

MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE

MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE RIVER RHÔNE

CAMPAGNE 2014

PAR

Marc BERNARD et Pierre MANGE

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

RÉSUMÉ

111 produits phytosanitaires, 27 principes actifs pharmaceutiques, deux agents anti-corrosion et un solvant le 1,4-dioxane ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône en amont du Léman tout au long de l'année 2014. Seuls 2 produits phytosanitaires : le glyphosate et l'amidosulfuron dépassent les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (0.1 µg/L). Sur les 26 principes actifs pharmaceutiques recherchés, 5 ont été retrouvés dans les eaux du Rhône à des concentrations plus faibles que les années précédant 2013 avec un maximum de 0.3 µg/L pour la Prilocaine.

En termes de flux annuels, les quantités totales de produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône en 2014 ont diminué avec 414 kg par rapport à 512 kg en 2013. La charge en 1,4-dioxane a été estimée à plus de 6 tonnes sur l'année 2014.

ABSTRACT

111 pesticides, 27 active pharmaceutical ingredients, two anti-corrosion agents and one solvent (1,4-dioxane) were systematically analyzed throughout 2014 in the waters of the Rhone above Lake Geneva. Only two pesticides (glyphosate and amidosulfuron) exceeded the requirements of the Waters Protection Ordinance (0.1 µg/L). Out of 26 (AVANT IL EST QUESTION DE 27...) active pharmaceutical ingredients, 5 were found in the waters of the Rhone in lower concentrations than during the years preceding 2013, with a maximum of 0.3 µg/L for Prilocaine.

In terms of annual fluctuations, total quantities of pesticides transiting through the Rhone in 2014 decreased to 414 kg compared with 512 kg in 2013. The load of 1,4-dioxane was estimated to be at over 6 tons for the year 2014.

1. INTRODUCTION

Depuis janvier 2006, un contrôle systématique et continu de la qualité des eaux du Rhône en amont du Léman a été mis en place par le Service de la protection de l'environnement du canton du Valais BERNARD et MANGE, 2014.

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

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

Ce rapport présente les résultats des investigations réalisées en 2014 et les compare avec ceux obtenus depuis 2006.

2. ECHANTILLONNAGE

2.1 RHÔNE AMONT PORTE DU SCEX

La station de prélèvement et d'échantillonnage automatique de la Porte du Scex est intégrée dans le réseau de surveillance nationale continue des cours d'eau suisses (NADUF) de la Confédération. Depuis janvier 2006, le système d'échantillonnage a été modifié spécifiquement pour l'analyse des micropolluants, de manière à collecter un échantillon moyen de 2 litres sur 14 jours à une fréquence de 3 prises aliquotes par heure. L'échantillon est récolté directement dans un flacon en verre placé dans une enceinte réfrigérée à 5 °C. Dès la fin du prélèvement, l'échantillon est expédié par express au laboratoire en charge des analyses. 26 échantillons moyens 14 jours ont ainsi été prélevés et analysés en 2014.

2.2 RHÔNE AMONT ET AVAL DE VIÈGE ET DE MONTHEY

Le 5 février et le 4 décembre 2014, des échantillons moyens sur 24 heures ont été prélevés dans le Rhône en amont et aval de Viège et de Monthey, permettant ainsi d'évaluer ponctuellement l'impact des grands sites industriels. Les deux périodes de prélèvements correspondent à des périodes d'étiage du Rhône. Dès la fin du prélèvement, les échantillons ont été expédiés par express au laboratoire en charge des analyses pour la détermination de l'ensemble des substances figurant en annexe.

3. METHODOLOGIE

La liste complète des substances recherchées est donnée en annexes 1 et 2; elle comprend 111 produits phytosanitaires, 27 principes actifs pharmaceutiques, deux agents anticorrosion (le Benzotriazole et le Tolyltriazole). Onze nouvelles substances correspondant à une production industrielle spécifique avaient été introduites dans le suivi 2013. Pour des questions de confidentialité, le nom de ces API n'est pas publié. Suite à la découverte de 1,4-dioxane (solvant très soluble dans l'eau) par les analyses du réseau NAQUA (réseau national d'observation national des eaux souterraines) dans les eaux souterraines dans le secteur de Viège, cette substance a également été analysée dans tous les échantillons des eaux du Rhône.

3.1 ANALYSES

Toutes les analyses ont été réalisées par le laboratoire Scitec Research SA, Laboratoire d'analyses chimique, bactériologique et environnement, situé à Lausanne. La recherche des pesticides est effectuée sur l'eau brute : ils sont préconcentrés à partir d'un échantillon de 25 mL d'eau passée sur une phase solide (support Oasis HLB). Après élution à l'aide d'un solvant et concentration de ce dernier, l'extrait est analysé par chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur de spectrométrie de masse en tandem (HPLC/MS-MS) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS).

L'analyse des produits pharmaceutiques concentrés est réalisée à partir d'une injection directe des échantillons sur un chromatographe en phase liquide couplé à un spectromètre de masse en tandem.

Les analyses du 1,4-dioxane (C₄H₈O₂, N° CAS 123-91-1) ont été réalisées par le laboratoire de la ville de Zurich. L'ensemble des résultats d'analyses sont présentés dans le tableau en annexe 1. La mention « bmdl » désigne les résultats d'analyses inférieurs au seuil de quantification, la substance a été détecté, en général inférieur à 0.01 µg/L, dans le cas contraire la case reste vide.

3.2 CONTRÔLES

Le laboratoire mandaté est accrédité selon la norme ISO CEI LEN 17025 ainsi qu'auprès du Département de la Santé de l'Etat de New-York (NYDOH), dans le cadre du programme ELAP (Environmental Laboratory Approval Program). Il participe également depuis quelques années aux intercalibrations organisées par la CIPEL.

4. RESULTATS

4.1 CONCENTRATIONS DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES DANS LES EAUX DU RHÔNE

Les résultats de l'analyse des 26 échantillons du Rhône prélevés à la Porte du Scex en 2014 sont disponibles dans le tableau en annexe 1. Un total de 24 substances PPS ont été détectées sur 111 recherchées soit un nombre inférieur à celui recensé dans le programme NAWA Spez mis en place par l'OFEV (WITTMER et al. 2014). Cette différence est explicable d'une part parce que les analyses ont portées sur 220 PPS, les seuils de détection pouvaient être plus bas (1 ng/L) et que le type de culture était également plus diversifié dans l'étude menée par l'OFEV.

Deux substances ont dépassé temporairement les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux, 0.1 µg/L) en 2014 : le glyphosate d'origine agricole (0.2 µg/L) en avril et mai et l'amidosulfuron de mars à juin (0.1 µg/L). Pour cette dernière substance, les résultats ont été confirmés par les autocontrôles fournis par l'industrie avec toutefois un écart puisque les charges calculées dans les eaux du Rhône sont plus importante que celles fournies par l'industrie. Les autocontrôles sont définis dans les autorisations de déversement délivrées aux industries sur une durée limitée ; elles permettent notamment un suivi analytique des eaux en sortie de STEP et le calcul de charges.

