MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE AMONT ET DU LÉMAN

MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE UPPER RHÔNE RIVER AND IN LAKE GENEVA

CAMPAGNE 2022

PAR

Cécile PLAGELLAT

DIRECTION GÉNÉRALE DE L'ENVIRONNEMENT – DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL, URBAIN ET RURAL
DIVISION PROTECTION DES EAUX (PRE) – CHIMIE DES EAUX ET PCAM
CHEMIN DES BOVERESSES 155 -CP33 CH-1066 EPALINGES

Adrien ORIEZ

SECRÉTARIAT DE LA COMMISSION INTERNATIONALE POUR LA PROTECTION DES EAUX DU LÉMAN
AGROSCOPE – CHANGINS – BÂTIMENT DC, CP 1080, CH – 1260 NYON 1

Nathalie CHEVRE

FACULTÉ DES GÉOSCIENCES ET DE L'ENVIRONNEMENT
UNIVERSITÉ DE LAUSANNE, GÉOPOLIS 3630, CH-1015 LAUSANNE

Hélène BOURGEOIS, Marion JAUSSI, et Thierry PRALONG

SERVICE DE L'ENVIRONNEMENT, SECTION EAUX DE SURFACE ET DÉCHETS
AVENUE DE LA GARE 25, CP 670, CH – 1950 SION

RÉSUMÉ

La surveillance des micropolluants dans les eaux du Rhône amont, principal affluent du Léman, et dans le Léman lui-même, est un enjeu majeur de la CIPEL. Cette surveillance comprend entre autres le suivi de pesticides et de résidus médicamenteux dans les eaux.

Dans le Rhône amont, 129 pesticides, 35 résidus médicamenteux (dont la guanylurée, produit de dégradation de la metformine), 2 anticorrosifs, 4 composés organiques (le 1,4-dioxane, le méthyl tertbutyl éther – MTBE, la benzidine et son métabolite le 4-aminobiphenyl) ont été analysés toutes les deux semaines en 2022. De plus, 17 substances alkylées per- et poly-fluorées (PFAS) ainsi que l'acide trifluoroacétique (TFA)ont été recherchés dans le Rhône à la Porte du Scex. En 2022, la grande majorité des concentrations en pesticides et celles des résidus médicamenteux ont respecté l'Annexe 2 de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux). A une occasion, les substances glyphosate et dinoterb ont dépassé ou atteint la valeur 0.1 µg/L dans le Rhône.

Les charges annuelles totales de pesticides ont été estimées à 167 kg et celles des résidus médicamenteux à 4'777 kg pour 2022. C'est une baisse en comparaison avec 2021 où 259 kg de pesticides avaient transité à la Porte du Scex et 6'314 kg pour les résidus médicamenteux. La charge annuelle du 1,4-dioxane poursuit sa baisse observée déjà en 2021 (230 kg contre 560 kg en 2021 et 798 kg en 2020).

Dans le Léman, 161 pesticides, 76 résidus médicamenteux, 2 anticorrosifs, 4 composés organiques (le 1,4-dioxane, le méthyl tertbutyl éther – MTBE, la benzidine et son métabolite le 4-aminobiphenyl), ainsi que 25 éléments traces métalliques, ont été mesurés au printemps et à l'automne à différentes profondeurs. 18 pyréthrinoïdes ont également été cherchés par l'EAWAG, en complément d'investigations menées en 2021.

Ce programme de surveillance de la qualité de l'eau du Léman a une finalité essentiellement de "contrôle de la ressource en eau de boisson", pour permettre l'alimentation en eau potable de plus de 900'000 personnes.

Les teneurs en pesticides et en métaux dans le Léman satisfont aux exigences requises pour l'environnement ainsi que pour les eaux de boisson au sens des législations suisse et française.

Pour les résidus médicamenteux (, seules l'azithromycine, la clarithromycine et le diclofénac ont une valeur seuil définie dans la législation suisse. Leur présence dans l'environnement n'est toutefois pas souhaitable, notamment dans des eaux destinées à l'alimentation en eau potable, comme celles du Léman.

ABSTRACT

Monitoring micropollutants in the upstream Rhone River, the main tributary of Lake Geneva, and in Lake Geneva itself, is of major importance to the CIPEL. Surveillance includes monitoring pesticides and pharmaceutical residues in the lake's waters.

In the upstream Rhone River, 129 pesticides, 35 pharmaceutical residues (including guanylurea, breakdown products of metformin), two anticorrosives, four organic compounds (1,4-dioxane, MTBE, benzidine and its metabolite 4-aminobiphenyl) were analyzed every 2 weeks in 2022. Moreover, 17 PFASs as well as trifluoroacetic acid (TFA) were studied in the Rhone at Porte du Scex. In 2022, the vast majority of the pesticide and pharmaceutical residue concentrations respected Annex 2 of the OEaux regulations for the protection of water (Ordonnance sur la protection des eaux; OEaux). On one occasion, glyphosate and dinoterb substances exceeded or reached the value 0.1 µg/L in the Rhone.

The total annual loads of pesticides was estimated at 167 kg and those of pharmaceutical residues at 4777 kg for 2022. This is a decrease compared to 2021 when 259 kg of pesticides had transited to Porte du Scex and 6314 kg of pharmaceutical residues. The annual load of 1,4-dioxane continues the decrease already observed in 2021 (230 kg versus 560 kg in 2021 and 798 kg in 2020).

In Lake Geneva, 161 pesticides, 76 pharmaceutical residues, two anticorrosives, four organic compounds (1,4-dioxane, MTBE, benzidine and its metabolite 4-aminobiphenyl), as well as 25 metal trace elements, were measured in the spring and autumn at different depths. Eighteen pyrethroids were also studied by EAWAG, in addition to the investigations conducted in 2021.

The objective of this program monitoring the quality of the water of Lake Geneva is essentially one of surveillance of the drinking water resource to provide drinking water to a population of more than 900,000 people.

The pesticide and metal levels in Lake Geneva satisfy the requirements for the environment as well as for drinking water with regard to both Swiss and French legislation.

For pharmaceutical residues only azithromycin, clarithromycin, and diclofenac had a threshold value defined in Swiss legislation. Their presence in the environment is not desirable, however, notably in waters used for drinking water such as Lake Geneva.

1. INTRODUCTION

La présence de micropolluants dans les eaux du bassin versant lémanique et du lac est une préoccupation majeure de la CIPEL. Une surveillance active consacrée aux micropolluants dans les eaux du Léman est nécessaire afin de garantir et pérenniser l'usage des eaux du lac pour l'alimentation en eau potable moyennant un traitement réputé simple. De manière bisannuelle, la CIPEL surveille la présence des micropolluants dans les eaux du lac grâce à un programme d'analyses qu'elle actualise régulièrement en fonction de l'évolution de sa connaissance de la provenance de certaines substances et de leurs effets sur les milieux aquatiques ou la santé humaine.

Depuis janvier 2006, un contrôle systématique et continu de la qualité des eaux du Rhône en amont du Léman a également été mis en place par le Service de l'Environnement (SEN) du canton du Valais. En effet, 75 % des eaux qui alimentent le lac proviennent du Rhône.

Le suivi de la qualité des eaux du Rhône s'effectue notamment par des mesures de pesticides utilisés en agriculture, par des particuliers et issus des productions industrielles ainsi que de certains résidus médicamenteux, qui proviennent de l'industrie ou de la consommation domestique. Ces données permettent également de contrôler si les mesures prises par les industries du bassin versant du Rhône sont efficaces ; de vérifier la bonne corrélation entre les résultats du Rhône et les analyses d'autocontrôle effectuées chaque année par les entreprises ; ainsi que le respect des exigences cantonales en matière de micropolluants.

Le but du présent rapport est de mettre en relation les mesures effectuées dans le Rhône amont avec celles réalisées dans le Léman, ceci pour améliorer la compréhension des apports de micropolluants au lac. Le Rhône mis à part, les autres sources potentielles de micropolluants du Léman ne sont pas évaluées dans ce rapport.

2. ECHANTILLONNAGE

2.1. RHÔNE

2.1.1. PORTE DU SCEX

La station de prélèvement et d'échantillonnage automatique de la Porte du Scex (coordonnées 2'557'659 / 1'133'280 CH1003+/LV95) est intégrée dans le réseau national de surveillance continue des cours d'eau (NADUF) de la Confédération helvétique (figure 1). Depuis janvier 2006, le système d'échantillonnage permet l'analyse des micropolluants en collectant 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 et échangé par un nouveau flacon manuellement. Lorsque le jour du prélèvement est férié, l'OFEV et ses partenaires reportent la collecte de l'échantillon d'un jour. L'échantillon est ensuite expédié rapidement au laboratoire en charge des analyses (Scitec Research SA). En 2022, 25 échantillons composites ont été prélevés. L'échantillon prévu au 8 novembre 2022 n'a pas pu être prélevé en raison d'un problème d'appareillage à la station. La fréquence de prélèvement est majoritairement de 14 jours en 2022 avec quelques exceptions à 13 et 15 jours (Annexe 7).

2.2. AMONT-AVAL DES SITES DE VIEGE ET MONTHEY

Du 28 février au 1er mars et du 28 au 29 novembre 2022, des échantillons moyens sur 24 heures ont été prélevés par des préleveurs portables ISCO fonctionnant avec des batteries dans le Rhône à 5 lieux différents. Ces 5 points de prélèvement, en amont et en aval de Viège, en aval de Martigny et en amont et en aval de Monthey, permettent d'évaluer ponctuellement l'impact des grands sites industriels. Les deux périodes de prélèvements correspondent à des périodes d'étiage du Rhône. A la fin du prélèvement, les échantillons ont été expédiés au laboratoire en charge des analyses (Scitec Research SA), pour déterminer la concentration de l'ensemble des substances (Annexe 8). A noter que lorsque le volume des prélèvements n'est pas suffisant, ce volume est complété par un prélèvement ponctuel d'eau au moment de la fin de l'échantillonnage. Le préleveur situé à Martigny a été emporté en raison de la montée des eaux lors de la campagne de novembre, un échantillon instantané a été donc effectué le 29 novembre 2022. Plus de détails sont fournis en Annexe 9.

2.3. CONTRÔLES DES INDUSTRIES VALAISANNES

Toutes les grandes industries valaisannes doivent régulièrement analyser leurs eaux usées pour détecter une multitude de micropolluants. Il ne s'agit ici pas seulement de produits phytosanitaires, mais également de résidus médicamenteux. Les résultats des analyses doivent être transmis au Service de l'environnement du canton du Valais (SEN) et, si nécessaire, des mesures supplémentaires sont exigées pour réduire les pollutions à la source ou pour traiter les eaux usées. De plus, il est demandé aux industries de procéder à des investigations afin de déterminer l'écotoxicité et la toxicité humaine de ces multitudes de substances, ce qui est contrôlé par le SEN ou par d'autres autorités. En fonction de la toxicité et en tenant compte de l'état de la technique, le SEN fixe ensuite des limites de charge et/ou de concentration, où les industries doivent prouver par des analyses régulières qu'elles sont respectées.

Figure 1 : Localisation de la station Porte du Scex sur le Rhône (ID OFEV = 2009, coordonnées 2'557'659 / 1'133'280 CH1003+/LV95) et des sites industriels importants sur le territoire du Valais

Figure 1 : Location of the Porte du Scex station on the Rhône River (position 2'557'659 / 1'133'280 CH1003+/LV95) and the main industrial sites in Valais

2.4. LÉMAN

Pour la surveillance des teneurs en métaux et en pesticides, des échantillons à quatre profondeurs sont prélevés deux fois par année au centre du Léman, à la station SHL2 (figure 2 et tableau 1), au printemps, après le brassage des eaux et en automne, en période de stratification. En 2022, le brassage des eaux a atteint la profondeur de 130 m contre 145 m en 2021. Les échantillons pour les résidus médicamenteux sont prélevés trois fois par année (hiver, début de l'été et automne) à 4 profondeurs. En 2022, un screening à haute résolution a également été réalisé dans le Léman à partir d'échantillons prélevés en juin et octobre à la station SHL2. De plus, dans le cadre de l'action T8.4 de la CIPEL « Elaborer et mettre en œuvre une stratégie de surveillance des micropolluants dans l'eau, les sédiments et les poissons » des analyses supplémentaires ont été effectuées en octobre sur la baie de Vidy et le delta de la Dranse (France).

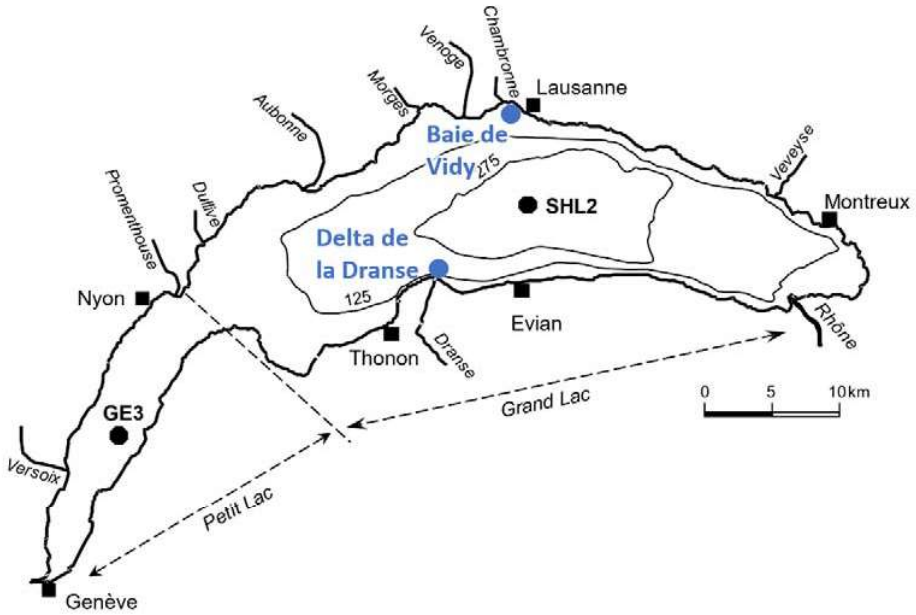


Figure 2 : Situation du point de prélèvement - station SHL2, Baie de Vidy et Delta de la Dranse

Figure 2 : Location of the sampling site - SHL2 station, Bay of Vidy and Dranse Delta

Tableau 1 : Dates des campagnes de prélèvements pour 2022 dans le Léman

Table 1 : Dates of sampling programme for 2022 in Lake Geneva

Station	Substances	Profondeurs	Janv. 19/01/2022	Mars 21/03/2022	Juin 21/06/2022	Oct. 04/10/2022
SHL2	Eléments traces métalliques (totaux et dissous)	mélange 1:1 des niveaux (1m + 30 m, 200 m + 305 m)		X		X
	Manganèse	275, 300, 305 et 309 m		X		X
	Pesticides et métabolites	1, 30, 100 et 305 m		X		X
	Résidus médicamenteux	1,15, 100 et 305 m	X		X	X
	Résidus médicamenteux	30 m				X
	1-4 Dioxane, Benzotriazole, Tolyltriazole, Benzidine, 4-amno-biphényl et MTBE	15, 100 m	X		X	
	Pyréthrinoïdes et organophosphates	mélange 1:1 des niveaux (1m + 30 m, 200 m + 305 m)			X	X
	Screening Haute Résolution Masse Spectrométrie (HRMS)	mélange 1:1 des niveaux (1m + 30 m, 200 m + 305 m)			X	X
Delta de la Dranse	Eléments traces métalliques (dissous)	Prélèvement avec une bouteille intégratrice				X
	Pesticides	Prélèvement avec une bouteille intégratrice				X
	Résidus médicamenteux	Prélèvement avec une bouteille intégratrice				X
Baie de Vidy	Eléments traces métalliques (dissous)	Prélèvement avec une bouteille intégratrice				X
	Pesticides	Prélèvement avec une bouteille intégratrice				X
	Résidus médicamenteux	Prélèvement avec une bouteille intégratrice				X

3. METHODOLOGIE

La liste complète des substances recherchées est donnée en Annexe 2 (pesticides), Annexe 3 (résidus médicamenteux), Annexe 4 (autres substances) et Annexe 5 (substances Eawag). Le tableau 2 indique le nombre de substances recherchées par catégorie à la Porte du Scex et à la station SHL2 ainsi que les substances analysées communes.

Pour le Rhône amont, la liste comprend 129 pesticides, 35 principes *résidus médicamenteux*, deux anticorrosifs (le benzotriazole et le tolyltriazole), quatre composés organiques (le 1,4-dioxane, le méthyl tertbutyl éther – MTBE, la benzidine et son métabolite le 4-aminobiphenyl), le mercure (seul élément trace), ainsi que 16 substances alkylées per- et poly-fluorées (PFAS) ainsi que l'acide trifluoroacétique (TFA). Parmi les 35 *résidus médicamenteux* analysés, 10correspondent à une production industrielle connue mais ne sont pas nommés dans ce rapport pour des questions de confidentialité. La substance connue sous le nom d'API-6 n'a pas pu être analysée en 2022 en raison de problèmes analytiques. Les substances cibazépine, NOV-14-BOC et le S-métholachlor ont été retirées pour la campagne 2022. Ces 3 substances n'étaient pas analysées dans le Léman.

Pour le Léman, la liste comprend 161 pesticides, 76 résidus médicamenteux, 2 anticorrosifs (identique au Rhône), 4 composés organiques (identique au Rhône), ainsi que 25 éléments traces métalliques, qui ont été mesurés au printemps et à l'automne à différentes profondeurs. 18 pyréthrinoïdes (pesticides) ont également été recherchés par l'Eawag en 2021. La liste des substances recherchées évolue au fil des années. Par exemple, le glyphosate, le glufonisate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) ont été ajoutés au suivi depuis 2015 et les 4 métabolites du chlorothalonil ont été recherchés pour la première fois en 2020.

Tableau 2 : Evolution du nombre de substances analysées dans le Rhône (Porte du Scex) et dans le Léman (SHL2)

Table 2 : Evolution of the number of substances analysed in the Rhone (Porte du Scex) and in Lake Geneva (SHL2)

Substance	**Pesticides**		**Résidus médicamenteux**		**Anticorrosifs**		**Eléments traces métalliques**		**Composés organiques**	
Echantillon	Rhône	Léman	Rhône	Léman	Rhône	Léman	Rhône	Léman	Rhône	Léman
2020	130	144	38	67	2	2	-	26	4	4
2021	130	159	38	73	2	2	1	25	15	4
2022	129	161	35	76	2	2	1	25	21	4
Substances communes 2022	129		25		2		0		4	

3.1. ANALYSES

3.1.1. PESTICIDES

Depuis 2021, les analyses sur les eaux du Rhône et du Léman sont faites par le même laboratoire. La recherche de pesticides est effectuée par le laboratoire SCITEC Research SA à Lausanne. Ce laboratoire est accrédité selon la norme ISO CEI LEN 17025 (2017) 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). Les analyses de pyréthrinoïdes ont été faites par l'Eawag.

Pour l'analyse des pesticides autre que le glyphosate et l'AMPA, les eaux brutes du Léman sont pré-concentrées à partir d'un échantillon de 500 mL d'eau passé sur une phase solide (SPE offline). Après élution des cartouches SPE, l'extrait est analysé par chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur de spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS). La limite de quantification (LOQ) est comprise entre 0.002 µg/L et 0.010 µg/L selon les échantillons et, lorsque c'est possible, elle atteint 0.001 µg/L (Annexe 2).

Pour le glyphosate et l'AMPA, les analyses sont effectuées par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/MS) après dérivatisation puis extraction sur phase solide.

Pour les pyréthrinoïdes, l'extraction a été faite en phase liquide/liquide avec un facteur de concentration de 4000. La phase organique est ensuite évaporée sous azote jusqu'à 50 µL. L'analyse de ces extraits a ensuite été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par ionisation chimique sous pression atmosphérique. Par rapport à la mesure de 2021, un instrument GC-APCI-MS de même

configuration mais d'un fabricant différent a été utilisé pour les mesures. L'instrument utilisé est un GC 7890B avec échantillonneur automatique 7693A d'Agilent couplé à un spectromètre de masse Waters Xevo TQ- XS APGC v2.0. Le volume d'injection était de 3 µL. Les limites de quantification (MLOQ) dans cette mesure sont pour certaines substances plus élevées que celles rapportées dans le rapport précédent de la campagne 2021.

Pour les échantillons du Rhône amont, la préconcentration susmentionnée n'est pas encore effective en 2022. Les limites de quantification se situent donc entre 0.001 et 0.1 µg/L et dans la grande majorité à 0.01 µg/L (soit une LOQ dix fois plus haute que sur le Léman). L'année prochaine, les limites de quantification sur la plupart des substances seront diminuées.

3.1.2. RÉSIDUS MÉDICAMENTEUX

Comme pour les pesticides, les échantillons sont analysés par le laboratoire SCITEC Research SA (Lausanne) par LC-MS/MS. Des narcotiques et des substances hormonales sont également incluses (Annexe 3).

3.1.3. ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

Pour le Léman, les analyses des éléments traces métalliques ont été centralisées dans un même laboratoire afin d'avoir les limites de quantifications adaptées. Ainsi, les analyses d'éléments trace métalliques totaux, anciennement effectuées par le SCAV de Genève, ont été reprises par le laboratoire de la protection des eaux et de l'environnement du service de l'écologie de l'eau du canton de Genève (SECOE) en 2020. La méthode utilisée par le SECOE permet l'analyse de 25 éléments traces métalliques (Annexe 1). Depuis 2014, ce laboratoire analyse pour la CIPEL certains éléments trace métalliques dissous. Le dosage s'effectue par ICP-MS. L'analyse du chrome représente la somme du chrome III et du chrome VI qui ne sont pas différenciés par ICP-MS.

Pour le Rhône Amont, seul le mercure est analysé par le laboratoire de l'environnement du canton de Fribourg, avec une limite de quantification de 0.001 µg/L.

3.1.4. COMPOSÉS ORGANIQUES

En dehors des pesticides et résidus médicamenteux, d'autres composés organiques sont analysés (Annexe 4). L'analyse du 1,4- dioxane a été ajoutée à la campagne de suivi du Léman depuis 2017 suite aux valeurs mesurées dans le Rhône amont et sa nappe, la campagne a été reconduite en 2021. De plus, le benzotriazole et le tolyltriazole, détectés dans les eaux usées et dans le Rhône, ont été rajoutés pour la campagne 2020 du Léman de même que le MTBE détecté en 2018 dans les eaux du Rhône. Les analyses de la benzidine et du 4-amino-biphényl, substances ajoutées à la campagne 2019 du Léman, ont été reconduites en 2022. Ces substances sont analysées par le laboratoire SCITEC Research SA.

L'an dernier, dans le Rhône amont, 11 PFAS avaient été analysés par le laboratoire SCITEC Research SA de janvier à avril. Cette analyse a été reconduite en 2022 en ajoutant 6 substances PFAS additionnelles (PFDoDA, PFDS, PFHpS, PFPeS, PFTA et TFA) et en abaissant la limite de quantification. Le PFOSA a été analysé lors de la 2ème campagne amont-aval des sites industriels. La limite de quantification du TFA est élevée (1 µg/L) comparé aux autres PFAS (1 ou 2 ng/L). Cette substance fait l'objet d'une campagne nationale pour déterminer ses différentes sources (OFEV, 2023).

3.1.5. CALCULS DES CHARGES

Pour faire le lien entre les concentrations retrouvées dans le Rhône et le Léman, on estime la quantité totale des substances qui atteint les eaux du Léman par un calcul de charge. Les concentrations des pesticides et *résidus médicamenteux* ont été multipliées par les débits moyens à la Porte du Scex durant la période de prélèvement. Depuis 2021, dans les situations où une substance était détectée (>LOD) mais à une teneur inférieure à la limite de quantification la moitié de la LOQ a été prise en compte dans son calcul de charge. Il s'agit d'une estimation qui peut sur- ou sous-évaluer la charge réelle. Avant 2021, la valeur de 0.005 µg/L était appliquée à toutes les substances détectées mais non-quantifiables (<LOQ) pour leur calcul des charges. Les limites de quantification (LOQ) sont variables selon les substances et le développement des méthodes analytiques. C'est pourquoi, toutes les charges estimées avant 2021 et figurant dans le présent rapport ont été recalculées en appliquant la concentration LOQ/2 pour les substances détectées et non-quantifiables. Pour les substances non-détectées (<LOD), la charge apportée au Léman par le Rhône est considérée comme nulle.

Les débits du Rhône utilisés pour l'estimation des charges en amont en aval des sites industriels sont issus des stations de mesures de l'OFEV. Dans le cas du site industriel de Viège, il s'agit des stations de mesure Rhône-Brig (ID : 2346), Vispa (ID : 2351) et la Lonza (ID : 2269). Pour le site industriel de Monthey, la station de mesure la plus proche est celle de l'OFEV Rhône-Porte du Scex (ID : 2009). Entre les stations de prélèvement « amont CIMO » et « Satom », il y a le cours d'eau vaudois la Gryonne, dont les mesures de débit ne sont pas disponibles, qui peut diluer les eaux du Rhône tout comme les rejets d'eaux pluviales sur ce tronçon.

3.1.6. ANALYSES DE SCREENING

En 2021, des analyses en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) ont été effectuées à l'EAWAG afin de faire un screening et ainsi permettre de détecter des substances nouvelles ne faisant pas partie du suivi ciblé de la qualité des eaux du Léman. Ces analyses ont été reconduite en 2022 afin de pouvoir de confirmer les résultats obtenus en 2021.

4. RESULTATS

4.1. PESTICIDES

4.1.1. RHÔNE

4.1.1.1. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION TOTALE EN PESTICIDES A LA PORTE DU SCEX

Sur un total de 129 pesticides, seulement 6 substances ont été quantifiées (>LOQ) dans le Rhône à la Porte du Scex durant l'année 2022 et 6 substances ont été détectées (>LOD) mais non quantifiées (<LOQ). Les substances quantifiées (>LOQ) sont le glyphosate, et son principal produit de dégradation, l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), le diuron, le métalaxyl, le fluométuron et le bicyclopyrone. Leurs concentrations sont en-dessous de la valeur limite de 0.1 µg/L ou des autres valeurs-limites spécifiées par l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux). En effet, la concentration la plus haute était de 0.061 µg/L pour le glyphosate (fin avril). L'amidosulfuron, le foramsulfuron et le spinosad n'ont pas été quantifiés dans le Rhône contrairement à 2021. Les substances détectées (>LOD) mais non quantifiées (<LOQ) sont le dinoterb, le fénanmol, le foramsulfumuron, l'iodosulfuron, la mésotrione et la trifluarine (Annexe 8). En termes de nombre de substances, c'est une baisse par rapport à 2021 où 14 pesticides étaient détectés et 7 quantifiés sur toute l'année.

Le glyphosate et l'AMPA sont retrouvés quasiment toute l'année dans le Rhône, avec une augmentation au printemps (avril-juin), une baisse en juillet et août et une augmentation à partir de septembre. L'herbicide glyphosate qui est commercialisé aussi bien pour l'agriculture professionnelle que pour l'utilisation domestique est régulièrement quantifié dans le Rhône depuis plusieurs années.

L'herbicide fluométuron (CAS : 2164-17-2) a été quantifié deux fois dans le Rhône en avril à une concentration maximale de 0.018 µg/L. Cet herbicide, qui n'est pas commercialisé en Suisse, est considéré comme très toxique pour les algues. L'estimation de la valeur PNEC de cet herbicide est de 0.32 µg/L dans les eaux douces soit une concentration environ 18 fois plus haute que la valeur trouvée dans le Rhône (ECHA, dossier consulté le 28.03.2023). L'herbicide bicyclopyrone, non commercialisé en Suisse, a été quantifié à deux occasions en décembre à hauteur de 0.011 µg/L (LOQ = 0.01 µg/L). Cet herbicide n'a pas de dossier d'enregistrement européen. Les études écotoxicologiques disponibles sur le site de l'US-EPA indiquent que la substance présente une toxicité de l'ordre du mg/L pour les organismes aquatiques (poissons, invertébrés, algues et diatomées).

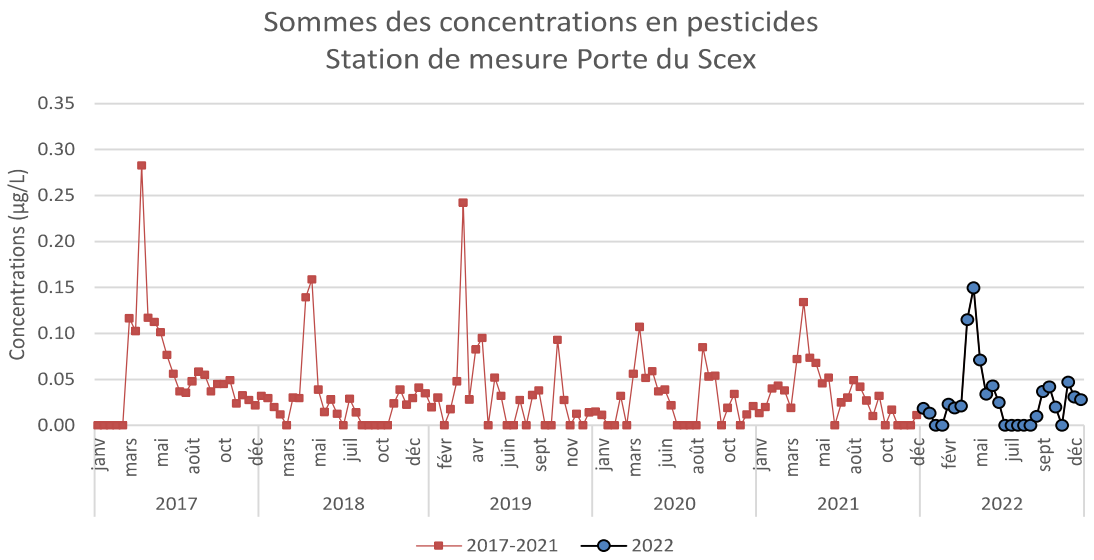


Figure 3 : Somme des concentrations de pesticides quantifiés dans le Rhône à la Porte du Scex de 2017-2022. Le nombre de substances analysées (N) était de 129 en 2022, N = 130 en 2021 et 2020, N = 116 en 2019, N = 113 en 2017. Seules les substances quantifiées (>LOQ) sont additionnées. Toutes les sommes sont en dessous de la valeur-seuil de tolérance établie par l'ordonnance OPBD (=0.5 µg/L)

Figure 3 : Sum of pesticide concentrations quantified in the Rhône River at the Porte du Scex from 2017 to 2022. The number of substances analyzed (N) was 129 in 2022, N=130 in 2021 and 2020, N=116 in 2019 and N=113 in 2017. The sum of pesticides contains only the substances that are quantified by the analyses (>LOQ). Each sum, between 2017 and 2022, is below the tolerance threshold value elaborated by the ordonnance OPBD (= 0.5 µg/L)

La valeur de tolérance de l'ordonnance OPBD (RS 817.022.11) qui est fixée à 0.5 µg/L pour la somme des concentrations de pesticides mesurés, n'a pas été dépassée en 2022, tout comme les 9 dernières années (BOURGEOIS et al. 2022). En effet, la somme des pesticides à la Porte du Scex est inférieure à 0.1 µg/L à l'exception des échantillons du mois d'avril (0.12 et 0.15 µg/L) (figure 3). Ces valeurs maximales sont similaires à la somme maximale trouvée en avril 2021. Sur le reste de l'année 2022, la somme des concentrations de pesticides retrouvés dans le Rhône est plus faible qu'en 2021.

