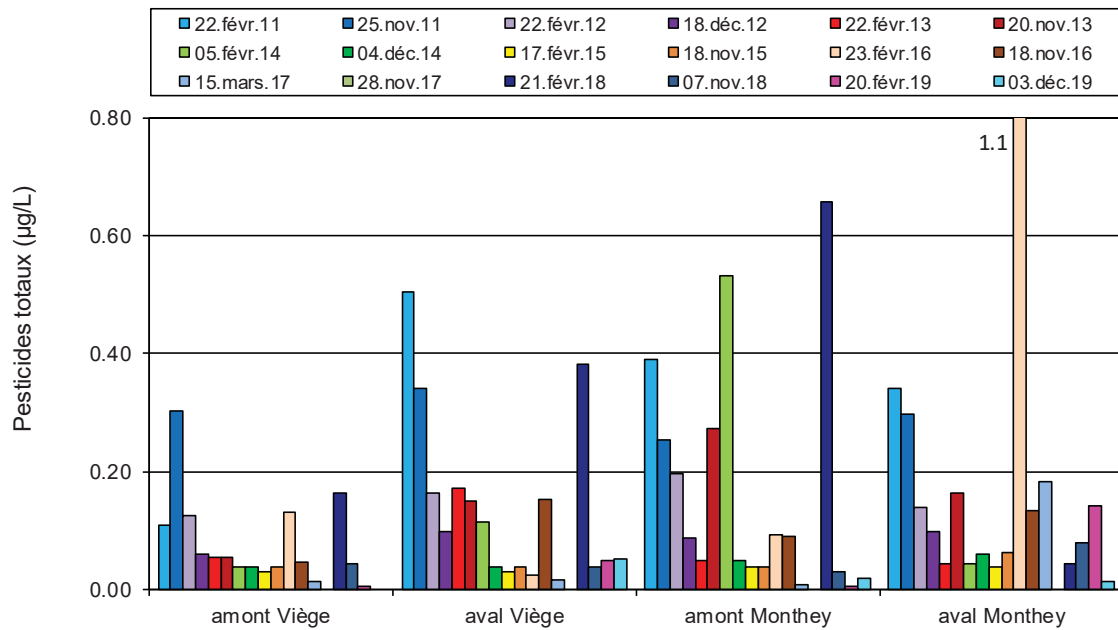


Figure 5 : Somme des concentrations en pesticides dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey de 2011 à 2019.

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 2019.

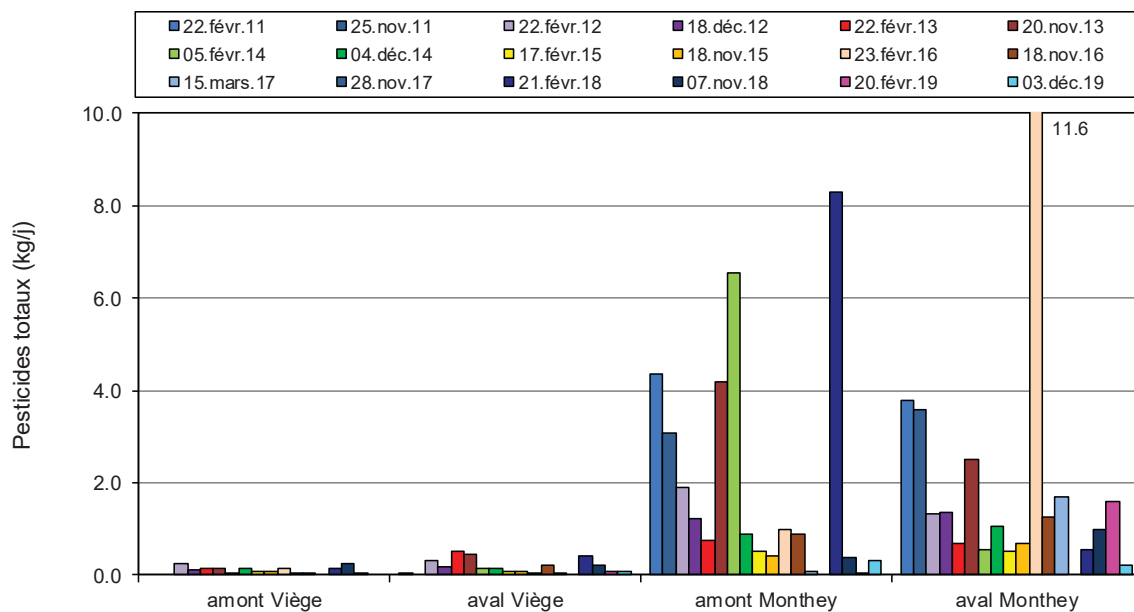


Figure 6 : Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et de Monthey de 2011 à 2019.