Par rapport à la période 2008-2013, les concentrations maximales des produits phytosanitaires sont en diminution pour la plupart des substances. La même observation peut être faite sur les concentrations en produits phytosanitaires dans les eaux du Léman entre 2005 et 2010 (EDDER et al. 2008 et ORTELLI et al, 2009, 2011, 2012, 2014).

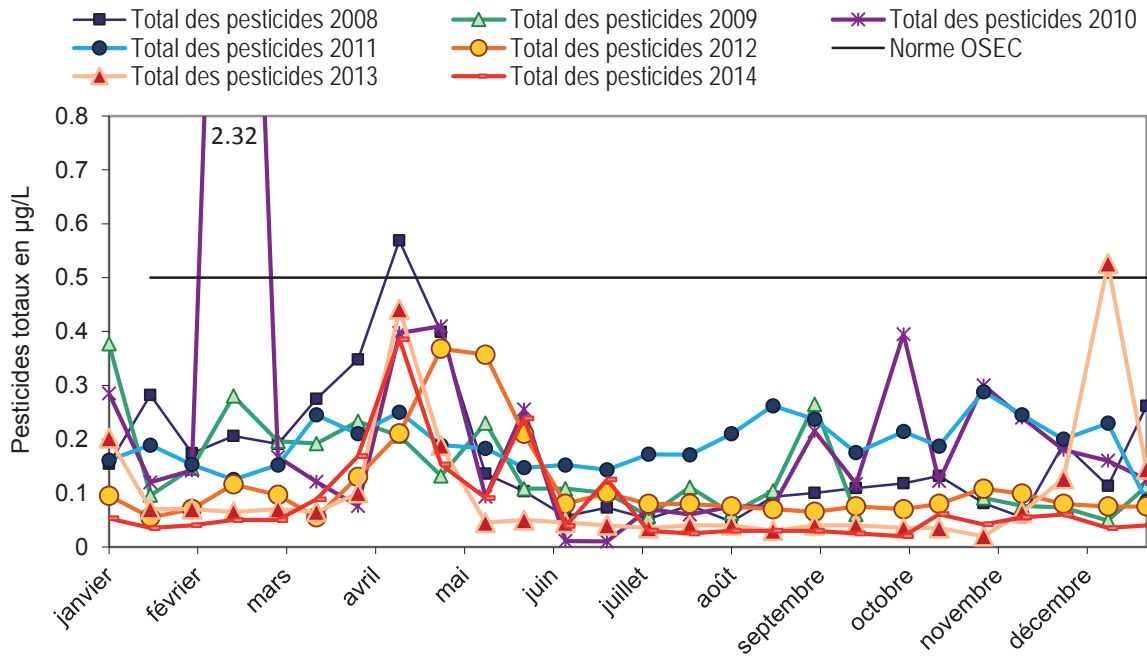


Figure 1 : Somme des concentrations en produits phytosanitaires décelées dans le Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2008 à 2014.

Figure 1 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône River at the Porte du Scex in 2008 to 2014.

En 2014, la valeur de tolérance OSEC de 0.5 µg/L n'a jamais été atteinte. La somme des produits phytosanitaires est restée en général inférieure 0.2 µg/L contrairement aux années 2008 et 2011 (figure 1). On constate régulièrement ces dernières années que la période de mars à juin est celle où la concentration totale en phytosanitaires est la plus importante de l'année, correspondant à la période des basses eaux ainsi qu'à celle où les herbicides sont le plus utilisés jusqu'à fin avril.

En septembre 2014, plusieurs pollutions de cours d'eau latéraux (Morges, Raspille) ont été signalées avec mortalité de poissons. Les résultats d'analyse des résidus de produits phytosanitaires retrouvés dans les eaux ont montré la présence de nombreux pesticides : herbicides, fongicides et insecticides dont notamment l'endosulfan qui n'est plus autorisé depuis de nombreuses années. Il semblerait que ces produits aient été utilisés au moment où la mouche *Drosophila* *Suzukii* était présente sur le vignoble. Ces substances n'ont toutefois pas été retrouvées dans les eaux du Rhône du fait de sa capacité de dilution et de rejets plus ponctuels.

4.2 CHARGES DES PRODUITS PHYTO SANITAIRES AYANT TRANSITÉ PAR LE RHÔNE

Les flux des substances phytosanitaires ayant transité par le Rhône ont été calculés sur la base des concentrations mesurées et des débits moyens durant la période de prélèvement. Dans les cas où l'analyse donnait une valeur inférieure au seuil de quantification (bmdl), la moitié de la valeur de quantification (en général 0.005 µg/L) a été prise en compte ; si l'analyse n'a pas permis de détecter une substance, la charge a été considérée comme nulle. Les charges ainsi calculées sont présentées à la figure 2.

Les quantités totales des produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône atteignent 414 kg en 2014, contre 512 kg en 2013, et plus du double pour les années 2006 et 2007 (voir figure 3).

Pour les produits phytosanitaires d'origine agricole les substances suivantes sont présentes : 13 kg d'atrazine et ses produits de dégradation, 22 kg de simazine et simazine-2-hydroxy, 47 kg de terbuthylazine et terbuthylazine-2-hydroxy, 2 kg de diuron, 15 kg de mecoprop et 14 kg de linuron. De plus, avec 121 kg de glyphosate (herbicide d'origine divers et agricole) proches des 150 kg retrouvés en

2012 (année d'introduction de l'analyse de cette substance), les charges les plus importantes en 2014 ne proviennent plus de la production industrielle.

Les quantités de produits d'origine industrielle ont encore diminué cette année avec l'amidosulfuron 82 kg (159 kg en 2013) et le propiconazol 17 kg (23 kg en 2013) (Annexe 1).

La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle s'élève à environ 286 kg contre 227 kg en 2013. Une étude menée sur plusieurs bassins versant du Léman (ROSSI et CHESAUX, 2013) démontre que la stratégie d'échantillonnage actuelle permet d'estimer les charges annuelles, pour les composés dissous, avec une assez bonne fiabilité (incertitude de l'ordre de 35%).