Sur la figure 3, on peut observer une tendance générale de la somme des concentrations qui se répète chaque année : les plus grandes concentrations de pesticides sont quantifiées dans le Rhône entre la fin mars et le début juin. Cette période correspond au commencement de la période de végétation où les substances pesticides sont épandues sur les cultures et où les débits du Rhône ne sont pas encore à leur maximum. Le reste de l'année est plus variable.

4.1.1.2. DÉBITS DU RHÔNE, PORTE DU SCEX

Les débits journaliers moyens du Rhône à la Porte du Scex sont mesurés par une station automatique de l'OFEV (n°2009). La moyenne de ces débits sur la durée de l'échantillonnage (14 jours en majorité) est utilisée pour le calcul des charges totales des pesticides et des substances médicamenteuses emportées par le Rhône vers le Léman.

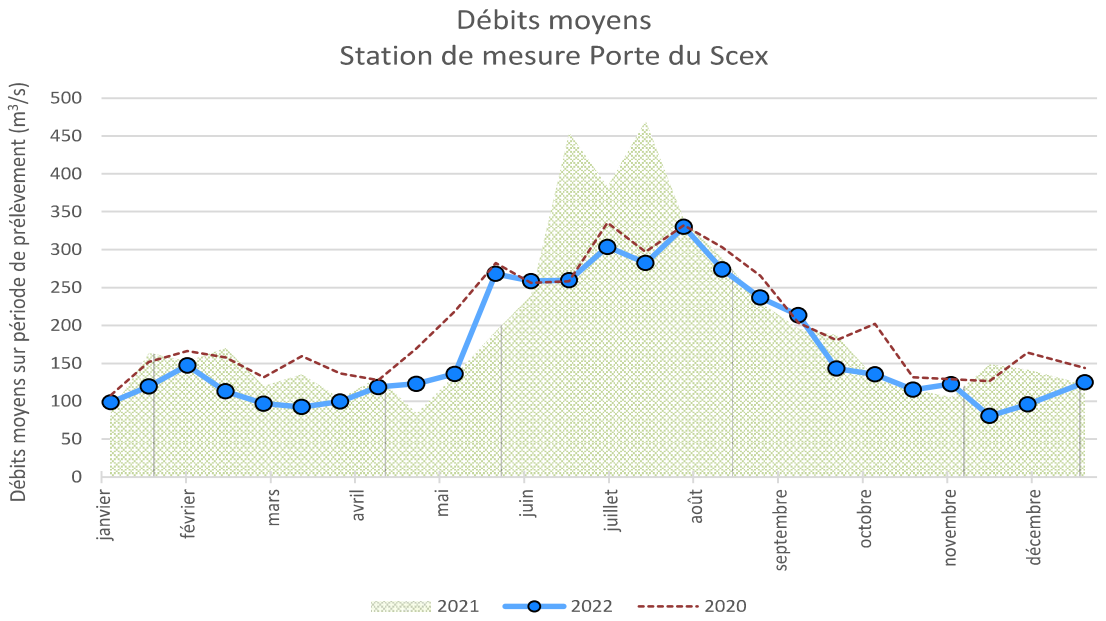


Figure 4 : Débits moyens du Rhône sur la période de prélèvement d'eau (14 jours en majorité) à la Porte du Scex en 2020, 2021 et 2022 (données OFEV)

Figure 4 : Average flow of the Rhône over the water sampling period (mainly 14 days) in 2020, 2021 and 2022 (data from FOEN)

En 2022, les débits du Rhône étaient bien moins importants que l'année dernière (figure 4). En général, la courbe des débits de 2022 ressemble à celle de 2020 mais avec des débits réduits. Plusieurs fois, le débit moyen à la Porte du Scex est en dessous des 100 m^3/s. Ces observations ne sont pas étonnantes car l'année 2022 est considérée comme l'une des plus sèches et des plus chaudes jamais mesurées, juste après l'été caniculaire de 2003 (METEOSUISSE 2023). Cette sécheresse a également eu des effets sur la nappe phréatique du Rhône, avec des niveaux particulièrement bas en fin d'année 2022.

L'augmentation du débit du Rhône visible durant l'été 2022 reflète donc surtout la fonte des neiges et glaciers, contrairement à 2021, qui avaient été un des plus pluvieux sur la même période (METEOSUISSE 2021). L'exploitation par éclusée des centrales hydroélectriques à accumulation, qui turbinent les eaux alpines et les rejettent dans le Rhône, joue un rôle sur les débits mais cet effet est généralement plus conséquent en hiver, lorsque les besoins énergétiques sont plus élevés.

4.1.1.3. CHARGES EN PESTICIDES DANS LE RHÔNE, PORTE DU SCEX

L'estimation de la quantité totale de pesticides ayant transité par le Rhône atteint 167 kg en 2022, alors qu'elle était de 259 kg en 2021 et 250 kg en 2020. La charge annuelle de pesticides de 2022 est la plus basse depuis 2013. Cette baisse de presque 100 kg en charge peut être expliquée par plusieurs facteurs : 2022 est une année particulièrement sèche ce qui limite l'application de pesticides, notamment contre des maladies fongiques, et cette réduction des précipitations limite le lessivage des pesticides vers le Rhône. De plus, les débits du Rhône sont moins élevés comparés à 2021 et 2020 (Figure 4).

Sur la figure 5, il ressort que la charge totale des pesticides en 2022 est toujours en dessous de 2 kg/j. Un léger pic à la fin février est observé ainsi qu'un pic à deux bosses d'avril à juillet, la première bosse plus marquée est celle d'avril (max 1.6 kg/j, 25.04.22). Le pic de charge de fin février est porté par l'AMPA et la trifluraline qui est détectée (> LOD) (non commercialisée en Suisse, pas produite en Valais actuellement). Le pic d'avril est influencé par le glyphosate, l'AMPA, le diuron, et le fluométuron (>LOD). En comparant les courbes annuelles des années précédentes, on remarque qu'en 2021 les charges en pesticides étaient importantes en juillet et août (Bourgeois et al. 2022) alors qu'en 2020, elles étaient basses comme en 2022 mais avec un pic fin août. Durant les années 2013 à 2017, les charges dépassaient les 3 kg/j au printemps et aussi parfois sur l'été.

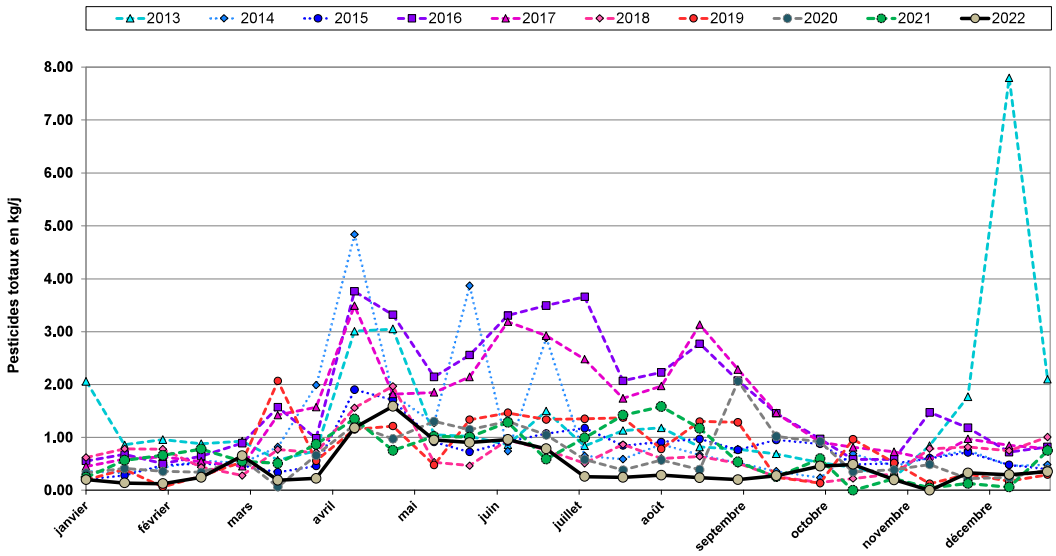


Figure 5 : Moyenne des charges journalières en pesticides ayant transités dans le Rhône de 2013 à 2022. Pour rappel, les pesticides détectés (>LOD) mais pas quantifiables (<LOQ) participent au calcul des charges de ce graphique.

Figure 5 : Average daily loads of pesticides in the Rhône River from 2013 to 2022. The pesticides that are detected (>LOD) but not quantified (<LOQ) are part of the daily loads, plotted here.

La figure 6 représente bien cette tendance avec une baisse de charge dans chacune des catégories (pesticides d'origine industrielle tout comme des pesticides non industriels, glyphosate et AMPA compris). Cette répartition des pesticides par source est basée sur de la littérature, de la connaissance des usages des produits, des autorisations fédérales (commercialisation) et des données fournies par les industries et les STEP industrielles. Certaines substances sont produites en Valais tout en étant utilisées localement (source mixte). La catégorisation des sources mixtes pour l'une ou l'autre des appellations est basée sur les données fournies par les industries (BOURGEOIS et al. 2021). Il est important de garder en tête que les origines et les usages des produits peuvent changer au cours des années.

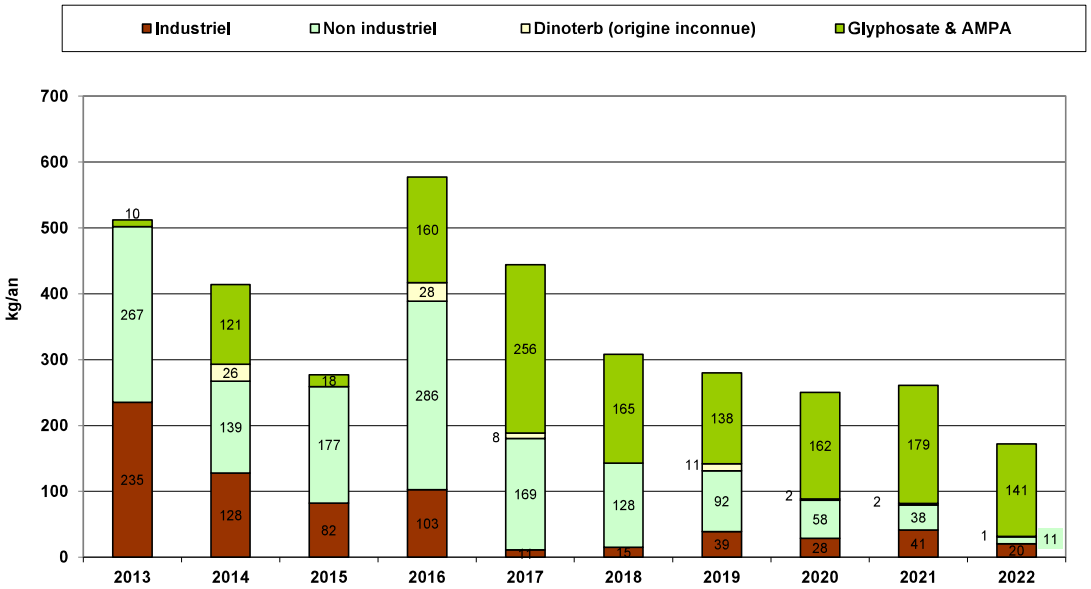


Figure 6 : Charges annuelles totales en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2013 à 2022.

Figure 6 : Total annual pesticide loads in the Rhône River from 2013 to 2022.

PESTICIDES INDUSTRIELS

La charge annuelle totale de pesticides de provenance industrielle est estimée à environ 20 kg en 2022 (41 en 2021) et représente 12 % de la quantité totale des pesticides (figure 6). Cette baisse est portée par la réduction de la quantité des pesticides industriels quantifiés ou exclusivement détectés par rapport à l'an dernier. Les pesticides considérés d'origine industrielle que l'on trouve dans le Rhône à la Porte du Scex sont le fluorométuron (6 kg /an, quantifié 2x/25), la trifluraline (estimation de 6 kg/an, détecté 1x/25, mais pas quantifié), le bicyclopyrone (3 kg/an, quantifié 2x/25). La charge restante (5 kg/an) provient de diverses substances détectées mais sous la LOQ au cours de l'année. Globalement, les substances représentées dans cette charge industrielle ne correspondent pas aux substances trouvées de 2021, i.e. l'amidosulfuron, le cyprodinil, et le foramsulfuron.

Les valeurs des charges fournies par les industries en sortie de STEP indiquent une charge annuelle de 32 kg pour les substances analysées à la Porte du Scex. C'est une baisse en comparaison à 2021 où une charge de 57 kg avait été calculée (78 kg en 2020). Au total, ces entreprises ont analysé 63 substances pesticides dont 19 étaient quantifiables. Les charges des substances mesurées en sortie de STEP industrielles sont, comme les années précédentes, plus importantes ou bien proche de ce qui a été estimé à partir des substances trouvées à la Porte du Scex.

PESTICIDES NON-INDUSTRIELS

La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle (agriculture, jardins privés et espaces communaux) représente 152 kg (218 kg en 2021). Comme l'année dernière, les charges les plus conséquentes sont à nouveau l'herbicide glyphosate (56 kg) et son produit de dégradation, l'AMPA (86 kg) (figure 6) ; viennent ensuite les charges annuelles du métalaxyl de 6 kg et du diuron de 5 kg. Le spinosad quantifié 2 fois l'année dernière n'a pas été détecté cette année. Le plus gros changement par rapport aux chiffres de l'an dernier est la baisse massive du glyphosate, qui a été réduite quasiment de moitié (94 kg en 2021).

4.1.1.4. CONCENTRATIONS ET CHARGES DE PESTICIDES ESTIMÉES EN AMONT ET AVAL DES INDUSTRIES

Les charges de pesticides en amont et en aval des principaux pôles industriels de la vallée du Rhône (Viège et Monthey) ont été estimées à partir des concentrations et les débits du Rhône mesurés à ces lieux du 28 février au 1er mars et du 28 au 29 novembre 2022 (Annexe 9). Les eaux du Rhône sont également prélevées sur la même période sur un site intermédiaire à Martigny.

Sur ces deux échantillonnages annuels, 6 pesticides ont été quantifiés (glyphosate, AMPA, bicyclopyrone, dinoterb, imidaclopride, le métabolite 2,6-dichlorobenzamide) et 5 autres pesticides détectés mais sous la LOQ. C'est une augmentation par rapport à 2021 où seulement 4 pesticides avaient été quantifiés (i.e. bicyclopyrone, foramsulfuron, lufenuron et dinoterb). Les concentrations sont inscrites dans l'Annexe 9. Au niveau des concentrations retrouvées, on peut observer des dépassements des valeurs limites légales établies par l'Annexe 2 de l'OEaux. En février, la concentration de glyphosate retrouvé à la hauteur de Raron (amont du site industriel de Viège) est de 0.16 µg/L. Une valeur anormalement élevée du dinoterb, supérieure à 0.1 µg/L, a été mesurée en novembre 2022 en aval du site industriel de Monthey. Le dinoterb est un herbicide non autorisé en Suisse depuis plusieurs années, pas produit en Valais, mais qui est malgré tout régulièrement retrouvé dans le Rhône (BERNARD et al. 2019).

L'imidaclopride quantifié à Martigny à hauteur de 0.02 µg/L est un insecticide néonicotinoïde très écotoxique (CQE-C = 0.013 µg/L, CQE-A = 0.1 µg/L), qui a été interdit en 2018 par la confédération. Cette concentration n'étant pas issue d'un échantillon moyen sur 14 jours mais sur 16h, ni la CQE-C, ni la CQE-A n'est dépassée. A noter, que cette substance avait déjà été repérée une fois dans le Rhône lors de la campagne nationale NAWA Trend (Doppler, T. et al. 2020).

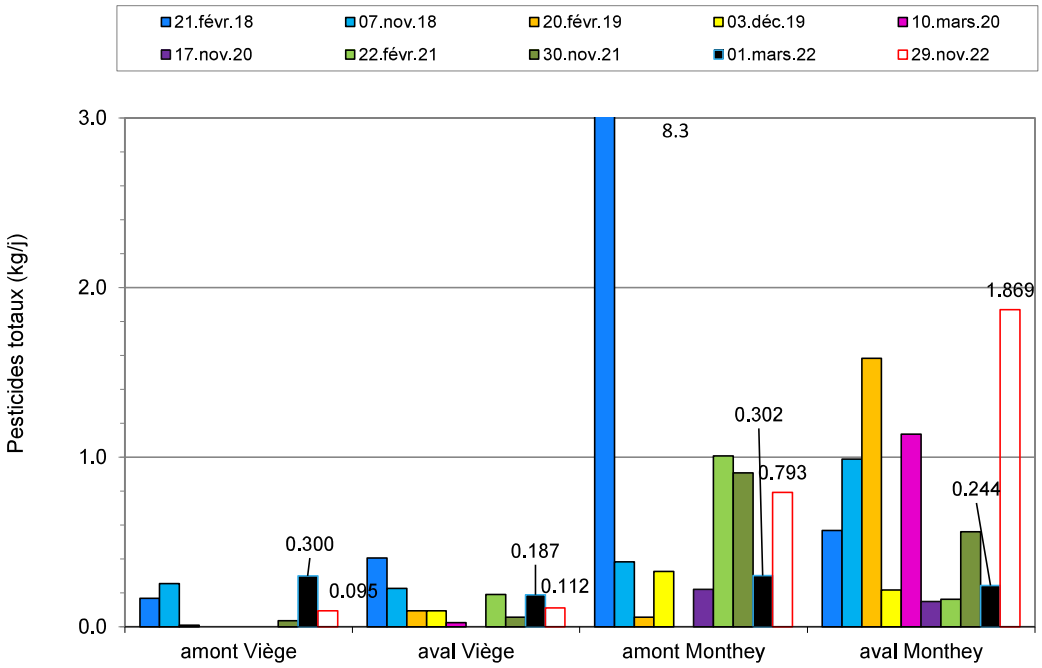


Figure 7: Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et de Monthey de février 2018 à novembre 2022. Les pesticides détectés non quantifiables (>LOD) sont considérés dans le calcul des charges.

Figure 7: Calculated pesticide loads detected in the Rhône River upstream and downstream of the Visp and Monthey industrial sites from February 2018 to November 2022. The pesticides detected but below the limit of quantification are considered in the load calculation.

La figure 7 présente l'estimation des charges en pesticides retrouvées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey. En début mars 2022, les charges de pesticides entre le haut et le bas du canton sont similaires, malgré le fait que le débit à la Porte du Scex soit 8 fois plus élevé à la hauteur de Viège. Cette tendance est portée par la haute concentration de glyphosate déjà mentionnée. On observe aussi que la charge en amont de Monthey est légèrement plus élevée qu'en aval en raison d'une possible dilution par le cours d'eau la Gryonne et par les eaux de refroidissement industrielles qui ne sont pas prises en compte ici (BERNARD et MANGE 2015). En novembre 2022, les charges de pesticides sont plus importantes à Monthey qu'en Haut-Valais en raison des débits et aussi des concentrations retrouvées. La majorité des charges de pesticides estimées cette année sont inférieures à 1.0 kg/j à l'exception du prélèvement en aval du site de Monthey qui atteint 1.8 kg/j en novembre. Cette charge est influencée surtout par la concentration du dinoterb (mesurée à 0.1 µg/L) et celle du bicyclopyrone (Annexe 9).

4.1.2. LÉMAN

4.1.2.1. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION TOTALE EN PESTICIDES À 1, 30, 100 ET 305 M DE PROFONDEUR

Sur un total de 161 pesticides et métabolites de pesticides, jusqu'à 26 substances ont été détectées (tableau 3).

Le chlorothalonil n'est plus recherché, mais quatre de ses métabolites, classés comme pertinents par l'Office Fédéral de l'Agriculture, le sont. Ils n'ont pas été détectés en dessus de la limite de quantification de 0.025 µg/L. Les métabolites du métolachlor et du métazachlore ne sont en revanche plus cherchés car désormais classés comme non pertinents. Comme déjà mentionné dans le rapport 2022, il pourrait être intéressant d'inclure le métolachlor-OXA dans un prochain monitoring car en 2019, sa concentration atteignait 0.011 µg/L à 305 m de profondeur.

En 2022, les teneurs en pesticides totaux oscillent entre 0.05 et 0.15 µg/L (tableau 3 et figures 8 et 9). Ces concentrations sont stables depuis 2015. Elles sont plus basses que ce qui a été observé entre 2004 et 2007, dû notamment à la baisse des rejets industriels. Ces totaux sont inférieurs aux réglementations en vigueur. En effet, les valeurs mesurées sont toujours inférieures aux réglementations suisse et française fixant pour les eaux de boisson une teneur maximale à 0.5 µg/L pour la somme des pesticides (Directive UE 2020 et OPBD 2016).

Depuis 2014, la concentration totale à 305 m reste plus élevée qu'aux autres profondeurs. Depuis 2012, il n'y a pas eu de brassage jusqu'au fond du lac, ce qui pourrait expliquer cette tendance.

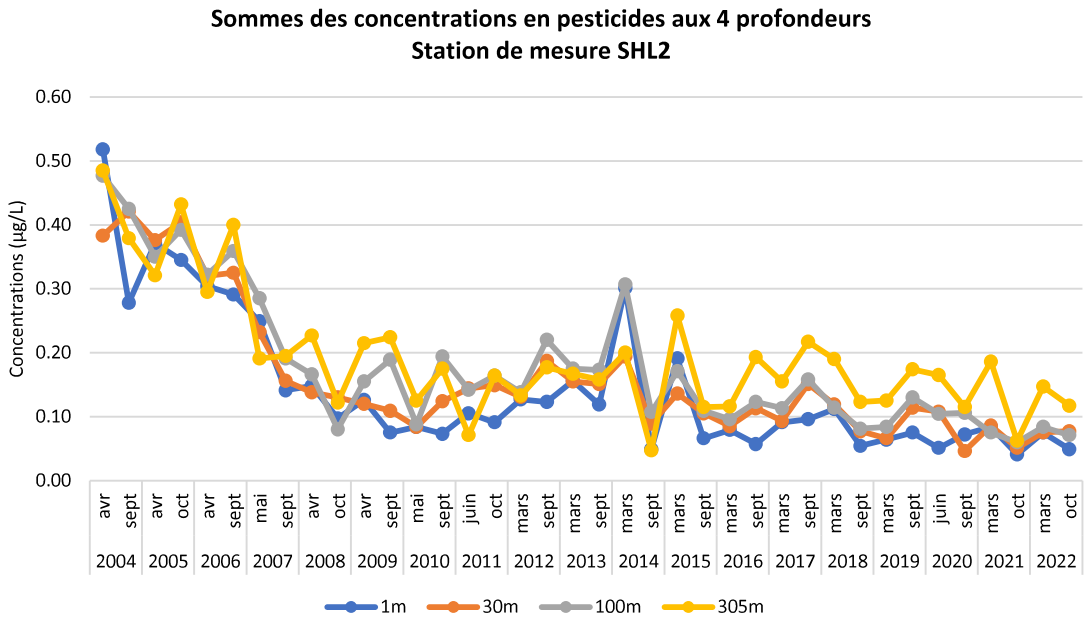


Figure 8 : Evolution des concentrations en pesticides totaux recherchés au centre du Léman (station SHL2) de 2004 à 2022 pour 4 profondeurs

Figure 8 : Change in the total concentrations of the pesticides surveyed in the center of Lake Geneva (SHL2) between 2004 and 2022 at 4 depths.

4.1.2.2. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS INDIVIDUELLES

La figure 9 montre l'évolution depuis 2004 des 8 pesticides ou produits de dégradation de pesticides décelés à des teneurs supérieures ou égales à 0.010 µg/L, lors des campagnes des années précédentes à la profondeur de 30 m (profondeur représentative à laquelle les crépines des installations de potabilisation pompent l'eau du lac).

En 2022 sur l'ensemble des profondeurs, seul un métabolite a été détecté à des concentrations supérieures ou égales à 0.010 µg/L (tableau 3) : l'AMPA (produit de dégradation de l'herbicide glyphosate). Les concentrations en amidosulfuron (herbicide), en metalaxyl (fongicide), l'AMPA et en atrazine (herbicide interdit depuis 2007 en Suisse et depuis 2003 en France) sont descendues en dessous de cette limite, mais les substances restent détectables, parfois proche de cette valeur.

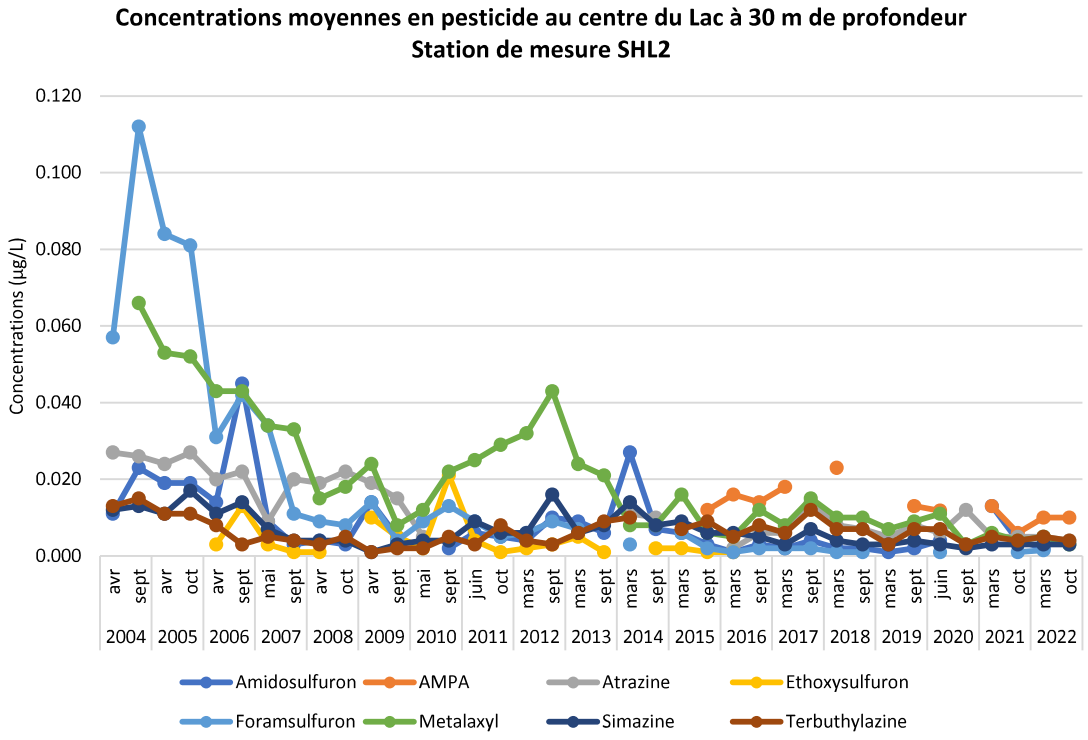


Figure 9 : Evolution des concentrations en divers pesticides à 30 m (station SHL2) de 2004 à 2022

Figure 9 : Change in the concentrations of some pesticides at 30 m (SHL2) between 2004 and 2022

Leurs concentrations restent en-dessous de la limite maximale autorisée par substance individuelle dans les eaux potables, qui est fixée à 0.1 µg/Len France et en Suisse (OPBD 2016, révision 2018; Directive UE 2020). Du point de vue environnemental, les concentrations de ces substances sont également inférieures aux normes de qualité environnementale (NQE) au sens de la directive européenne déterminant les NQE pour les eaux de surface (Directive 2008/105/EC). De même qu'elles sont inférieures aux limites légales selon l'Annexe 2 de l'OEaux (OEaux, 1998, révision 2020) ainsi qu'aux critères de qualité (CQE) mis en place pour la Suisse par le Centre Ecotox dont certaines ont été incluses dans la nouvelle version de l'Ordonnance sur la Protection des Eaux (révision 2020).

La figure 10A présente, à la profondeur de 30 m, les concentrations d'atrazine et de ses métabolites cumulés. L'atrazine a été retirée du marché en France en 2003 et en Suisse en 2007. De manière cohérente, on observe une baisse des concentrations dans le Léman avec des concentrations non-détectables dès la fin 2010 (Ortelli et al. 2011). Après être remontées dès 2016, les concentrations d'atrazine sont à nouveau en baisse. Les concentrations totales des métabolites, elles, diminuaient jusqu'en 2020 en cohérence avec l'interdiction de la substance. Elles remontent cependant en 2021. Cette augmentation de la substance active et des métabolites est étonnante et aucune explication n'a pu être trouvée à cette date. Il sera donc important de suivre son évolution ces prochaines années.

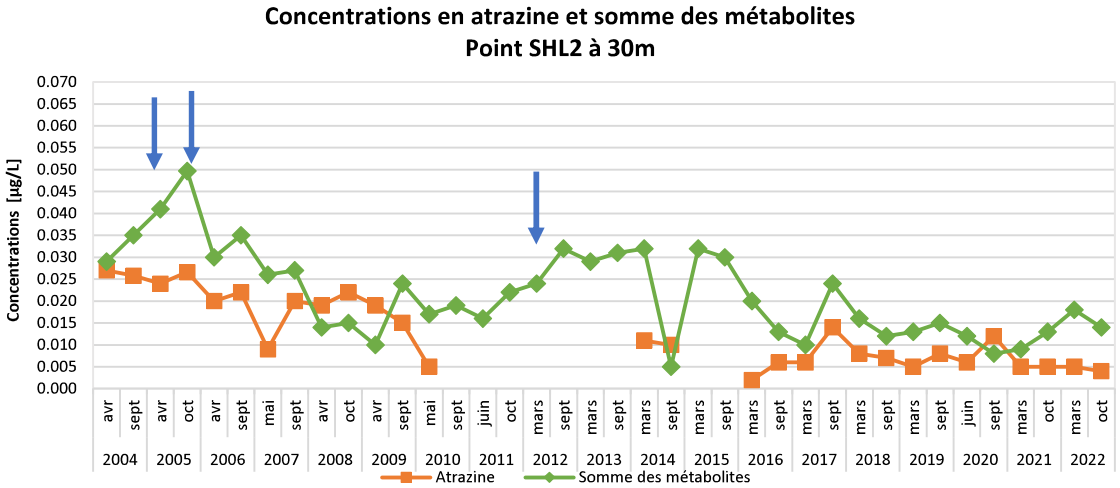
Les concentrations en metalaxyl, un fongicide également en partie de source industrielle, ont également baissé pour se stabiliser en-dessous de 0.01 µg/L (figure 10 B). Il s'agit toujours d'une substance à suivre dans le Léman. Pour cette substance, il semble que des rejets industriels ne soient plus observés dans le Rhône depuis 2014 (BOURGEOIS et al. 2021).

Les concentrations d'amidosulfuron (figure 10 C) ont baissé depuis 2007 et étaient plus ou moins constantes jusqu'en 2019 au-dessous de 0.005 µg/L. Un pic est toutefois constaté en 2014, son origine industrielle a été identifiée grâce aux analyses effectuées dans le Rhône amont (BERNARD et MANGE 2015). En 2021, plusieurs concentrations supérieures à 0.01 µg/L ont été observées en mars. Ce n'est plus le cas en 2022. Cette substance n'est pas détectée dans le Rhône en 2020, ni en 2022 mais elle l'a été en 2021, comme en 2019. (BOURGEOIS et al. 2021).