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 2019.

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. Au cours de ces dernières années le nombre de substances suivies a été complété en fonction de celles produites par l'industrie et celles potentiellement présentes dans les eaux des rejets des STEP urbaines. La guanylurée (métabolite de la metformine) a été intégrée au suivi en 2019.

Tableau 1 : Résultats d'analyses de 34 API dans les eaux du Rhône en 2019.

Principe actif	Utilisation	Maximum	Moyenne
		Concentration en µg/L	Concentration en µg/L
Benzonatate	Médicament pulmonaire	< 0.01	< 0.01
BMS-14-Apixaban	Anticoagulant	< 0.01	< 0.01
Bupivacaïne	Anesthésiant	bmdl	< 0.01
Carbamazépine	Anti-épileptique	bmdl	< 0.01
Carbidopa	Traite Parkinson	< 0.01	< 0.01
Carisoprodole	Relaxant musculaire	bmdl	< 0.01
Cibamino-(s)	Intermédiaire	bmdl	< 0.01
Déanol	Antiasthénique	< 0.01	< 0.01
Diclofénac	Analgésique	0.03	< 0.01
*Guanylurée	Métabolite metformine	2.94	1.24
Irbésartan	Anti-hypertenseur	bmdl	< 0.01
Mémantine	Maladie d'Alzheimer	0.02	< 0.01
Mépivacaïne	Anesthésiant	0.04	< 0.01
Métformine	Antidiabétique	1.30	0.43
Méthénamine	Antibiotique	0.55	0.10
NOV-14-BOC		< 0.01	< 0.01
Prilocaine	Antiviral	0.09	< 0.01
Propofol	Anesthésique	< 0.01	< 0.01
Ribavarine	Virucide	< 0.01	< 0.01
Ropivacaine HCl	Anesthésiant	0.01	< 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		bmdl	<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 2019

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. Seules des traces de l'API n°8 ont été détectées.

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 observées en 2019 sont principalement dues à la metformine et la méthénamine, dont la concentration journalière dépasse largement les 200 g par jour. La metformine est un antidiabétique courant, non produit en Valais, qui a été introduit dans la liste des substances analysées en 2015. Avec une concentration moyenne de 0.43 µg/L et maximale de 1.30 µg/L (contre une moyenne de 0.49 µg/L et un maximum de 1.15 µg/L en 2018), c'est l'une des substances les plus concentrées dans les eaux de surface ainsi que dans les eaux du Léman à une concentration moyenne proche de 0.5 µg/L (PLAGELLAT & KLEIN, 2019).

La guanylurée est le métabolite le plus commun de la metformine après dégradation. Ce composé a également été analysé en 2019 avec une concentration moyenne de 1.24 µg/L et maximale de 2.94 µg/L. Ces concentrations élevées indiquent qu'une partie de la metformine d'origine domestique est partiellement dégradée vers cette substance dans les stations d'épuration. Si la metformine est considérée comme peu écotoxique (Centre Ecotox 2016) on ne connaît pas l'impact de de la guanylurée sur le milieu aquatique.

La méthénamine, également appelée hexamine ou urotropine était fabriquée jusqu'à récemment dans une usine du Bas-Valais mais les analyses de février 2017, février 2018, février 2019 et décembre 2019 ont également montré sa présence dans les eaux du Rhône amont. La concentration moyenne en 2019 de 0.1 µg/L est équivalente à celle de 2018 (0.1 µg/L), la concentration maximale était de 0.55 µg/L (contre 1.03 µg/L en 2018). Des analyses réalisées en sortie de STEP domestiques en septembre 2019 ont montrées que les charges apportées représentaient 0.44 mg/J par habitant soit 10% des concentrations retrouvées dans les eaux du Rhône.

