

MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE

MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE RIVER RHÔNE

CAMPAGNE 2015

PAR

Marc BERNARD et Pierre MANGE

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

RÉSUMÉ

111 produits phytosanitaires, 28 principes actifs pharmaceutiques, deux agents anti-corrosion et un solvant (1,4-dioxane) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône en amont du Léman tout au long de l'année 2015. Seuls deux 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, un seul a été retrouvé dans les eaux du Rhône à des concentrations plus faibles que les années précédant 2014. Un maximum de 0.84 µg/L fut mesuré pour la Metformine.

En termes de flux annuels, les quantités totales de produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône en 2015 ont diminué avec 277 kg par rapport à 414 kg en 2014. La charge en 1,4-dioxane a été estimée à plus de 750 kg pour l'année 2015 alors qu'elle était de 6 tonnes en 2014.

ABSTRACT

111 pesticides, 28 active pharmaceutical ingredients, two anti-corrosion agents and one solvent (1,4 dioxane) were systematically analyzed throughout 2015 in the waters of the Rhône River upstream from Lake Geneva. Only two pesticides (glyphosate and amidosulfuron) exceeded the stipulations of the Waters Protection Ordinance (0.1 µg/L). Of the 28 active pharmaceutical ingredients that were sought, one was found in the waters of the Rhône in lower concentrations than during the years preceding 2014. A maximum of 0.84 µg/L was measured for Metformin.

In terms of annual fluctuations, total quantities of pesticides transiting through the Rhône in 2015 decreased to 277 kg compared with 414 kg in 2014. The load of 1,4-dioxane was estimated to be over 750 kg in 2015, compared to 6 tonnes for the year 2014.

1. INTRODUCTION

Depuis janvier 2006, un contrôle systématique et continu de la qualité des eaux du Rhône en amont du Léman a été mis en place par le Service de la protection de l'environnement du canton du Valais (BERNARD et MANGE, 2015).

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

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

Ce rapport présente les résultats des investigations réalisées en 2015 et les compare avec ceux obtenus depuis 2006.

2. ECHANTILLONNAGE

2.1 RHÔNE AMONT PORTE DU SCEX

La station de prélèvement et d'échantillonnage automatique de la Porte du Scex est intégrée dans le réseau national de surveillance continue des cours d'eau suisses (NADUF) de la Confédération. Depuis janvier 2006, le système d'échantillonnage a été modifié spécifiquement pour l'analyse des micropolluants, de manière à collecter un échantillon moyen de 2 litres pendant 14 jours à une fréquence de 3 prises aliquotes par heure. L'échantillon est récolté directement dans un flacon en verre au sein d'une enceinte réfrigérée à 5 °C. Dès la fin du prélèvement, l'échantillon est expédié par express au laboratoire en charge des analyses. 26 échantillons moyens 14 jours ont ainsi été prélevés et analysés en 2015.

2.2 RHÔNE AMONT ET AVAL DE VIÈGE ET DE MONTHEY

Le 17 février et le 18 novembre 2015, 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 annexes.

3. METHODOLOGIE

La liste complète des substances recherchées est donnée en annexes 1 et 2; elle comprend 111 produits phytosanitaires, 28 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 investigations du réseau d'observation national des eaux souterraines (NAQUA) dans les eaux souterraines dans le secteur de Viège, cette substance a également été analysée dans tous les échantillons des eaux du Rhône.

3.1 ANALYSES

Toutes les analyses ont été réalisées par le laboratoire Scitec Research SA, Laboratoire d'analyses chimique, bactériologique et environnement, situé à Lausanne. Les méthodes d'analyse sont décrites dans BERNARD et MANGE, 2015.

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

3.2 CONTRÔLES

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

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 2015 sont disponibles dans le tableau en annexe 1. Un total de 15 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 sur 5 cours d'eau de taille moyenne (WITTMER et al. 2014). Cette différence est explicable d'une part parce que les analyses de l'étude de l'OFEV ont porté sur 220 PPS avec des seuils de quantification et de détection plus bas et d'autre part l'échantillonnage a été pratiqué sur des petits cours d'eau dans lesquels les capacités de dilution des substances étaient bien inférieures aux eaux du Rhône.

Une seule substance a atteint temporairement les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux, 0.1 µg/L): le linuron d'origine agricole (0.1 µg/L) en avril 2015.

Par rapport à la période 2008-2014, 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 2014 (RAMSEIER GENTILE *et al*, 2015).