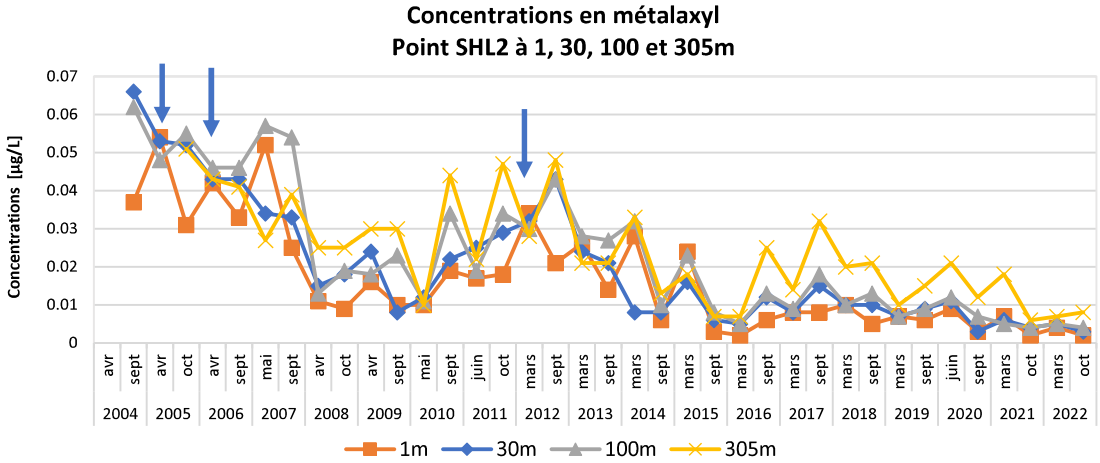
Les concentrations en simazine (figure 10 D), proches de 0.004 µg/L entre 2008 et 2010, ont augmenté entre 2011 et 2014 avec un maximum à 0.016 µg/L. Depuis 2015, cette concentration diminue et atteint 0.004 µg/L depuis 2019. Cette substance est interdite à la vente en France depuis 2004 et en Suisse depuis 2007. L'augmentation entre 2011 et 2014 ne peut donc pas se justifier par son utilisation agricole. Les concentrations depuis 2020 restent constantes autour de 0.003 µg/L.

L'AMPA (figure 10 F), produit de dégradation du glyphosate, mais également de nombreux tensio-actifs, analysé depuis 2015, était en augmentation jusqu'en 2018. Sa concentration a diminué à 100 m en 2019 mais restait plus élevée au fond du lac, à hauteur de 0.048 µg/L. En 2020, la concentration la plus élevée mesurée était de 0.029 µg/L à 305 m de profondeur, mais elle est remontée en 2021 à 0.045 µg/L en mars. Ces concentrations restent élevées en profondeur en 2022. Il s'agit donc d'une substance à suivre ces prochaines années. Les concentrations en glyphosate fluctuent autour de 0.005 µg/L. Le glufosinate (herbicide total) n'est quant à lui pas décelé par les analyses.

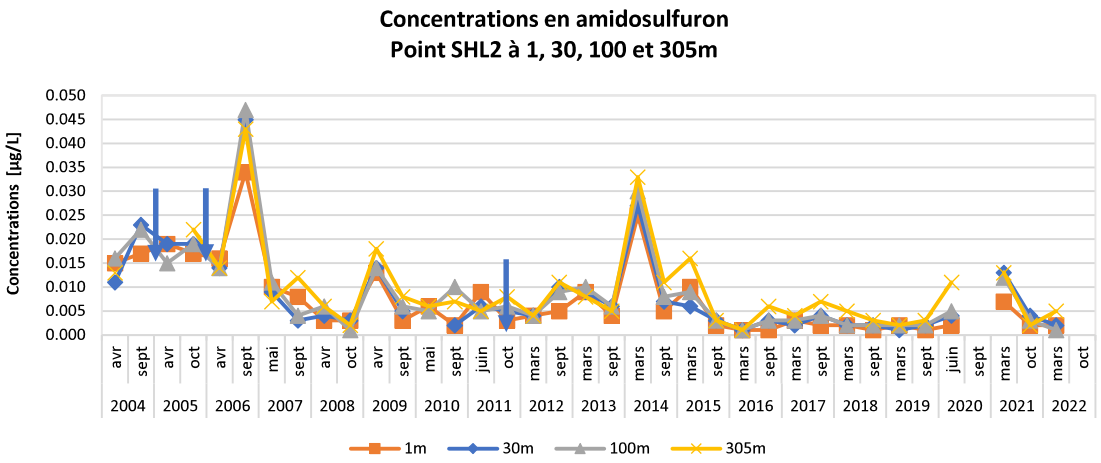
A



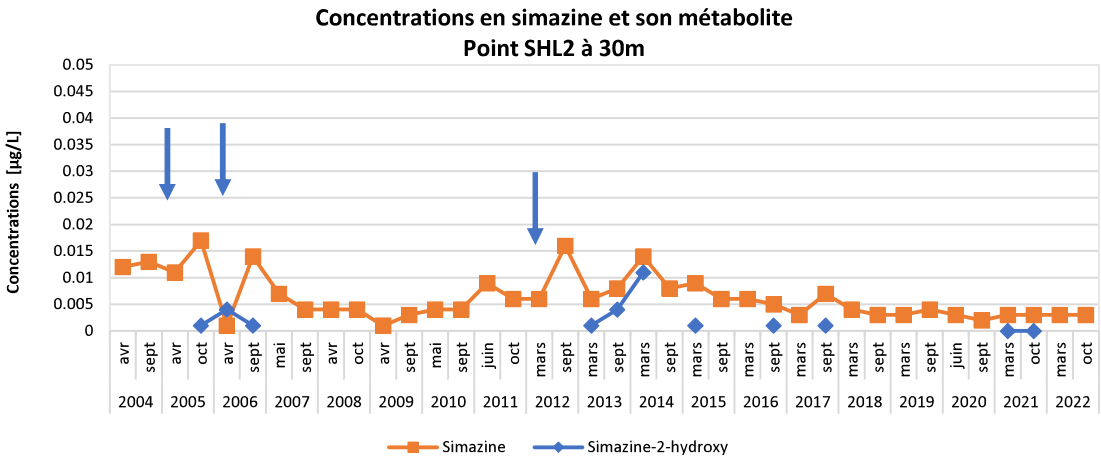
B



C



D



E

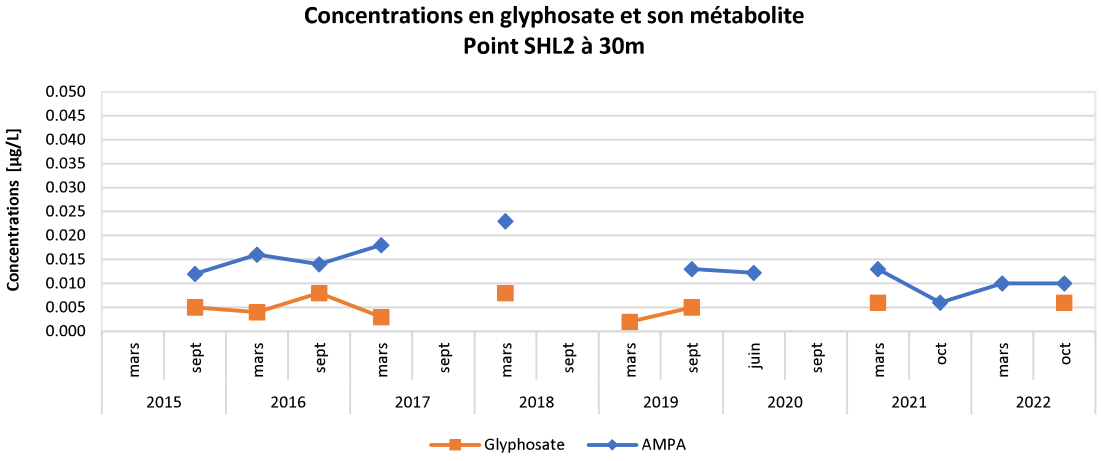


Figure 10: Evolution des concentrations en divers pesticides au centre du Léman à 30 m (station SHL2) de 2004 à 2022. A) Atrazine et 6 de ses métabolites, B) Metalaxyl, C) Amidosulfuron, D) Simazine et son métabolite et F) Glyphosate et AMPA.

Figure 10: Change in the concentrations of some pesticide at 30 m in the center of Lake Geneva (SHL2) and complete mixing (blue arrows) between 2004 and 2022. A) Atrazine and its 6 metabolites, B) Metalaxyl, C) Amidosulfuron, D) Simazine and its metabolite, and E) Glyphosate and AMPA .

Le foramsulfuron, un herbicide dont les concentrations étaient proches de 0.9 µg/L en 2005, a vu ses concentrations diminuer jusqu'à des valeurs proches de la limite de quantification depuis 2014. Ceci est principalement dû à la diminution des rejets industriels.

L'ethoxysulfuron qui n'était plus détecté depuis septembre 2016 a été retrouvé en juin 2020 à 305 m. Il n'est plus détecté en 2021 et 2022. Pour rappel, des concentrations élevées avaient été trouvées en 2010. Il n'est pas homologué en Suisse. L'hexaflumuron, un autre herbicide non homologué en Suisse a été détecté à des concentrations atteignant 0.009 µg/L en juin 2020, de même que le teflubenzuron. Ils n'ont plus été détectés en 2021, ni en 2022.

L'herbicide terbumeton n'est également plus détecté depuis 2016. Pour rappel il n'est plus homologué en Suisse et en France depuis 2002. En revanche, le fluometuron, un herbicide utilisé pour les cultures de coton et non homologué en Suisse et en France est détecté entre 0.001 et 0.004 µg/L depuis 2018. Il n'est plus détecté en 2021 ni en 2022, au milieu du lac mais il est détecté à la porte du Scex en 2022.

L'indoxacarb a été détecté à des concentrations légèrement en dessus de la limite de détection en 2020 (il est autorisé en Suisse). Il n'est plus détecté en 2021, mais les on le trouve à 0.007 µg/L une fois en 2022.

En revanche, le dinoterb est encore détecté en dessus de la limite de détection en 2022. Il n'est pas autorisé en Suisse et en France. Il est également détecté dans le Rhône.

La campagne spécifique de l'Eawag sur les pyréthrinoïdes n'a pas permis de mettre en évidence la présence de ces substances à SHL2 (annexe 6). Les concentrations de chlorpyriphos-methyl et de cypermethrin sont en dessous des limites de quantification contrairement à 2021 (Tableau 3). Cependant en 2021, les valeurs étaient proches de ces limites. Il serait judicieux de répéter ces mesures en 2023 pour confirmer que ces substances ne sont pas détectées, sachant que le critère de qualité de la cyperméthrine est très faible (0.030 ng/L),

Tableau 3 : Résultats pour le chlorpyrifos-méthyl et la cyperméthrine pour les échantillons du lac Léman (SHL2)

Table 3 : Results for chlorpyrifos-methyl and cypermethrin for Lake Geneva samples (SHL2)

Substance	Étalon interne	Echantillon composite 1 :1 (Profondeurs)	Mars 2021 [pg/L]	Juin 2022 [pg/L]	Octobre 2022 [pg/L]	AA-EQS [pg/L]	MAC-EQS [pg/L]
Chlorpyrifos-methyl	Chlorpyrifos-methyl D6	1m + 30 m (Epilimnion)	7.3 ± 1.2	<5	<5	1'000	7'300
		200 m + 305 m (Hypolimnion)	<5	<5	<5		
Cypermethrin	Cypermethrin D6	1m + 30 m (Epilimnion)	32 ± 5.1	<20	<20	30	440
		200 m + 305 m (Hypolimnion)	15 ± 1.8	<20	<20		

La comparaison des concentrations de pesticides mesurées dans la Baie de Vidy, dans le delta de Dranse et à SHL2 ne montre pas de tendances particulières. On peut peut-être noter que des pesticides d'origine essentiellement agricole (isoproturon, chlortoluron, metolachlor, etc.) ne sont pas détectés ni à Vidy ni dans le delta de la Dranse. Cela fait sens puisque les bassins versants sont peu agricoles.

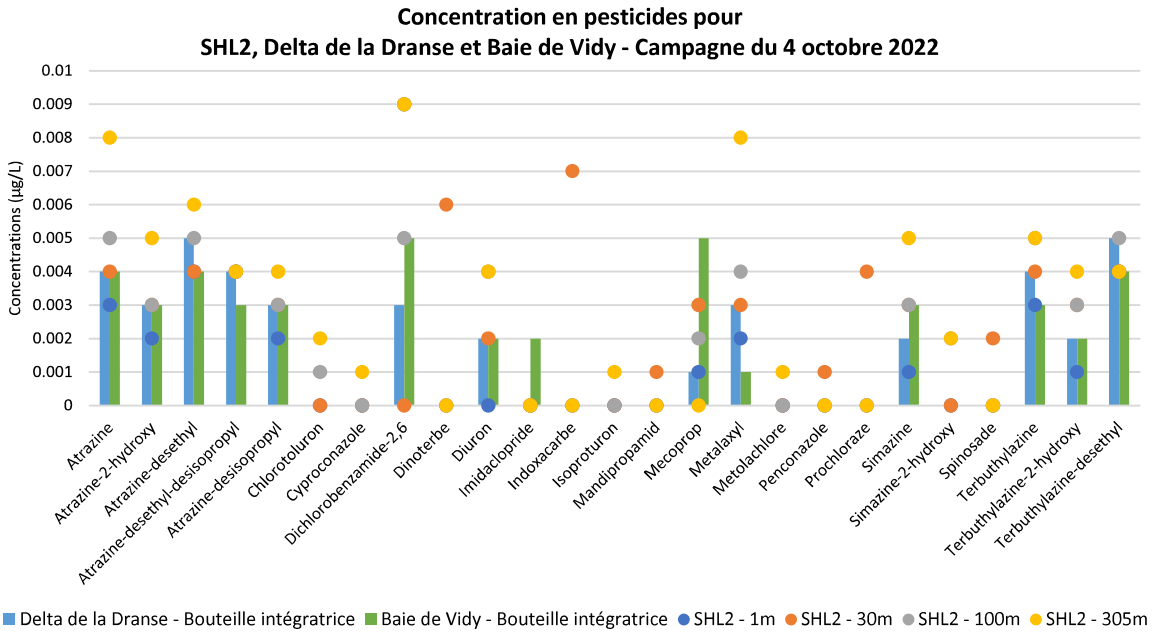


Figure 11: Comparaison des concentrations en divers pesticides au centre du Léman, dans la Baie de Vidy et dans le delta de Dranse

Figure 11: Comparison of the concentrations of various pesticides in the centre of Lake Geneva, in the Baie de Vidy and in the Dranse delta

Tableau 4: Produits phytosanitaires (et leurs métabolites*) décelés dans le Léman à SHL2 en mars et octobre 2022 à quatre profondeurs.

Table 4: Pesticides (and their metabolites*) detected in Lake Geneva samples at SHL2 in March and October 2022 at four depths.

Concentrations [µg/L]	CQE[a]	**NQE/** *VG/vs*[b]	**1m**		**30m**		**100m**		**305m**	
			mars.22	**oct.22**	**mars.22**	**oct.22**	**mars.22**	**oct.22**	**mars.22**	**oct.22**
Amidosulfuron			0.002		0.002		0.001		0.005	
AMPA	1500	452	**0.011**	0.006	**0.01**	**0.01**	**0.011**	**0.012**	**0.032**	**0.044**
Atrazine		0.6	0.005	0.003	0.005	0.004	0.004	0.005	0.008	0.008
Atrazine-2-hydroxy			0.001	0.002	0.0015	0.003	0.002	0.003	0.003	0.005
Atrazine-desethyl			0.006	0.004	0.005	0.004	0.006	0.005	0.009	0.006
Atrazine-desethyl-desisopropyl			0.008	0.004	0.008	0.004	**0.013**	0.004	0.008	0.004
Atrazine-desisopropyl			0.004	0.002	0.0035	0.003	0.004	0.003	0.006	0.004
Chlorotoluron	0.6	0.1	0.002		0.0015		0.001	0.001	0.003	0.002
Cyproconazole	1.3	*0.6*	0.001		0.001		0.001		0.002	0.001
Dichlorobenzamide-2,6				0.009	0.0025		0.003	0.005	0.004	0.009
Dinoterbe			0.002			0.006			0.002	
Diuron	0.07	0.2	0.002		0.002	0.002	0.002	0.004	0.004	0.004
Foramsulfuron	0.017		0.002		0.0015		0.005		0.003	
Glyphosate	120	28		0.007		0.006		0.005	**0.015**	
Indoxacarbe						0.007				
Iodosulfuron-methyl							0.001		0.001	
Isoproturon	0.64	0.3							0.001	0.001
Mandipropamid	14.6					0.001				
Mecoprop	3.6	*20*	0.002	0.001	0.0025	0.003	0.002	0.002		
Metalaxyl	20	20	0.004	0.002	0.005	0.003	0.005	0.004	0.007	0.008
Metolachlore	0.69		0.001		0.001		0.001		0.001	0.001
Penconazole						0.001				
Prochloraze						0.004				
Prometryne									0.001	
Propiconazole			0.003		0.003		0.003		0.005	
Sebuthylazine			0.004		0.0045		0.004		0.005	
Simazine		1.0	0.003	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.006	0.005
Simazine-2-hydroxy								0.002		0.002
Spinosade						0.002				
Terbuthylazine	0.22	*0.06*	0.004	0.003	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005
Terbuthylazine-2-hydroxy			0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.004
Terbuthylazine-desethyl			0.005	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005	0.007	0.004
Terbutryne	0.065	0.065	0.001		0.001		0.001		0.001	
Somme des concentrations en pesticides			0.075	0.049	0.0755	0.077	0.084	0.071	0.147	0.117
Concentration maximal observée			0.011	0.009	0.01	0.01	0.013	0.012	0.032	0.044
Nombres de substances quantifiées			**22**	**14**	**22**	**20**	**23**	**17**	**26**	**18**

(a) Critères de qualités environnementales. Base de données du Centre Ecotox,: https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/. En gras, les valeurs qui ont été introduites dans la nouvelle version de l'Ordonnance sur la Protection des Eaux (OEaux) en Suisse.

(b) Normes des qualités environnementales (NQE) ou valeurs guides (VG) ou valeurs seuils (vs) : Ineris https://substances.ineris.fr/fr/page/9

En gras : concentration individuelle supérieure ou égale à 0.01 µg/L.

4.1.3. SYNTHÈSE

Par rapport à 2021, deux substances et un métabolite seulement sont détectées à des concentrations de plus de 0.01 µg/L dans le Léman (AMPA, glyphosate, atrazine-desethyl-desisopropyl). En revanche, le glyphosate et l'AMPA sont détectées dans presque tous les échantillons du Rhône en 2022. Le metalaxyl, l'amidosulfuron et l'atrazine sont toujours détectés dans le Léman, mais en dessous de 0.01 µg/L. Le metalaxyl a été détecté dans le Rhône en 2022, mais ni l'amidosulfuron, ni l'atrazine. La raison pour laquelle ces pesticides sont détectés dans le Léman mais pas retrouvés dans le Rhône peut être liée au fait que la limite de quantification pour les échantillons du Rhône est environ 10 fois plus haute que celle pour les échantillons du Léman. De même, le 2,6-dichlorobenzamide est détecté dans le Léman à des valeurs plus basses que le seuil de quantification dans le Rhône. Les LOQ des produits analysés peuvent être trouvées dans les Annexes 2, 3 et 4. Une autre explication est que ces pesticides proviennent d'autres sources que le Rhône. Parmi les pesticides de source industrielle détectés dans le Rhône (fluorométuron, trifluraline, bicyclopyrone), seul le fluorométuron avait été détecté dans le Léman entre 2018 et 2020. Le dinoterb, un herbicide non autorisé en Suisse, est détecté à la fois dans le Rhône et dans le Léman. En 2021, cette substance a été détectée à 0.4 µg/L et en dessus de 0.6 µg/L en 2016 et 2018 dans les échantillons du Rhône. Il semble que les entrées dans le Rhône soient diffuses le long du tracé du fleuve. Au vu des concentrations retrouvées, il pourrait être intéressant de se pencher sur la ou les sources de cette substance.

4.2. RESIDUS MEDICAMENTEUX

4.2.1. RHÔNE

4.2.1.1. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION TOTALE EN *RÉSIDUS MÉDICAMENTEUX*

Sur un total de 35 résidus médicamenteux, 7 substances ont été quantifiées (>LOQ) dans le Rhône à la Porte du Scex durant l'année 2022. Il s'agit de la metformine, son principal produit de dégradation la guanylurée, le diclofénac, la prilocaïne et la méthénamine tout comme en 2021. De plus, le sulfaméthoxazole a été quantifié (1/25 échantillons) ainsi qu'une substance anonymisée l'API 8 (4/25). Durant le reste de l'année, ces deux composés sont également détectés mais en dessous du seuil de quantification (Annexe 8). De plus, 2 autres substances, la carbamazépine et l'irbesartan, ont été détectées (<LOQ) plusieurs fois au cours de l'année. Contrairement à 2021, la bupivacaïne n'a pas été quantifiée ni détectée à la Porte du Scex.

Les concentrations maximales des résidus médicamenteux observées en 2022 sont représentées par les mêmes deux produits que l'année dernière : la metformine et la guanylurée. Ces substances se trouvent dans chaque échantillon au-dessus de 0.1 µg/L (tableau 4 et annexe 8). Comme en 2020 et 2021, la méthénamine (également appelée hexamethylenetetramine, hexamine ou urotropine) est le troisième résidu médicamenteuxle plus concentré dans les eaux du Rhône avec une concentration maximale de 0.2 µg/L. La méthénamine est quantifiée à plusieurs reprises en 2022. Les concentrations des autres substances quantifiées sont nettement moins élevées avec un maximum de 0.038 g/L pour le diclofénac en novembre 2022

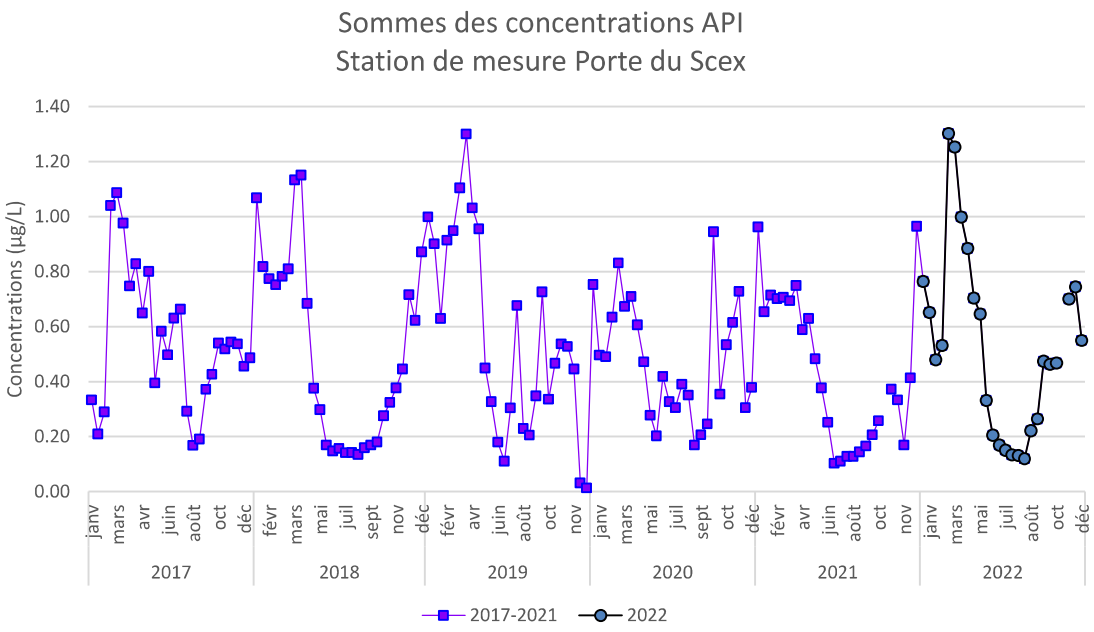


Figure 12 : Somme des concentrations des résidus médicamenteux analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2017 à 2022. La guanylurée a été soustraite à cette somme car c'est un produit de dégradation de la metformine et non pas un résidus médicamenteux. Le nombre de produits analysés (N) était de 35 en 2022, 37 en 2021 comme en 2020, alors qu'en 2019, N= 35 et en 2017, N=26.

Figure 12 : Sum of pharmaceutical concentrations analyzed during the year in the Rhône River at the Porte du Scex from 2010 to 2019. The guanylurea was removed from the sum because it is a degradation product from the metformin and not an drug residu. The number of products analyzed (N) was 35 in 2022, 37 in 2021 as in 2020, N= 35 in 2019 and N=26 in 2017.

La figure 12 ci-dessus montre l'évolution de la somme des concentrations des résidus médicamenteux des 6 dernières années. Globalement les sommes résidus médicamenteux sont plus basses pendant l'été (juillet-août) qu'en hiver. Plus spécifiquement, en 2022, la somme des concentrations d'API est élevée en début d'année avec un pic maximum fin février (1.36 µg/L), diminue ensuite jusqu'à un minimum de 0.12 µg/L mi-août et remonte à 0.74 µg/L début décembre. La baisse de concentrations des résidus médicamenteux entre mi-mai jusqu'à mi-août 2022 correspond à la période où les débits du Rhône sont les plus élevés (Figure 4).

Comme nous le verrons ensuite, la concentration de la metformine est tellement élevée en concentration qu'elle régule la forme générale de ce graphique de la figure 12. A noter que la guanylurée, qui est un métabolite de la metformine, ne fait pas partie de la somme des concentrations des résidus médicamenteux comme les années précédentes.

Tableau 5 : Concentrations maximales des résidus médicamenteux dans les eaux du Rhône en 2022. Les valeurs de concentration en-dessous de la limite de détection ne sont pas indiquées, celles en dessous de la limite de quantification (LOQ) sont visibles avec le signe < et ont été considérées dans le calcul des charges comme étant équivalentes à LOQ/2 [µg/L].

Table 5 : Maximum concentrations of the drug residus'sin the waters of the Rhône in 2022. Concentration values below the limit of detection are not shown, those below the limit of quantification (LOQ) are shown with a < sign and were considered in the calculation of the loadings to be equivalent to LOQ/2 [µg/L].

Concentrations (µg/L)						Concentrations (µg/L)					
Substance	**Utilisation**	**LOQ**	**CQEc[a]**	**Conc. max (µg/L)**	**Détection sur 25 prélèv.**	**Substance**	**Utilisation**	**LOQ**	**CQEc[a]**	**Conc. max (µg/L)**	**Détection sur 25 prélèv.**
Azithromycine	Antibiotique	0.01	0.019 (OEaux)	**0**		Propofol	Anesthésique	0.01		**0**	
Benzonatate	Médicament pulmonaire	0.01		**0**		Ribavarine	Virucide	0.1		**0**	
Apixaban	Anticoagulant	0.01		**0**		Ropivacaïne	Anesthésiant	0.01		**0**	
Bupivacaïne	Anesthésiant	0.01		**0**		Sulfaméthoxazole	Antibiotique	0.01		**0.011**	14/25 dont 1 quantifié
Carbamazépine	Antiépileptique	0.01	2	**<0.01**	4/25	Ticlopidine	Anti-coagulant	0.01		**0**	
Carbidopa	Parkinson	0.01		**0**		Trimétazidine dihydrochloride	Anti-angineux	0.01		**0**	
Carisoprodol	Relaxant musculaire	0.01		**0**		Xipamide	Diurétique	0.01		**0**	0
Cibamino-(S)	Intermédiaire	0.01		**0**		API 1	-	0.01		**0**	
Clarithromycine	Antibiotique	0.01	0.12 (OEaux)	**0**		API 2	-	0.01		**0**	
Déanol	Antiasthénique	0.05		**0**		API 3	-	0.01		**0**	
Diclofénac	Analgésique	0.01	0.05 (OEaux)	**0.038**	22/25 dont 19 quantifiés	API 4	-	0.01		**0**	
Guanylurea	Métabolite metformine	0.05		**1.26**	25/25, tous quantifiés	API 5	-	0.01		**0**	
Irbésartan	Anti-hypertenseur	0.01		**<0.01**	7/25	API 6	-	0.05		NA	
Mémantine hydrochloride	Alzheimer	0.01		**0**		API 7	-	0.01		**0**	
Mépivacaine	Anesthésiant	0.01		**0**		API 8	-	0.01		**0.012**	12/25 dont 4 quantifiés
Metformine	Antidiabétique	0.01	160	**1.1**	25/25 tous quantifiés	API 9	-	0.01		**0**	
Méthénamine	Antibiotique et autre	0.05		**0.201**	17/25, tous quantifiés	API 10	-	0.01		**0**	
Prilocaïne	Antiviral	0.01		**0.02**	3/25 dont 1 quantifié	API 11	-	0.01		**0**	

< LOQ : traces détectées, teneur inférieure au seuil de quantification. Les charges des 12 résidus médicamenteux soulignés sont incluses dans la figure 14.

[a] Critère de qualité environnementale chronique https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/

METFORMINE & GUANYLURÉE

La metformine et la guanylurée sont les substances médicamenteuses qui ont les plus hautes concentrations dans le Rhône. La metformine, utilisée comme antidiabétique, est prescrite pour traiter les patients atteints de diabète de type 2 et particulièrement les patients en surpoids. Une utilisation comme coupe faim expliquerait aussi sa présence en forte concentration dans les eaux usées. La participation d'une origine non-domestique n'est toutefois pas écartée à la vue des concentrations élevées de la metformine dans le Rhône.

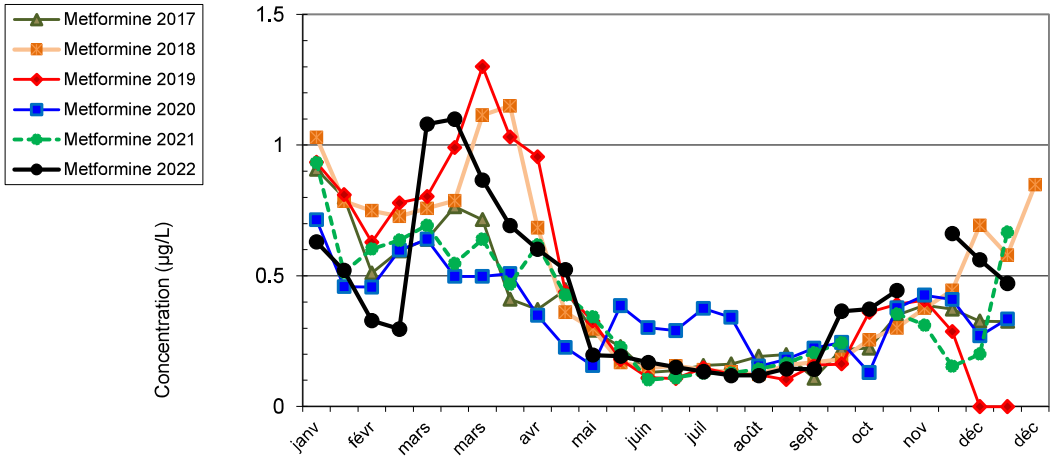
Selon une récente publication, la metformine est un des trois composés qui sont retrouvés le plus fréquemment dans les eaux de rivières du monde, soit dans la moitié des 1052 sites analysés dans cette étude (WILKINSON, J. L. et al. 2022). Les deux autres composés sont respectivement l'antiépileptique carbamazépine, et la caféine.

Dans le Rhône, la metformine est quantifiée dans tous les échantillons (25/25) avec une concentration maximale de 1.1 µg/L en 2022 (contre un maximum de 0.9 µg/L en 2021). La concentration de metformine le long des mois de 2022 suit une évolution globalement similaire aux 6 dernières années (i.e. valeurs élevées en début d'année, une baisse en été à l'exception de 2020 et une augmentation à l'automne). Néanmoins, cette année, une chute suivie d'un pic de concentration est particulièrement visible sur la période de fin janvier à mars (figure 13A). Ce profil du début de l'année, qui correspond à la période du congé de carnaval, n'est pas explicable par une variation des débits du Rhône (Figure 4). A l'inverse, la baisse estivale de metformine peut être due à la dilution de ce produit par les eaux de fonte, visible avec une forte augmentation des débits du Rhône dès la mi-mai.