Pour l'année 2019, la courbe des concentrations totales en API se situe au même niveau que celles des années précédentes (depuis 2015, année d'introduction des analyses de la metformine). C'est principalement en début d'année que l'on observe les concentrations d'API les plus importantes dans les eaux du Rhône. L'augmentation de la population durant la saison hivernale ainsi que les débits généralement plus faibles peuvent expliquer les concentrations plus importantes en metformine d'origine domestique (BERNARD et al., 2018) (figure 7).

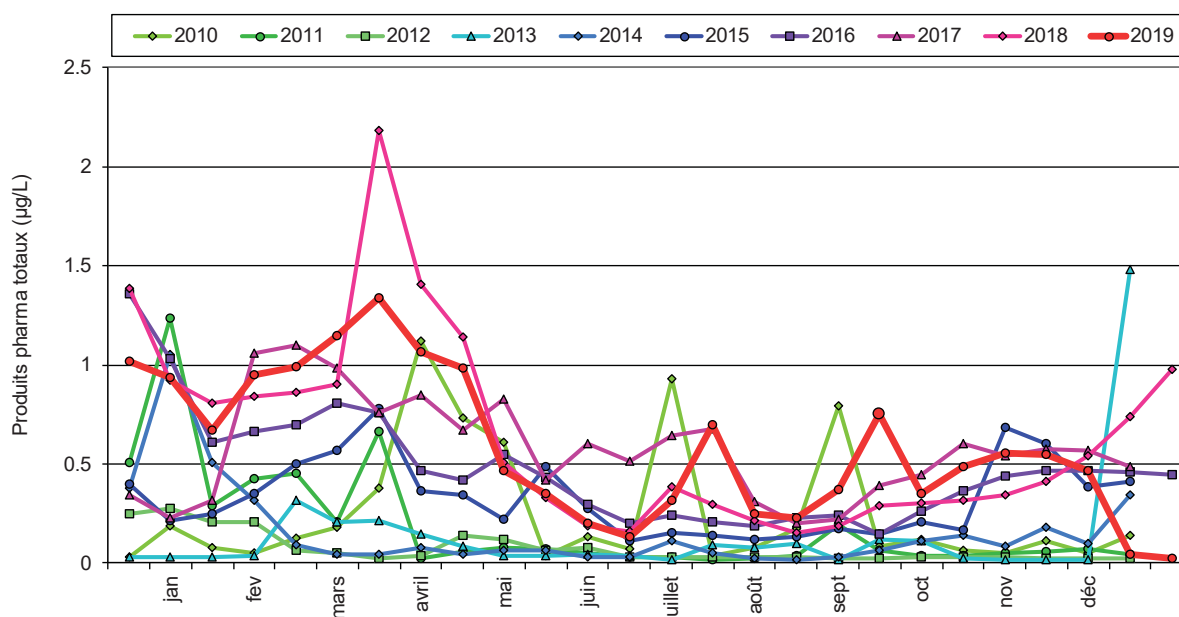


Figure 7 : Somme des concentrations des produits pharmaceutiques analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2010 à 2019.

Figure 7 : Sum of pharmaceutical concentrations analyzed during the year in the Rhône River at the Porte du Scex from 2010 to 2019.

La figure 8 présente les charges calculées pour les douze principes actifs pharmaceutiques retrouvés dans le Rhône durant les années 2010 à 2019. 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.

Outre la metformine (2'018 kg) (et son métabolite, la guanylurée, 6'211 kg) et la méthénamine (795 kg), les principales substances d'origine pharmaceutique ayant transité par le Rhône en 2019 sont le diclofénac (45 kg), la mépivacaïne (35 kg), la prilocaïne (23 kg), la carbamazépine (22 kg), le sulfaméthoxazole (20 kg), l'irbésartan (16 kg) et la bupivacaïne (15 kg). Un dépassement occasionnel de la ligne directrice de 200 g par jour et par substance a été observé pour la mépivacaïne, le diclofénac, la prilocaïne et la bupivacaïne.

En ce qui concerne la méthénamine, les industries concernées ont indiqué n'avoir mesuré que 4 kg de rejets annuels. La part estimée par calcul en provenance des eaux usées domestique serait de 795 kg soit 9% de la charge retrouvée dans les eaux du Rhône (795 kg), Il est probable que la provenance de cette substance soit également utilisée comme produit intermédiaire dans la production industrielle et non analysée.