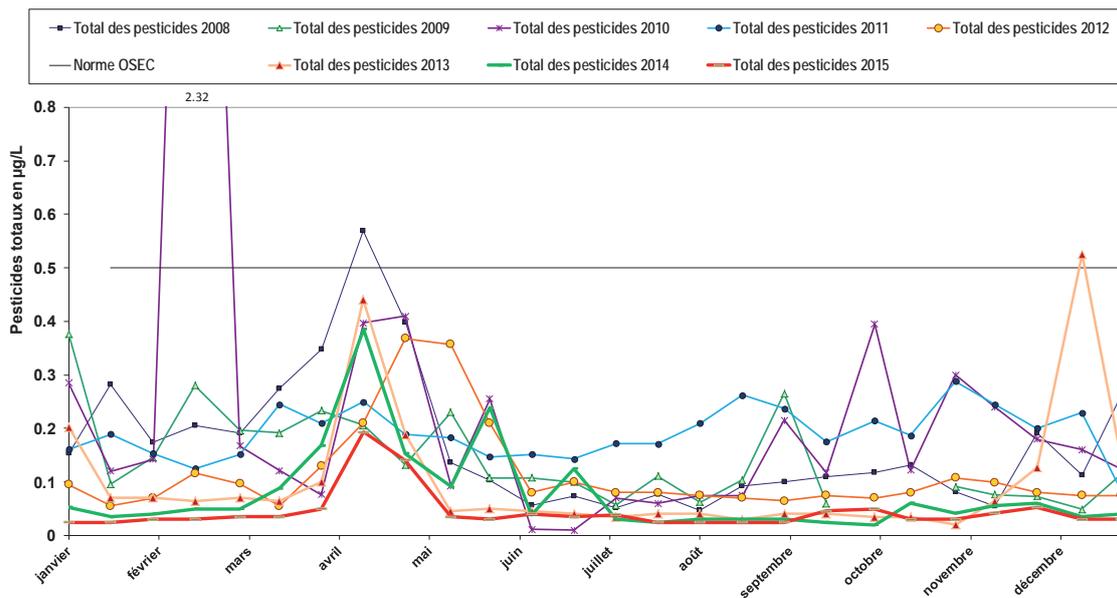


Figure 1 : Somme des concentrations en produits phytosanitaires décelées dans le Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2008 à 2015.

Figure 1 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône River at the Porte du Scex in 2008 to 2015.

En 2015, la valeur de tolérance OSEC de 0.5 µg/L (somme des pesticides) n'a jamais été atteinte. La somme des produits phytosanitaires est restée en général inférieure à 0.1 µg/L contrairement aux années 2008 et 2011 (figure 1). On constate régulièrement ces dernières années que la période de mars à juin est celle où la concentration totale en phytosanitaires est la plus importante de l'année, correspondant à une période de basses eaux ainsi qu'à celle où les herbicides sont le plus utilisés jusqu'à fin avril.

4.2 CHARGES DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES AYANT TRANSITÉ PAR LE RHÔNE

Les flux des substances phytosanitaires ayant transité par le Rhône ont été calculés sur la base des concentrations mesurées et des débits moyens durant la période de prélèvement. Dans les cas où l'analyse révélait une teneur inférieure au seuil de quantification (bmdl), la moitié de la valeur de quantification (en général 0.005 µg/L) a été prise en compte pour ce calcul. Pour les substances non détectées à l'analyse, la charge apportée au lac a été considérée comme étant nulle. Les charges ainsi calculées sont présentées à la figure 2.

Les quantités totales des produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône atteignent 277 kg en 2015, contre 414 kg en 2014, 512 kg en 2013, et cinq fois moins que celles retrouvées en 2006 et 2007 (voir figure 3).

Pour les produits phytosanitaires d'origine agricole, les substances suivantes sont présentes : 62 kg d'atrazine et de ses produits de dégradation, 39 kg de terbuthylazine et terbuthylazine-2-hydroxy, 35 kg de linuron, 8 kg de mecoprop et 2 kg de simazine et simazine-2-hydroxy. De plus, 18 kg de glyphosate (herbicide d'origine diverse et agricole) ont été détectés en 2015, ce qui est beaucoup plus faible que les 121 kg retrouvés en 2014 et les 150 kg en 2012 (année d'introduction de l'analyse de cette substance).

Comme en 2014, les charges les plus importantes en 2015 ne proviennent plus de la production industrielle. Les quantités de produits d'origine industrielle ont encore diminué cette année avec l'amidosulfuron à 3 kg (82 kg en 2014 et 159 kg en 2013). Seul le propiconazol est remonté à 36 kg (17 kg en 2014 et 23 kg en 2013).

La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle s'élève à environ 195 kg contre 286 en 2014 et 227 kg en 2013. L'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 plus ou moins 35%).