On retrouve également la metformine dans le Rhône à hauteur de Brig, Martigny et Monthey à des concentrations similaires à celles observées à la Porte du Scex (0.310 à 1.2 µg/L). (Annexe 9). La valeur de metformine à l'amont du site industriel de Viège en février est particulièrement haute et correspond à la période du pic observé à la Porte du Scex. Un site de prélèvement sur la Vispa, qui traverse les vallées touristiques de la Saas et de Zermatt, sera ajouté en 2023 et permettra d'évaluer et de quantifier l'apport de cette rivière dans le Rhône en Haut-Valais.

La guanylurée est le métabolite le plus commun de la metformine après sa dégradation biologique et est suivie dans le Rhône depuis 2019. La guanylurée est également quantifiée dans tous les échantillons de 2022 et sa concentration maximale est de 1.26 µg/L début mai (maximum de 1.87 µg/L en 2021). Une baisse générale de la concentration en guanylurée est observée en 2022 par rapport aux années précédentes (figure 12B). Globalement l'évolution de la concentration de la guanylurée le long de l'année suit celle de la metformine en 2022, de manière plus atténuée, et sans l'augmentation en fin d'année.

A



B

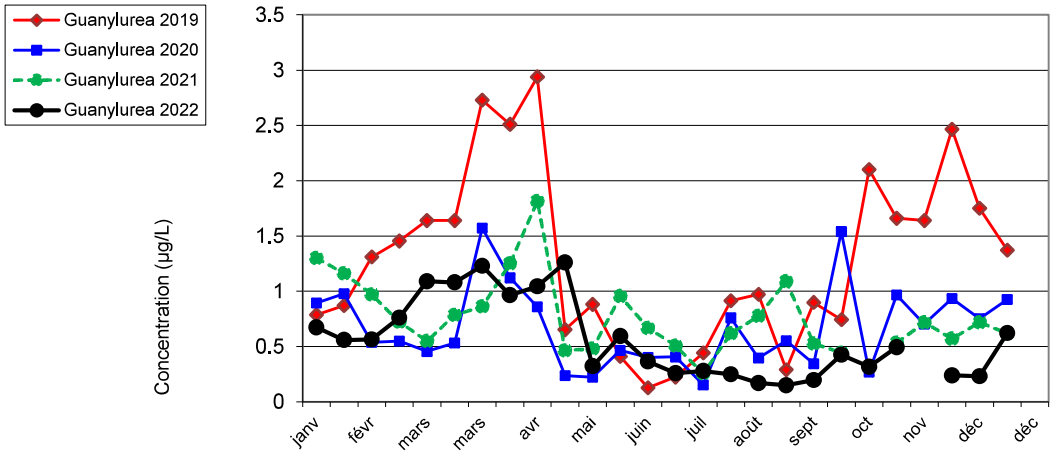


Figure 13 : Evolution de la concentration de A/ metformine entre 2017 et 2022 et B/ celle de son métabolite la guanylurée entre 2019 et 2022. L'échelle de l'axe de l'ordonnée est différente entre les graphiques A et B.

Figure 13 : Evolution of the concentration of A/ metformin between 2017 and 2022 and B/ its metabolite, the guanylurea, between 2019 and 2022. The X-axis scale is different between the plots A and B.

CONCENTRATION EN RESIDUS MEDICAMENTEUX EN AMONT-AVAL DES INDUSTRIES

Les concentrations des résidus médicamenteux retrouvés dans le Rhône, en amont et en aval des industries se situent en Annexe 9. La somme de ces concentrations était plus élevée en mars qu'en novembre 2022 pour chaque station. Bien qu'une partie puisse être expliquée par des débits moins importants à cette période (valide pour le Haut-Valais), il semble que les rejets de ces substances aient été plus importants globalement en mars.

De manière similaire aux résultats de la Porte du Scex, les concentrations des résidus médicamenteux les plus importantes étaient des substances d'origine domestique, soit la metformine, la guanylurée, le diclofénac et la méthénamine. De fait, les échantillons d'eau sont prélevés dans le Rhône, qui recueille aussi bien les rejets de STEP domestiques et industrielles. Une campagne de prélèvement plus large est en cours de réalisation en 2023 afin d'étudier le linéaire du Rhône. Les produits d'origine industrielle ont été quantifiées ou simplement détectées à plusieurs reprises cette année en comparaison à l'année dernière.

4.2.1.2. CHARGES EN RESIDUS MEDICAMENTEUX

En prenant la totalité des résidus médicamenteux et la guanylurée, la charge totale annuelle des résidus médicamenteux l s'élève à 4'777 kg en 2022 (6'485 kg en 2021). Cette baisse est portée principalement par une grande baisse de la charge en guanylurée cette année (-1'771 kg), qui n'est pas explicable pour le moment, puisque la charge de metformine de 2022 est très proche de celle de 2021. Toutefois, les charges de la guanylurée et la metformine restent élevées et représentent 91 % de la quantité totale des résidus médicamenteux trouvés dans le Rhône (94 % en 2022, figure 14).

La charge des résidus médicamenteux l issus des industries valaisannes a fortement diminué depuis 2007 et représente aujourd'hui environ 25 kg de résidus médicamenteux l mesurés à la Porte du Scex pour les résidus médicamenteux recherchés, inclus ceux qui ont une teneur inférieure au seuil de quantification (contre 91 kg en 2021, 2'455 kg en 2008). En dehors de la metformine et de la guanylurée, les charges des résidus médicamenteux l considérés comme domestiques se comptabilisent à 416 kg (figure 14). C'est une augmentation par rapport à 2021 (247 kg en 2021).

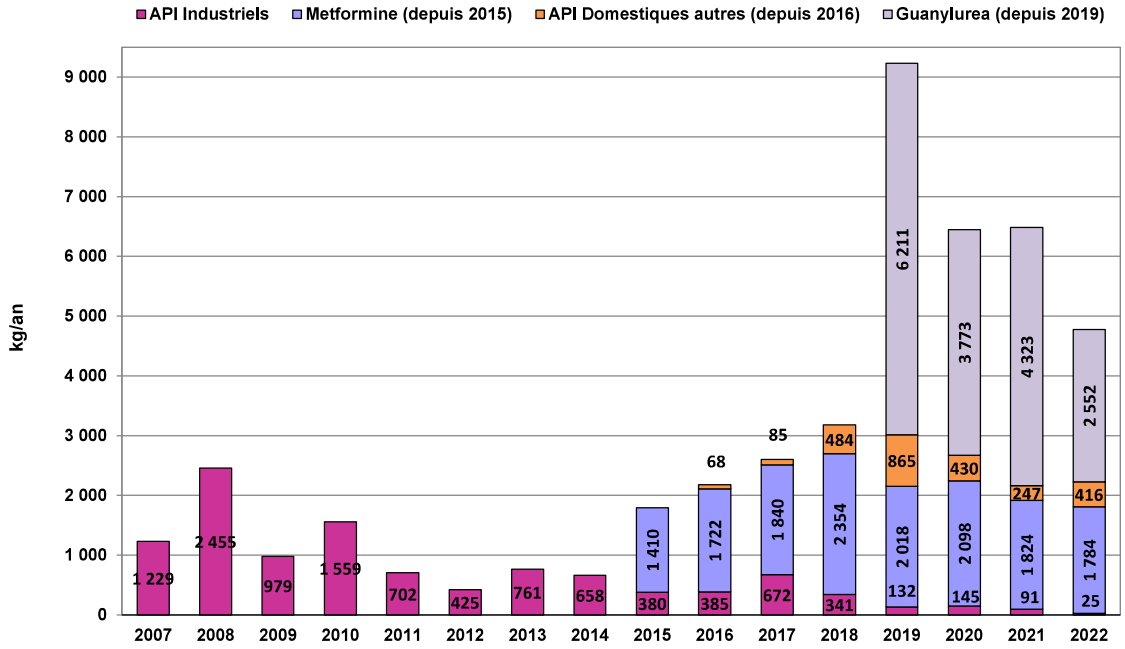


Figure 14: Evolution des charges annuelles des résidus médicamenteux dans le Rhône à la Porte du Scex de 2007 à 2022. La guanylurée, le produit de décomposition de la metformine, est mesuré à la Porte du Scex depuis 2019. Depuis 2021, les concentrations des substances détectées mais non quantifiables correspondent à LOQ/2 dans la charge.

Figure 14: Evolution of pharmaceutical annual loads analyzed in the Rhône River at Porte du Scex from 2007 to 2022. The guanylurea, which is the decomposition product of metformin, started to be measured at the station Porte du Scex in 2019. Since 2021, the concentration of the non-quantified but detected substances are considered as LOQ/2 in the load calculation.

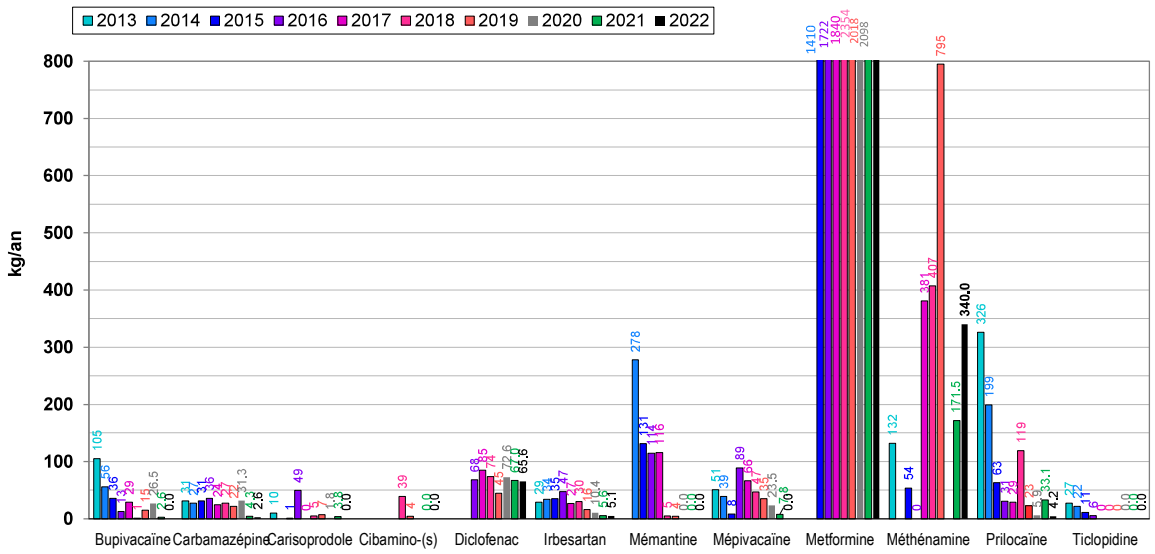


Figure 15: Charges calculées (en kg/an) de 12 résidus médicamenteux retrouvés dans les eaux du Rhône de 2013 à 2022.

Figure 15: Calculated pharmaceutical loads (in kg/an) detected in the Rhône River between 2013 and 2022.

Depuis plusieurs années, les charges annuelles estimées de 12 résidus médicamenteux l régulièrement retrouvés dans le Rhône sont suivies sur le graphique ci-dessous (figure 14). Sur 10 de ces résidus médicamenteux l, on observe une baisse de charge en 2022, continuant la tendance de ces dernières années, et plusieurs ne sont pas détectés (buvicaïne, carisoprodole, cibamino-S, mémantine, mépivicaïne, ticlopidine). Par contre, la charge en diclofénac reste similaire à 2021 et la charge de la méthénamine a doublé par rapport à 2021. Une partie de ces 12 produits sont des résidus médicamenteux l produits par les industries et sont suivis également dans les rejets des industries. Aucun dépassement des valeurs limites établies n'a été observé en 2022.

METHENAMINE

La méthénamine est un antiseptique utilisé contre les infections urinaires ou contre l'hyperhidrose dans le cadre de la protection de la peau des porteurs de prothèse mais également un additif alimentaire ; il peut se trouver dans les explosifs, dans certains colorants histologiques, dans les résines phénoliques et elle est aussi employée comme réactif en chimie de synthèse. Cette substance suivie depuis 2013 a été retrouvée régulièrement depuis 2017 à la Porte de Scex mais pas de manière ubiquiste comme la metformine retrouvée dans chaque échantillon. L'écotoxicité de ce produit est relativement haute (PNEC eau = 3 mg/L, ECHA, 26.03.23) et les concentrations trouvées dans le Rhône sont plus de 10'000 fois plus basses (0.072 à 0.2 µg /L).

En 2022, la méthénamine est à nouveau la troisième substance la plus concentrée du Rhône et sa charge annuelle a doublé par rapport à 2021 (340 kg vs 171 kg en 2021). La méthénamine est quantifiée de janvier à début juin, de fin août à mi –octobre et en décembre 2022. En 2019, une première investigation avait établi que la part de rejet de méthénamine via les eaux usées de 6 stations d'épuration (STEP) équivalait à environ 10 % de la quantité totale de cette année-là (BERNARD ET AL. 2020). En 2022, de nouveaux prélèvements ont permis de cibler une origine industrielle. Une investigation est en cours pour trouver la source de la méthénamine et la surveillance de la substance est renforcée par le canton au niveau des rejets des STEP et des industries.

CONCENTRATION ET CHARGES EN RESIDUS MEDICAMENTEUX ET COMPARAISON AUX STEP DOMESTIQUES

Les concentrations et charges des résidus médicamenteux l domestiques retrouvées à la Porte du Scex, soit les résidus médicamenteux utilisés par les personnes vivant dans le canton du Valais, peuvent être mises en perspective avec les concentrations retrouvées en sortie des stations d'épuration (STEP), qui rejettent leurs eaux dans le bassin versant du Rhône. Les rejets des 6 plus grandes STEP du canton sont contrôlées une fois par an (Brig, Sierre, Sion, Martigny, Monthey et Bagnes). Une quarantaine de substances sont analysées dans ces rejets afin de tester l'efficacité d'épuration des micropolluants domestiques. Les détails des données seront disponibles dans le bilan annuel des stations d'épuration, publié chaque année, par le canton du Valais. Six de ces substances sont des résidus médicamenteux ou produits de dégradation des résidus médicamenteux l détectés à la Porte du Scex (i.e. carbamazépine, diclofenac, metformine, irbésartan, sulfamethoxazole et la guanylurée, concentrations

dans l'Annexe 8). En 2023, la fréquence de ces analyses sera augmentée à 4 prélèvements par année, soit une par saison, pour restreindre la grande variabilité des valeurs de concentration observées au fil des années.

Tout comme en 2021, le taux d'abattement de la metformine par le traitement des stations d'épuration est important entre 67 et 90 % en 2022 mais la concentration reste conséquente dans les effluents de sortie, entre 5.6 et 18.9 µg/L. Ces hautes concentrations en sortie de STEP ne sont pas spécifiques aux STEP valaisannes (Bilan 2021 de l'épuration Vaudoises, DGE-DIREV). Le principal produit de dégradation de la metformine, la guanylurée est relarguée dans les eaux à hauteur de 9.56 à 61 µg/L selon les stations d'épuration. Les concentrations du diclofénac en sortie des 6 STEP sont dans le même ordre de grandeur qu'en 2021 (entre 0.4 et 3.1 µg/L). Les autres substances analysées, nettement moins concentrées à l'entrée de STEP, sont peu éliminées par le traitement actuel des eaux domestiques. D'ici 2035, 5 de ces 6 STEP valaisannes remplissant les exigences actuelles de l'OEaux (Annexe 3.1, Ch. 2, n°8) seront équipées d'un traitement spécifique pour les micropolluants (SEN-VS, 2021).

4.2.2. LÉMAN

4.2.2.1. SHL2

Pour les campagnes de 2022 du Léman, 4 nouvelles substances ont été ajoutées, substances analysées dans le Rhône : l'apixaban (anticoagulant), le carbidopa (principe actif utilisé dans le cadre de la maladie de Parkinson), la cibamino-S (Impureté F du bénazépril, hypertension artérielle) et le propofol (anesthésique). La liste complète se trouve en Annexe 3. Actuellement, 25 substances sont communes dans les campagnes de suivies du Rhône et du Léman (Annexe 3).

Les résultats de la campagne 2022 du Léman sont présentés dans le tableau 6. Aucun dépassement des critères de qualité environnementaux (CQE) au niveau Suisse n'est observé.

Tableau 6: Résidus médicamenteux quantifiés dans le Léman à la station SHL2 en 2022

Table 6: Pharmaceuticals detected in Lake Geneva samples at SHL2 in 2022

Concentrations [µg/L]	Catégorie	CQEc[a]	LOQ	1m			15m			30m	100m			305m		
				Jan.	Juin	Oct.	Jan.	Juin	Oct.	Oct.	Jan.	Juin	Oct.	Jan.	Juin	Oct.
Atenolol	Bêta-bloquant	150	0.001							0.001						
Bupivacaine	Anesthésique		0.001							0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.004	0.003
Carbamazepine	Anti-épileptique	2.0	0.001	0.007	0.003	0.003	0.007	0.007	0.004	0.006	0.006	0.011	0.006	0.013	0.02	0.012
Carisoprodol	Antidouleur		0.001	0.01	0.006	0.004	0.011	0.007	0.006	0.007	0.012	0.012	0.01	0.023	0.024	0.017
Fluconazole	Antifongique		0.005	0.001			0.001				0.001			0.001		
Guanylurea	Métabolite - Metformine		0.05	0.097	0.114	0.052	0.102				0.018			0.029		
Memantine hydrochloride	Traitement Alzheimer		0.01	0.012	0.005		0.012	0.01			0.018	0.019	0.011	0.026	0.043	0.035
Mepivacaine	Anesthésique local		0.004	0.005			0.006	0.005		0.005	0.006	0.011	0.006	0.022	0.029	0.017
Metformine	Antidiabétique	160	0.001	0.465	0.48	0.38	0.431	0.466	0.379	0.409	0.384	0.395	0.335	0.131	0.137	0.11
Methenamine	Antibiotique		0.01	0.042	0.03	0.125	0.038	0.015	0.111	0.107	0.031	0.024	0.125	0.036	0.03	0.156
Metoprolol	Bêta-bloquant	8.6	0.005	0.002			0.002				0.001			0.001		
Naproxene	Analgésique	1.7	0.001							0.001			0.002			
Prilocaine	Anésthésique		0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.006	0.002	0.005	0.002	0.011	0.007	0.004	0.019	0.013
Ropivacaine	Anésthésique		0.001												0.001	
Sulfamethoxazole	Antibiotique	0.6	0.001	0.004		0.002	0.005	0.005	0.002	0.006	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005
Tramadol	Antalgique		0.001	0.003	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.005	0.004	0.004	0.006	0.005
Trimetazidine-dihydrochloride	Traitement vertige et angine poitrine		0.001										0.003		0.002	0.006
Triméthoprime	Antibiotique		0.001						0.001	0.001						
Tylosine	Bactériostatique macrolide		0.002								0.004					
Venlafaxine	Antidépresseur		0.005								0.001			0.001		
Concentration maximale observée				0.465	0.48	0.38	0.431	0.466	0.379	0.409	0.384	0.395	0.335	0.131	0.137	0.156
Nombres de substances quantifiées				**12**	**8**	**8**	**12**	**9**	**8**	**12**	**15**	**10**	**12**	**14**	**12**	**11**

Critère de qualité environnementale chronique (https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/)

Sur les substances mesurées ayant un critère de qualité, aucune concentration de celles-ci ne dépasse cette valeur et sur les 4 nouvelles substances, aucune n'est quantifiée.

Ce sont les mêmes substances quantifiées ces 10 dernières années qui se retrouvent quantifiées en 2022 excepté la tylosine (bactériostatique macrolide, utilisée en médecine vétérinaire et comme additif alimentaire) quantifié pour la première fois en 2022 ainsi que la venlafaxine (antidépresseur). Le pantoprazole (antiulcéreux), quantifié pour la première fois en 2021 dans certains échantillons, n'a pas été détecté en 2022 de même pour le paracétamol.

Tableau 7 : Nombre de détections versus nombre d'analyses des résidus médicamenteux quantifiés dans le Léman à la station SHL2

Table 7 : Detection vs number of analysis of Pharmaceuticals quantified in Lake Geneva samples at SHL2

	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Acide mefenamique			1/4	0/6	6/6	2/6	3/6	1/6	2/4	1/12	3/12	0/13
Atenolol			0/4	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6	0/4	1/12	0/12	1/13
Bupivacaine	12/12	8/8	6/7	0/6	6/6	6/6	5/6	5/6	2/4	8/12	5/12	7/13
Carbamazepine	12/12	8/8	7/7	6/6	6/6	6/6	6/6	6/6	4/4	12/12	12/12	13/13
Carisoprodol	12/12	8/8	7/7	6/6	6/6	6/6	6/6	6/6	4/4	12/12	12/12	13/13
Deanol						0/4	0/6	0/6	2/4	0/12	0/12	0/13
Guanylurea								2/2	3/4	4/13	7/12	6/13
Ibuprofene			0/4	0/6	0/6	0/6	0/6	1/6	0/4	0/13	0/12	0/13
Memantine hydrochloride						4/4	6/6	6/6	3/4	9/12	7/12	10/13
Mepivacaine	12/12	8/8	7/7	6/6	6/6	6/6	5/6	6/6	4/4	9/12	9/12	10/13
Metformine				6/6	6/6	6/6	6/6	6/6	4/4	13/13	12/12	13/13
Methadone			0/4	0/6	0/6	0/6	2/6	0/6	0/4	0/12	0/12	0/13
Methenamine				0/4	0/6	0/6	2/6	6/6	4/4	5/13	8/12	13/13
Pantoprazole			0/4	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6	0/4	0/12	4/12	0/13
Paracetamol			0/4	0/6	0/6	0/6	0/6	1/6	0/4	0/13	6/12	0/13
Prilocaine	12/12	8/8	7/7	6/6	6/6	6/6	5/6	6/6	4/4	12/12	11/12	13/13
Ribavarine						0/4	0/6	0/6	2/4	0/12	0/12	0/13
Risperidone			0/4	0/6	0/6	0/6	0/6	2/6	0/4	0/12	0/12	0/13
Sulfamethazine			0/4	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6	0/4	5/12	0/12	0/13
Sulfamethoxazole			0/4	0/6	0/6	0/6	3/6	2/6	2/4	0/13	3/12	12/13
Tramadol			0/4	0/6	0/6	0/6	2/6	6/6	4/4	11/12	8/12	13/13
Trimetazidine-dihydrochloride			0/4	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6	1/4	3/12	0/12	3/13
Tylosine							0/4	0/6	0/4	0/12	0/12	1/13
Venlafaxine			0/4	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6	0/4	0/12	0/12	2/13

La metformine reste la substance médicamenteuse en plus grande concentration et dépasse de plus d'un ordre de grandeur celle des autres résidus détectés (figure 16). Elle est quantifiée dans tous les échantillons. La médiane des concentrations trouvées à 1m, 15m et 100m est de 0.40 µg/L tandis qu'à la profondeur de 305m la médiane est de 0.13 µg/L. Depuis 2018, la teneur en guanylurée, produit de dégradation de la metformine, est aussi suivie. Cette substance n'est pas toujours détectée, néanmoins c'est le troisième résidu médicamenteux le plus concentré dans les eaux du lac.

Détectée dans 100 % des échantillons d'eaux usées prélevés en 2021 en sortie de STEP du canton de Vaud, la concentration moyenne de metformine est de 24.0 µg/L avec des maximums allant jusqu'à 151 µg/L (Bilan 2021 de l'épuration Vaudoises, DGE-DIREV).

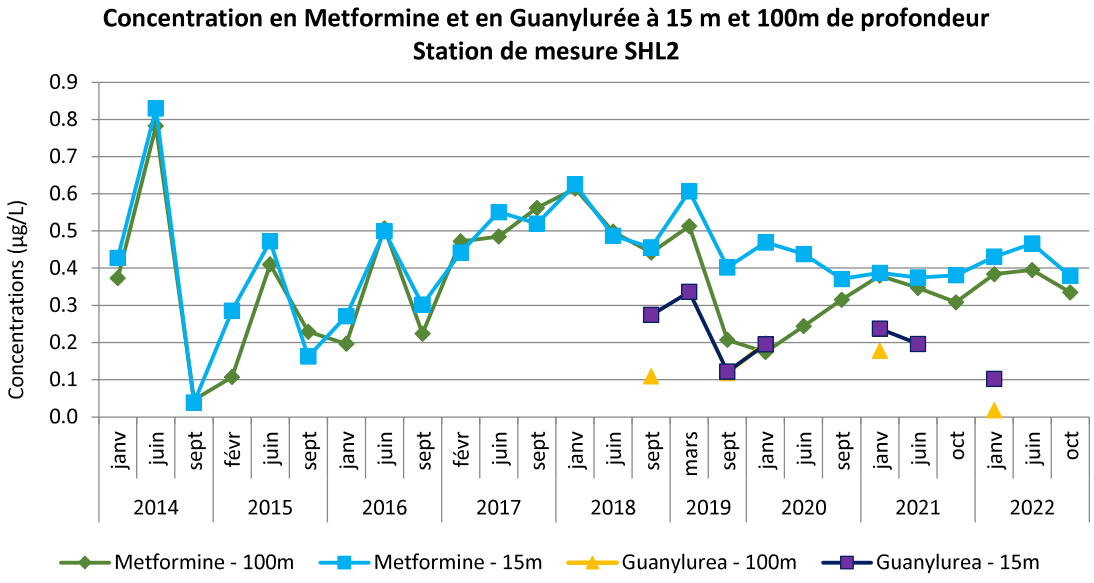


Figure 3 : Evolution des concentrations de metformine depuis 2014 et de son produit de dégradation la guanylurée

Figure 16 : Change in metformin concentration since 2014 and its degradation product concentrations

Les concentrations en méthénamine sont toujours en dessous de celles de la metformine et de la guanylurée (figure 16) mais supérieures à celles des autres composés recherchés dans le lac. Depuis le début des analyses dans les eaux du lac qui ont débutées fin 2017, ses concentrations varient entre 0.036 et 0.156 µg/L. La méthénamine était le deuxième principe actif le plus présent dans les eaux du Rhône amont après la metformine en 2020. Retrouvée dans les eaux usées à hauteur de 10 % des concentrations de la Porte du Scex en 2019 (BERNARD et al. 2022), une source industrielle a été récemment découverte sur le Rhône.

Quant à la carbamazépine, au carisoprodol, et à la mépivacaïne, leur présence se confirme année après année au sein du lac. Néanmoins, leurs concentrations ont bien diminué (KLEIN, 2018), témoignant ainsi d'une réduction de la source de pollution en lien avec des rejets industriels. Leurs concentrations à 100m (figure 17) oscillent autour de 0.010 µg/L. De même nous observons une diminution des concentrations de la mémantine, avec des concentrations en dessous de 0.020 µg/L pour 2021 et 2022. Produite dans le bassin versant du Valais depuis 2014 (BERNARD et all, 2016), son analyse dans les eaux du lac est effectuée depuis fin 2016. Les charges calculées dans les eaux du Rhône montrent une baisse importante dès 2018 (BOURGEOIS et al. 2021). En 2022 cette substance n'est pas détectée dans le Rhône.

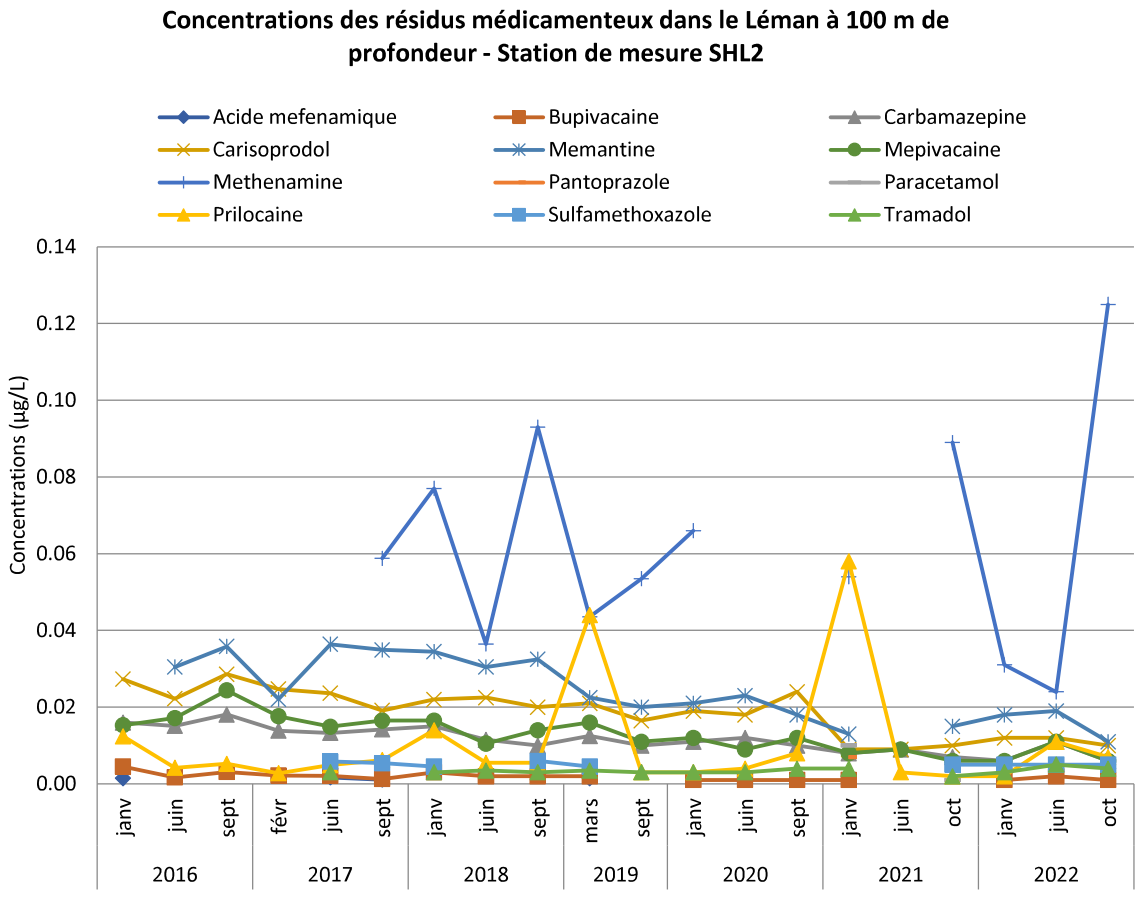


Figure 17 : Evolution des concentrations en résidus médicamenteux depuis 2016 à 100 m de profondeur (station SHL2)

Figure 17 : Change in some pharmaceutical concentrations since 2016 at 100 m depth (SHL2)

Depuis 2020, le suivi des résidus médicamenteux est effectué à 4 profondeurs : 1m, 15 m, 100 m et 305 m. En 2022, des analyses supplémentaires ont été réalisées à 30 m lors de la campagne d'octobre. La figure 18 ci-dessous montre les concentrations aux 4 profondeurs pour 7 de ces composés. Comme les années précédentes, les concentrations sont plus élevées en profondeur excepté pour la metformine pour laquelle les concentrations dans les couches profondes sont plus faibles qu'en surface. Ceci confirme une dynamique différente au sein du lac.