A l'exception de la méthénamine au cours des trois dernières années (2017-2019), les charges calculées depuis 2012 pour les substances mentionnées ci-dessus à partir des échantillons du Rhône étaient en général cohérentes avec celles annoncées par l'industrie concernée.

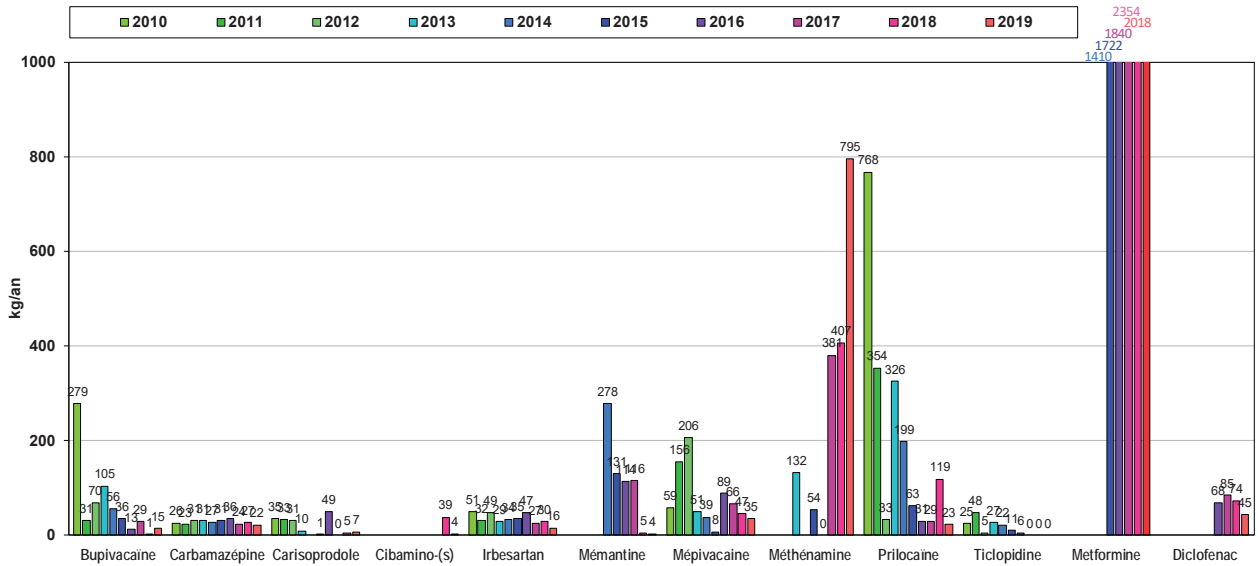


Figure 8 : Charges calculées (en kg/an) en produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux du Rhône de 2010 à 2019.

Figure 8 : Calculated pharmaceutical loads (in kg/an) detected in the Rhône River between 2010 and 2019.