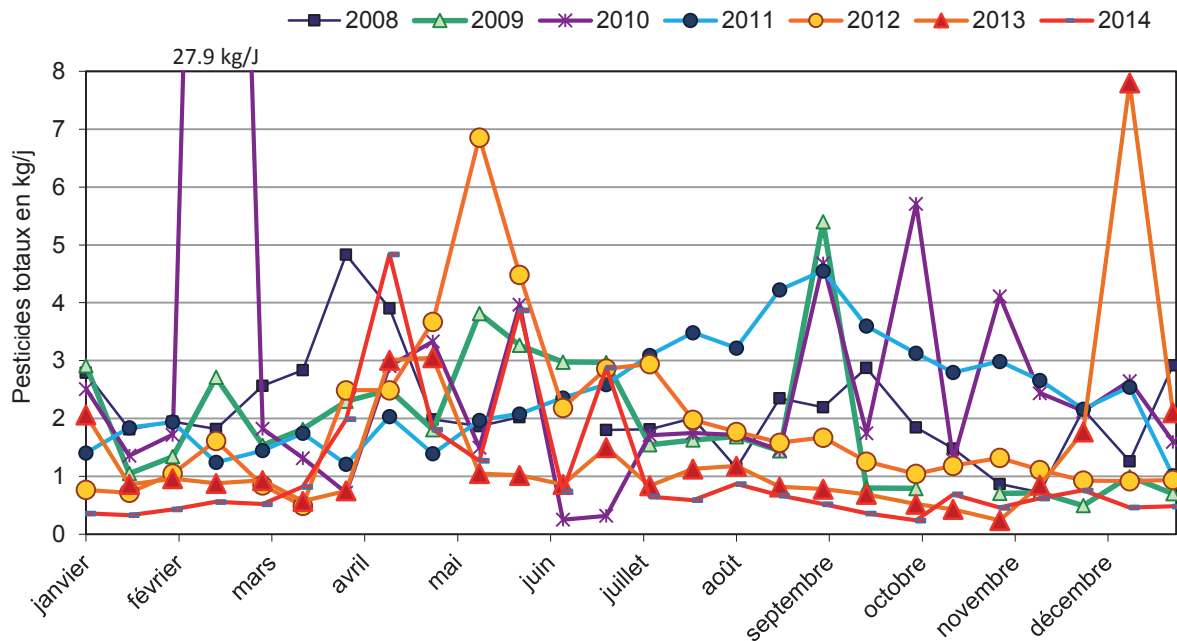


Figure 2 : Moyenne des charges journalières en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2008 à 2014.

Figure 2 : Average daily loads of pesticide in the Rhône river from 2008 to 2014.

En 2014, la charge annuelle totale de pesticides d'origine industrielle calculée à partir des échantillons des eaux du Rhône est estimée à 128 kg (voir figure 3), en baisse par rapport à l'année 2013 (235 kg). En 2014, elle ne représente plus que 9% des valeurs maximales mesurées en 2006. Les valeurs d'autocontrôle fournies par l'industrie donnent une charge inférieure de 30% à celle estimée sur la base des échantillons du Rhône, alors qu'elle était équivalente en 2012. La plus grande différence est enregistrée sur l'amidosulfuron.

Depuis septembre 2010, les exigences de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluants sont en vigueur dans les industries produisant des produits phytosanitaires. Elles fixent les rejets journaliers à un maximum de 200 g, en moyenne mensuelle, par substance fabriquée (SPE-VS 2008). Au cours de l'année 2014 cette exigence a été respectée pour toutes les substances produites à l'exception de plusieurs dépassements pour l'amidosulfuron (herbicide) de mars à juin 2014. L'industrie responsable du rejet de cette substance a été avisée avec demande d'explication sur ces dépassements et mise en place de mesures correctives. En 2014, les pesticides d'origine industrielle représentaient 31% de la charge totale de produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône à la Porte du Scex (figure 3).

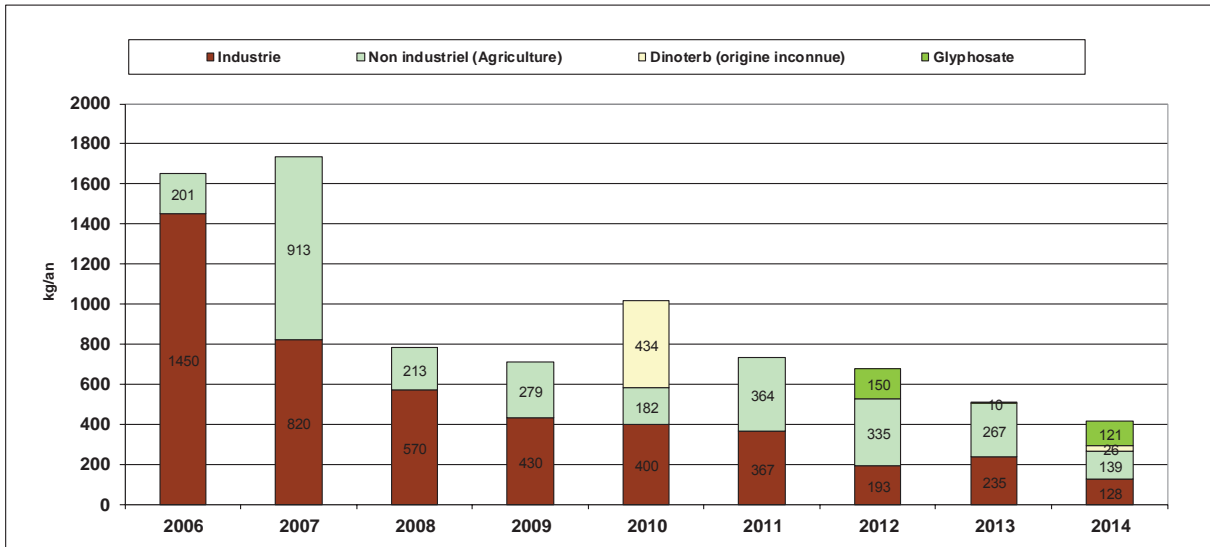


Figure 3 : Charges annuelles totales en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2006 à 2014.

Figure 3 : Total pesticide annual loadings from the Rhône River from 2006 to 2014.

4.3 PROFILS DE CONCENTRATIONS DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES LE LONG DU RHÔNE

Comme les années précédentes, des prélèvements et analyses ont également été réalisés en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey. Les figures 4 et 5 présentent la concentration et la charge totale de tous les produits phytosanitaires détectés aux différents emplacements (voir aussi tableau en Annexe 2). La période de début et fin d'année a été choisie afin de rester dans la période d'étiage du Rhône et ainsi pouvoir détecter des rejets présents en faible quantité. Pour des questions de moyens, ce type de contrôle n'est réalisé que deux fois par an.

Les deux mesures ponctuelles (échantillons moyen 24h) réalisées en 2014 montrent des concentrations peu élevées par rapport aux années précédentes et stables le long du Rhône, à l'exception du point en amont de Monthey en février où la présence de dinoterb, herbicide d'origine inconnue, est retrouvée avec une concentration de 0.49 µg/L en amont de Monthey. Les autres sites ne présentant que des traces de substances inférieures aux limites de quantification. Seul le dinoterb dépasse en février les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux de 0.1 µg/L (OEaux, 1989). Lors de ces campagnes de mesures ponctuelles, l'impact des sites industriels était très peu marqué sur le Rhône en période d'étiage.

Les charges sont en diminution notamment en aval de Monthey et ne dépassent pas les 2 kg par jour (figure 5).