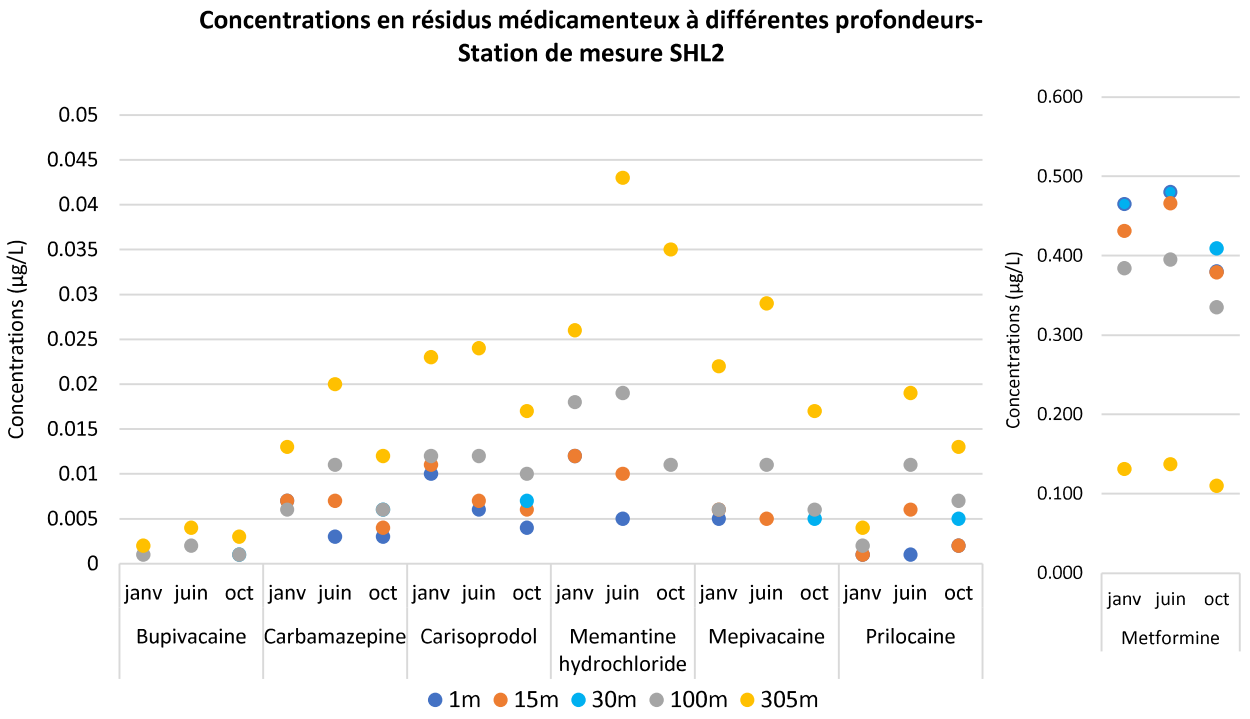


Figure 18 : Comparaison des concentrations (en µg/L) en résidus médicamenteux trouvées en 2022 aux différentes profondeurs (station SHL2)

Figure 18 : Comparison in some pharmaceutical concentrations find in 2022 at different depth (SHL2)

4.2.2.2. BAIE DE VIDY ET DELTA DE LA DRANSE

Les concentrations des retrouvées dans la baie de Vidy montrent l'impact du rejet des eaux usées dans cette partie du Lac. En effet, dans le tableau ci-dessous, 6 substances spécifiques des eaux usées sont quantifiées uniquement dans la baie de Vidy (la ciprofloxacine, le diclofénac, le métronidazole, l'o-desméthylvenlafaxine, la sulfamethazine et la torasemide). De plus, en comparant avec le tableau 6 du chapitre précédent, la concentration en metformine est 5 fois plus élevée qu'en SHL2, les concentrations en aténolol, métoprolol et en triméthoprime sont 6 fois plus élevées qu'à SHL2 et enfin celle en naproxène est 35 fois plus élevée. Au niveau du delta de Dranse, 9 substances sont quantifiées à des concentrations du même ordre de grandeur que celles obtenues à SHL2.

Tableau 8 : Résidus médicamenteux quantifiés dans la baie de Vidy et le delta de la Dranse et comparaison avec les substances quantifiées en SHL2 - Campagne d'octobre 2022

Table 8 : Pharmaceuticals detected in the Vidy bay and in the delta of the Dranse River and Comparison with SHL2 - October 2022 campaign

Concentrations [µg/L]	SHL2 - 1m	SHL2 - 15m	SHL2 - 30m	SHL2 - 100m	SHL2 - 305m	Delta de la Dranse	Baie de Vidy
Atenolol	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.007
Bupivacaine	<0.001	<0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	<0.001
Carbamazepine	0.003	0.004	0.006	0.006	0.012	0.005	0.005
Carisoprodol	0.004	0.006	0.007	0.01	0.017	0.007	0.004
Ciprofloxacine	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.009
Diclofenac	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.012
Guanylurea	0.052	<0.05	<0.001	<0.05	<0.05	<0.05	0.071
Memantine hydrochloride	<0.01	<0.01	<0.01	0.011	0.035	<0.01	<0.01
Mepivacaine	<0.004	<0.004	0.005	0.006	0.017	<0.004	<0.004
Metformine	0.38	0.379	0.409	0.335	0.11	0.377	1.84
Methenamine	0.125	0.111	0.107	0.125	0.156	0.114	0.135
Metoprolol	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.01
Metronidazole	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.004
Naproxene	<0.001	<0.001	0.001	0.002	<0.001	<0.001	0.052
O-desméthylvenlafaxine	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.011
Prilocaine	0.002	0.002	0.005	0.007	0.013	0.004	0.003
Sulfamethazine	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
Sulfamethoxazole	0.002	0.002	0.006	0.005	0.005	0.005	0.012
Torasemide	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
Tramadol	0.002	0.002	0.003	0.004	0.005	0.003	0.011
Trimetazidine-dihydrochloride	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.006	<0.001	<0.001
Triméthoprime	<0.001	0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.006

4.2.3. SYNTHÈSE

La metformine et son produit de dégradation la guanylurée sont retrouvés en grande quantité aussi bien dans le Rhône que dans le Léman. Leurs concentrations sont souvent plus élevées d'un ordre de grandeur par rapport aux concentrations des autres résidus médicamenteux. La concentration maximale de metformine était de 1.1 µg/L dans le Rhône en 2022 et de 0.47 µg/L dans le Léman en surface en juin 2022. Alors que la guanylurée dépasse une fois les 1.26 µg/L dans le Rhône, sa concentration est plus faible que la metformine dans le Léman (max 0.25 µg/L). L'autre substance médicamenteuse trouvée en quantité dans les eaux, la méthénamine, voit sa concentration varier entre 0.07 à 0.2 µg /L dans le Rhône en 2022, entre 0.015 à 0.156 à la station SHL-2 (toutes profondeurs d'eau confondues), et respectivement 0.114 et 0.135 µg /L dans les eaux du delta de la Dranse et de la baie Vidy. Les autres substances quantifiées dans le Rhône (la prilocaïne) font aussi partie des produits mesurés dans le Léman. Par contre, le diclofénac fréquemment quantifié dans le Rhône, n'a pas été détecté en 2022 dans le Léman, sauf dans la baie de Vidy.

La carbamazépine, le carisoprodol, et la mépivacaïne sont des substances médicamenteuses régulièrement retrouvées dans le Léman à des valeurs entre 0.003 et 0.017 µg/L en 2022. Mais parmi ces substances, seule la carbamazépine est détectée (4/25 échantillons) dans le Rhône en 2022. La mémantine quantifiée dans le Léman depuis plusieurs années n'est pas détectée dans le Rhône amont en 2022 tout comme en 2021.

4.3. ÉLÉMENTS TRACE MÉTALLIQUES

4.3.1. RHÔNE

Le mercure est analysé à la Porte du Scex. En 2022, la concentration des 25 échantillons était inférieure à 0.001 µg/L (LOQ).

4.3.2. LÉMAN

4.3.2.1. SHL2

Les concentrations mesurées en éléments trace métalliques totaux et dissous sont présentées dans le tableau 9. Les méthodes permettent de vérifier les teneurs par rapport aux limites réglementaires. Depuis la mise en place de cette surveillance multirésidus en 2020, la somme totale des concentrations en éléments trace métalliques par mélange est proche de 1'000 µg/L (variation entre 896 µg/L et 1066 µg/L). L'élément majoritaire est le strontium (représente en moyenne plus de 91% de la concentration totale), suivi du baryum (4%) puis du bore (2%). Le strontium est un élément chimique de la famille des alcalino –terreux tout comme le baryum et le calcium. Le strontium stable et naturel se retrouve principalement dans les roches sédimentaires carbonatées (strontianite) et sulfatées (célestite). La présence de strontium dans les eaux de surface provient principalement de l'altération naturelle de ces minéraux et du lessivage des sols.

Tableau 9 : Éléments trace métalliques totaux (T) et dissous (D) - Campagnes de juin et octobre 2022. Léman - Grand Lac (Station SHL 2).

Table 9 : Survey done on June and September 2022. Lake Geneva - Grand Lac (SHL 2).

Concentrations [µg/L]		Valeurs limites		LOQ	LOD	Mélange 1 et 30 m		Mélange 200 et 305 m	
		OPBD et CE/1998/83	OEaux			mars.22	oct.22	mars.22	oct.22
Aluminium	**T**	200	-	0.60	0.20	0.80	7.16	0.83	0.91
	D	-	-			0.64	7.35	0.67	0.78
Antimoine	**T**	5	-	0.030	0.010	0.11	0.106	0.104	0.09
	D	-	-			0.109	0.107	0.104	0.0863
Argent	**T**	100	-	0.005	0.002	< 0.005	n.d.	n.d.	n.d.
	D	-	-			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Arsenic	**T**	10	-	0.20	0.07	1.18	1.03	2.15	2.31
	D	-	-			1.15	1.02	2.18	2.32
Baryum	**T**	-	-	1.0	0.3	19.1	17.5	19.2	17.5
	D	-	-			20.4	17.1	20.0	18.0
Bore	**T**	1000	-	0.3	0.1	11.3	11.7	13.2	13.6
	D	-	-			11.4	11.5	13.4	13.5
Cadmium	**T**	0.3	0.2	0.005	0.002	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	D	-	0.05			< 0.005	< 0.005	< 0.005	n.d.
Cérium	**T**	-	-	0.01	0.003	< 0.01	n.d.	< 0.01	n.d.
	D	-	-			< 0.01	n.d.	n.d.	n.d.
Chrome	**T**	50	5	0.050	0.017	0.094	0.117	0.071	0.070
	D	-	2			0.094	0.115	0.070	0.071
Cobalt	**T**	-	-	0.005	0.002	0.014	0.020	0.013	0.012
	D	-	-			0.011	0.017	0.012	0.011
Cuivre	**T**	1000 /2000	5	0.30	0.10	0.76	0.59	0.49	0.37
	D	-	2			0.53	0.49	0.68	0.38
Fer	**T**	200	-	0.60	0.20	< 0.6	1.08	< 0.6	< 0.6
	D	-	-			< 0.6	0.73	n.d.	n.d.
Gadolinium	**T**	-	-	0.005	0.002	0.006	0.00656	< 0.005	< 0.005
	D	-	-			0.007	0.00645	< 0.005	< 0.005
Manganèse	**T**	50	-	0.3	0.1	< 0.3	< 0.3	0.69	1.52
	D	-	-			n.d.	n.d.	< 0.3	< 0.3
Molybdène	**T**	-	-	0.05	0.017	1.43	1.43	1.44	1.4
	D	-	-			1.43	1.41	1.43	1.4
Nickel	**T**	20	10	0.3	0.1	0.688	0.814	0.606	0.614
	D	-	5			0.687	0.795	0.59	0.619
Plomb	**T**	10	10	0.05	0.017	< 0.05	< 0.05	< 0.05	n.d.
	D	-	1			n.d.	< 0.05	n.d.	n.d.
Rubidium	**T**	-	-	0.1	0.03	2.37	2.54	2.53	2.56
	D	-	-			2.4	2.51	2.56	2.54
Strontium	**T**	-	-	5	1.7	472	452	481	477
	D	-	-			475	457	495	480
Thallium	**T**	-	-	0.005	0.002	0.009	0.00948	0.008	0.00595
	D	-	-			0.008	0.00956	0.008	0.00638
Titane	**T**	-	-	0.2	0.07	< 0.2	0.209	< 0.2	< 0.2
	D	-	-			< 0.2	< 0.2	n.d.	< 0.2
Tungstene	**T**	-	-	0.05	0.017	0.083	0.0785	0.073	0.0675
	D	-	-			0.08	0.0797	0.074	0.0666
Uranium	**T**	30	-	0.03	0.01	2.03	1.95	2.02	1.89
	D	-	-			1.99	1.93	2	1.92
Vanadium	**T**	-	-	0.03	0.01	0.123	0.121	0.109	0.078
	D	-	-			0.126	0.117	0.107	0.0825
Zinc	**T**	5000	20	0.5	0.17	1.24	0.705	1.85	< 0.5
	D	-	5			0.869	0.715	1.04	< 0.5

nd : non détecté, <x : en dessous de la limite de quantification, LOQ : limite de quantification de la méthode

Les résultats de la campagne de 2022 sont similaires à ceux de 2020 et 2021. Les teneurs mesurées demeurent faibles et respectent les valeurs de références suisse et française pour l'eau potable (OPBD 2016 et Directive UE 2020), ainsi que les exigences relatives à la qualité des eaux superficielles de l'ordonnance Suisse sur la protection des eaux (OEaux, 1998, révision 2020). Des dynamiques différentes sont observées au sein du lac pour ces métaux.

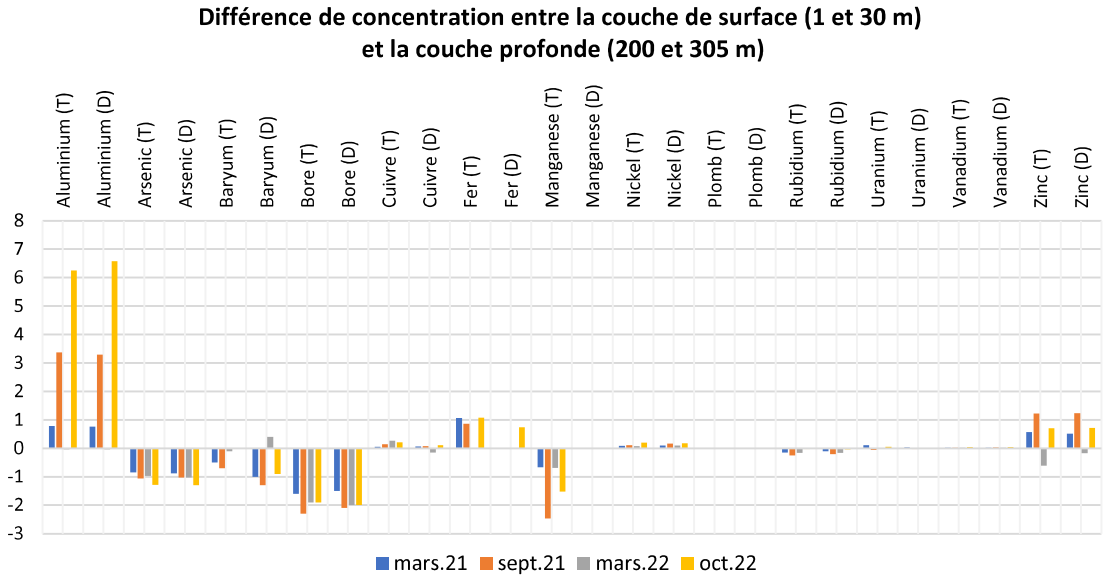


Figure 19 : Différence de concentration en µg/L entre le mélange 1-30 m et le mélange 200-305 m (station SHL2)

Figure 19 : Concentration difference between the 1-30 m mixture and the 200-305 m mixture (station SHL2)

La figure 19 met en avant certains paramètres avec des concentrations systématiquement plus élevées en surface (couche 1-30 m) qu'en profondeur (couche 200-305 m) indiquant une dynamique liée aux activités de surface du lac (lessivage des chenaux pour le cuivre par exemple.); principalement l'aluminium, le fer total et le zinc, et à moindre échelle le cuivre et le nickel. A l'inverse, les concentrations en arsenic, baryum, bore, manganèse, rubidium et strontium sont systématiquement plus élevées en profondeur qu'en surface, montrant que ces paramètres sont liés aux dynamiques avec le sédiment.

Ci-dessous, la présentation des résultats pour le suivi du manganèse dans les couches profondes du lac (tableau 10). En 2012, un brassage complet du lac a eu lieu, permettant une remontée de l'oxygène dissous jusqu'à 11.2 mg/L à 309 m de profondeur. Depuis, la teneur en oxygène dissous à cette profondeur diminue. Le manque d'oxygène engendre la réduction du manganèse des couches supérieures des sédiments et une remobilisation de celui-ci dans les eaux (SCHALLER T. et WEHRLI B, 1997). Selon les relevés physico-chimiques de 2022, la concentration en oxygène dissous est inférieure à 4 mg/L tout au long de l'année. Les analyses de manganèse total effectuées de 2017 à 2019 sur les eaux brutes mettaient en évidence dans la couche profonde du lac (305 et 309 m) un relargage cyclique et annuel par les sédiments (figure 20). Ce phénomène n'a pas eu lieu en 2020 et 2021 mais a réapparu en octobre 2022. Ce phénomène est toujours observé sur les échantillons d'automne.

Tableau 10 : Manganèse - Campagnes de juin et septembre 2022 à SHL2.

Table 10 : Manganese - Survey done in June and September 2022 Lake Geneva at SHL2.

Profondeur (m)	Teneurs en µg/L	
	mars	septembre
275 m	0.537	0.53
300 m	0.50	2.19
305 m	1.02	23.90
309 m	0.99	26.30

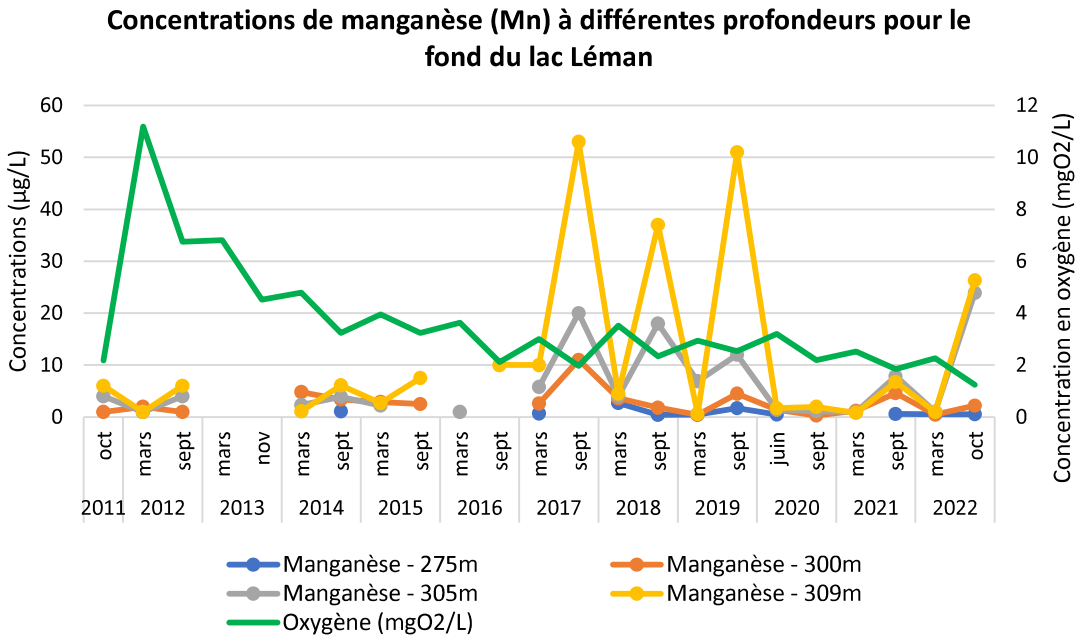


Figure 20 : Evolution des concentrations en manganèse total au centre du Léman (station SHL2) de 2011 à 2022 pour 4 profondeurs.

Figure 20 : Change in the concentrations of manganese in the center of Lake Geneva (SHL2) between 2011 and 2022 at 4 depths.

4.3.2.2. BAIE DE VIDY ET DELTA DE LA DRANSE

La plupart des concentrations de métaux dissous dans le delta de la Dranse et dans la baie de Vidy sont similaires. Néanmoins quelques différences sont visibles (tableau ci-après) :

- Les concentrations en aluminium, en arsenic et en zinc sont plutôt proches des concentrations trouvées dans les couches de surface à SHL2.
- L'antimoine, le cobalt, le fer, le gadolinium et le manganèse ont des concentrations plus élevées dans la baie de Vidy qu'à SHL2 et que dans le delta de la Dranse.

Tableau 11 : Eléments trace métalliques dissous (D) dans le Léman - Grand Lac (Station SHL 2), la baie de Vidy et le delta de la Dranse - Campagne d'octobre 2022

Table 11 : Dissolved trace metals (D) in Lake Geneva - Grand Lac (Station SHL 2), Vidy Bay and Dranse Delta - October 2022 campaign

Concentrations [µg/L]	SHL2 - Mélange 1m et 30m	SHL2 - Mélange 200m et 305m	Dranse - Bouteille intégratrice	Vidy - Bouteille intégratrice
Aluminium (D)	7.35	0.775	3.59	5.82
Antimoine (D)	0.107	0.0863	0.106	0.159
Argent (D)	n.d.	n.d.	< 0.005	n.d.
Arsenic (D)	1.02	2.32	1.03	1.01
Baryum (D)	17.1	18	18	17.4
Bore (D)	11.5	13.5	11.9	11.9
Cadmium (D)	< 0.005	n.d.	< 0.005	< 0.005
Cerium (D)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Chrome (D)	0.115	0.0711	0.0926	0.102
Cobalt (D)	0.0169	0.0114	0.0134	0.045
Cuivre (D)	0.487	0.376	0.406	0.568
Fer (D)	0.734	n.d.	< 0.6	2.47
Gadolinium (D)	0.00645	< 0.005	0.00541	0.0196
Manganese (D)	n.d.	< 0.3	n.d.	0.365
Molybdene (D)	1.41	1.4	1.4	1.42
Nickel (D)	0.795	0.619	0.597	0.811
Plomb (D)	< 0.05	n.d.	n.d.	n.d.
Rubidium (D)	2.51	2.54	2.26	2.87
Thallium (D)	0.00956	0.00638	0.00821	0.0093
Titane (D)	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Tungstene (D)	0.0797	0.0666	0.0783	0.0782
Uranium (D)	1.93	1.92	1.96	1.92
Vanadium (D)	0.117	0.0825	0.121	0.141
Zinc (D)	0.715	< 0.5	< 0.5	0.599
Strontium (D)	457	480	461	442

nd : non détecté, <x : en dessous de la limite de quantification

4.4. AUTRES SUBSTANCES

4.4.1. DIOXANE

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 dans la catégorie 2B (cancérogène possible pour l'homme) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). Son seuil d'écotoxicité pour l'environnement est assez haut (PNEC : 57.5 mg/L, ECHA 2021).

Ce produit est utilisé comme solvant dans la fabrication de nombreux produits, 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, le site industriel de Viège en est le plus grand consommateur avec une moyenne de plus de 190 t/an (BERNARD et al. 2020). Cette substance avait été détectée en 2014 dans des eaux souterraines du Valais faisant parties du réseau NAQUA de la confédération (BERNARD et all, 2016) et depuis elle fait l'objet d'analyse dans le Léman.

Le 1,4-dioxane a été quantifié dans 10 échantillons sur 25, répartis le long de l'année, dans le Rhône à la Porte du Scex. Les concentrations mesurées varient entre non-détecté et 0.16 µg/L (Annexe 8). La charge annuelle estimée pour l'année 2022 est de 230 kg soit en nette diminution comparée aux deux dernières années (560 kg en 2021, 798 en 2020) et similaire à la valeur estimée de 2019 (182 kg). Dans les eaux du Léman au point SHL2, ses concentrations oscillent entre 0.12 et 0.43 µg/L (figure 21) mais il n'est pas toujours quantifié. Aussi bien dans le Rhône que dans le Léman, les concentrations maximales observées restent en dessous de la limite légale suisse dans l'eau potable de 6 µg/L (Annexe 2, OPBD 2016).

En général, les concentrations de 1,4-dioxane retrouvées dans le Rhône et le Léman sont dans le même ordre de grandeur, ce qui suggère qu'une plus forte charge a dû être émise dans le passé avant 2014 (BERNARD et al. 2020).

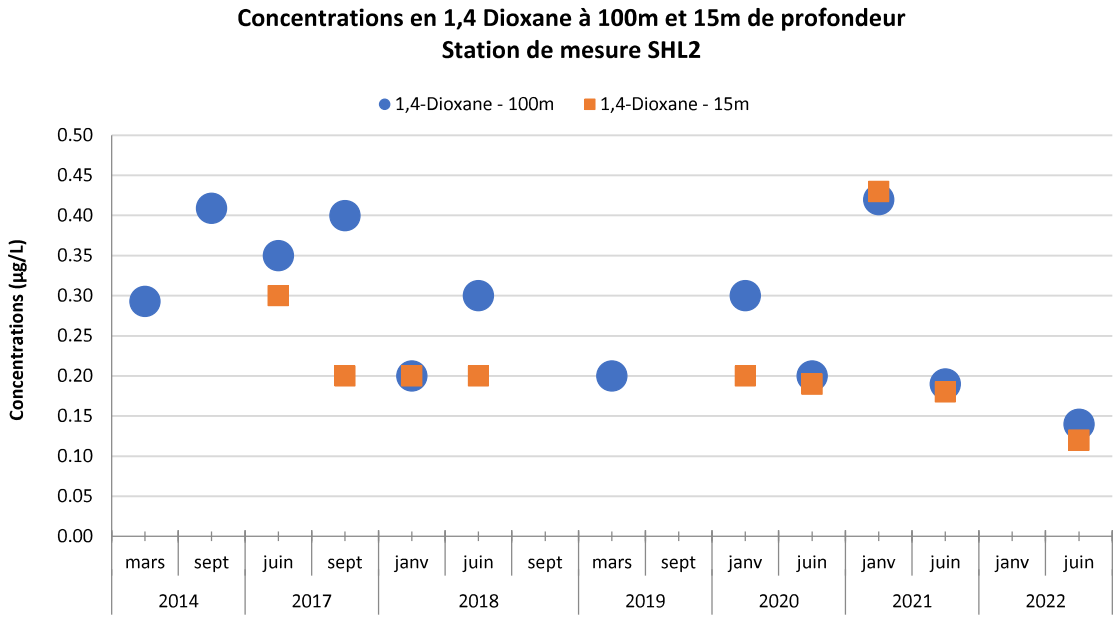


Figure 21 : Concentrations (µg/L) en 1,4-Dioxane à SHL2 à 15 et 100 m de profondeur

Figure 21 : Concentrations (µg/L) of 1,4-Dioxane in SHL2 at 15 and 100 m depth

4.4.2. BENZOTRIAZOLE ET LE TOLYLTRIAZOLE

Le 1H-benzotriazole et le tolyltriazole sont des additifs anticorrosifs employés en industrie (circuits de refroidissement) mais aussi se retrouvant dans les eaux usées de par leur utilisation dans des produits de consommation courante (détergent pour lave-vaisselle, matériel inoxydable, antibuée, …). Ils sont retrouvés dans 100 % des échantillons des eaux usées en sortie de STEP au niveau du canton de Vaud ainsi que dans les rivières (Bilan 2021 de l'épuration Vaudoises, DGE-DIREV). Le benzotriazole est également retrouvé dans tous les effluents de sortie des 6 STEP valaisannes en 2022 (le tolyltriazole n'est pas suivi dans cette campagne).

Le benzotriazole est quantifié dans tous les échantillons de la Porte du Scex en 2022 (max : 0.086 µg/L). Les concentrations de benzotriazole ont légèrement baissé dans le Rhône au fil des années et sont généralement plus basses en été qu'en hiver (figure 22). Deux pics, à la fin février et fin novembre, sont observables en 2022. La charge annuelle 2022 est de 168 kg, très similaires à 2021 (contre 161 kg en 2021, 112 kg en 2020, 120 kg en 2019).

Les concentrations du tolyltriazole, à la Porte du Scex, en 2022, varient entre des valeurs inférieures à la LOQ et un maximum de 0.048 µg/L (contre 0.063 µg/L en 2021). Il est quantifié dans 19 échantillons sur 25 (Annexe 8). Sa charge annuelle est estimée à 101 kg (contre 133 kg en 2021 et 100 kg en 2020).

La campagne amont-aval des industries montre la même tendance, le benzotriazole et de tolytriazole sont détectés dans chaque échantillon en février et en novembre 2022 à des concentrations relativement similaires entre les sites et à celles retrouvées à la Porte du Scex, indiquant des rejets continus.

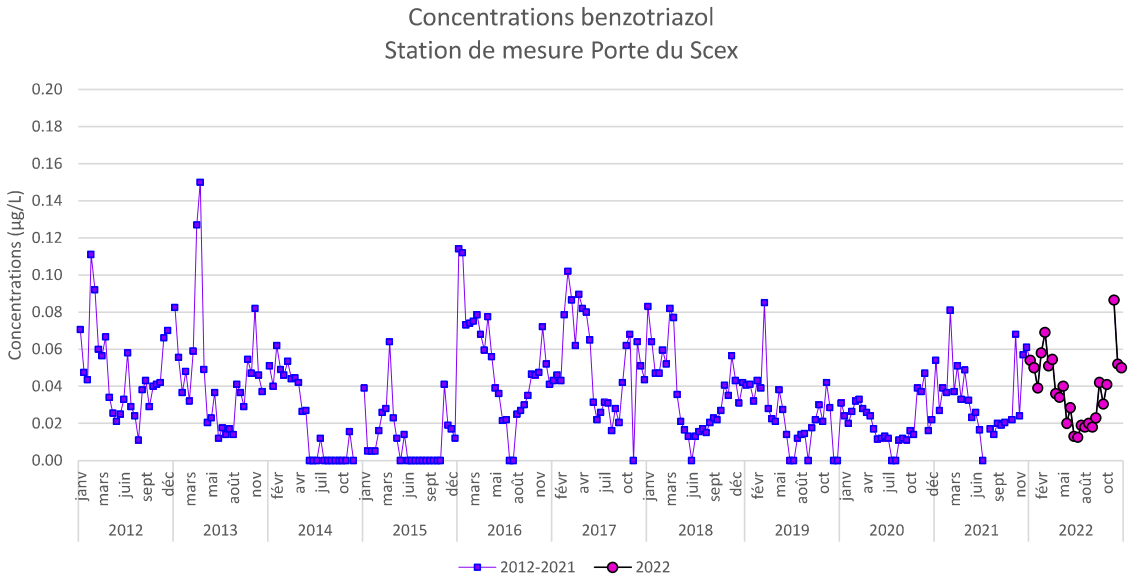


Figure 22: Evolution des concentrations du benzotriazole dans le Rhône à la Porte du Scex de 2012 à 2022

Figure 22: Evolution of benzotriazole concentrations in the Rhône River at Porte du Scex between 2012 and 2022

Au niveau du Léman, des analyses effectuées entre 2005 et 2010 indiquaient la présence de ces substances dans ses eaux (figure 22) à des concentrations variant entre 0.034 et 0.22 µg/L. Les concentrations en benzotriazole observées en 2005 sont 4 fois plus élevées que celles observées depuis 2009 indiquant une baisse d'apport au lac. En 2022, les deux substances sont détectées avec des concentrations maximales de 0.072 µg/L pour le benzotriazole et de 0.024 µg/L pour le tolyltriazole.