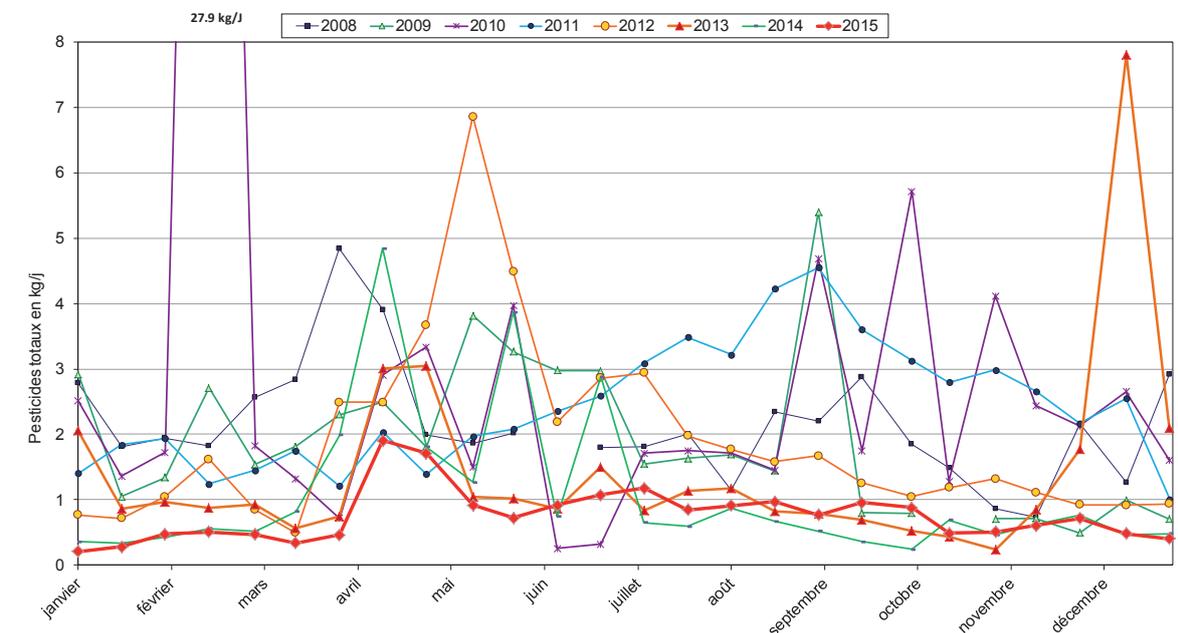


Figure 2 : Moyenne des charges journalières en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2008 à 2015.

Figure 2 : Average daily loads of pesticides in the Rhône river from 2008 to 2015.

En 2015, la charge annuelle totale de pesticides d'origine industrielle calculée à partir des échantillons des eaux du Rhône est passé en dessous des 100 kg (82 kg) (voir figure 3), en baisse par rapport à l'année 2014 (128 kg) et 2013 (235 kg). En 2015, elle ne représente plus que 6% des valeurs maximales mesurées en 2006. Les valeurs d'autocontrôle fournies par l'industrie donnent une charge supérieure de 50%, alors qu'en 2014 elles étaient inférieures de 30%. Cette différence s'explique par la présence de deux substances non analysées dans les eaux du Rhône et présentes en sortie de STEP industrielles, soit principalement 12 kg de mesotrion (herbicide) et 14 kg de sedaxan (fongicide). Les autocontrôles sont définis dans les autorisations de déversement délivrées aux industries sur une durée limitée ; elles permettent notamment un suivi analytique des eaux en sortie de STEP et le calcul de charges.

Depuis septembre 2010, les exigences de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluants sont en vigueur pour les industries formulant des produits phytosanitaires. Ces exigences fixent les rejets journaliers à un maximum de 200 g, comme moyenne mensuelle, par substance fabriquée (SPE-VS 2008). Au cours de l'année 2015 cette exigence a été respectée pour presque toutes les substances produites à l'exception de plusieurs dépassements pour le propiconazole (fongicide) en juin et juillet 2015. L'industrie responsable du rejet de cette substance a été avisée et a mis en place de mesures correctives. En 2015, les pesticides d'origine industrielle représentaient 33% de la charge totale de produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône à la Porte du Scex (figure 3).

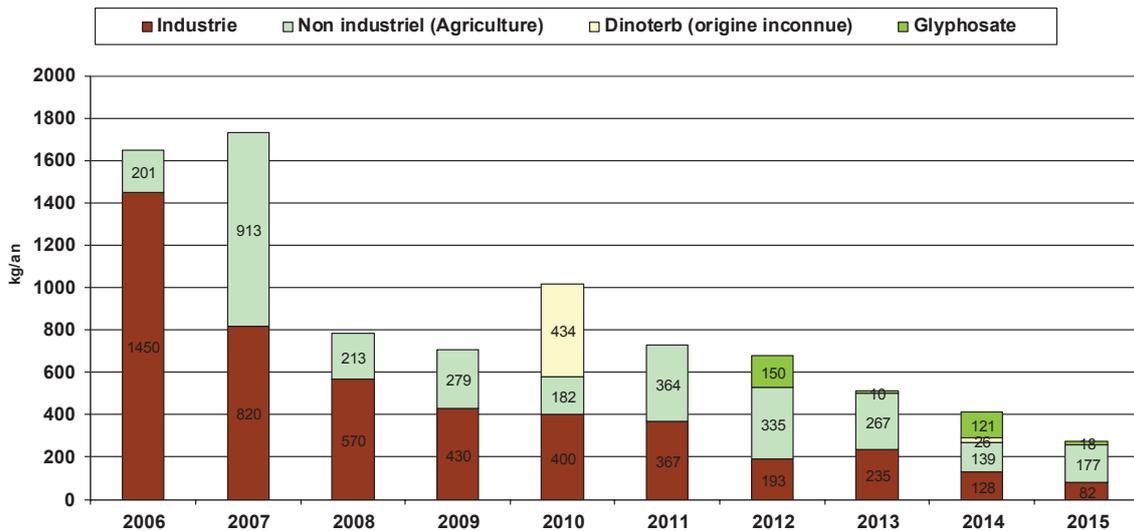


Figure 3 : Charges annuelles totales en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2006 à 2015.