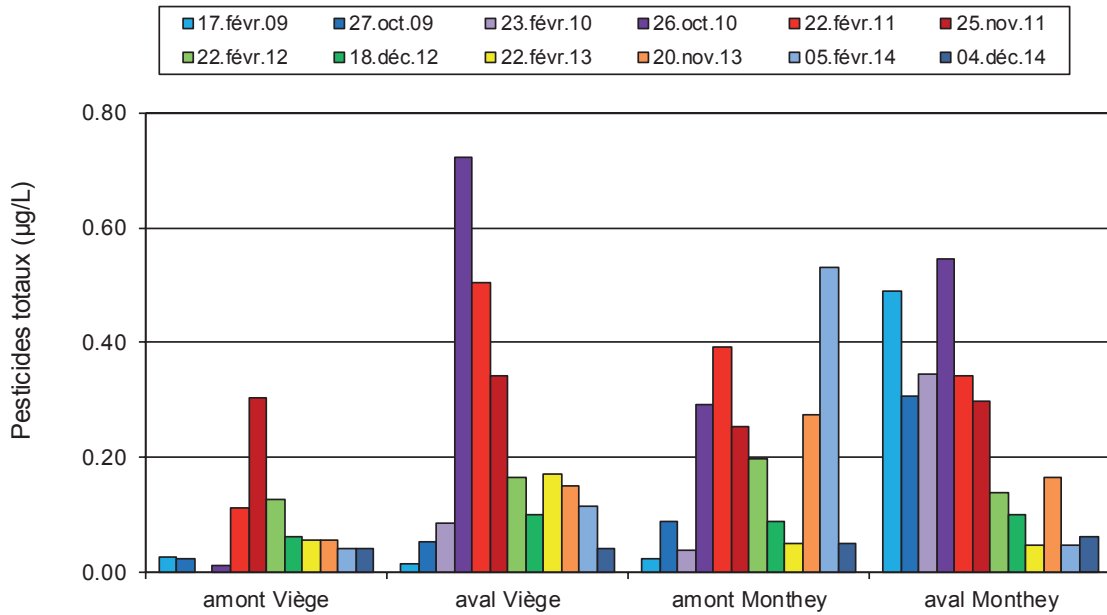


Figure 4 : Somme des concentrations en pesticides présentes dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey de 2009 à 2014.

Figure 4 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône river upstream and downstream from the industrial production locations of Viege and Monthey from 2009 to 2014.

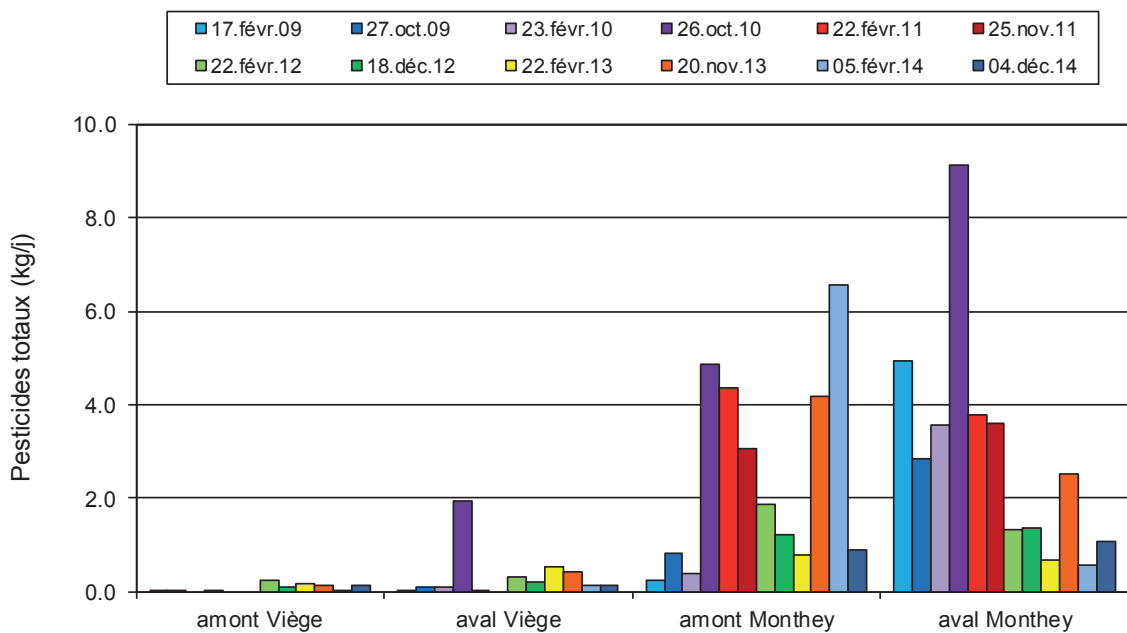


Figure 5 : Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey de 2009 à 2014.

Figure 5 : Calculated loadings of pesticides detected in the Rhône river upstream and downstream from the industrial production locations of Viege and Monthey from 2009 to 2014.

La différence importante de concentration et de charge entre l'amont et l'aval du site de Monthey en février 2014, s'explique par la présence de dinoterb (herbicide d'origine non industrielle et non autorisé en agriculture depuis de nombreuses années) présent en amont et non retrouvé en aval. La seule hypothèse pouvant être proposée est celle d'une dilution complémentaire apportée par les eaux de refroidissement du site industriel de Monthey et de la Gryonne avec un mélange et une homogénéisation des eaux incomplète. Nous pouvons mentionner que des analyses réalisées en 2014 dans la nappe phréatique de la plaine du Rhône ont montré également la présence de cet herbicide dans le secteur de Viège. Son origine n'a pour l'instant pas été clarifiée.

4.4 PRODUITS PHARMACEUTIQUES

Suite aux recherches de principes actifs de médicaments menées en 2005 dans le Léman et à l'observation d'importants rejets industriels (EDDER et al., 2006), cinq produits pharmaceutiques (Mépivacaine, Carbamazépine, Ticlopidine, Prilocaine, Irbesartan) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône à partir du mois de septembre 2006. En 2014, les analyses ont porté sur les éléments ci-dessous avec les concentrations maximales et moyennes suivantes :

Principe actif	Utilisation	Maximum	Moyenne
		Concentration en µg/L	Concentration en µg/L
Bupivacaine	Anesthésiant	0.085	0.009
Carbamazépine	Anti-épileptique	déTECTÉ	<0.01
Carisoprodol	Relaxant musculaire	<0.01	<0.01
Deanol	Antiasthénique	<0.01	<0.01
Diclofenac	Analgésique	déTECTÉ	<0.01
Irbesartan	anti-hypertenseur	0.015	0.007
Memantine	maladie d'Alzheimer	0.948	0.112
Mépivacaine	Anesthésiant	0.032	0.008
Methenamine	Antibiotique	<0.01	<0.01
Picoxystrobin	Antifongique	<0.01	<0.01
Prilocaine	Antiviral	0.322	0.046
Ribavarine	Virucide	<0.5	<0.5
Sulfaméthoxazole	Antibiotique	<0.1	<0.1
Ticlopidine	Anti-coagulant	0.042	0.005
Trimétazidine.2HCl	Anti-anginal	<0.01	<0.01
Xipamide	Diuretic	<0.01	<0.01
API 1		<0.01	<0.01
API 2		<0.01	<0.01
API 3		<0.01	<0.01
API 4		0.02	<0.01
API 5		déTECTÉ	<0.01
API 6		<0.05	<0.05
API 7		déTECTÉ	<0.01
API 8		déTECTÉ	<0.01
API 9		<0.01	<0.01
API 10		<0.01	<0.01
API 11		<0.01	<0.01

En complément des API explicitement mentionnés ci-dessus, 11 substances correspondant à une production industrielle spécifique (non mentionnées pour des raisons de confidentialité) ont été également suivies au cours de l'année. Quatre de ces substances ont été détectées avec un maximum de 0.02 µg/L.