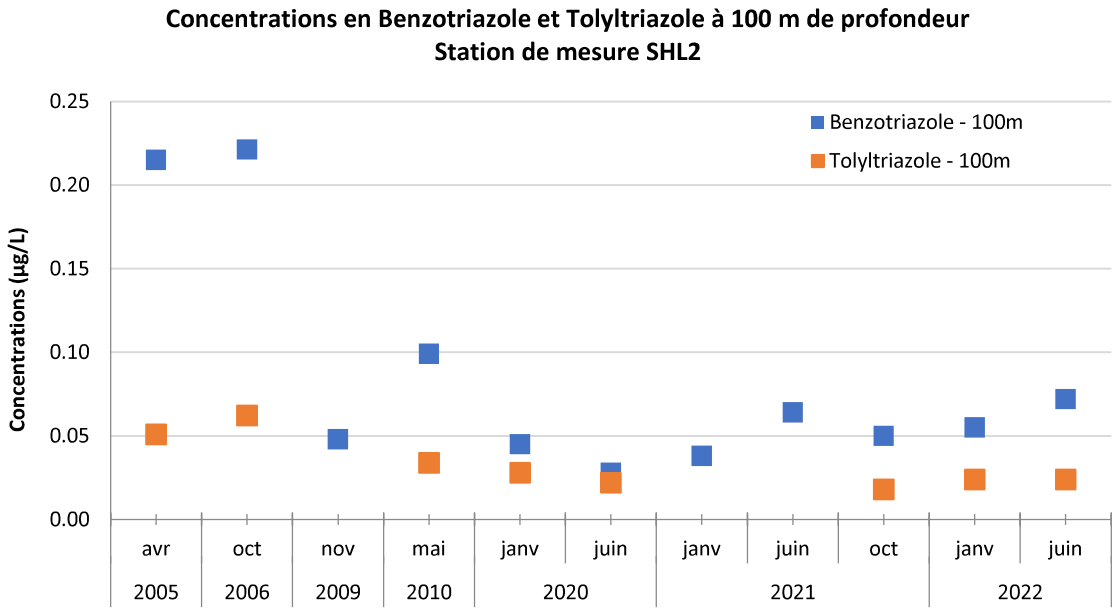


Figure 23 : Concentrations (µg/L) en Benzotriazole et Tolyltriazole à SHL2

Figure 23 : Concentrations (µg/L) en Benzotriazole et Tolyltriazole in SHL2

Les concentrations de ces 2 substances mesurées dans le Léman et le Rhône sont dans le même ordre de grandeur tout comme en 2021.

4.4.3. MTBE

Le méthyl-tert-butyl éther (MTBE) est un additif de l'essence remplaçant le plomb et parfois le benzène et d'autres hydrocarbures aromatiques. Il est aussi utilisé comme solvant dans l'industrie. Dans le Rhône, le MTBE est quantifié dans 20 échantillons sur 25 avec une concentration maximale de 0.5 µg/L en début juillet (figure 24).

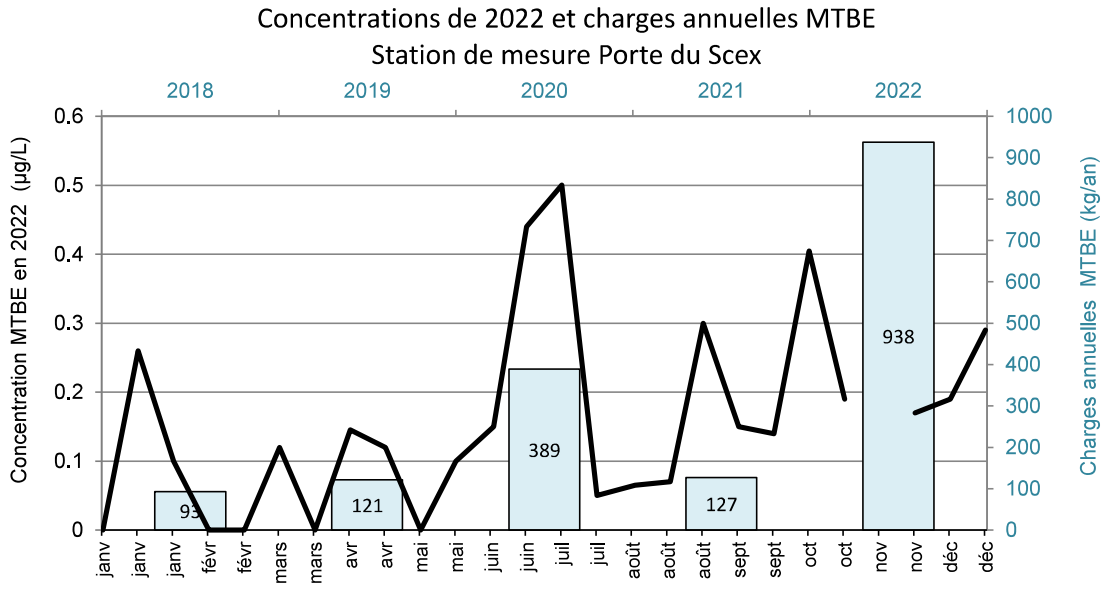


Figure 24 : Concentrations de MTBE en 2022 et charges estimées de MTBE de 2018 à 2022 dans le Rhône (Porte du Scex)

Figure 24 : MTBE Concentrations in 2022 and loads estimated between 2018 and 2022 in the Rhône River (Porte du Scex)

A cours de l'année, plusieurs pics de concentration sont observés sans être liés aux débits du Rhône. C'est une forte augmentation par rapport à 2021 où seulement 8 échantillons sur 25, en contenaient jusqu'à un maximum de 0.26 µg/L. Cette augmentation se reflète dans la charge annuelle du MTBE estimée à 938 kg alors qu'elle était de 127 kg en 2021. Cette hausse pourrait être expliquée en partie par une exfiltration d'eaux souterraines polluées en aval d'un site pollué au MTBE connu et suivi par le canton. Le MTBE, ajouté à la liste des substances recherchées dans les eaux du Léman en 2020, n'a jamais été détecté.

4.4.4. BENZIDINE

En 2019, le canton du Valais a reporté une contamination des eaux souterraines par la benzidine dans le secteur de la décharge industrielle de Gamsenried en Valais (SEN-VS, 2019). Cette substance cancérigène a commencé à être systématiquement suivie dans le Rhône suite aux pompages d'eau de la nappe phréatique dans cette rivière durant les hautes eaux en 2019, dans le cadre de la troisième correction du Rhône. Les premières analyses dans les eaux du Léman ont débuté en septembre 2019. Compte tenu que la benzidine est facilement dégradée en présence d'oxygène ainsi que par les UV, le métabolite 4-aminobiphényl y est également recherché.

Depuis 2019, la benzidine et le 4-aminobiphényl n'ont pas été détectés dans le Rhône à la Porte du Scex (LOQ: 0.001 µg/L, voir Annexe 8), ni dans la campagne amont-aval industrie (Annexe 9). Pareillement, les analyses dans le Léman n'ont pas montré de présence de la benzidine et de son métabolite au seuil de quantification analytique de 0.001 µg/L depuis 2019.

4.4.5. PFAS

Depuis 2021, certaines substances PFAS sont suivies dans le Rhône à la Porte du Scex. Ces substances font l'objet d'une attention grandissante en raison de leur toxicité, leur persistance et accumulation dans l'environnement et les êtres vivants. Les investigations ciblant les PFAS, réalisées depuis 2020 en Valais, ont révélé que 5 sites s'avèrent fortement contaminés et nécessitent un assainissement. Il s'agit de sites industriels et d'un site de formation des pompiers sur lesquels des mousses anti-incendie ont été régulièrement utilisées dans le cadre d'exercices (SEN-VS, 2022). En sus, le SEN a recensé environ 180 sites où les mousses ont été utilisées, soit lors d'exercices, soit pour des interventions par les pompiers et pour lesquels une pollution du sous-sol, voire des eaux souterraines est très probable. Au vu de l'utilisation à large échelle des mousses anti-incendie, une situation similaire peut être attendue dans les autres cantons. A ces sites probablement pollués s'ajoutent les types de sites pour lesquels une pollution aux PFAS peut être soupçonnée : ancienne décharge d'ordures ménagères, site de galvanoplastie avec bains de chrome, industrie du papier, épandage de boues de STEP, etc. A relever encore que l'utilisation courante de produits ou d'objets contenant des PFAS induit inévitablement un rejet de ces substances aux eaux de surface via les STEP.

Chaque PFAS n'a pas la même écotoxicité, ni la même toxicité pour les humains. Par exemple, certains PFAS ont un impact sur la réponse immunitaire, le métabolisme, le système hormonal et peuvent déclencher des cancers. L'ORRChim (l'ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques) interdit la production, la vente et l'utilisation de PFOS, depuis 2010, de PFOA depuis 2020 et de PFHxS depuis 2022. Le PFOS, le PFOA et le PFHxS et le PFOSF font partie de la liste de la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants.

Dans le Rhône, en 2022, 16 PFAS ont été recherchés par le canton du Valais dans les échantillons composites de 14 jours de la Porte du Scex et 17 PFAS dans la campagne amont-aval des effluents de STEP industrielles avec une limite de quantification (LOQ) à 1 ng/L. L'abaissement de la LOQ de 10 ng/L à 1 ng/L en 2022 a permis de détecter des PFAS, alors que l'année dernière, ces substances n'avaient pas été détectées. Sur 25 échantillons à la Porte du Scex, 19 échantillons quantifient au moins 1 des 16 PFAS analysés, chacun des 16 PFAS a été détecté au moins une fois durant l'année. La valeur maximum est de 15 ng/L pour le PFPeA en février 2022. L'Office fédéral de l'environnement (OFEV) suit également ces substances dans le Rhône à la Porte du Scex sur des échantillons composites en fonction du débit mais à l'heure actuelle, ces données ne sont pas encore disponibles. La campagne 2022 amont-aval des effluents de sites industriels montre que les PFAS étaient retrouvés dans chaque échantillon de février le long du Rhône mais pas dans les échantillons de novembre 2022 (3/5 échantillons, en moins grandes concentrations).

Le groupe des PFAS contenant des milliers de substances, les connaissances sur la toxicité de chaque molécule est lacunaire. Il n'y a aujourd'hui pas de valeur limite de concentration pour ces substances ou somme de substances PFAS dans la législation suisse de la protection des eaux. En outre, les valeurs limites fixées dans l'ordonnance du DFI sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessibles au public (OPBD) sont d'ores et déjà obsolètes au vu l'abaissement de la dose hebdomadaire tolérable communiquée par l'European Food Safety Authority (EFSA) en 2020. Pour interpréter les résultats, nous avons sommé les concentrations de 16 PFAS trouvées dans les échantillons de la Porte du Scex tout en tenant compte des

différentes toxicités par des facteurs de puissance relatifs (RPF, related potency factors) par rapport au PFOA. Cette méthode est appliquée par l'institut national néerlandais de la santé publique et de l'environnement (RIVM, 2021) avec des RPF issus de l'étude de Bil et al. (2021). Nous obtenons des valeurs entre 0 et 40 ng PFOA équivalents /L, la valeur maximale étant retrouvée dans un échantillon de la mi-août 2022 (40 ng PEQ/L, figure 25).

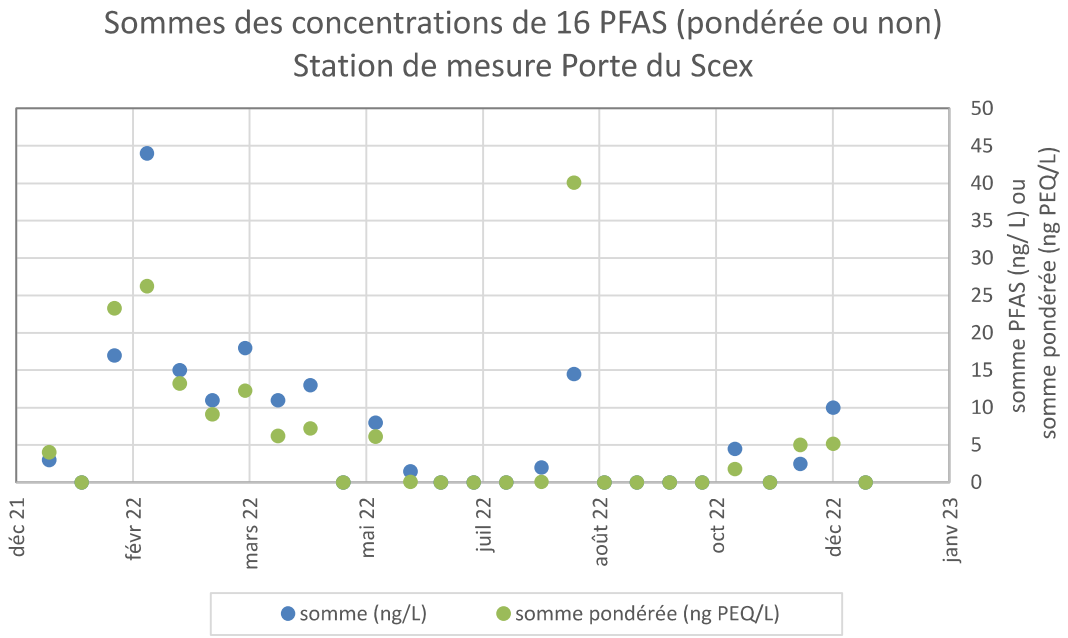


Figure 25 : Les concentrations des 16 PFAS mesurés en 2022 ont été additionnées (en bleu) ou sommées en tenant compte des différences de toxicité des ces 16 PFAS (en vert, somme pondérée selon la méthode du RIVM, 2021).

Figure 25 : The concentrations of the 16 PFAS were summed (blue) or weight-summed (green) by using the related potency factors according to the RIVM methodology (2021).

La refonte de la loi européenne « Drinking Water Directive (2020/2184) » a établi une nouvelle limite de 0.5 µg/L pour la somme de tous les PFAS. Ici, la méthode avec les facteurs RPF n'est pas appliquée. Selon cette législation, les sommes que nous obtenons à partir des PFAS trouvés dans le Rhône varient de 0 à 0.044 µg/L. La somme maximale est trouvée cette fois à la mi-février. La différence de valeur entre les deux méthodes tient du fait que la substance PFPeA mesurée à 15 ng/L en février à un RPF de 0.05, sa contribution est moins importante selon la méthode du RIVM (Figure 25).

Les comparaisons du Rhône en amont du Léman avec d'autres grandes rivières ne sont pas aisées car les méthodologies d'échantillonnage, la période d'échantillonnage, les extractions et les instruments analytiques sont différents. En gardant ceci en tête, si on compare nos valeurs avec le Rhône dans la région de Marseille sur la somme de 4 PFAS particuliers (Schmidt et al. 2019), les sommes que nous avons calculées varient entre 0 et 8 ng/L alors qu'elles sont entre 13 et 198 ng/L dans cette étude de 2019. Sur le Rhin Suisse (lac Constance à Bâle), Möller et al. 2010 ont mesuré des sommes de PFAS entre 4 ng/L à 40 ng/L, similaire aux chiffres que nous avons mesurés. Dans cette étude, une forte augmentation des sommes a pu être observée dans les eaux du Rhin en aval de la région de Leverkusen, un hotspot de pollution, ces sommes varient entre 120 ng/L et 270 ng/L. A noter que leur méthodologie comprenait l'analyse de 40 substances PFAS, mais toutes n'étaient pas détectées. Une autre étude sur le Rhin observait que la somme de 12 substances PFAS ne dépassait pas les 100 ng/L sur les stations prélevées sur le Rhin mais atteignait des grandes quantités dans la Rhur et ses affluents dû à des pollutions (somme maximale = 43'348 ng/L) (Skutlarek et al. 2006).

Ces prochaines années, les substances PFAS vont continuer à être surveillées et analysées dans le Rhône comme sur d'autres sites du canton du Valais.

4.4.6. TFA

Le TFA que l'on retrouve dans les eaux est l'anion de l'acide trifluoroacétique (CF_3COO^-), soluble dans l'eau, mobile, stable et peu biodégradable (CIPR, 2019). C'est une substance ubiquiste dans les eaux de surface, notamment en raison de sa faible dégradabilité par les processus standards d'épuration des eaux. Les sources de TFA dans l'environnement sont diverses, comme par exemple la dégradation de fluides frigorigènes (p.ex. hydrofluorocarbures (HFC), hydrochlorofluorocarbures (HCFC), hydrofluoroléfines (HFO)), la dégradation de certains produits phytosanitaires et résidus médicamenteux, les sites d'entrainement de pompiers, sites industriels chimiques (Björnsdotter, et al. 2022). Une recherche à l'échelle suisse est actuellement en cours pour trouver les principales sources de ce produit en Suisse (OFEV 2023).

Le suivi de cette substance dans le Rhône montre que cette substance est bien présente dans ses eaux en 2022. On la quantifie dans 9 prélèvements sur un total de 25 avec une concentration maximale de 4 µg/L et on la détecte dans 6 autres. En mars et en novembre 2022, cette substance est détectée en aval des sites industriels de Viège et Monthey.

La charge annuelle est estimée à 2'873 kg, soit à la même échelle que la guanylurée et de la metformine, autres substances ubiquistes. Toutefois, il faut garder en tête que la limite de quantification de la méthode étant relativement haute (1 µg/L), l'erreur sur l'estimation de la charge annuelle est élevée.

4.5. ANALYSES MULTIRÉSIDUS DE SCREENING

Les analyses multirésidus en LC-HRMS effectuées par l'EAWAG dans le Léman (SHL-2) ont permis de quantifier 24 pesticides et métabolites (tableau 10), 24 résidus médicamenteux et métabolites (tableau 11) ainsi que 12 autres substances (cf. tableau 12). L'Annexe 5 présente toutes les autres substances non retrouvées ainsi que les limites de quantification de la méthode. Les concentrations des substances ayant des critères de qualité environnementale au niveau Suisse se situent toutes en dessous de celles-ci.

Au niveau des pesticides, les résultats corroborent les analyses ciblées effectuées annuellement. De plus elles confirment les résultats de 2021 concernant la mise en évidence de deux substances : un métabolite de l'amidosulfuron (herbicide homologué en agriculture en Suisse pour certaines céréales) ainsi qu'un métabolite du chlorothalonil (fongicide interdit à la vente en Suisse avec effet immédiat le 12.12.2019[1]).

Tableau 12 : Pesticides quantifiées à SHL2 dans les campagnes de juin et octobre en LC-HRMS, en orange les substances quantifiées au-dessus de 0.01 µg/L

Tableau 12 : Pesticides quantified at SHL2 in the June and October campaigns in LC-HRMS, in orange the substances quantified above 0.01 µg/L

Substances Pesticides	N° CAS	Type	Juin		Octobre	
			C [µg/L] 1m+30m	C [µg/L] 200m+305m	C [µg/L] 1m+30m	C [µg/L] 200m+305m
2-Amino-4,6-dimethoxypyrimidine	36315-01-2	Métabolite amidosulfuron	0.025	0.059	0.021	0.049
Amidosulfuron	120923-37-7	Herbicide	<0.002	0.003	<0.002	0.003
Atrazine	1912-24-9	Herbicide	0.004	0.008	0.004	0.008
Atrazine-2-hydroxy	2163-68-0	Métabolite	0.002	0.004	0.002	0.004
Atrazine-Desethyl	6190-65-4	Métabolite	0.004	0.006	0.004	0.006
Atrazine-desethyl-2-hydroxy	19988-24-0	Métabolite	0.005	0.006	0.004	0.006
Atrazine-Desisopropyl	1007-28-9	Métabolite	0.003	0.004	0.003	0.005
Chloridazon-Desphenyl	6339-19-1	Métabolite	0.001	0.003	0.002	0.003
Chlorothalonil-TP R471811	-	Métabolite	0.026	0.027	0.024	0.031
Chlortoluron	15545-48-9	Herbicide	<0.001	0.002	<0.001	0.002
Clodinafop-propargyl	105512-06-9	Herbicide	<0.004	0.009	<0.004	0.005
Cyprodinil-TP CGA 249287		Métabolite	<0.005	0.005	<0.005	0.005.
Dimethachlor-ESA	1231710-75-0	Métabolite	0.001	0.002	<0.0009	0.001
Dimethachlor-TP CGA 369873	2387071-47-6	Métabolite	<0.0008	0.001	<0.0008	0.001
Diuron	330-54-1	Herbicide	0.002	0.003	0.002	0.003
Mecoprop	93-65-2	Herbicide	0.001	<0.0009	0.002	<0.0009

[1] https://www.blw.admin.ch/blw/fr/home/services/medienmitteilungen.msg-id-77491.html

Substances Pesticides	N° CAS	Type	Juin		Octobre	
			C [µg/L] 1m+30m	C [µg/L] 200m+305m	C [µg/L] 1m+30m	C [µg/L] 200m+305m
Metalaxyl	57837-19-1	Fongicide	0.005	0.010	0.004	0.010
Metazachlor-ESA	172960-62-2	Métabolite	0.001	0.001	<0.0008	0.001
Metolachlor	51218-45-2	Herbicide	0.002	0.003	<0.001	0.003
N,N-diethyl-3-methylbenzamid (DEET)	134-62-3	Biocide	0.005	0.006	0.006	0.008
Propiconazol	60207-90-1	Fongicide	0.001	0.003	0.001	0.003
Simazine	122-34-9	Herbicide	0.002	0.005	0.002	0.005
Terbuthylazine	5915-41-3	Herbicide	0.004	0.006	0.004	0.006
Terbuthylazine-desethyl	30125-63-4	Métabolite	0.004	0.004	0.004	0.005

Au niveau des résidus médicamenteux, les résultats corroborent les analyses ciblées effectuées annuellement. La metformine reste le principe actif le plus concentré dans le lac suivi du iomeprol et de l'oxypurinol. Les nouvelles substances avec des concentrations supérieures à 0.01 µg/L, mises en évidence en 2021 (contrastant, gabapentine...), sont confirmées exceptée la rimantadine (erreur analytique en 2021).

Tableau 133 : Substances médicamenteuses quantifiées à SHL2 dans les campagnes de juin et d'octobre en LC-HRMS, en orange les substances quantifiées au-dessus de 0.01 µg/L

Tableau 13 : Drug substances quantified at SHL2 in the June and October LC-HRMS campaigns, in orange the substances quantified above 0.01 µg/L

Substances	N° CAS	Type	Juin		Octobre	
			C [µg/L] 1m+30m	C [µg/L] 200m+305m	C [µg/L] 1m+30m	C [µg/L] 200m+305m
4-Acetamidoantipyrine	83-15-8	Métabolite paracétamol	0.003	0.005	0.005	0.004
4-Formylaminoantipyrine	1672-58-8	Métabolite	0.001	0.001	0.002	0.001
Aténolol Acid	56392-14-4	Métabolite aténolol	0.008	0.006	0.009	0.006
Benzoylecgonin	519-09-5	Métabolite cocaïne	0.002	0.001	0.002	0.001
Candesartan	139481-59-7	Antihypertenseur	0.002	0.002	0.002	0.002
Carbamazepine	298-46-4	Antiépileptique	0.006	0.016	0.006	0.017
Carisoprodol	78-44-4	Antidouleur	Oui*	oui	oui	oui
Crotamiton	483-63-6	Antiprurigineux	<0.005	<0.005	<0.005	0.005
Gabapentine	60142-96-3	Antiépileptique	0.015	0.017	0.016	0.018
Iohexol	66108-95-0	Contrastant rayons X	0.015	0.014	0.025	0.014
Iomeprol	78649-41-9	Contrastant rayons X	0.036	0.022	0.054	0.025
Lamotrigine	84057-84-1	Antiépileptiques	0.003	0.003	0.004	0.003
Mémantine	19982-08-2	Maladie Alzheimer	0.007	0.017	0.006	0.025
Mepivacaine	96-88-8	Anesthésique local	0.002	0.013	0.003	0.014
Metformine	657-24-9	Antidiabétique	0.280	0.100	0.330	0.110
Metoprolol	37350-58-6	Bêta-bloquant	0.001	0.001	0.001	0.001
Oxypurinol	2465-59-0	Métabolite allopurinol	0.033	0.078	0.039	0.076
Phenazone	60-80-0	Analgésique	0.002	0.003	0.002	0.003
Pregabalin	148553-50-8	Antiépileptique, anxiolytique	0.006	0.004	0.007	0.004
Prilocain	721-50-6	Anesthésique local	<0.0009	0.002	<0.0009	0.002
Ritalinic Acid	19395-41-6	Métabolite ritaline	0.002	0.003	0.003	0.003
Sulfamethoxazole	723-46-6	Antibiotique	<0.001	0.002	0.001	0.002
Telmisartan	144701-48-4	Antihypertenseur	0.001	0.002	0.002	0.002
Tramadol	27203-92-5	Antalgique	0.001	0.002	0.001	0.002
Acide Valsartan	164265-78-5	Métabolite valsartan	0.020	0.018	0.020	0.020

*Quantification impossible mais présence de la substance dans l'échantillon

Au niveau des autres substances, les substances les plus présentes en 2021 étaient l'acide tétrachlorophthalique et la mélanine (appelé aussi cyanuramide). Suite à des soucis analytiques, les analyses de 2022 n'ont pas pu permettre de vérifier les concentrations pour la première substance mais la mélanine reste à des niveaux de concentrations similaire à 2021, de même que l'acésulfame, le sucralose, le benzotriazole, le cylamate et le 5-Methyl-1H-Benzotriazole. La mélanine est la substance la plus concentrée dans les eaux du lac à SHL2. Cette substance est utilisée comme résine incassable (vaisselle plastique, meuble mélaminé).

Tableau 14 : Substances autres quantifiées à SHL2 dans les campagnes de juin et octobre en LC-HRMS, en orange les substances quantifiées au-dessus de 0.01 µg/L

Tableau 14 : Other substances quantified at SHL2 in the June and October LC-HRMS campaigns, in orange the substances quantified above 0.01 µg/L

Substances autres	N° CAS	Type	Juin		Octobre	
			C [µg/L] (1m+30m)	C [µg/L] (200m+305m)	C [µg/L] (1m+30m)	C [µg/L] (200m+305m)
2,4-Diamino-6-morpholino-triazine	2827-42-1	Industriel	0.003	0.004	0.002	0.004
2-5-Dichlorobenzenesulfonic Acid	88-42-6	Industriel	0.001	0.001	0.001	0.001
5-Methyl-1H-Benzotriazole	136-85-6	Anticorrosif	0.014	0.023	0.015	0.024
Acesulfame	33665-90-6	Alimentaire	0.150	0.110	0.150	0.067
Benzotriazole	95-14-7	Anticorrosif	0.042	0.058	0.043	0.057
Caféine	58-08-2	Naturel/alimentaire	0.023	<0.015	0.038	<0.015
Cyclamate	100-88-9	Alimentaire	0.022	0.006	0.030	0.007
Hexamethoxymethylmelamine	3089-11-0	Industriel	Oui*	oui	oui	oui
Mélamine	108-78-1	Industriel	0.340	0.430	0.250	0.420
Sucralose	56038-13-2	Alimentaire	0.060	0.037	0.074	0.043
Sulisobenzone	4065-45-6	Soin personnel	0.005	0.002	0.006	0.002
Triethylphosphate	78-40-0	Industriel	<0.030	<0.030	<0.030	0.039

*Quantification impossible mais présence de la substance dans l'échantillon

5. CONCLUSION

Les suivis des micropolluants dans le Léman et le Rhône amont sont regroupés dans un seul rapport pour la deuxième année consécutive. En effet, ce cours d'eau est le principal apport d'eau du le Léman, à hauteur d'environ 75 %. La stratégie d'échantillonnage est différente entre le suivi physicochimique d'une grande rivière (25 fois par an en continu) et l'analyse d'un grand lac (4 profondeurs, ponctuel, 3 fois par an), néanmoins des liens peuvent être tirés. Cette année, en plus des prélèvements à la station SHL-2, deux autres stations du Léman ont été suivies (Delta de la Dranse et Baie de Vidy). De plus, deux screening multi-résidus additionnels à l'aide d'une LC-HRMS ont eu lieu en juin et octobre à la station SHL-2.

Désormais 155 molécules sont communes entre les prélèvements du Léman et du Rhône. Comme ces substances chimiques peuvent avoir plusieurs origines ou taux de dégradation, les molécules détectées dans le Léman ne sont pas toutes retrouvées dans le Rhône et vice-versa. Sur les 268 substances analysées dans le Léman et les 188 substances dans le Rhône, 160 sont communes aux deux milieux. Généralement la limite de quantification des analyses atteinte dans le Rhône est plus élevée que celles pour le Léman.

Dans le Rhône, les substances les plus concentrées et retrouvées dans chaque échantillon sont à nouveau la metformine et la guanylurée (antidiabétique et son produit de dégradation) et ce sont également celles qui font partie des plus importantes dans les eaux du Léman. Ces produits sont trouvés dans les eaux usées et ne sont pas entièrement retenus lors de leur passage par les stations d'épuration, ce qui explique leur présence dans les eaux de surface. L'estimation de la charge annuelle des résidus médicamenteux en 2022 est de 4777 kg dans le Rhône (6'485 kg en 2021), avec plus de 90 % de cette somme provenant de la metformine et guanylurée. Une autre substance trouvée en grande quantité dans le Rhône est le TFA, analysé pour la première fois en 2022. Dans le Léman, la substance la plus concentrée est la mélamine, substance mise en évidence par les analyses de screenings multi-résidus. Des contrastants de rayons X ainsi que l'oxypurinol ont été aussi détectés à des concentrations plus importantes que 0.01 µg/L.

Au niveau des pesticides, les flux annuels totaux des pesticides ont diminué dans le Rhône, selon les mesures à la Porte du Scex (167 kg en 2022 versus 259 kg en 2021). Une des hypothèses est que la sécheresse de 2022 a limité les lessivages vers le Rhône et potentiellement l'utilisation des pesticides. A une seule occasion, les pesticides dinoterb et le glyphosate ont dépassé les 0.1 µg/L dans des échantillons de 24h lors la campagne amont et aval industries (valeur limite établie dans l'OEaux). L'origine du dinoterb, interdit mais régulièrement retrouvé dans le Rhône, n'est toujours pas établie. Aucun dépassement des limites légales existantes n'a été mis en évidence lors du suivi des micropolluants dans les eaux du Léman à la station SHL-2 en 2022.Une première étude sur les 16 substances PFAS dans le Rhône a été entreprise cette année.

Les analyses sur le Léman à la baie de Vidy et du Delta de la Dranse révèlent l'influence des rejets de stations d'épuration. Des substances issues des stations d'épuration sont trouvées sur ces deux sites mais pas à la station SHL-2 (la ciprofloxacine, le diclofénac, le métronidazole…) et les concentrations de certains résidus médicamenteux sont plus élevés qu'à SHL-2 (metformine par exemple). Cependant les pesticides ne sont pas très représentés. Cela fait sens car les zones aux abords du Léman sur ces deux lieux ne sont pas agricoles mais urbains.

Les résultats du screening de l'EAWAG dans le Léman ont confirmé les résultats de 2021 avec la mise en évidence de nouvelles substances, dont certaines, d'origine industrielles, à des concentrations importantes (> 0.1 µg/L).

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. et MANGE, P. (2016) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2014, p121, p155.

BERNARD, M., MANGE, P. et MAEDER, I., (2020) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2019, p136.

Bil, W., Zeilmaker, M., Fragki, S., Lijzen, J., Verbruggen, E., & Bokkers, B. (2021). Risk assessment of per-and polyfluoroalkyl substance mixtures: A relative potency factor approach. Environmental toxicology and chemistry, 40(3), 859-870.