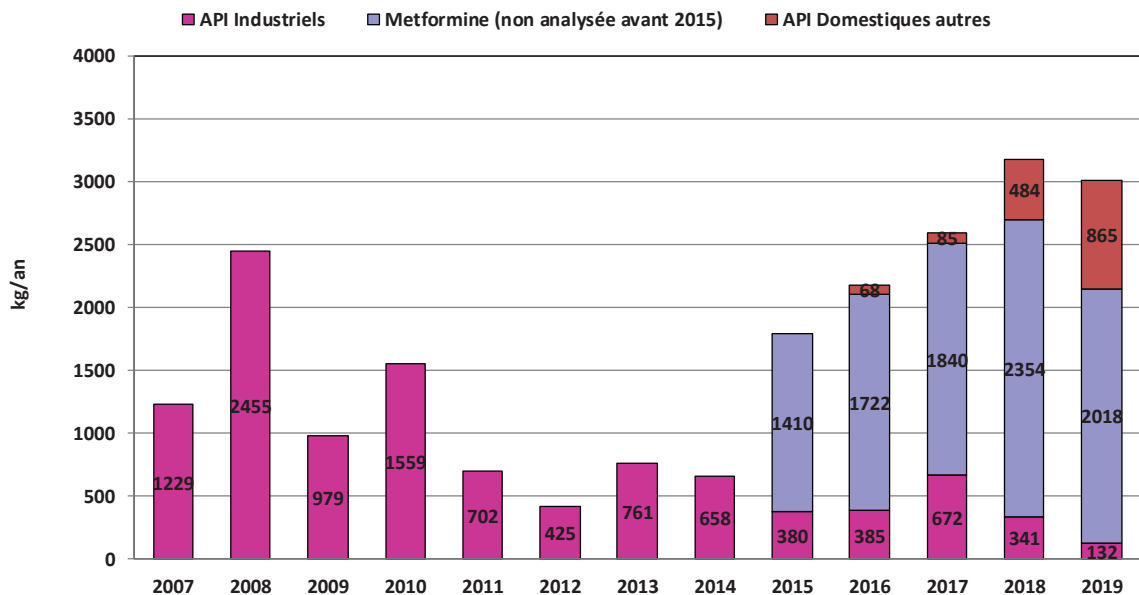


Figure 9 : Evolution des charges annuelles des produits pharmaceutiques dans le Rhône à la Porte du Scex de 2010 à 2019.

Figure 9 : Evolution of pharmaceutical annual load analyzed in the Rhône River at Porte du Scex from 2010 to 2019.

Les charges des substances pharmaceutiques d'origine industrielle retrouvées dans les eaux du Rhône (figure 9) sont à la baisse par rapport au passé, elles s'élèvent à 132 kg en 2019 (contre 341 kg en 2018, 672 kg en 2017 et 385 kg en 2016) pour les médicaments recherchés.

L'industrie a mis en place de nombreuses mesures internes pour réduire les rejets et pertes à la source jusqu'en 2012 et a enregistré une nette amélioration des charges rejetées pour les API. Elle a toutefois dû finalement mettre 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. Les résultats se sont nettement améliorés en 2018 avec quelques dépassements en juin et en juillet. En 2019, des dépassements ont été constatés entre septembre et novembre sur une seule substance.

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 2019 sur les échantillons moyens de 14 jours varient entre la non-détection et 0.085 µg/L avec une moyenne de 0.025 µg/L. Les concentrations demeurent relativement constantes durant toute l'année. Le flux annuel 2019 (120 kg) montre une diminution progressive depuis 2016 (figure 10).

Le tolyltriazole analysé depuis 2010 présente en 2019 des valeurs variant entre non-détection et 0.036 µg/L avec une moyenne de 0.016 µg/L. Le flux annuel s'élève à 75 kg ce qui représente également une diminution progressive depuis 2016.

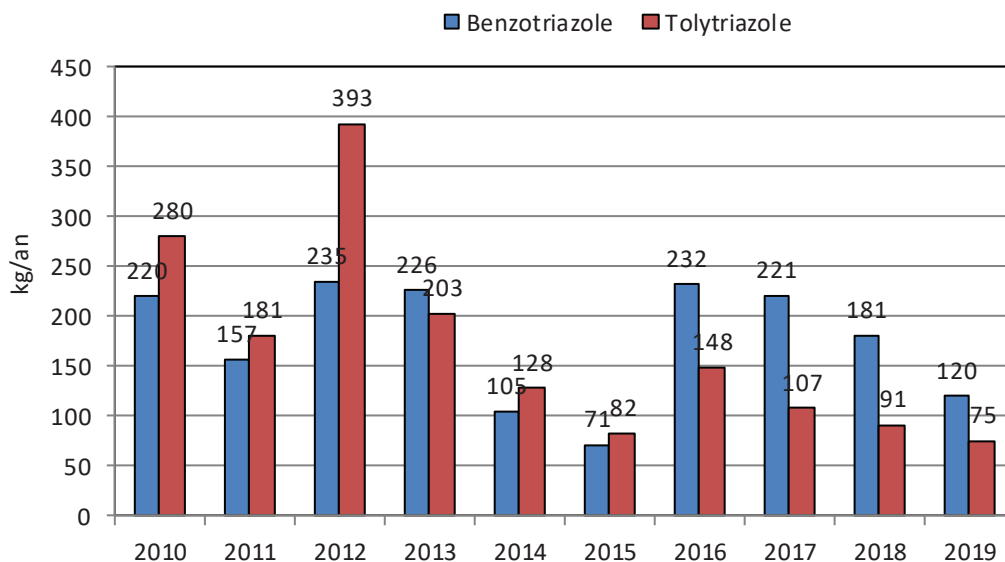


Figure 10 : Evolution des charges en benzotriazole et en tolyltriazole mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex de 2010 à 2019

Figure 10 : Evolution of benzotriazole and tolyltriazole loads in the Rhône River at Porte du Scex between 2010 and 2019

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 de 0.2-0.3 µg/L, soit proche de la valeur seuil nécessitant la recherche de solutions proportionnées (PLAGELLAT & KLEIN, 2018).