Par rapport aux produits phytosanitaires, les concentrations maximales observées pour certains produits pharmaceutiques comme la mémantine (nouvelle production en 2014) et la prilocaïne peuvent s'avérer élevées (respectivement 0.95 et 0.3 µg/L). Le sulfaméthoxazole, un antibiotique sulfamidé et le diclofenac, un analgésique introduit dans la liste des substances analysées en 2012, ne sont pas produits par les industries du Valais, seul le diclofenac a été détecté dans les eaux du Rhône a des concentrations inférieurs au seuil de quantification (0.01 µg/L). Notons que ces deux derniers API cités font partie de la liste des substances à suivre dans les rejets des STEP domestiques qui seront équipées d'un traitement pour éliminer les micropolluants (DETEC, 2009).

Pour l'année 2014, on observe des concentrations élevées en début et fin d'année sur 8 échantillons avec la présence marquée de mémantine sur les 4 premiers échantillons de l'année et prilocaïne avec un pic à 0.3 µg/L sur le dernier échantillon de l'année, celui de la fin de l'année 2013 provient également de la prilocaïne pour une concentration de 1.46 µg/L. A l'exception de ces valeurs élevées, la somme des concentrations en 2014 et 2013 montre une baisse par rapport aux années précédentes (figure 6).

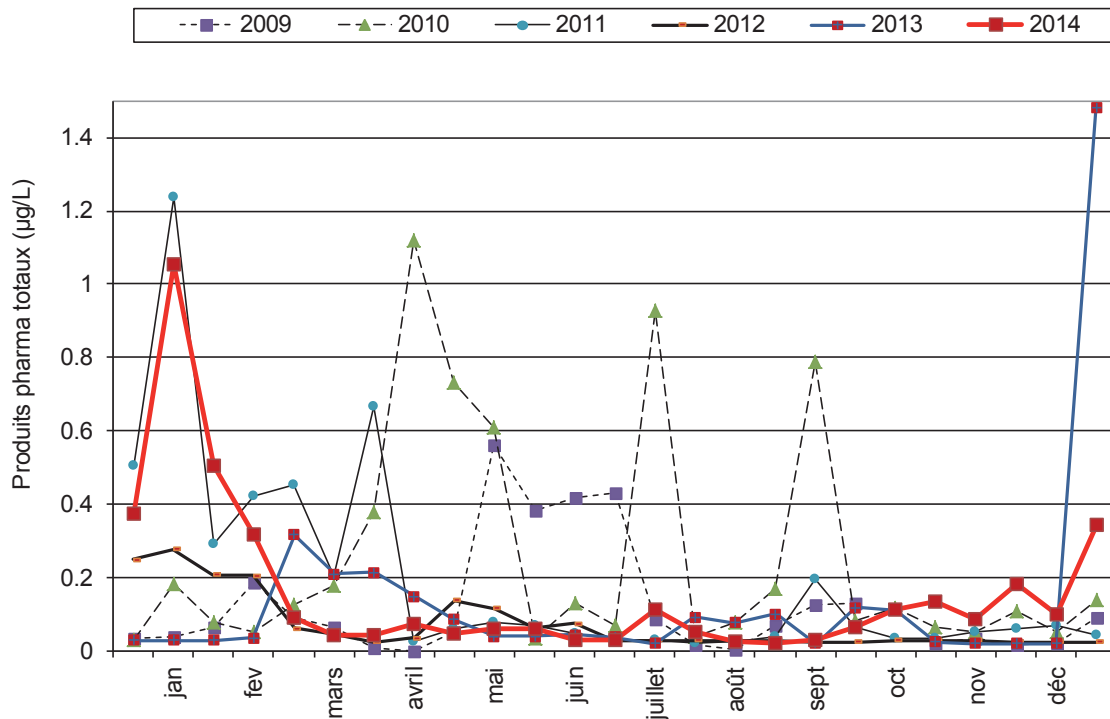


Figure 6 : Somme des concentrations des produits pharmaceutiques analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2009 à 2014.

Figure 6 : Sum of concentrations of pharmaceuticals analyzed during the year in the Rhône river at the Porte du Scex from 2009 to 2014.

La figure 7 présente les charges calculées pour les six principes actifs pharmaceutiques analysés dans le Rhône durant les années 2009 à 2014. Le carisoprodole, a été ajouté à partir de 2010, la metheneamine en 2013 et la mémantine en 2014.

Ainsi, l'apport annuel de Memantine et Prilocaïne au Rhône s'élève respectivement à 278 et 199 kg de matière active ce qui représente, une moyenne annuelle de 760 et 545 g par jour et dépasse largement la ligne directrice édictée pour les API (200 g par jour par substance). Cette valeur cible est dépassée par au moins une substance dans la moitié des résultats à disposition.

A la lecture de ces résultats, on constate qu'une moyenne annuelle doit être relativisée, mais également que le mode opératoire de prélèvement en vigueur à la Porte du Scex (3 x 2 mL par heure durant 14 jours) est susceptible d'atténuer d'un facteur de 25 des pics de polluants 100 fois plus élevés que la mesure de base si les rejets ont lieu dans un laps de temps suffisamment court.

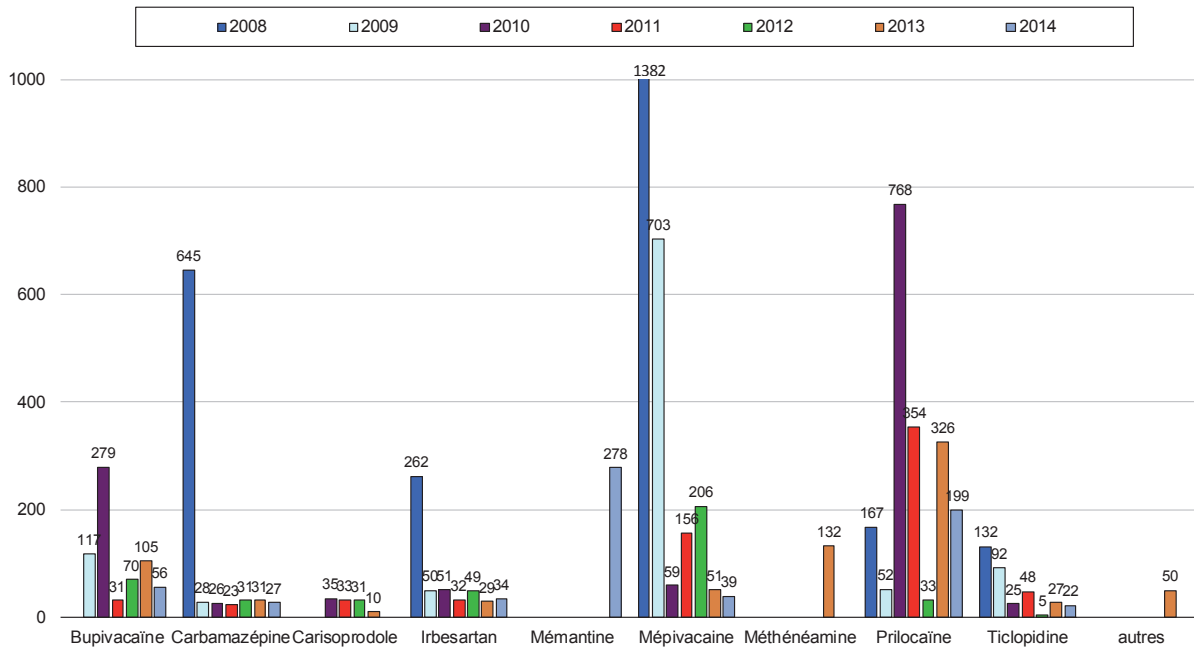


Figure 7 : Charges calculées (en kg/an) en produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux du Rhône de 2008 à 2014.