Björnsdotter MK, Yeung LWY, Kärrman A, Jogsten IE. Mass Balance of Perfluoroalkyl Acids, Including Trifluoroacetic Acid, in a Freshwater Lake. Environ Sci Technol. 2022 Jan 4;56(1):251-259

BOURGEOIS, H., JAUSSI, M. et PRALONG, T. (2021) : Micropolluants dans les eaux du Rhône Amont. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2020.

Centre écotox (2020) : Les substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées (PFAS) dans l'environnement-Fiche info

Commission Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR) (2019), Acide trifluoroacétique (TFA) dans les eaux, l'eau potable et les eaux usées. Rapport n°258

DIRECTIVE CE/2020/2184 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Journal officiel n° L 435 du 23/12/2020. 62 pages.

DGE-DIREV, Bilan 2021 de l'épuration Vaudoise, Direction générale de l'environnement (DGE), Direction de l'environnement industriel, urbain et rural (DIREV),

Doppler, T. et al. (2020) : Le monitoring des eaux de surface-Extension de NAWA Trend et premiers résultats de la campagne 2018. AQUA & GAS No 7/8

European Food Safety Authority (EPSA) (2020) : PFAS dans les aliments : l'EFSA évalue les risques et définit un apport tolérable. https://www.efsa.europa.eu/fr/news/pfas-food-efsa-assesses-risks-and-sets-tolerable-intake

KLEIN, A., PLAGELLAT, C. (2018) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman, Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2017, p76.

METEOSUISSE (2021). Bulletin climatologique été 2021. Genève. 8p.

METEOSUISSE (2023): Bulletin climatologique année 2022. Genève. 17p.

Möller, A., Ahrens, L., Surm, R., Westerveld, J., van der Wielen, F., Ebinghaus, R., de Voogt, P. (2010). Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. Environmental Pollution, 158(10), 3243-3250.

OEaux (1998, révision 2020) : Ordonnance du 28 octobre 1998 sur la protection des Eaux (état au 1er avril 2020) (Suisse).

OFEV (2023). TFA : Explorer les eaux du passé. Texte de Lucienne Rey. https://www.bafu.admin.ch/bafu/fr/home/themes/eaux/dossiers/tfa-explorer-les-eaux-du-passe.html

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

ORTELLI, D., EDDER, P., RAPIN, F. et RAMSEIER GENTILE, S. (2011) : Métaux et micropolluants organiques dans les rivières et les eaux du Léman, Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2010, 65-86.

PLAGELLAT, C., CHEVRE, N, ET AL. (2022). Micropolluants dans les eaux du Rhône amont et du Léman. Campagne 2021

RIVM (2021). Memorandum on the implementation of the EFSA sum TWI of PFASs. https://www.rivm.nl/sites/default/files/2021-06/Memorandum%20on%20implementation%20of%20the%20EFSA%20sum%20TWI%20of%20PFASs.pdf

SCHALLER T. et WEHRLI B : Geochimical-Focusing of Manganese in Lake Sediments – An indicator of Deep-Water Oxygen Conditions, Aquatic Geochemistry 2 : 359-378, 1997.

Schmidt, N., Fauvelle, V., Castro-Jiménez, J., Lajaunie-Salla, K., Pinazo, C., Yohia, C., Sempere, R. (2019). Occurrence of perfluoroalkyl substances in the Bay of Marseille (NW Mediterranean Sea) and the Rhône River. Marine Pollution Bulletin, 149, 110491.

Skutlarek, Exner, M. Färber, H. (2006). Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters. Environ Sci Pollut Res 13 (5), 299-307

SEN-VS, Service de l'environnement du canton du Valais. (2019) : Ancienne décharge de Gamsenried. Mise en évidence de benzidine, Communiqué de presse, 1er avril 2019.

SEN-VS, Service de l'environnement du canton du Valais (2022) : Bilan de l'épuration des eaux usées en Valais, année 2021.

SEN-VS, Service de l'environnement du canton du Valais (2022): Sites pollués - L'assainissement de la décharge de Gamsenried et la gestion de la pollution par les PFAS parmi les priorités du canton, Communiqué aux médias, 11 octobre 2022.

WILKINSON, J. L., Boxall, A.B.A, Kolpin, D.V et al (2022) : Pharmaceutical pollution of the world's rivers. Proceedings of the National Academy of Sciences, doi: 10.1073/pnas.2113947119

DÉCISION D'EXÉCUTION (UE) 2020/1161 DE LA COMMISSION du 4 août 2020 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil

Base de données des critères de qualité du centre Ecotox : https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/

Base de données NQE Ineris : Ineris https://substances.ineris.fr/fr/page/9

Base de données ECHA et REACH sur les substances enregistrées dans l'Union Européenne : https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals

ANNEXES

ANNEXE I.

Liste des éléments traces métalliques à SHL2 en 2022

List of metallic trace elements at SHL2 in 2022

Aluminium	Cérium	Molybdène	Tungstène
Antimoine	Chrome	Nickel	Uranium
Argent	Cobalt	Plomb	Vanadium
Arsenic	Cuivre	Rubidium	Zinc
Baryum	Fer	Strontium	
Bore	Gadolinium	Thallium	
Cadmium	Manganèse	Titane	

ANNEXE II.

Liste des pesticides recherchés en 2022

List of pesticides studied in 2022

Paramètres	N° CAS	Catégorie	Rhône 2022	Léman 2022	LOQ Rhône/Léman [µg/L]	CQE (Chronique) [µg/L]
Abamectine	71751-41-2	Insecticide	X	X	0.1/0.002	0.1[2]
Alachlore	15972-60-8	Herbicide	x	X	0.01/0.001	0.1[2]
Ametryne	834-12-8	Herbicide		X	0.001	0.1[2]
Amidosulfuron	120923-37-7	Herbicide	X	X	0.01/0.005	0.1[2]
AMPA	1066-51-9	Métabolite	X	X	0.01//0.003	1500[1]/0.1[2]
Atrazine	1912-24-9	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Atrazine-2-hydroxy	2163-68-0	Métabolite, Herbicide Atrazine	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Atrazine-desethyl	6190-65-4	Métabolite, Herbicide Atrazine	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Atrazine-desethyl-2-hydroxy	19988-24-0	Métabolite, Herbicide Atrazine		X	0.001	0.1[2]
Atrazine-desethyl-desisopropyl	3397-62-4	Métabolite, Herbicide Atrazine		X	0.001	0.1[2]
Atrazine-desisopropyl	1007-28-9	Métabolite, Herbicide Atrazine	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Azoxystrobine	131860-33-8	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.2[1]/0.1[2]
Bendiocarbe	22781-23-3	Insecticide		X	0.001	0.1[2]
Benoxacor	98730-04-2	Phytoprotecteur	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Bentazone	25057-89-0	Herbicide	X	X	0.01/0.001	270[1]/0.1[2]
Benthiavalicarbe-isopropyl	177406-68-7	Fongicide		X	0.001	0.1[2]
Bicyclopyrone	352010-68-5	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Boscalide (Nicobifen)	188425-85-6	Fongicide	X	X	0.01/0.001	12[1]/0.1[2]
Buprofezine	953030-84-7	Insecticide		X	0.001	0.1[2]
Carbendazime	10605-21-7	Fongicide	X	X	0.01/0.01	2[1]/0.1[2]
Carbofuran	1563-66-2	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Chloridazon	1698-60-8	Herbicide	x	X	0.01/0,001	10[1]/0.1[2]
Chlorobromuron	13360-45-7	Herbicide		X	0.001	0.1[2]
Chlorothalonil R611968		Métabolite		X	0.05	
ChlorothalonilR417888		Métabolite	X	X	0.025/ 0.05	0.1[2]
ChlorothalonilR471811		Métabolite	X	X	0.05	0.1[2]
ChlorothalonilR611965	142733-37-7	Métabolite	X	X	0.05	0.1[2]
ChlorothalonilSYN507900		Métabolite	X	X	0.025/ 0.05	0.1[2]
Chlorotoluron	15545-48-9	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.6[1]/0.1[2]
Chlorpyriphos-ethyl	2921-88-2	Insecticide	X	X	0.01	$4.6*10^{-4}$ [1]
Clodinafop-propargyl	105512-06-9	Insecticide	x	X	0.1/0.01	0.1[2]
Clofentezine	74115-24-5	Acaricide	X	X	0.01/0.002	0.1[2]
Clomazone	81777-89-1	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Cloquintocet-mexyl	99607-70-2	Phytoprotecteur		X	0.001	0.1[2]
Cyclosulfamuron	136849-15-5	Herbicide		X	0.002	0.1[2]
Cycloxydime	101205-02-1	Herbicide		X	0.002	0.1[2]
Cyproconazole	94361-06-5	Fongicide	X	X	0.01/0.001	1.3[1]/0.1[2]
Cyprodinil	121552-61-2	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.33[1]/0.1[2]
Cyromazine	66215-27-8	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Diafenthiuron	80060-09-9	Insecticide	x	X	0.01/0.01	0.1[2]
Diazinon	333-41-5	Insecticide phosphoré	x	X	0.01/0.001	0.012[2]
Dichlorobenzamide-2,6	2008-58-4	Métabolite, Fongicide Fluopicolide	x	X	0.01/0.001	0.1[2]
Dicrotophos	141-66-2	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Dicyclanil	112636-83-6	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Difenoconazole	119446-68-3	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Difenoxuron	14214-32-5	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Dimefuron	34205-21-5	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Dimethachlore	50563-36-5	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.12[1]/0.1[2]
Dimethoate	60-51-5	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.07[1]/0.1[2]

Paramètres	N° CAS	Catégorie	Rhône 2022	Léman 2022	LOQ Rhône/Léman [µg/L]	CQE (Chronique) [µg/L]
Dimethomorphe	110488-70-5	Fongicide	X	X	0.01/0.01	0.1[2]
Dimoxystrobine	149961-52-4	Fongicide		X	0.001	0.1[2]
Dinosebe	88-85-7	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Dinoterbe	1420-07-1	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Diuron	330-54-1	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.07[2]
Endosulfan-sulfate	1031-07-8	Métabolite, Insecticide	X	X	0.01/0.01	0.1[2]
Epoxiconazole	133855-98-8	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.2[1]/0.1[2]
Ethiofencarbe	29973-13-5	Insecticide		X	0.001	0.1[2]
Ethoxysulfuron	126801-58-9	Herbicide	X	X	0.1/0.005	0.1[2]
Famoxadone	131807-57-3	Fongicide		X	0.001	0.1[2]
Fenarimol	60168-88-9	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Fenhexamide	126833-17-8	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Fenpropidine	67306-00-7	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Fenpropimorphe	67564-91-4	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.016[1]/0.1[2]
Fenpyrazamine	473798-59-3	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Fenuron	101-42-8	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Fluazifop-butyl	69806-50-4	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Fluaziname	79622-59-6	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Fludioxonil	131341-86-1	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Fluometuron	2164-17-2	Herbicide	X	X	0.01/0.01	0.1[2]
Fluroxypyr	69377-81-7	Herbicide	X	X	0.01/0.01	0.1[2]
Flurprimidole	56425-91-3	Régulateur de croissance	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Flusilazole	85509-19-9	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Foramsulfuron	173159-57-4	Herbicide	X	X	0.01/0.002	0.017[1]/0.1[2]
Furalaxyl	57646-30-7	Fongicide		X	0.001	0.1[2]
Furathiocarbe	65907-30-4	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Glufosinate	51276-47-2	Herbicide	X	X	0.01/0.002	0.1[2]
Glyphosate	1071-83-6	Herbicide	X	X	0.01/0.003	120[1]/0.1[2]
Hexaflumuron	86479-06-3	Insecticide	X	X	0.01/0.01	0.1[2]
Imazalil	35554-44-0	Fongicide		X	0.001	0.1[2]
Imidaclopride	138261-41-3	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.013[2]
Indoxacarbe	173584-44-6	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Iodosulfuron-methyl	144550-36-7	Herbicide	X	X	0.01/0.002	0.1[2]
Ipconazole	125225-28-7	Fongicide		X	0.001	0.1[2]
Isoproturon	34123-59-6	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.64[1]/0.1[2]
Isopyrazam	881685-58-1	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Isoxaben	82558-50-7	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Lenacile	2164-08-1	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Linuron	330-55-2	Herbicide	X	X	0.01/0.01	0.26[1]/0.1[2]
Lufenuron	103055-07-8	Insecticide	X	X	0.01/0.01	0.1[2]
Mandipropamid	374726-62-2	Fongicide	X	X	0.01/0.001	14.6[1]/0.1[2]
MCPA	94-74-6	Herbicide	X	X	0.01/0.01	0.66[2]
Mecoprop	7085-19-0	Herbicide	X	X	0.01/0.001	3.6[1]/0.1[2]
Mepanipyrim	110235-47-7	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Mesotrione	104206-82-8	Herbicide	X	X	0.01/0.01	0.1[2]
Metaflumizone	139968-49-3	Insecticide		X	0.005	0.1[2]
Metalaxyl	57837-19-1	Fongicide	X	X	0.01/0.001	20[1]/0.1[2]
Metamitrone	41394-05-2	Herbicide		X	0.001	4.0[1]/0.1[2]
Metazachlore	67129-08-2	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.02[2]
Metconazole	125116-23-6	Fongicide		X	0.001	0.1[2]
Methamidophos	10265-92-6	Insecticide		X	0.002	0.1[2]
Methidathion	950-37-8	Insecticide	X	X	0.01/0.01	0.1[2]
Methoxyfenozide	161050-58-4	Insecticide	X	X	0.01/0.01	0.086[1]/0.1[2]
Metobromuron	3060-89-7	Herbicide		X	0.001	0.1[2]
Metolachlore	51218-45-2	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.69[1]/0.1[2]
Metoxuron	19937-59-8	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Metribuzine	21087-64-9	Herbicide	X	X	0.01/0.01	0.058[2]
Metsulfuron-methyl	74223-64-6	Herbicide	x	X	0.01/0.001	0.1[2]
Molinate	2212-67-1	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]

Paramètres	N° CAS	Catégorie	Rhône 2022	Léman 2022	LOQ Rhône/Léman [µg/L]	CQE (Chronique) [µg/L]
Monolinuron	1746-81-2	Herbicide		X	0.001	0.1[2]
Nicosulfuron	111991-09-4	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.0087[2]
Orthosulfamuron	213464-77-8	Herbicide	X	X	0.01/0.005	0.1[2]
Oryzalin	19044-88-3	Herbicide	X	X	0.01/0.01	0.1[2]
Oxadixyl	77732-09-3	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Penconazole	66246-88-6	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Phosalone	2310-17-0	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Picoxystrobin	117428-22-5	Fongicide	X	X	0.01	0.072[1]/0.1[2]
Pinoxaden	243973-20-8	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Pirimicarbe	23103-98-2	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.09[2]
Pretilachlor	51218-49-6	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Prochloraze	67747-09-5	Fongicide		X	0.001	0.1[2]
Profenophos	41198-08-7	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Prometryne	7287-19-6	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Propamocarbe	24579-73-5	Fongicide	x	X	0.01/0.001	1000[1]/0.1[2]
Propanil	709-98-8	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Propazine	139-40-2	Herbicide		X	0.001	0.1[2]
Propiconazole	60207-90-1	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Propoxur	114-26-1	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Propyzamide	23950-58-5	Herbicide		X	0.001	0.063[1]/0.1[2]
Prosulfocarbe	52888-80-9	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Pymetrozine	123312-89-0	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Pyrifenox	88283-41-4	Fongicide	X	X	0.01/0.01	0.1[2]
Pyriftalide	135186-78-6	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Pyrimethanil	53112-28-0	Fongicide		X	0.001	0.1[2]
Sebuthylazine	7286-69-3	Herbicide		X	0.001	0.1[2]
Secbumeton	26259-45-0	Herbicide		X	0.001	0.1[2]
Simazine	122-34-9	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Simazine-2-hydroxy	2599-11-3	Métabolite, Herbicide Simazine	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Solatenol	1072957-71-1	Fongicide	X	X	0.01/0.005	0.1[2]
Spinosade	168316-95-8	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Spiroxamine	118134-30-8	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.630[1]/0.1[2]
Sulfometuron-methyl	74222-97-2	Herbicide		X	0.001	0.1[2]
Tebuconazole	107534-96-3	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.24[1]/0.1[2]
Tebufenpyrade	119168-77-3	Acaricide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Tebutame	35256-85-0	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Teflubenzuron	83121-18-0	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Terbumeton	33693-04-8	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Terbuthylazine	5915-41-3	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.22[1]/0.1[2]
Terbuthylazine-desethyl	30125-63-4	Métabolite, Herbicide Terbuthylazine	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Terbuthylazine-2-hydroxy	66753-07-9	Métabolite, Herbicide Terbuthylazine	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Terbutryne	886-50-0	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.065[2]
Tetraconazole	112281-77-3	Fongicide		X	0.001	0.1[2]
Thiabendazole	148-79-8	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Thiaclopride	111988-49-9	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.01[2]
Thiamethoxam	153719-23-4	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.042[2]
Thiobencarbe	28249-77-6	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Thiocyclame	31895-21-3	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Triasulfuron	82097-50-5	Herbicide		X	0.001	0.1[2]
Trifloxystrobine	141517-21-7	Fongicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Trifloxysulfuron	145099-21-4	Herbicide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Triflumuron	64628-44-0	Insecticide	X	X	0.01/0.001	0.1[2]
Trifluraline	1582-09-8	Herbicide	X	X	0.1/0.01	0.1[2]

[1] : Critère de qualité environnementale chronique (https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/)

[2] : limites annexe 2 OEaux

ANNEXE III.

Liste des résidus médicamenteux recherchés en 2022

List of pharmaceutical residues investigated in 2022

Paramètres	N° CAS	Catégorie	Rhône 2022	Léman 2022	LOQ Rhône/Léman [µg/L]	CQE (Chronique) [µg/L]
17-α-Ethinylestradiol	57-63-6	Hormone de synthèse		X	0.005	0.000037[1]
Acide mefenamique	61-68-7	Analgésique		X	0.001	1.1[1]
Amoxicilline	26787-78-0	Antibiotique		X	0.01	
Atenolol	29122-68-7	Bêta-bloquant		X	0.001	150[1]
Azithromycine	83905-01-5	Antibiotique	X	X	0.01	0.19[2]
Benzonatate	104-31-4	Antitussif	X	X	0.01/0.001	
Bezafibrate	41859-67-0	Hypolipémiant		X	0.001	2.3[1]
Apixaban	503612-47-3	Anticoagulant	X	X	0.01	
Bupivacaine	38396-39-3	Anesthésique	X	X	0.01/0.001	
Carbamazepine	298-46-4	Antiépileptique	X	X	0.01/0.001	2.0[1]
Carbidopa	28860-95-9	Maladie de parkinson	X	X	0.01	
Carisoprodol	78-44-4	Anti-douleur	X	X	0.01/0.004	
Ceftiofur	80370-57-6	Antibiotique		X	0.004	
Cibamino-(S)	109010-60-8	Intermédiaire	X	X	0.01	
Ciprofloxacine	85721-33-1	Antibiotique		X	0.001	0.089[1]
Clarithromycine	81103-11-9	Antibiotique	X	X	0.01	0.12[1]
Clindamycine	18323-44-9	Antibiotique		X	0.001	
Clotrimazole	23593-75-1	Antifongique		X	0.01	
Cloxacilline	61-72-3	Antibiotique		X	0.001	
Cocaine	50-36-2	Stupéfiant		X	0.001	
Codeine	76-57-3	Analgésique/ narcotique		X	0.001	
Deanol	108-01-0	Cosmétique/Traitement asthénie	X	X	0.05/0.1	
Dexamethasone	50-02-2	Anti-inflammatoire		X	0.004	
Diazepam	439-14-5	Anxiolytique		X	0.004	
Diclofenac	15307-86-5	Analgésique	X	X	0.01	0.05[2]
Estriol	50-27-1	Hormone		X	0.005	
Estrone	53-16-7	Hormone		X	0.005	0.0036[1]
Fenofibrate	49562-28-9	Traitement cholestérol		X	0.001	
Fluconazole	86386-73-4	Antifongique		X	0.001	
Furosemide	54-31-9	Diurétique		X	0.004	
Gemfibrozil	25812-30-0	Hypolipémiant		X	0.004	
Guanylurea	141-83-3	Produit dégradation Metformine	X	X	0.05	
Ibuprofene	15687-27-1	Analgésique		X	0.004	0.011[1]
Irbesartan	138402-11-6	Antihypertenseur	X	X	0.01/0.004	700[1]
Ketoprofene	22071-15-4	Analgésique		X	0.004	
Lorazepam	846-49-1	Anxiolytique		X	0.001	
Memantine hydrochloride	41100-52-1	Traitement Alzheimer	X	X	0.01	
Mepivacaine	96-88-8	Anesthésique local	X	X	0.01/0.004	
Metformine	657-24-9	Antidiabétique	X	X	0.01/0.010	160[1]
Methadone	76-99-3	Analgésique/ narcotique		X	0.004	
Methenamine	100-97-0	Antiseptique	X	X	0.05/0.01	
Metoprolol	37350-58-6	Bêta-bloquant		X	0.004	8.6[1]
Metronidazole	443-48-1	Antibiotique		X	0.004	
Miconazole	22916-47-8	Antifongique		X	0.01	
Mirtazapine	85650-52-8	Antidépresseur		X	0.004	
Morphine	57-27-2	Antalgique/narcotique		X	0.001	
Nadolol	42200-33-9	Bêta-bloquant		X	0.004	
Naproxene	22204-53-1	Analgésique		X	0.001	1.7[1]
Norfloxacine	70458-96-7	Antibiotique		X	0.001	
O-desméthylvenlafaxine	93413-62-8	Antidépresseur		X	0.01	
Oxazepam	604-75-1	Anxiolytique		X	0.001	
Pantoprazole	102625-70-7	Traitement Ulcère		X	0.001	

Paramètres	N° CAS	Catégorie	Rhône 2022	Léman 2022	LOQ Rhône/Léman [µg/L]	CQE (Chronique) [µg/L]
Paracetamol	103-90-2	Analgésique		X	0.001	
Pravastatine	81093-37-0	Hypolipémiant		X	0.001	
Prilocaine	721-50-6	Anesthésique	X	X	0.01/0.001	
Primidone	125-33-7	Analgésique		X	0.004	
Propofol	2078-54-8	Anesthésique	X	X	0.01	
Propranolol	525-66-6	Bêta-bloquant		X	0.001	0.16[1]
Ribavarine	36791-04-5	Virostatique	X	X	0.1/0.1	
Risperidone	106266-06-2	Antipsychotique		X	0.001	
Ropivacaine	84057-95-4	Anesthésiant	X	X	0.01	
Sertraline	79617-96-2	Psychotrope		X	0.001	
Simvastatine	79902-63-9	Hypolipémiant		X	0.004	
Sulfadimethoxine	122-11-2	Antibiotique		X	0.004	
Sulfamethazine	57-68-1	Antibiotique		X	0.001	30[1]
Sulfamethoxazole	723-46-6	Antibiotique	X	X	0.01/0.004	0.6[1]
Ticlopidine	55142-85-3	Antiagrégant plaquettaire	X	X	0.01/0.001	
Torasemide	56211-40-6	Anti-Hypertenseur		X	0.001	
Tramadol	27203-92-5	Antalgique, narcotique		X	0.001	
Trimetazidine-dihydrochloride	13171-25-0	Traitement vertige et angine poitrine	X	X	0.01/0.001	
Triméthoprime	738-70-5	Antibiotique		X	0.01	
Tylosine	1401-69-0	Bactériostatique macrolide		X	0.004	
Venlafaxine	93413-69-5	Antidépresseur		X	0.004	
Xipamide	14293-44-8	Diurétique	X	X	0.01/0.004	
Zolpidem	82626-48-0	Somnifère		X	0.001	
β-Estradiol	50-28-2	Hormone		X	0.005	0.0004[1]

[1] : Critère de qualité environnementale chronique (https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/)
[2] : limites annexe 2 OEaux

ANNEXE IV.

Liste des autres substances recherchées en 2022

List of other substances studied in 2022

Paramètres	N° CAS	Catégorie	Rhône 2022	Léman 2022	LOQ Rhône/Léman [µg/L]	CQE (Chronique) [µg/L]
Benzotriazole	95-14-7	Additif anticorrosion	X	X	0.01	19[1]
Tolytriazole	29385-43-1	Additif anticorrosion	X	X	<5/0.01	
1,4- Dioxane	123-91-1	Solvant	X	X	0.001/0.05	
Methyl tert-butyl éther (MTBE)	1634-04-4	Additif essence	X	X	0.1	
Benzidine	92-87-5	Additif	X	X	0.001	
4-Aminobiphenyl	92-67-1	Métabolite - Benzidine	X	X	0.001	
Substance 1			X		0.01	
Substance 2			X		0.01	
Substance 3			X		0.01	
Substance 4			X		0.01	
Substance 5			X		0.01	
Substance 6			X		0.01	
Substance 7			X		0.01	
Substance 8			X		0.01	
Substance 9			X		0.01	
Substance 10			X		0.01	
Substance 11			X		0.01	
Acide perfluorobutane sulfonique (PFBS)			X		0.01	
Acide perfluorobutanoïque (PFBA)			X		0.01	
Acide perfluorodécanoïque (PFDA)			X		0.01	
Acide perfluoroheptanoïque (PFHpA)			X		0.01	
Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS)			X		0.01	
Acide perfluorohexanoïque (PFHxA)			X		0.01	
Acide perfluorononanoïque (PFNA)			X		0.01	
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)			X		0.01	
Acide perfluorooctanoïque (PFOA)			X		0.01	
Acide perfluoropentanoïque (PFPeA)			X		0.01	
Acide perfluoroundécanoïque (PFUnA)			X		0.01	
Acide perfluorododécanoïque (PFDoDA)			X		0.002	
Acide perfluorodécane sulfonique (PFDS)			X		0.001	
Acide perfluoroheptane sulfonique (PFHpS)			X		0.001	
Acide perfluoropentane sulfonique (PFPeS)			X		0.001	
Acide perfluorotetradécanoïque (PFTA)			X		0.002	
Acide trifluoroacétique (TFA)			X		1	

[1] : Critère de qualité environnementale chronique (https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/)
[2] : limites annexe 2 OEaux

ANNEXE V.

Liste des autres substances recherchées dans les eaux du Léman lors de l'analyse multi résidus en LC-HRMS en 2022

List of other substances studied in Lake Geneva waters during the multiresidue analysis using LC-HRMS in 2022

Catégorie	Substance	N° CAS	Type	LOQ (µg/L)
Autres	2,4-Diamino-6-morpholino-triazine	2827-42-1	Produit chimique industriel	0.0007
Autres	2-5-Dichlorobenzenesulfonic Acid	88-42-6	Produit chimique industriel	0.0006
Pesticides	2-Amino-4,6-dimethoxypyrimidine	36315-01-2	Métabolite	0.002
Résidus médicamenteux	4-Acetamidoantipyrin	83-15-8	Métabolite	0.001
Résidus médicamenteux	4-Formylaminoantipyrine	1672-58-8	Métabolite	0.001
Autres	5-Methyl-1H-Benzotriazol	136-85-6	Anticorrosif	0.010
Autres	Acesulfam	33665-90-6	Additif alimentaire	0.001
Pesticides	Amidosulfuron	120923-37-7	Herbicide	0.002
Résidus médicamenteux	Atenolol Acid	56392-14-4	Métabolite	0.001
Pesticides	Atrazine	1912-24-9	Herbicide	0.0005
Pesticides	Atrazine-2-hydroxy	2163-68-0	Métabolite	0.001
Pesticides	Atrazine-Desethyl	6190-65-4	Métabolite	0.0007
Pesticides	Atrazine-desethyl-2-hydroxy	19988-24-0	Métabolite	0.001
Pesticides	Atrazine-Desisopropyl	1007-28-9	Métabolite	0.001
Autres	Benzotriazol	95-14-7	Anticorrosif	0.007
Résidus médicamenteux	Benzoylecgonin	519-09-5	Métabolite	0.0006
Autres	Caffeine	58-08-2	Substance naturelle	0.015
Résidus médicamenteux	Candesartan	139481-59-7	Résidus médicamenteux	0.0007
Résidus médicamenteux	Carbamazepine	298-46-4	Résidus médicamenteux	0.0006
Résidus médicamenteux	Carisoprodol	78-44-4	Résidus médicamenteux	Qualitatif
Pesticides	Chloridazon-desphenyl	6339-19-1	Métabolite	0.0007
Pesticides	Chlorothalonil-TP R471811	6339-19-1	Métabolite	0.001
Pesticides	Chlortoluron	15545-48-9	Herbicide	0.001
Pesticides	Clodinafop-propargyl	105512-06-9	Herbicide	0.004
Résidus médicamenteux	Crotamiton	483-63-6	Résidus médicamenteux	0.005
Autres	Cyclamat	100-88-9	Additif alimentaire	0.0005
Pesticides	Cycloxydim-TP BH 517-TSO E/Z-isomer	100-88-9	Métabolite	0.005
Pesticides	Cyprodinil-TP CGA 249287	100-88-9	Métabolite	0.005
Pesticides	Dimethachlor-ESA	1231710-75-0	Métabolite	0.0009
Pesticides	Dimethachlor-TP CGA 369873	2387071-47-6	Métabolite	0.0008
Pesticides	Diuron	330-54-1	Herbicide	0.002
Résidus médicamenteux	Gabapentin	60142-96-3	Résidus médicamenteux	0.006
Autres	Hexamethoxymethylmelamine	3089-11-0	Produit chimique industriel	Qualitatif
Résidus médicamenteux	Iohexol	66108-95-0	Agent de contraste radiographique	0.008
Résidus médicamenteux	Iomeprol	78649-41-9	Agent de contraste radiographique	0.015
Résidus médicamenteux	Lamotrigin	84057-84-1	Résidus médicamenteux	0.0006
Pesticides	Mecoprop	93-65-2	Herbicide	0.0009
Autres	Melamin	108-78-1	Produit chimique industriel	0.009
Résidus médicamenteux	Memantin	19982-08-2	Résidus médicamenteux	0.005
Résidus médicamenteux	Mepivacaine	96-88-8	Résidus médicamenteux	0.002
Pesticides	Metalaxyl	57837-19-1	Fongicide	0.001
Pesticides	Metazachlor-ESA	172960-62-2	Métabolite	0.0008
Résidus médicamenteux	Metformin	657-24-9	Résidus médicamenteux	0.003
Pesticides	Metolachlor	51218-45-2	Herbicide	0.001
Résidus médicamenteux	Metoprolol	37350-58-6	Résidus médicamenteux	0.0006
Pesticides	N,N-diethyl-3-methylbenzamid (DEET)	134-62-3	Biocide	0.001
Résidus médicamenteux	Oxypurinol	2465-59-0	Métabolite	0.002
Résidus médicamenteux	Phenazone	60-80-0	Résidus médicamenteux	0.0006
Résidus médicamenteux	Pregabalin	148553-50-8	Résidus médicamenteux	0.001
Résidus médicamenteux	Prilocain	721-50-6	Résidus médicamenteux	0.0009

Catégorie	Substance	N° CAS	Type	LOQ (µg/L)
Résidus médicamenteux	Propranolol	525-66-6	Résidus médicamenteux	0.0006
Pesticides	Propiconazol	60207-90-1	Fongicide	0.0006
Résidus médicamenteux	Rimantadin	13392-28-4	Résidus médicamenteux	0.005
Résidus médicamenteux	Ritalinic Acid	19395-41-6	Métabolite	0.0006
Pesticides	Simazin	122-34-9	Herbicide	0.0006
Pesticides	Simazine-2-hydroxy	2599-11-3	Métabolite	0.0008
Résidus médicamenteux	Sitagliptin	486460-32-6	Résidus médicamenteux	0.003
Autres	Sucralose	56038-13-2	Additif alimentaire	0.006
Résidus médicamenteux	Sulfamethoxazole	723-46-6	Résidus médicamenteux	0.001
Autres	Sulisobenzone	4065-45-6	Produit de soin personnel	0.0006
Pesticides	Sum Propazine-2-hydroxy + Terbuthylazin-2-hydroxy	7374-53-0 + 66753-07-9	Métabolite	0.0005
Résidus médicamenteux	Telmisartan	144701-48-4	Résidus médicamenteux	0.001
Pesticides	Terbuthylazine	5915-41-3	Herbicide	0.0007
Pesticides	Terbuthylazine-desethyl	30125-63-4	Métabolite	0.0005
Autres	Tetracarbonitrilpropen	32019-26-4	Produit chimique industriel	Solution d'étalonnage instable
Autres	Tetrachlorophthalic acid	632-58-6	Produit chimique industriel	Solution d'étalonnage instable
Résidus médicamenteux	Tramadol	27203-92-5	Résidus médicamenteux	0.0006
Autres	Triethylphosphat	78-40-0	Produit chimique industriel	0.030
Résidus médicamenteux	Valsartan Acid	164265-78-5	Métabolite	0.001
Résidus médicamenteux	Venlafaxine	93413-69-5	Résidus médicamenteux	0.003

ANNEXE VI.