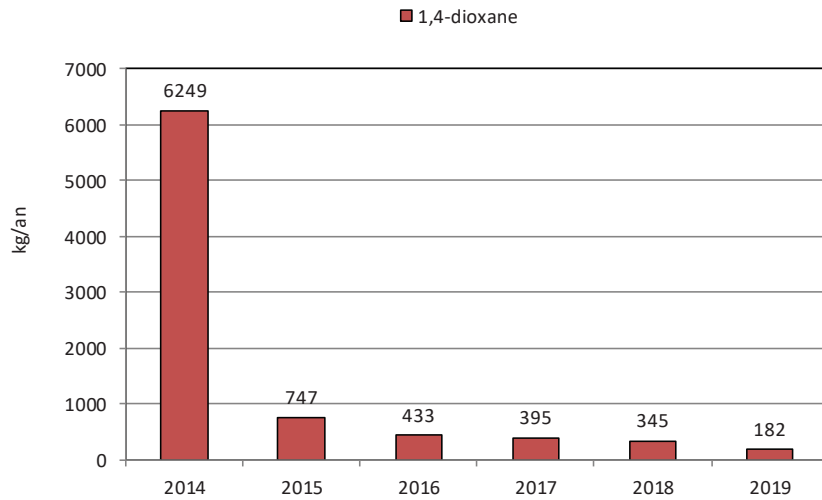


Figure 11 : Evolution des charges en 1,4-dioxane mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex de 2014 à 2019.

Figure 11 : Evolution of 1,4-dioxane loads in the Rhône River at the Porte du Scex between 2014 and 2019.

Les concentrations enregistrées en 1,4-dioxane dans les eaux du Rhône en 2019 pour les échantillons moyens de 14 jours varient entre l'absence de cette substance et 0.3 µg/L. La charge annuelle calculée pour l'année 2019 s'élève à 182 kg (contre 345 kg en 2018, 395 kg en 2017 et 433 en 2016). La diminution progressive de la charge depuis les investigations de 2014 est significative. 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 0.3 µg/L et moyenne de 0.05 µg/L, la charge annuelle représente 121 kg contre 93 kg en 2018.

Au cours de l'année 2019, 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 dépassé cette valeur. Une analyse sur un échantillon du 14.10.2020 du laboratoire de Bâle donnait des valeurs de 1.5 µg/L et 1.4 µg/L respectivement pour le cuivre et du zinc.

Les travaux de la troisième correction du Rhône dans le secteur de Viège ont dû procéder en période de hautes eaux (mai à septembre) à des pompages de la nappe phréatique vers le Rhône afin de rabattre celle-ci dans un secteur pouvant être contaminé par la décharge industrielle de Gamsenried utilisée par l'industrie chimique depuis près d'un siècle. Des analyses ont révélé la présence de benzidine, cette substance semblerait provenir d'une ancienne production de phénylhydrazin (Service de l'environnement, 2019). La benzidine étant présente dans les eaux souterraines à des concentrations de 0 à 0.3 µg/L, un suivi de cette substance ainsi que son produit de dégradation le 4-Aminobiphenyle a été réalisé sur l'ensemble des échantillons des eaux du Rhône ; aucune de ces deux substances recherchées à 0.001 µg/L n'a été retrouvée.

4.6. ANALYSES DU LABORATOIRE DE BÂLE

En 2019, le laboratoire de Bâle a été mandaté par l'OFEV pour conduire des analyses sur des échantillons prélevés sur une durée moyenne de 7 jours. Les analyses ont porté sur 87 substances dont 33 étaient communes avec les substances analysées par Scitec Research SA pour le compte du Service de l'environnement du canton du Valais. Pour ces substances communes, aucune différence significative d'ordre de grandeur n'a été observée entre les résultats des deux laboratoires. Parmi les 54 autres substances étudiées, 4 d'entre elles étaient présentes à une concentration moyenne supérieure à 0.05 µg/L. Il s'agit du benzothiazole (0.651 µg/L), de l'ioméprol (0.061 µg/L), de l'iopromid (0.166 µg/L) et du sucralose (0.051 µg/L).