Figure 3 : Total pesticide annual loadings from the Rhône River from 2006 to 2015.

4.3 PROFILS DE CONCENTRATIONS DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES LE LONG DU RHÔNE

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

Les deux mesures ponctuelles (échantillons moyen 24h) réalisées en 2015 montrent des concentrations peu élevées par rapport aux années précédentes et stables le long du Rhône. En février 2014 la présence de dinoterb, herbicide d'origine inconnue, avait été retrouvée avec une concentration de 0.49 µg/L en amont de Monthey (BERNARD et MANGE, 2015). Lors des campagnes de mesures ponctuelles 2015, l'impact des sites industriels était très peu marqué en période d'étiage du Rhône. Les charges étaient encore en diminution en amont de Monthey et sans augmentation en aval, elles ne dépassaient pas le kg par jour (figure 5).

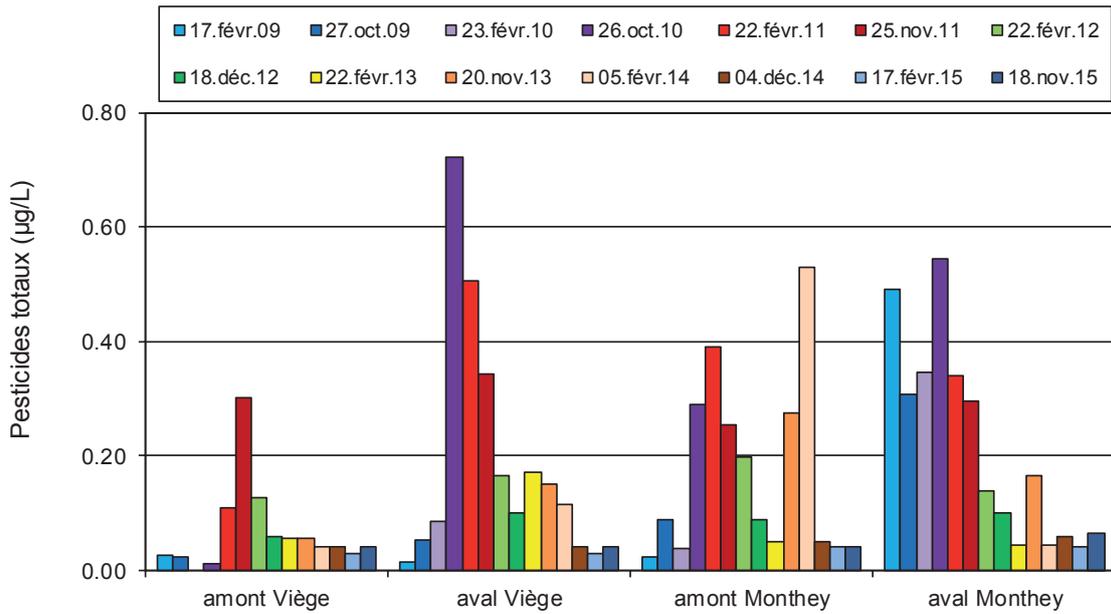


Figure 4 : Somme des concentrations en pesticides dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey de 2009 à 2015.

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 2015.