Résultats des mesures de pyréthrinoïdes avec les limites de quantification (MLOQ), les normes de qualité environnementale chroniques (AA- EQS) et aiguës (MAC-EQS) (selon la page d'accueil du centre écotox 23.12.2022) en pg/L.

Results of pyrethroid measurements with the method limits of quantification (MLOQ), chronic environmental quality norms (AA-EQS) and acute environmental quality norms (MAC-EQS) (according to the home page of the ecotox center 23.12.2022) in pg/L.

Substance	Étalon interne	MLOQ [pg/L]	Mélange 1 :1 (Juin et ctobre) 1+30m [pg/L]	Mélange 1 :1 (Juin et ctobre) 200+305 m [pg/L]	AA- EQS [pg/L]	MAC- EQS [pg/L]
Chlorpyrifos-methyl	Chlorpyrifos-methyl D6	5	<5	<5	1’000	7’300
Cyhalothrin	Cyhalothrin D5	40	<40	<40	22	190
Etofenprox	Etofenprox D5	40	<40	<40		
Fenvalerate	Fenvalerate D7	20	<20	<20		
Fluvalinate-tau		10	<10	<10		
Tefluthrin		20	<20	<20		
Metofluthrin		160	<160	<160		
Phenothrin		40	<40	<40		
Cyphenothrin		40	<40	<40		
Cypermethrin	Cypermethrin D6	20	<20	<20	30	440
Transfluthrin		40	<40	<40		
Chlorpyrifos	Chlorpyrifos D10	40	<40	<40	460	4’400
Bifenthrin	Bifenthrin D5	40	<40	<40		
Acrinathrin		NA	NA	NA		
Cyfluthrin		20	<20	<20		
Deltamethrin	Deltamethrin D5	20	<20	<20	1.7	17
Permethrin	Permethrin D5	250	<250	<250		
Empenthrin		NA	NA	NA		

ANNEXE VII.

Date et période d'échantillonnage à la Porte du Scex Rhône 2022

Date and sampling period at Porte du Scex Rhone 2022

Dates de la fin de l'échantillonnage	Période prélèvement (jour)	Dates de la fin de l'échantillonnage	Période prélèvement (jour)
03.01.2022	14	04.07.2022	14
17.01.2022	14	18.07.2022	14
31.01.2022	14	02.08.2022	15
14.02.2022	14	16.08.2022	14
28.02.2022	14	29.08.2022	13
14.03.2022	14	12.09.2022	14
28.03.2022	14	26.09.2022	14
11.04.2022	14	10.10.2022	14
25.04.2022	14	24.10.2022	14
09.05.2022	14	08.11.2022	Prélèvement manque, problème avec l'instrument de prélèvement
23.05.2022	14	21.11.2022	13
07.06.2022	15	05.12.2022	14
20.06.2022	13	19.12.2022	14

ANNEXE VIII.

Concentration campagne Rhône (Porte du Scex) en µg/L

Concentration campaign for the Rhone River (Porte du Scex) in µg/L

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
Concentrations en µg/L		Date de fin de l'échantillon-nage	03.01.2022	17.01.2022	31.01.2022	14.02.2022	28.02.2022	14.03.2022	28.03.2022	11.04.2022	25.04.2022	09.05.2022	23.05.2022	07.06.2022	20.06.2022	04.07.2022	18.07.2022	02.08.2022	16.08.2022	29.08.2022	12.09.2022	26.09.2022	10.10.2022	24.10.2022	08.11.2022	21.11.2022	05.12.2022	19.12.2022
	Nom substance	LOQ (µg/L)	NA = non analysé, Case vide = non détecté, <LOQ = détecté mais non quantifié																									
PESTICIDES																												
1	2,6-Dichlorobenzamide	0.01																										
2	Abaméctine	0.1																										
3	Alachlor	0.01																										
4	Amidosulfuron	0.01																										
5	AMPA	0.01	0.0185	0.0135	<0.01	<0.01	0.023	0.019	0.021	0.053	0.056	0.048	0.018	0.014	0.012	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.022	0.029	0.02		0.029	0.02	0.017
6	Atrazine	0.01																										
7	Atrazine-2-hydroxy	0.01																										
8	Atrazine-déséthyle	0.01																										
9	Atrazine-désisopropyle	0.01																										
10	Azoxystrobine	0.01																										
11	Bénoxacor	0.01																										
12	Bentazone	0.01																							NA			
13	Bicyclopyrone	0.01																									0.011	0.011
14	Boscalid	0.01																										
15	Carbendazime	0.01																										
16	Carbofuran	0.01																										
17	Chlodinafop-propargyl	0.1																										
18	Chloridazone	0.01																										
19	Chlorothalonil R417888	0.025																										
20	Chlorothalonil R471811	0.05																										
21	Chlorothalonil R611965	0.05																										
22	Chlorothalonil SYN507900	0.025																										
24	Chlorpyrifos-éthyle	0.01																										
23	Chlortoluron	0.01																										
25	Clofentézine	0.01																										
26	Clomazone	0.01																										

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
Concentrations en µg/L		Date de fin de l'échantillon-nage	03.01.2022	17.01.2022	31.01.2022	14.02.2022	28.02.2022	14.03.2022	28.03.2022	11.04.2022	25.04.2022	09.05.2022	23.05.2022	07.06.2022	20.06.2022	04.07.2022	18.07.2022	02.08.2022	16.08.2022	29.08.2022	12.09.2022	26.09.2022	10.10.2022	24.10.2022	08.11.2022	21.11.2022	05.12.2022	19.12.2022
27	Cyproconazole	0.01																										
28	Cyprodinil	0.01																										
29	Cyromazine	0.01																										
30	Diafenthiuron	0.01																										
31	Diazinon	0.01																										
32	Dicrotophos	0.01																										
33	Dicyclanil	0.01																										
34	Difénoconazole	0.01																										
35	Difénoxuron	0.01																										
36	Diméfuron	0.01																										
37	Diméthachlore	0.01																										
38	Diméthoate	0.01																										
39	Diméthomorphe	0.01																										
40	Dinosèbe	0.01																										
41	Dinoterb	0.01				<0.01																						
42	Diuron	0.01								0.012	0.015	<0.01																
43	Endosulfan sulfate	0.01																										
44	Epoxiconazole	0.01																										
45	Ethoxysulfuron	0.1																										
46	Fénarimol	0.01													<0.01													
47	Fenhexamide	0.01																										
48	Fenpropidin	0.01																										
49	Fenpropimorphe	0.01																										
50	Fenpyrazamine	0.01																										
51	Fénuron	0.01																										
52	Fluazifop-butyl	0.01																										
53	Fluazinam	0.01																										
54	Fludioxonil	0.01																										
55	Fluométuron	0.01								0.013	0.0175	<0.01																
56	Fluroxypyr	0.01																										
57	Flurprimidol	0.01																										
58	Flusilazole	0.01																										
59	Foramsulfuron	0.01				<0.01																						
60	Furathiocarbe	0.01																										
61	Glufosinate	0.01																										
62	Glyphosate	0.01	<0.01			<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.037	0.061	0.023	0.016	0.017	0.013	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.015	0.013			0.018	<0.01	<0.01
63	Hexaflumuron	0.01																										

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
Concentrations en µg/L		Date de fin de l'échantillon-nage	03.01.2022	17.01.2022	31.01.2022	14.02.2022	28.02.2022	14.03.2022	28.03.2022	11.04.2022	25.04.2022	09.05.2022	23.05.2022	07.06.2022	20.06.2022	04.07.2022	18.07.2022	02.08.2022	16.08.2022	29.08.2022	12.09.2022	26.09.2022	10.10.2022	24.10.2022	08.11.2022	21.11.2022	05.12.2022	19.12.2022
64	Imidacloprid	0.01																										
65	Indoxacarb	0.01																										
66	Iodosulfuronmethyl	0.01			<0.01	<0.01																						
67	Isoproturon	0.01																										
68	Isopyrazam	0.01																										
69	Isoxaben	0.01																										
70	Lénacile	0.01																										
71	Linuron	0.01																										
72	Lufenuron	0.01																										
73	Mandipropamide	0.01																										
74	MCPA	0.01																										
75	Mécoprop	0.01																										
76	Mépanipyrim	0.01																										
77	Mésotrione	0.01											<0.01															
78	Métalaxyl	0.01												0.012	<0.01													
79	Métazachlore	0.01																										
80	Méthidathion	0.01																										
81	Méthoxyfénozide	0.01																										
82	Métolachlore	0.01																										
83	Métoxuron	0.01																										
84	Métribuzine	0.01																										
85	Métsulfuron-méthyle	0.01																										
86	Molinate	0.01																										
87	Nicosulfuron	0.01																										
88	Orthosulfamuron	0.01																										
89	Oryzalin	0.01																										
90	Oxadixyl	0.01																										
91	Penconazole	0.01																										
92	Phosalone	0.01																										
93	Picoxystrobine	0.01																										
94	Pinoxadène	0.01																										
95	Pirimicarbe	0.01																										
96	Prétilachlore	0.01																										
97	Profénofos	0.01																										
98	Prométryne	0.01																										
99	Propamocarbe	0.01																										
100	Propanil	0.01																										

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
Concentrations en µg/L		Date de fin de l'échantillon-nage	03.01.2022	17.01.2022	31.01.2022	14.02.2022	28.02.2022	14.03.2022	28.03.2022	11.04.2022	25.04.2022	09.05.2022	23.05.2022	07.06.2022	20.06.2022	04.07.2022	18.07.2022	02.08.2022	16.08.2022	29.08.2022	12.09.2022	26.09.2022	10.10.2022	24.10.2022	08.11.2022	21.11.2022	05.12.2022	19.12.2022
101	Propiconazole	0.01																										
102	Propoxur	0.01																										
103	Prosulfocarbe	0.01																										
104	Pymétrozine	0.01																										
105	Pyrifénox	0.01																										
106	Pyriftalide	0.01																										
107	Simazine	0.01																										
108	Simazine-2-hydroxy	0.01																										
109	Solatenol	0.01																										
110	Spinosad	0.01																										
111	Spiroxamine	0.01																										
112	Tébuconazole	0.01																										
113	Tébufenpyrade	0.01																										
114	Tébutame	0.01																										
115	Téflubenzuron	0.01																										
116	Terbuméton	0.01																										
117	Terbuthylazine	0.01																										
118	Terbuthylazine-2-hydroxy	0.01																										
119	Terbuthylazine-déséthyle	0.01																										
120	Terbutryne	0.01																										
121	Thiabendazole	0.01																										
122	Thiacloprid	0.01																										
123	Thiamethoxam	0.01																										
124	Thiobencarb	0.01																										
125	Thiocyclame	0.01																										
126	Trifloxystrobine	0.01																										
127	Trifloxysulfurone	0.01																										
128	Triflumuron	0.01																										
129	Trifluraline	0.1					<0.1																					
	Total pesticides		**0.0185**	**0.0135**	**0**	**0**	**0.023**	**0.019**	**0.021**	**0.115**	**0.1495**	**0.071**	**0.034**	**0.043**	**0.025**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0.01**	**0.037**	**0.042**	**0.02**	**NA**	**0.047**	**0.031**	**0.028**
AUTRES																												
1	Benzotriazole	0.01	0.054	0.05	0.039	0.058	0.069	0.051	0.0545	0.036	0.034	0.04	0.02	0.0285	0.013	0.0125	0.019	0.018	0.02	0.018	0.023	0.042	0.0305	0.041		0.0865	0.052	0.05
2	Tolyltriazole	0.01	0.039	0.035	0.027	0.037	0.042	0.04	0.0475	0.03	0.0245	0.044	0.019	0.0105	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.011	0.024	0.023	0.047		0.034	0.028	0.024
3	1,4-Dioxane	0.05					<0.05	0.11	0.06				0.06	0.125				0.07	0.06		0.07	0.13	0.16	0.11	NA	<0.05	<0.05	<0.05
4	Méthyl tert-butyl éther (MTBE)	0.05		0.26	0.1			0.12		0.145	0.12		0.1	0.15	0.44	0.5	0.05	0.065	0.07	0.3	0.15	0.14	0.405	0.19		0.17	0.19	0.29

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
Concentrations en µg/L		Date de fin de l'échantillon-nage	03.01.2022	17.01.2022	31.01.2022	14.02.2022	28.02.2022	14.03.2022	28.03.2022	11.04.2022	25.04.2022	09.05.2022	23.05.2022	07.06.2022	20.06.2022	04.07.2022	18.07.2022	02.08.2022	16.08.2022	29.08.2022	12.09.2022	26.09.2022	10.10.2022	24.10.2022	08.11.2022	21.11.2022	05.12.2022	19.12.2022
5	3-/4-Aminobiphenyl	0.001																										
6	Benzidine	0.001																										
7	Acide trifluoroacétique (TFA)	1	2	1	<1	<1	1	4	1	2	2						<1	<1						<1		2	2	<1
API & METABOLITES																												
1	Apixaban	0.01																										
2	Azithromycine	0.01																										
3	Benzonatate	0.01																										
4	Bupivacaïne	0.01																										
5	Carbamazépine	0.01	<0.01	<0.01		<0.01																				<0.01		
6	Carbidopa	0.01																										
7	Carisoprodol	0.01																										
8	Cibamino-(S)	0.01																										
9	Clarithromycine	0.01																										
10	Déanol	0.05																										
11	Diclofénac	0.01	0.026	0.0195	0.013	0.022	0.021	0.029	0.0215	0.015	0.013	0.019	0.011	0.012			<0.01	0.012	<0.01	<0.01	0.01	0.018	0.0185	0.024		0.038		0.023
12	Guanylurea	0.05	0.673	0.5595	0.565	0.761	1.09	1.08	1.23	0.964	1.0445	1.26	0.323	0.5945	0.365	0.259	0.279	0.247	0.17	0.148	0.197	0.426	0.316	0.493		0.238	0.231	0.622
13	Irbésartan	0.01		<0.01	<0.01	<0.01			<0.01															<0.01		<0.01		<0.01
14	Mémantine hydrochloride	0.01																							NA			
15	Mépivacaine	0.01																										
16	Metformine	0.01	0.63	0.5205	0.329	0.2965	1.08	1.1	0.8665	0.692	0.6015	0.524	0.197	0.193	0.169	0.1505	0.1335	0.119	0.119	0.145	0.143	0.365	0.373	0.444		0.662	0.562	0.472
17	Méthénamine	0.05	0.097	0.112	0.137	0.181	0.201	0.112	0.11	0.167	0.0785	0.1025	0.123							0.076	0.111	0.091	0.0715				0.182	0.054
18	Prilocaïne	0.01		<0.01		0.02	<0.01																					
19	Propofol	0.01																										
20	Ribavirine	0.1																										
21	Ropivacaïne	0.01																										
22	Sulfaméthoxazole	0.01	0.011	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01												<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01
23	Ticlopidine	0.01																										
24	Trimétazidine dihydrochloride (Vastarel®)	0.01																										
25	Xipamide	0.01																										
26	API 01	0.01																										
27	API 02	0.01																										
28	API 03	0.01																										
29	API 04	0.01																										
30	API 05	0.01																										

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
Concentrations en µg/L		Date de fin de l'échantillon-nage	03.01.2022	17.01.2022	31.01.2022	14.02.2022	28.02.2022	14.03.2022	28.03.2022	11.04.2022	25.04.2022	09.05.2022	23.05.2022	07.06.2022	20.06.2022	04.07.2022	18.07.2022	02.08.2022	16.08.2022	29.08.2022	12.09.2022	26.09.2022	10.10.2022	24.10.2022	08.11.2022	21.11.2022	05.12.2022	19.12.2022
	API 06	0.05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		NA	NA	NA
31	API 07	0.01																										
32	API 08	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0115	<0.01	0.011	<0.01	0.01	0.0105	<0.01			<0.01						<0.01							
33	API 09	0.01																										
34	API 10	0.01																										
35	API 11	0.01																										
	Total API & métabolites		1.437	1.2115	1.044	1.292	**2.445**	**2.384**	**2.228**	**1.848**	**1.748**	**1.9055**	**0.654**	**0.7995**	**0.534**	**0.4095**	**0.4125**	**0.378**	**0.289**	**0.369**	**0.461**	**0.9**	**0**	**0.961**	**NA**	**0.938**	**0.975**	**1.171**
SUBST. ALKYLEES PER- ET POLYFLUORÉS (PFAS)																												
1	PFBA	0.001	0.001		0.003	0.009	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002		0.002	0.0015				0.002	0.002	<0.001				<0.001			0.001	
2	PFBS	0.001	<0.001																<0.001	<0.001				0.0015			0.0015	
3	PFDA	0.001			0.001														0.001				<0.001					
4	PFDoDA	0.002																	0.004				<0.002					
5	PFDS	0.001			0.002		0.002	0.001											0.003				<0.001					
6	PFHpA	0.001			0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.002	0.003		0.002						0.002	<0.001	<0.001		<0.001					
7	PFHpS	0.001	0.001		0.003	0.009	0.003	0.002	0.004	0.002	0.002		0.002										<0.001				<0.001	
8	PFHxA	0.001	<0.001		0.003	0.006	0.003	0.003	0.005	0.003	0.004		0.001										<0.001				0.001	
9	PFHxS	0.001																					<0.001	0.003			0.002	
10	PFNA	0.001			<0.001								<0.001						<0.001				<0.001	<0.001				
11	PFOA	0.001			0.001	<0.001								<0.001					<0.001								0.003	
12	PFOS	0.001	0.001			0.002	<0.001		<0.001								<0.001				<0.001					0.0025		
13	PFPeA	0.001			0.002	0.015	0.001	<0.001	0.002	0.002	0.002		0.001							<0.001			<0.001				<0.001	
14	PFPeS	0.001																		<0.001							0.0015	
15	PFTA	0.002																	<0.002									
16	PFUnA	0.001																	0.0025				<0.001					
Débit moyen Porte du Scex (m3/s)			98.6	119.8	147.2	113.0	96.8	92.4	99.6	118.8	123.2	136.2	268.4	258.6	259.9	303.6	282.4	330.0	274.1	236.8	213.5	143.3	135.4	115.5	122.8	80.7	96.1	125
durée de prélèvement (jour)			14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	15.0	13.0	14.0	14.0	15.0	14.0	13.0	14.0	14.0	14.0	14.0	15.0	13.0	14.0	14

ANNEXE IX.

Campagne amont-aval sites industriels, sur le Rhône : concentration en µg/L

Campaign for upstream to downstream industries for the Rhone River: concentration in µg/L

#	Substances	Limite de quantification (ug/L)	Raron 2'627'856 / 1'128'463	Turtmann 2'620'167 / 1'128'743	Aval Martigny 2'569'614 / 1'110'236	Amont Cimo 2'564'339 / 1'123'182	SATOM 2'563'287 / 1'125'118	Raron 2'627'856 / 1'128'463	Turtmann 2'620'167 / 1'128'743	Aval Martigny** 2'569'614 / 1'110'236	Amont Cimo 2'564'339 / 1'123'182	SATOM 2'563'287 / 1'125'118
	Date de l'échantillon		**01.03.2022**	**01.03.2022**	**01.03.2022**	**01.03.2022**	**01.03.2022**	**29.11.2022**	**29.11.2022**	**29.11.2022**	**29.11.2022**	**29.11.2022**
	Météo		beau	beau	beau	beau	beau	pluvieux	pluvieux	pluvieux	pluvieux	pluvieux
	Echantillonnage (h/h)		24/24	24/24	16/24	22/24	24/24	24/24	24/24	ponctuel**	24/24	24/24
	Pesticides											
1	2,6-Dichlorobenzamide	0.01									0.051	
2	Abaméctine	0.1										
3	Alachlor	0.01										
4	Amidosulfuron	0.01										
5	AMPA	0.01	0.074	0.049	<0.01	0.015	0.02	0.038	0.0435	0.016	<0.01	<0.01
6	Atrazine	0.01										
7	Atrazine-2-hydroxy	0.01										
8	Atrazine-déséthyle	0.01										
9	Atrazine-désisopropyle	0.01										
10	Azoxystrobine	0.01										
11	Bénoxacor	0.01										
12	Bentazone	0.01										
13	Bicyclopyrone	0.01										0.073
14	Boscalid	0.01										
15	Carbendazime	0.01										
16	Carbofuran	0.01										
17	Chlodinafop-propargyl	0.1										
18	Chloridazone	0.01										
19	Chlorothalonil R417888	0.025										
20	Chlorothalonil R471811	0.05										
21	Chlorothalonil R611965	0.05										
22	Chlorothalonil SYN507900	0.025										
23	Chlorpyrifos-éthyle	0.01										
24	Chlortoluron	0.01										
25	Clofentézine	0.01										
26	Clomazone	0.01										
27	Cyproconazole	0.01										
28	Cyprodinil	0.01										
29	Cyromazine	0.01										
30	Diafenthiuron	0.01										
31	Diazinon	0.01										
32	Dicrotophos	0.01										
33	Dicyclanil	0.01										
34	Difénoconazole	0.01										
35	Difénoxuron	0.01										
36	Diméfuron	0.01										
37	Diméthachlore	0.01										
38	Diméthoate	0.01										
39	Diméthomorphe	0.01										
40	Dinosèbe	0.01										
41	Dinoterb	0.01	0.024	0.0725		0.011		0.014	<0.01		0.022	0.106

#	Substances	Limite de quantification (ug/L)	Raron 2'627'856 / 1'128'463	Turtmann 2'620'167 / 1'128'743	Aval Martigny 2'569'614 / 1'110'236	Amont Cimo 2'564'339 / 1'123'182	SATOM 2'563'287 / 1'125'118	Raron 2'627'856 / 1'128'463	Turtmann 2'620'167 / 1'128'743	Aval Martigny** 2'569'614 / 1'110'236	Amont Cimo 2'564'339 / 1'123'182	SATOM 2'563'287 / 1'125'118
	Date de l'échantillon		01.03.2022	01.03.2022	01.03.2022	01.03.2022	01.03.2022	29.11.2022	29.11.2022	29.11.2022	29.11.2022	29.11.2022
42	Diuron	0.01										<0.01
43	Endosulfan sulfate	0.01										
44	Epoxiconazole	0.01										
45	Ethoxysulfuron	0.1										
46	Fénarimol	0.01										
47	Fenhexamide	0.01										
48	Fenpropidin	0.01										
49	Fenpropimorphe	0.01										
50	Fenpyrazamine	0.01										
51	Fénuron	0.01										
52	Fluazifop-butyl	0.01										
53	Fluazinam	0.01										
54	Fludioxonil	0.01										
55	Fluométuron	0.01										<0.01
56	Fluroxypyr	0.01	<0.01									
57	Flurprimidol	0.01										
58	Flusilazole	0.01										
59	Foramsulfuron	0.01										
60	Furathiocarbe	0.01										
61	Glufosinate	0.01							<0.01			
62	Glyphosate	0.01	0.159	0.026		<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	0.017	0.03
63	Hexaflumuron	0.01										
64	Imidacloprid	0.01			0.02							
65	Indoxacarb	0.01										
66	Iodosulfuronmethyl	0.01										
67	Isoproturon	0.01										
68	Isopyrazam	0.01										
69	Isoxaben	0.01										
70	Lénacile	0.01										
71	Linuron	0.01		<0.01								
72	Lufenuron	0.01										
73	Mandipropamide	0.01										
74	MCPA	0.01										
75	Mécoprop	0.01		<0.01								
76	Mépanipyrim	0.01										
77	Mésotrione	0.01										
78	Métalaxyl	0.01										
79	Métazachlore	0.01										
80	Méthidathion	0.01										
81	Méthoxyfénozide	0.01										
82	Métolachlore	0.01										
83	Métoxuron	0.01										
84	Métribuzine	0.01										
85	Métsulfuron-méthyle	0.01										
86	Molinate	0.01										
87	Nicosulfuron	0.01										
88	Orthosulfamuron	0.01										
89	Oryzalin	0.01										
90	Oxadixyl	0.01										
91	Penconazole	0.01										
92	Phosalone	0.01										
93	Picoxystrobine	0.01										
94	Pinoxadène	0.01										

#	Substances	Limite de quantification (ug/L)	Raron 2'627'856 / 1'128'463	Turtmann 2'620'167 / 1'128'743	Aval Martigny 2'569'614 / 1'110'236	Amont Cimo 2'564'339 / 1'123'182	SATOM 2'563'287 / 1'125'118	Raron 2'627'856 / 1'128'463	Turtmann 2'620'167 / 1'128'743	Aval Martigny** 2'569'614 / 1'110'236	Amont Cimo 2'564'339 / 1'123'182	SATOM 2'563'287 / 1'125'118
	Date de l'échantillon		01.03.2022	01.03.2022	01.03.2022	01.03.2022	01.03.2022	29.11.2022	29.11.2022	29.11.2022	29.11.2022	29.11.2022
95	Pirimicarbe	0.01										
96	Prétilachlore	0.01										
97	Profénofos	0.01										
98	Prométryne	0.01										
99	Propamocarbe	0.01										
100	Propanil	0.01										
101	Propiconazole	0.01										
102	Propoxur	0.01										
103	Prosulfocarbe	0.01										
104	Pymétrozine	0.01										
105	Pyrifénox	0.01										
106	Pyriftalide	0.01										
107	Simazine	0.01										
108	Simazine-2-hydroxy	0.01										
109	Solatenol	0.01										
110	Spinosad	0.01										
111	Spiroxamine	0.01										
112	Tébuconazole	0.01										
113	Tébufenpyrade	0.01										
114	Tébutame	0.01										
115	Téflubenzuron	0.01										
116	Terbuméton	0.01										
117	Terbuthylazine	0.01										
118	Terbuthylazine-2-hydroxy	0.01										
119	Terbuthylazine-déséthyle	0.01										
120	Terbutryne	0.01										
121	Thiabendazole	0.01										
122	Thiacloprid	0.01										
123	Thiamethoxam	0.01										
124	Thiobencarb	0.01										
125	Thiocyclame	0.01										
126	Trifloxystrobine	0.01										
127	Trifloxysulfurone	0.01										
128	Triflumuron	0.01										
129	Trifluraline	0.1										
	API et métabolites											
1	Apixaban	0.01										
2	Azithromycine	0.01										
3	Benzonatate	0.01										
4	Bupivacaïne	0.01										
5	Carbamazépine	0.01									<0.01	<0.01
6	Carbidopa	0.01										
7	Carisoprodol	0.01										
8	Cibamino-(S)	0.01										
9	Clarithromycine	0.01										
10	Déanol	0.05										
11	Diclofénac	0.01	0.051	0.037	0.016	0.015	0.016	0.017	0.027	0.023	0.024	0.021
12	Guanylurea	0.05	0.415	0.286	0.775	0.648	1.03	0.143	0.242	0.283	0.206	0.315
13	Irbésartan	0.01	<0.01	<0.01							<0.01	<0.01
14	Mémantine hydrochloride	0.01										
15	Mépivacaine	0.01										
16	Metformine	0.01	1.19	0.5325	0.753	0.773	0.961	0.376	0.4745	0.31	0.662	0.591

#	Substances	Limite de quantification (ug/L)	Raron 2'627'856 / 1'128'463	Turtmann 2'620'167 / 1'128'743	Aval Martigny 2'569'614 / 1'110'236	Amont Cimo 2'564'339 / 1'123'182	SATOM 2'563'287 / 1'125'118	Raron 2'627'856 / 1'128'463	Turtmann 2'620'167 / 1'128'743	Aval Martigny** 2'569'614 / 1'110'236	Amont Cimo 2'564'339 / 1'123'182	SATOM 2'563'287 / 1'125'118
	Date de l'échantillon		01.03.2022	01.03.2022	01.03.2022	01.03.2022	01.03.2022	29.11.2022	29.11.2022	29.11.2022	29.11.2022	29.11.2022
17	Méthénamine	0.05		0.149			0.053		0.153	<0.05	<0.05	0.229
18	Prilocaïne	0.01										
19	Propofol	0.01		<0.01								
20	Ribavirine	0.1										
21	Ropivacaïne	0.01										
22	Sulfaméthoxazole	0.01									<0.01	<0.01
23	Ticlopidine	0.01										
24	Trimétazidine dihydrochloride	0.01										
25	Xipamide	0.01										
26	API 01	0.01										
27	API 02	0.01										
28	API 03	0.01										
29	API 04	0.01	<0.01	<0.01								
30	API 05	0.01			<0.01							
	API 06	0.05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
31	API 07	0.01										
32	API 08	0.01	0.013	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01					
33	API 09	0.01										
34	API 10	0.01										
35	API 11	0.01										
	Autres											
1	Benzotriazole	0.01	0.058	0.053	0.035	0.031	0.041	0.023	0.023	0.026	0.054	0.083
2	Tolyltriazole	0.01	0.032	0.032	0.034	0.02	0.021	<0.01	0.0145	0.013	0.026	0.036
3	1,4-Dioxane	0.05		0.11		0.09	0.09		0.14	<0.05	<0.05	0.08
4	Méthyl tert-butyl éther (MTBE)	0.05						0.11	1.04	0.28	0.42	0.39
5	3-/4-Aminobiphenyl	0.001										
6	Benzidine	0.001										
7	Acide trifluoroacétique (TFA)	1		2			<1					5
	Subst. alkylées per- et polyfluorés (PFAS)											
1	PFBA	0.001	0.002	0.005	0.003	0.002	0.004					
2	PFBS	0.001	<0.001	<0.001								
3	PFDA	0.001		<0.001								
4	PFDoDA	0.002										
5	PFDS	0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001					
6	PFHpA	0.001	0.001	0.003	0.003		0.001	0.002				
7	PFHpS	0.001	0.002	0.004	0.003	0.001	0.004					
8	PFHxA	0.001	0.004		0.003	<0.001	0.003					
9	PFHxS	0.001										
10	PFNA	0.001	<0.001	0.002	<0.001							
11	PFOA	0.001	<0.001	0.005			<0.001	0.002			0.001	0.001
12	PFOS	0.001	0.001	0.003		<0.001						<0.001
13	PFOSA	0.005	NA	NA	NA	NA	NA					
14	PFPeA	0.001	0.002	0.003	0.002		0.004					
15	PFPeS	0.001										
16	PFTA	0.002										
17	PFUnA	0.001										
	NA = non analysé, case vide = non détecté, < LOQ = inférieur au seuil de quantification									**montée du Rhône de plus d'un mètre emportant le préleveur. Prélèvement ponctuel à 11h15		