4.7. 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 155 paramètres analysés en 2019 (produits phytosanitaires, API et autres substances telles que des anticorrosifs), le centre Ecotox propose une NQE-MA pour 33 de ces substances (Centre Ecotox 2016). Dans le cas présent, un seul cas de dépassement des NQE-MA a été observé pour la terbuthylazine sur une période de 14 jours en avril. 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).

4.8. 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. Des analyses du Chlorothalonil et son métabolite pertinent R471811 ont également été conduites en novembre 2019. Sur les 50 échantillons prélevés dans les eaux de la nappe de Naters à Port-Valais 18 étaient contaminés dont 14 avec une concentration supérieure à 0.1 µg/L. Les concentrations maximales observées étaient de 0.13 µg/L pour le Chlorothalonil et de 0.9 µg/L pour son métabolite R471811. La présence de ce fongicide largement utilisé en agriculture jusqu'en 2019 et présent dans de nombreuses eaux souterraines mériterait d'être recherché dans les eaux du lac Léman.

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. En 2019 les domaines agricoles de l'Etat poursuivent la mise en œuvre du plan cantonal de réduction des risques de produits phytosanitaires afin d'approcher les 80% en culture biologique.

5. CONCLUSION

Bien que la charge des produits phytosanitaires d'origine non industrielle transitant par le Rhône ait légèrement baissé en 2019 par rapport aux années précédentes, les herbicides sont toujours bien présents. Elle atteint environ 280 kg contre 293 kg en 2018, 433 kg en 2017 et 475 kg en 2016. Les charges proviennent essentiellement des herbicides comme le glyphosate et l'AMPA qui cumulent 138 kg, suivis par la terbuthylazine et ses produits de dégradation (58 kg). Bien que les rejets de produits phytosanitaires provenant de la production industrielle aient légèrement augmenté (39 kg contre 15 kg en 2018, 11 kg en 2017 et 103 kg en 2016), ceux-ci ne représentent qu'une faible fraction des quantités observées lors de la décade précédente (environ 4% de la charge industrielle de 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 2019 baissent à 132 kg (contre 341 kg en 2018, 672 kg en 2017 et 385 kg de 2016). L'autocontrôle de suivi des API par l'industrie présentait en 2019 encore quelques dépassements entre septembre et novembre 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 2.02 tonnes. Cette substance est également bien présente dans les eaux du Léman. La guanylurée, son principal métabolite, a été analysée en 2019 et représente une charge annuelle de 6.21 tonnes.

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 (prilocaine, mépivacaïne, bupivacaïne) 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 depuis fin 2017.

Le 1,4-dioxane, retrouvé dans la nappe phréatique à Viège et dans une moindre mesure le long de la plaine du Rhône, 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 est en nette diminution (182 kg en 2019, 345 kg en 2018, 395 kg en 2017 et 433 kg en 2016) en comparaison aux 6 tonnes estimées en 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 ROSSIER, J. (2018) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2017, 125-144
- Centre Ecotox (2016) Propositions de critères de qualité en exposition aiguë et chronique pour une série de substances pertinentes pour la Suisse.
- 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.
- PLAGELLAT C., KLEIN A. (2019) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut. Campagne 2018, p.162-181.
- 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 (2020) : Bulletin climatologique année 2019. Genève, 13 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.
- Service de l'environnement du Valais. (2019) : Ancienne décharge de Gamsenried. Mise en évidence de benzidine, Communiqué de presse, 1er avril 2019.
- 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 – stratégie d'évaluation pour les micropolluants organiques de sources non ponctuels. Etude réalisée sur mandat de l'OFEV. Eawag, Dübendorf
- WITTMER, I., MOSCHET, C., SIMOVIC, J., SINGER, H., STAMM, C., HOLLENDER, J., JUNGHANS, M., LEU, C. (2014) : über 100 Pestizide in Flissgewässern, Aqua & Gas n°3, 32-43