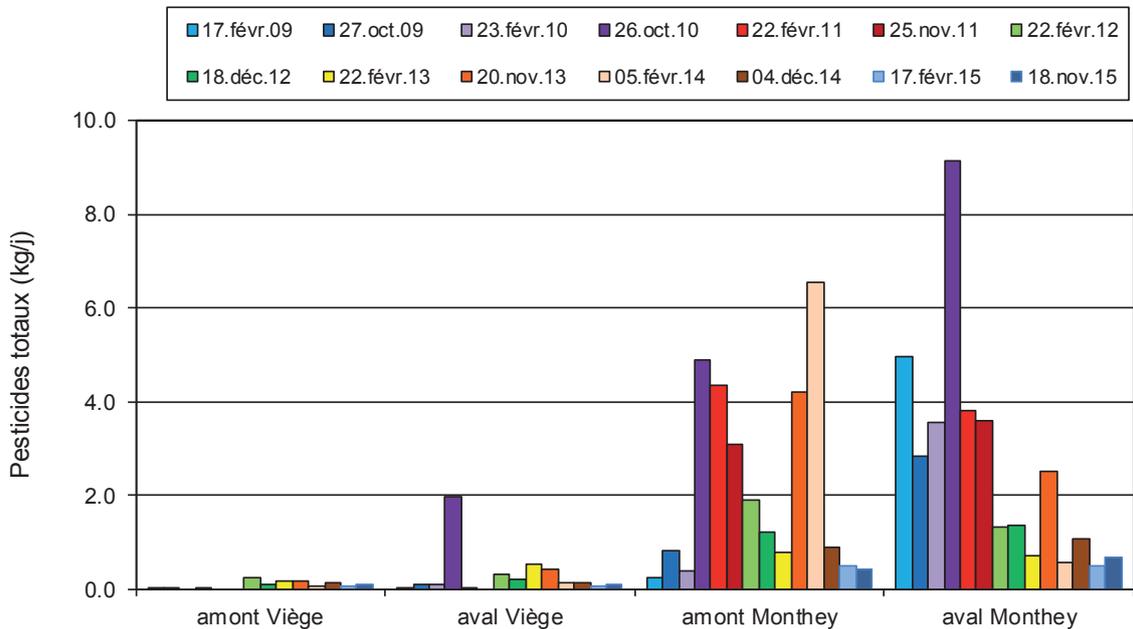


Figure 5 : Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey de 2009 à 2015.

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 2015.

4.4 PRODUITS PHARMACEUTIQUES

Suite aux recherches de principes actifs de médicaments menées en 2005 dans le Léman et à l'observation d'importants rejets industriels (EDDER et al., 2006), cinq produits pharmaceutiques (mépivacaïne, carbamazépine, ticlopidine, prilocaïne, irbesartan) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône à partir du mois de septembre 2006. En 2015, les analyses ont porté sur les substances ci-dessous avec les concentrations maximales et moyennes suivantes :

Principe actif	Utilisation	Maximum	Moyenne
		Concentration en µg/L	Concentration en µg/L
Bupivacaïne	Anesthésiant	0.2	0.050
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	0.02	0.01
Memantine	Maladie d'Alzheimer	0.20	0.028
Mépivacaïne	Anesthésiant	0.04	<0.01
Metformine	Antidiabétique	0.71	0.261
Methenamine	Antibiotique	0.15	0.012
Picoxystrobin	Antifongique	<0.01	<0.01
Prilocaine	Antiviral	0.07	0.010
Ribavarine	Virucide	<0.5	<0.5
Sulfaméthoxazole	Antibiotique	<0.01	<0.01
Ticlopidine	Anti-coagulant	déTECTÉ	<0.01
Trimétazidine.2HCl	Anti-angineux	<0.01	<0.01
Xipamide	Diurétique	<0.01	<0.01
API 1		<0.01	<0.01
API 2		déTECTÉ	<0.01
API 3		déTECTÉ	<0.01
API 4		<0.01	<0.01
API 5		<0.01	<0.01
API 6		<0.05	<0.05
API 7		déTECTÉ	<0.01
API 8		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 mais les valeurs n'ont pas atteint le seuil de quantification.

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

A l'inverse des produits phytosanitaires, les concentrations maximales observées pour certains produits pharmaceutiques d'origine industrielle comme la mémantine (nouvelle production en 2014) et la méthénamine peuvent s'avérer élevées (respectivement 0.20 et 0.15 µg/L). La metformine, antidiabétique non produit par les industries du Valais, a été introduite dans la liste des substances analysées en 2015. Avec une concentration moyenne de 0.26 µg/L et maximale de 0.71 µg/L, c'est l'une des substances pharmaceutiques la plus concentrée dans les eaux de surface puisque également retrouvée dans les eaux du Léman à une concentration moyenne de 0.4 µg/L (KLEIN, 2016).

Pour l'année 2015, on observe des concentrations totales plus élevées tout le long de l'année du fait de la prise en compte de la metformine, d'origine domestique et non analysée les années précédentes. Le pic présent en mars-avril est dû à la présence de mémantine et celui de novembre- décembre à la présence marquée de méthénamine (figure 6).