Figure 7 : Calculated loadings of pharmaceuticals detected in the Rhône river between 2008 and 2014.

Pour les produits pharmaceutiques mentionnés ci-dessus, les charges calculées en 2012 et 2014 à partir des échantillons du Rhône étaient en général cohérentes avec celles annoncées par l'industrie concernée. Des écarts plus importants avaient été relevés pour l'année 2013.

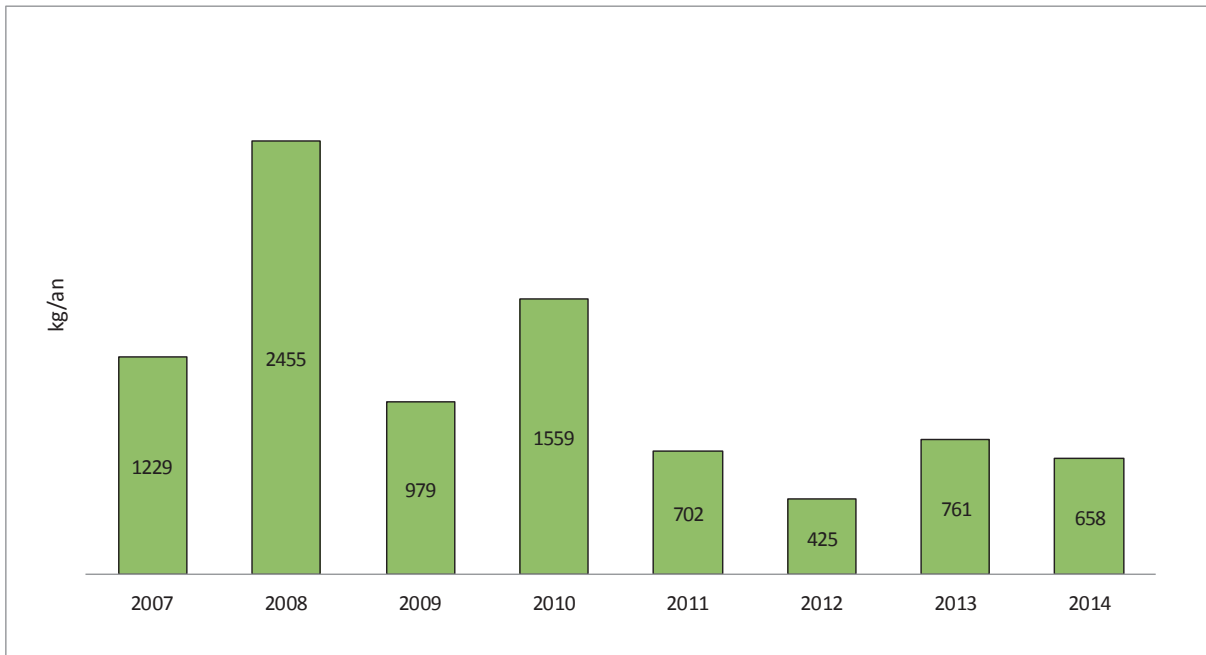


Figure 8 : Evolution des charges des produits pharmaceutiques analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2008 à 2014.

Figure 8 : Loadings evolution of pharmaceuticals analyzed in the Rhône river during the year in at Porte du Scex from 2008 to 2014.

Les charges des substances pharmaceutiques retrouvées dans les eaux du Rhône en 2014 (figure 8) sont à la baisse par rapport à 2013 mais plus hautes que 2011 et 2012, elles s'élèvent à 658 kg/an, comparées aux 761 kg en 2013, pour les médicaments recherchés. En 2014 la part la plus importante revient à la mémantine (278 kg) suivi par la bupivacaine avec 56 kg.

L'industrie produisant ces substances s'est orientée en 2011 vers une lutte à la source, à l'instar des mesures décidées et mises en œuvre sur les sites de Viège et Monthey. En 2010, un délai jusqu'au 1^{er} septembre 2012 avait été accordé aux industries valaisannes pour respecter la limite mensuelle de 200 g par jour et par substance pour les rejets de principes actifs pharmaceutiques. Le délai octroyé tenait compte du fait que la problématique des produits pharmaceutiques avait été mise en évidence un peu plus tardivement que celle des produits phytosanitaires. Nous constatons que si au cours de l'année 2012 une nette amélioration des charges rejetées pour les API et qu'aucun dépassement (200 g/j) n'était intervenue depuis la fin juin 2012, cette maîtrise n'a pas été tenue au cours de l'année 2013 avec de nombreux dépassements. Au cours de l'année 2014, l'industrie a augmenté ses contrôles interne et a pu réduire les pertes de substance, mais les dépassements de la valeur des 200 g/j sont restés nombreux et plus particulièrement pour la Mémantine nouvellement introduite en production. Suite à ce constat, l'entreprise concernée s'oriente actuellement plutôt vers un traitement en bout de chaîne à l'aide de charbons actifs.

4.5 AUTRES SUBSTANCES

Deux autres substances non-volatiles ont fait l'objet d'un suivi depuis 2008 pour le tolyltriazone et depuis 2010 pour le benzotriazole. Ces deux substances, comportant un noyau benzénique, sont largement utilisées comme agent anticorrosion dans les circuits de refroidissement industriels dont les rejets peuvent finir dans les eaux claires, comme fluides de dégivrage notamment sur les avions et comme antibuée ou agent de protection de l'argenterie dans les produits lave-vaisselle (HART *et al.*, 2004).

Ces composés polaires, très solubles dans l'eau, ne sont pas produits dans les usines valaisannes mais peuvent toutefois être utilisés afin de traiter leurs circuits hydrauliques. Ils ont été étudiés dans plusieurs rivières et lacs suisses par l'Institut suisse de recherche de l'eau du domaine des Ecoles Polytechniques Fédérales (EAWAG). Ils sont présents dans les eaux usées domestiques et industrielles (10 à 100 µg/L), très peu dégradés dans les stations d'épuration et persistants dans le milieu naturel (VOUTSA *et al.*, 2006). Le suivi sur le Rhône en 2006 avait également permis de mettre en évidence une concentration moyenne de 0.23 µg/L et un pic de concentration sur un échantillon moyen de 7 jours à 1.38 µg/L pour le benzotriazole, les concentrations en tolyltriazone restant inférieures avec une moyenne de 0.04 µg/L (GIGER *et al.*, 2006).