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 prélèvement moyen 14 jours	Limite quantification	07.01.2019	21.01.2019	04.02.2019	18.02.2019	04.03.2019	18.03.2019	01.04.2019	15.04.2019	29.04.2019	13.05.2019	27.05.2019	11.06.2019	24.06.2019	08.07.2019	22.07.2019	05.08.2019	19.08.2019	02.09.2019	16.09.2019	30.09.2019	14.10.2019	28.10.2019	11.11.2019	25.11.2019	09.12.2019	25.12.2019	Maxi		
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
Picoxystrobine	<0.01																													0
Pymetrozine	<0.01																													0
Pyrifenox	<0.01																													0
Pyrifthalid	<0.01																													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	0.028	0.014	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl												0.028
Terbuthylazine-2-hydroxy	<0.01								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	bmdl	0
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)		0.025	0.035	0.005	0.028	0.058	0.257	0.058	0.108	0.110	0.040	0.087	0.052	0.035	0.030	0.048	0.025	0.048	0.043	0.015	0.010	0.098	0.038	0.010	0.023	0.015	0.029	0.257		
4-Aminobiphényl	<0.001																													0
Benzidine	<0.001																													0
Benzotriazole	<0.01	0.041	0.041	0.032	0.043	0.039	0.085	0.028	0.023	0.021	0.038	0.028	0.014	bmdl	bmdl	0.012	0.014	0.015	bmdl	0.018	0.022	0.030	0.021	0.042	0.029				0.085	
Tolyltriazole	<0.01	0.028	0.029	0.016	0.035	0.025	0.036	0.025	0.026	0.022	0.017	0.016	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.013	0.015	0.016	0.016	0.028	0.014				0.036	
MTBE	<0.01	0.100								0.100								0.200										0.100		0.2
1,4-dioxane	<0.2				0.250	0.300	0.300	0.200																				0.300		0.3
Produits pharma																														0
Benzonatate	<0.001																													0
BMS-14-Apixaban	<0.01																													0
Bupivacaine	<0.01					bmdl	bmdl	bmdl	bmdl						bmdl	bmdl	bmdl						bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	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					bmdl								0
Cibamino-(S)	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl																							0
Deanol	<0.10																													0
Diclofenac	<0.01	0.034						bmdl	bmdl	bmdl	0.010	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.013	0.012	0.012	0.03	0.014	0.016	0.013	0.034	0.034
Guanylurea (métabolite)	<0.01	0.788	0.871	1.31	1.455	1.64	1.64	2.730	2.510	2.940	0.652	0.880	0.409	0.126	0.224	0.443	0.913	0.972	0.289	0.897	0.744	2.100	1.660	1.640	2.465	1.750	1.370	2.94		
Irbersartan	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl							bmdl	bmdl		bmdl	bmdl	bmdl		bmdl									0
Memantine	<0.01						bmdl																					0.016	bmdl	0.016
Mepivacaine	<0.01		bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.014	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl									bmdl	0.015	0.02	bmdl	bmdl	0.019	0.038	0.016		0.038	
Metformin	<0.01	0.934	0.810	0.029	0.779	0.803	0.991	1.300	1.031	0.955	0.439	0.327	0.180	0.110	0.107	0.146	0.124	0.122	0.103	0.158	0.103	0.301	0.391	0.407	0.280				1.3	
Methanamine	<0.05		0.091	bmdl	0.136	0.109	bmdl							bmdl	bmdl	0.197	0.529	0.105	0.083	0.23	0.548	0.159	0.094	0.116	0.052	0.13			0.548	
NOV-14-BOC	<0.01																													0
Prilocaine	<0.01	0.03	bmdl	bmdl	bmdl	0.037	0.089	bmdl	bmdl	bmdl																				0.089
Propofol	<0.01																													0
Ribavarine	<0.50																													0
Ropivacaine HCl	<0.10		bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.011	bmdl	bmdl																					0.011
Sulfometoxazole	<0.10	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl						bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl		0
Ticlopidine	<0.01																													0
Trimetazidine.2HCl	<0.01																													0
Xipamide	<0.01																													0
Total (API)		1.81	1.81	1.98	2.40	2.62	2.78	4.07	3.58	3.92	1.12	1.23	0.61	0.26	0.54	1.14	1.16	1.20	0.65	1.65	1.09	2.59	2.21	2.18	2.93	1.79	1.39	4.07		
Débit du Rhône	(m³/s)	116	153	164	97	81	92	111	98																					