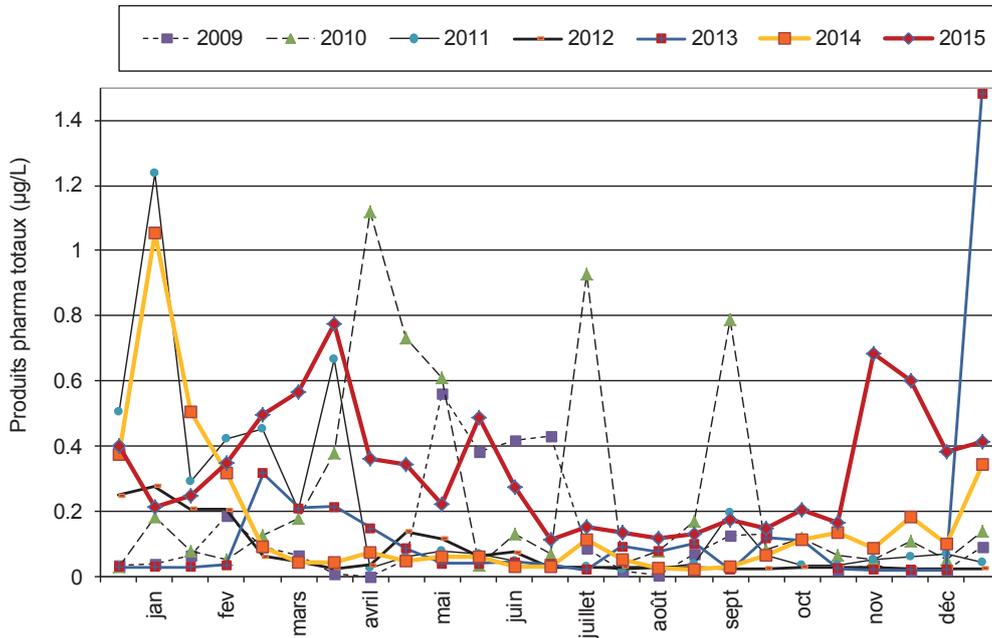


Figure 6 : Somme des concentrations des produits pharmaceutiques analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2009 à 2015.

Figure 6 : Sum of pharmaceutical concentrations analyzed during the year in the Rhône River at the Porte du Scex from 2009 to 2015.

La figure 7 présente les charges calculées pour les dix principes actifs pharmaceutiques retrouvés dans le Rhône durant les années 2009 à 2015. Le carisoprodole a été ajouté à partir de 2010, la méthénamine en 2013, la mémantine en 2014 et la metformine en 2015.

Ainsi, les apports annuels de mémantine et prilocaïne au Rhône s'élèvent respectivement à 131 et 63 kg de matière active ce qui représente, une moyenne annuelle de 359 g et 173 g par jour et dépasse à plusieurs reprises la ligne directrice édictée pour les API (200 g par jour par substance). Ces deux substances sont suivies par la méthénamine (54 kg), également d'origine industrielle avec des dépassements enregistrés en fin d'année. La metformine d'origine uniquement domestique et nouvellement analysée en 2015 représente une charge très importante : 1410 kg/an, soit un rejet moyen de 4 gramme par an, par habitant du bassin versant.

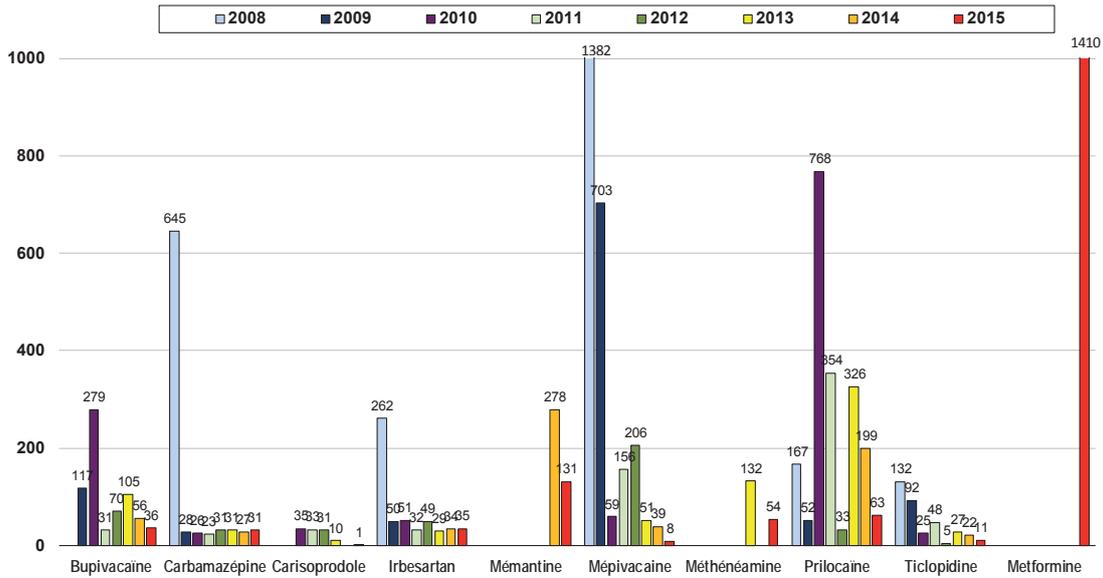


Figure 7 : Charges calculées (en kg/an) en produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux du Rhône de 2008 à 2015.

Figure 7 : Calculated pharmaceutical loads (in kg/an) detected in the Rhône River between 2008 and 2015.

Pour les produits pharmaceutiques mentionnés ci-dessus, les charges calculées en 2012, 2014 et 2015 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.