Pour le benzotriazole, les concentrations enregistrées dans les eaux du Rhône en 2014 sur les échantillons moyens de 14 jours varient entre la limite de quantification (0.01 µg/L) et 0.15 µg/L avec une moyenne de 0.05 µg/L. Les concentrations demeurent relativement constantes durant toute l'année. Le flux annuel était stable depuis ces six dernières années (figure 9), mais a diminué de moitié en 2014 avec 105 kg/an.

Le tolyltriazone analysé depuis 2010 présente en 2014 des valeurs variant entre la limite de quantification (0.01 µg/L) et 0.09 µg/L avec une moyenne de 0.03 µg/L. Le flux annuel s'élève à 128 kg et est en baisse par rapport aux cinq dernières années.

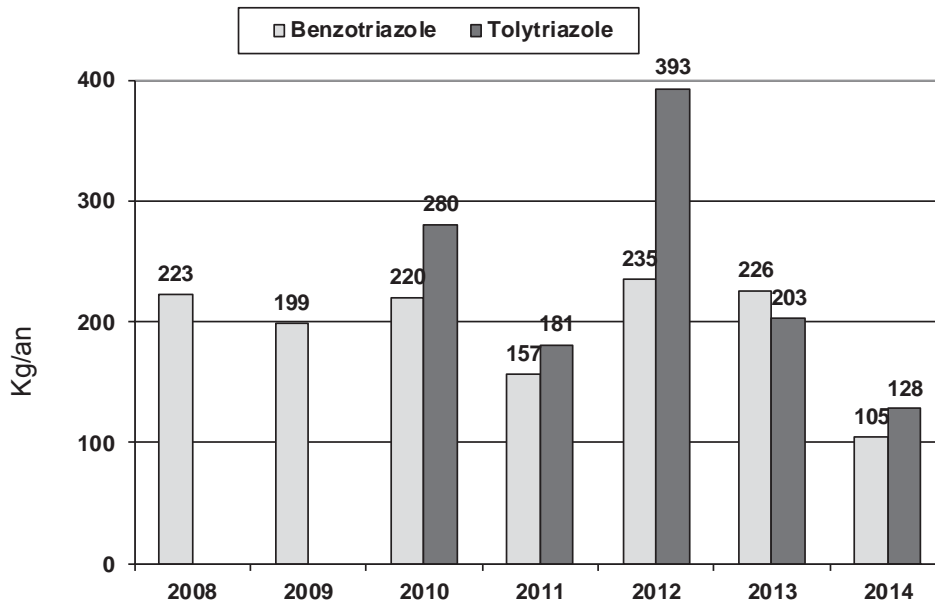


Figure 9 : Evolution des charges en Benzotriazole et en Tolytriazole mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex de 2008 à 2014

Figure 9 : Loadings evolution of Benzotriazole and of Tolytriazole detected in the Rhône river at Porte du Scex between 2008 and 2014

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

Le 1,4-dioxane (C₄H₈O₂, N° CAS 123-91-1) est un di-éther cyclique, solvant très soluble dans l'eau, stable, peu volatile, très peu biodégradable dans les STEP et non adsorbable sur les filtres à charbon actif. Il est classé par le centre international de recherche sur le cancer (CICR) dans la catégorie 2B (cancérogène possible pour l'homme). Son écotoxicité (PNEC) n'est pas connue.

Le 1,4-dioxane est utilisé comme solvant dans la fabrication de nombreux produits, notamment pour le secteur de la manufacture, dans les liquides de refroidissement, ou comme agent complexant de grande importance en chimie organique (stabilisation des cations en solution organique). En Valais et sur le bassin versant amont du Rhône se rejetant dans le Léman, le site industriel de Viège est le plus grand consommateur avec une moyenne de plus de 190 t/an.

La législation suisse ne définit pas de valeur limite pour le 1,4-dioxane dans l'eau potable, les eaux souterraines, les eaux de surface ou les eaux usées. L'OMS a recommandé en 2005 une valeur limite de 50 µg/L pour l'eau potable. Se basant sur des données toxicologiques plus récentes, l'Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires (OSAV) a recommandé le 29 avril 2014 la fermeture des captages dont la concentration en 1,4-dioxane excède 6.6 µg/L et la recherche de solutions proportionnées pour les captages avec des concentrations excédant 0.66 µg/litre.

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

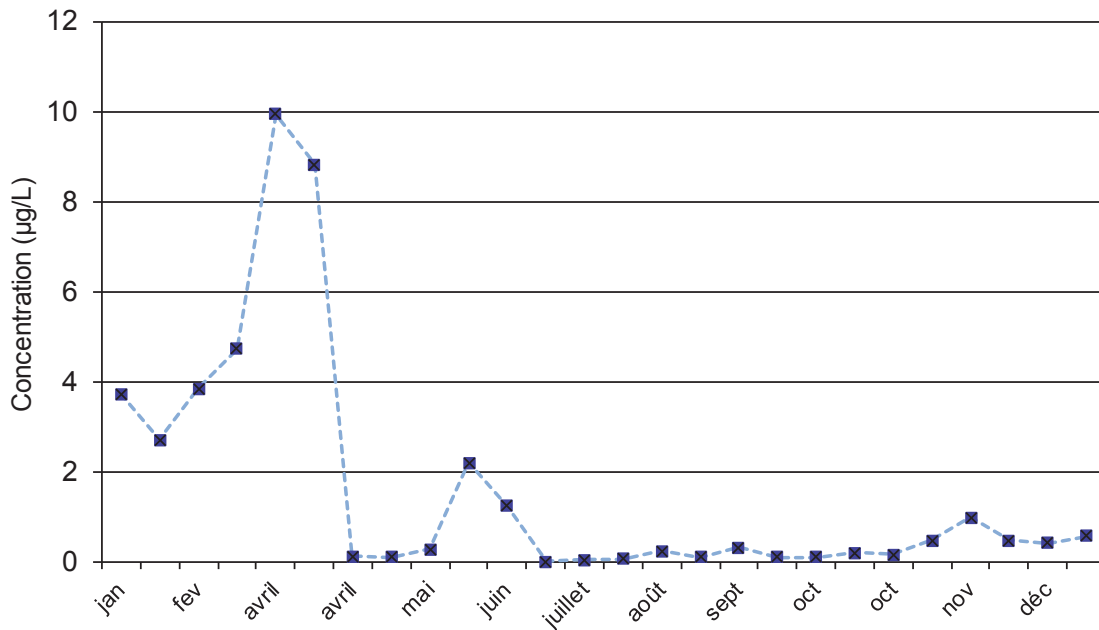


Figure 10 : Concentrations en 1,4-dioxane décelées dans le Rhône à la Porte du Scex en 2014.

Figure 10 : 1,4-dioxane concentration detected in the Rhône river at the Porte du Scex in 2014.

Pour le 1,4-dioxane, les concentrations enregistrées dans les eaux du Rhône en 2014 sur les échantillons moyens de 14 jours varient entre la limite de quantification (0.08 µg/L) et 10 µg/L avec une valeur médiane de 0.37 µg/L (moyenne de 1.6 µg/L). Les concentrations se sont révélées plus hautes en début d'année (figure 10). La charge annuelle calculée sur l'année 2014, s'élève à 6'250 kg. Notons que le plus grand émetteur de cette substance a été informé et sommé en avril 2014 de réduire au maximum ses rejets et de réaliser un suivi analytique de ce solvant. Il est probable que les charges rejetées dans les eaux de surface aboutissant dans le Rhône et le Léman avant 2014 aient été supérieures à 15 tonnes par an (le double de la charge calculé en 2014), raison pour laquelle le 1,4-dioxane est présent dans le lac à une concentration moyenne de 0.3 µg/L.