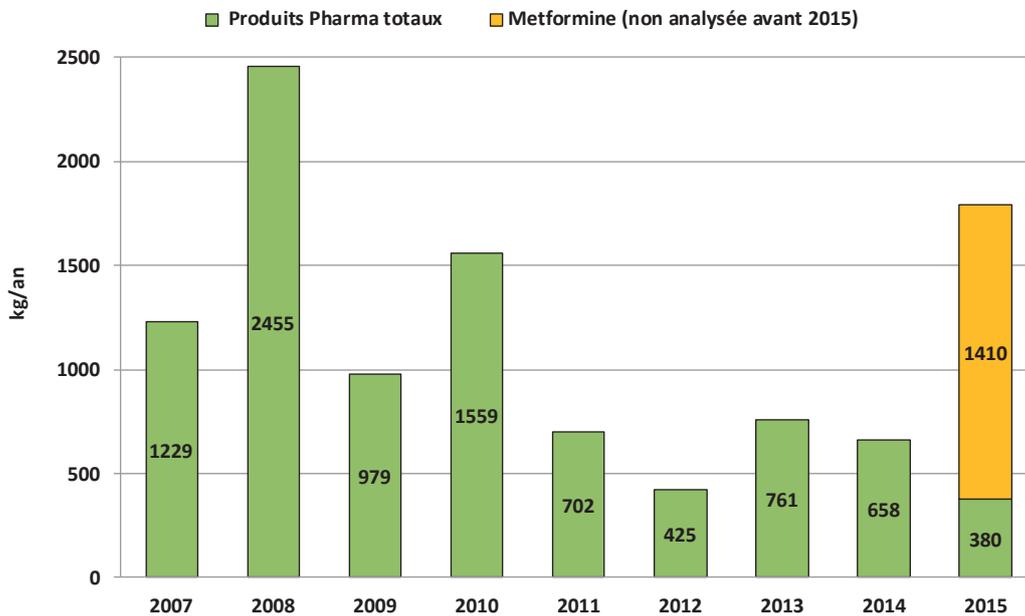


Figure 8 : Evolution des charges des produits pharmaceutiques analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2007 à 2015.

Figure 8 : Loadings evolution of pharmaceuticals analyzed in the Rhône river during the year in at Porte du Scex from 2007 to 2015.

Les charges des substances pharmaceutiques d'origine industrielles retrouvées dans les eaux du Rhône en 2015 (figure 8) sont à la baisse par rapport à 2014, elles s'élèvent à 380 kg/an, comparées aux 658 kg en 2014 et 761 kg en 2013, pour les médicaments recherchés.

L'industrie produisant ces substances s'est orientée en 2011 vers une lutte à la source, à l'instar des mesures décidées et mises en œuvre sur les sites de Viège et de Monthey. En 2010, un délai jusqu'au 1^{er} septembre 2012 avait été accordé aux industries valaisannes pour respecter la limite mensuelle de 200 g par jour et par substance pour les rejets de principes actifs pharmaceutiques. Le délai octroyé tenait compte du fait que la problématique des produits pharmaceutiques avait été mise en évidence un peu plus tardivement que celle des produits phytosanitaires. Nous constatons que si au cours de l'année 2012 une nette amélioration des charges rejetées pour les API et qu'aucun dépassement (200 g/j) ne s'était produit depuis la fin juin 2012, cette maîtrise n'a pas été tenue au cours des années 2013 et 2014, marquées par de nombreux dépassements. Au cours de l'année 2015, l'industrie a augmenté ses contrôles internes et a pu réduire les pertes de substance. Il en résulte que les dépassements de la valeur de 200 g/j ont pu être réduits. L'industrie concernée va s'équiper en 2016 d'un traitement des effluents rejetés au moyen de filtres à charbons actifs.

4.5 AUTRES SUBSTANCES

Deux autres substances non-volatiles ont fait l'objet d'un suivi : le tolyltriazole depuis 2008 et le 1H-benzotriazole depuis 2010. Ces deux substances, comportant un noyau benzénique, sont largement utilisées comme agent anticorrosion dans les circuits de refroidissement industriels dont les rejets peuvent finir dans les eaux claires, comme fluides de dégivrage notamment sur les avions et comme antibuée ou agent de protection de l'argenterie dans les produits lave-vaisselle (HART *et al.* 2004).

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 de refroidissement. 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 tolyltriazole 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 2015 sur les échantillons moyens de 14 jours varient entre la limite de quantification (0.01 µg/L) et 0.06 µg/L avec une moyenne de 0.014 µg/L. Les concentrations demeurent relativement constantes durant toute l'année. Le flux annuel était stable entre 2008 et 2013 (figure 9), mais a baissé en 2014 et une nouvelle fois en 2015 à 71 kg/an.

Le tolyltriazole analysé depuis 2010 présente en 2015 des valeurs variant entre la limite de quantification (0.01 µg/L) et 0.04 µg/L avec une moyenne de 0.017 µg/L. Le flux annuel s'élève à 82 kg en baisse par rapport aux cinq dernières années.