5. CONCLUSIONS

La charge des produits phytosanitaires transitant par le Rhône poursuit sa baisse par rapport aux années précédentes, elle atteint environ 414 kg par rapport aux 512 kg en 2013. Les charges les plus importantes en 2014 proviennent du glyphosate (121 kg) qui n'est pas produit dans les industries du Valais. La diminution des charges est à mettre essentiellement sur le compte de l'amélioration des rejets industriels : les charges de pesticides produits ou formulés par l'industrie diminuent encore cette année pour atteindre 128 kg/an contre 235 kg en 2013 soit environ 9% des quantités calculées en 2006. Ces résultats démontrent l'efficacité des mesures mises en œuvre par les industries concernées, mais également qu'un rejet non contrôlé, comme l'amidosulfuron déséquilibre rapidement le bilan.

Au niveau des principes actifs pharmaceutiques recherchés, les charges cumulées des 16 substances prises en compte en 2014 est en légère baisse (658 kg) par rapport à 2013 (761 kg) mais reste plus élevé qu'en 2012 (425 kg). L'autocontrôle de suivi des API par l'industrie présentait encore en 2014 de nombreux dépassements par rapport aux 200 g/j autorisé, en particulier pour la mémantine, nouvellement introduite en production. Notons également que le mode d'échantillonnage mis en place ne permet que d'appréhender une valeur « quotidienne » moyenne, calculée à partir d'un échantillon de 14 jours. Aussi, un pic sporadique (quelques heures) de pollution se trouve fortement atténué dans un échantillon moyen de deux semaines.

Les exigences de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluants intégrées dans les autorisations de rejet des trois principales stations d'épuration de l'industrie chimique depuis septembre 2010 ont permis une nette diminution des quantités de produits phytosanitaires qui étaient présents dans les eaux du Rhône. Les effets sur les rejets de médicaments sont moins visibles. Les rejets de certains principes actifs médicamenteux (mémantine et prilocaïne) sont toujours au-dessus de la limite fixée par le Canton du Valais et ce pour la moitié des échantillons annuels. L'industrie en cause est consciente du problème et de sa non-conformité, elle suit de près ses rejets, reste active dans la mise en place des mesures correctives et envisage une solution de traitement en bout de chaîne.

La campagne NAQUA (réseau d'observation national coordonné par l'OFEV) de suivi des eaux souterraines de février 2014 a mis en évidence la présence marquée de 1,4-dioxane dans la nappe phréatique à Viège et dans une moindre mesure le long de la plaine du Rhône jusqu'à Fully. Ce solvant très soluble dans l'eau, non suivi dans les eaux de surface jusqu'à présent est entré dans la liste des micropolluants suivis dans les eaux du Rhône car il a été également retrouvé dans les eaux du Léman. La charge véhiculée par le Rhône a été estimée à plus de 6 tonnes sur l'année 2014.

Parallèlement aux mesures efficaces mises en œuvre par les industries, il est important d'informer et de sensibiliser tous les utilisateurs de produits phytosanitaires, notamment par des actions d'information et de sensibilisation proposant des alternatives avec la promotion des bonnes pratiques comme l'entretien des espaces verts en ville sans pesticide.

BIBLIOGRAPHIE

- BERNARD, M. ARNOLD, C., EDDER, P. et ORTELLI, D. (2007) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2006, 163-172.
- BERNARD, M. et ARNOLD, C. (2008) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2007, 139-148.
- BERNARD, M. et ARNOLD, C. (2009) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2008, 145-153.
- BERNARD, M. et ARNOLD, C. (2010) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2009, 131-142.
- BERNARD, M. ARNOLD, C et MANGE, P. (2011) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2010, 87-98.
- BERNARD, M. ARNOLD, C MANGE, P et OBRIST, D. (2012) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2011, 122-138.
- BERNARD, M. ARNOLD, C MANGE, P et OBRIST, D. (2013) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2012, 141-162.
- BERNARD, M. et MANGE, P (2014) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2013, 132-150.
- Conseil d'Etat du Valais. (2014) : Pollution entre Viège et Niedergesteln, nouveaux résultats, Communiqué pour les médias, 20 mai 2014.
- DETEC (2009) Déversement de substances organiques en traces dans les eaux. Rapport explicatif relatif à la modification de l'ordonnance sur la protection des eaux (Oeaux), Projet du 18 novembre 2009.

- EDDER, P., ORTELLI, D. et RAMSEIER, S. (2006) : Métaux et micropolluants organiques. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2005, 65-87.
- EDDER, P., ORTELLI, D., KLEIN, A. et RAMSEIER, S. (2008) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux et sédiments du Léman. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2007, 57-84.
- GIGER, W., SCHAFFNER, C. and KOHLER, H.-P. (2006) : Benzotriazole and Tolytriazole as aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes. Environ. Sci. Technol, 40, 7186-7192.
- HART, D., DAVIS, LC., ERICKSON, LE. et CALLENDER, TM. (2004) : Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. Microchem J 77, 9-7.
- OSEC (1995) Ordonnance sur les substances étrangères et les composants du 26 juin 1995 (OSEC RS 817.021.23)
- OEAUX (1989) Ordonnance sur la protection des eaux du 28 octobre 1989 (OEaux RS 814.201).
- ORTELLI, D., EDDER, P., RAPIN, F. et RAMSEIER GENTILE, S. (2009) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux et sédiments du Léman. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2008, 59-71.
- 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.
- ORTELLI, D., EDDER, P., KLEIN, A. et RAMSEIER GENTILE, S. (2012) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2011, 51-66.
- ORTELLI, D., EDDER, P., KLEIN, A. et RAMSEIER GENTILE, S. (2014) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2013, 69-82.
- ROSSI, L. et CHESAUX, L. (2013) : sources diffuses de micropolluants dans le Léman : Etude de bassins versant spécifiques et définition d'outils d'extrapolation. Rapport d'étude de l'EPFL, laboratoire de technologie écologique (ECOL), sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV). EPF Lausanne, 101 p + Annexes.
- SPE-VS Service de la protection de l'environnement du canton du Valais, (2008) : Groupe Stratégie micropolluants – Valais, Ligne directrice du 24 juin 2008.
- VOUTSA, D., HARTMANN, P., SCHAFFNER, C. and GIGER, W. (2006) : Benzotriazole alkylphenols and bisphenol A in municipal wastewaters and in Glatt River, Switzerland. *Enviro Sci Pollut Res* 13 (5), 333-341.
- WITTMER, I., MOSCHET, C., SIMOVIC, J., SINGER, H., STAMM, C., HOLLENDER, J., JUNHANS, M., LEU, C. (2014) : über 100 Pestizide in Fließgewässern, *Aqua & Gas* n°3, 32-43.