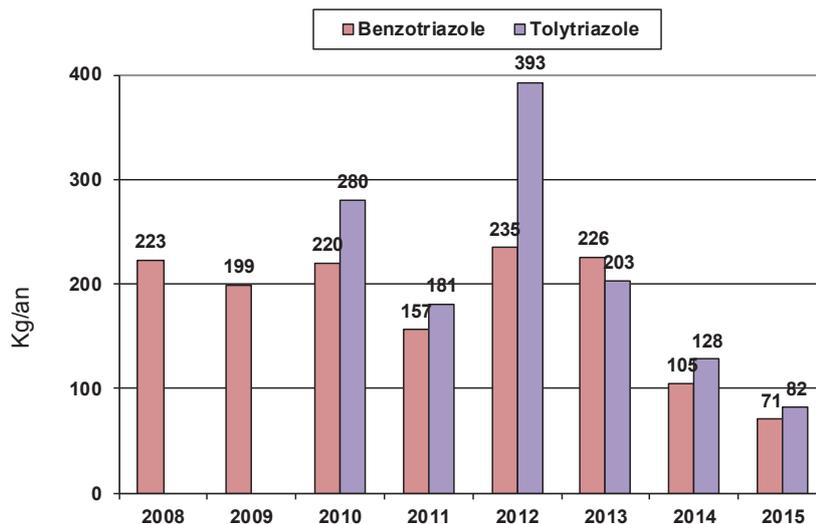


Figure 9 : Evolution des charges en Benzotriazole et en Tolyltriazole mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex de 2008 à 2015

Figure 9 : Loadings evolution of Benzotriazole and of Tolyltriazole detected in the Rhône river at Porte du Scex between 2008 and 2015

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

Le 1,4-dioxane est utilisé comme solvant dans la fabrication de nombreux produits, notamment pour le secteur de la manufacture, dans les liquides de refroidissement, ou comme agent complexant de grande importance en chimie organique. En Valais et sur le bassin versant amont du Rhône se rejetant dans le Léman, le site industriel de Viège est le plus grand consommateur avec une moyenne de plus de 190 t/an. L'Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires (OSAV) a recommandé le 29 avril 2014 la fermeture des captages dont la concentration en 1,4-dioxane excède 6.6 µg/L et la recherche de solutions proportionnées pour les captages avec des concentrations excédant 0.66 µg/litre.

Le 1,4-dioxane est un di-éther cyclique, solvant très soluble dans l'eau, stable, peu volatil, très peu biodégradable dans les STEP et non adsorbable par les filtres à charbon actif. Il est classé par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) dans la catégorie 2B (cancérogène possible pour l'homme). Son seuil d'écotoxicité est assez haut (PNEC : 10 mg/l).

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

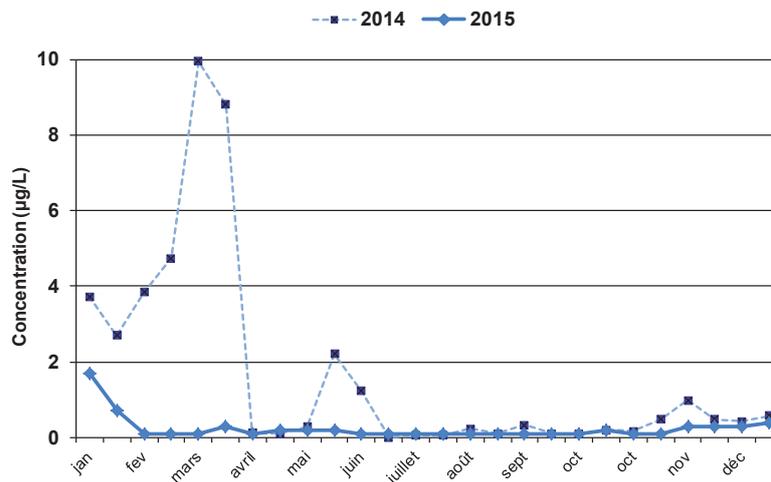


Figure 10 : Concentrations en 1,4-dioxane décelées dans le Rhône à la Porte du Scex en 2014 et 2015.

Figure 10 : 1,4-dioxane concentration detected in the Rhône River at the Porte du Scex in 2014 and 2015.

Les concentrations enregistrées en 1,4-dioxane dans les eaux du Rhône en 2015 pour les échantillons moyens de 14 jours varient entre la limite de quantification (0.2 µg/L) et 1.7 µg/L. Les concentrations sont en baisse par rapport à 2014 (figure 10). La charge annuelle calculée pour l'année 2015, s'élève à 747 kg alors qu'elle était de 6'250 kg en 2014 et sans doute bien supérieure par le passé. Notons que le plus grand émetteur de cette substance a été informé et sommé en avril 2014 de réduire au maximum ses rejets et de réaliser un suivi analytique de ce solvant. Il est probable que les charges rejetées dans les eaux de surface aboutissant dans le Rhône et le Léman avant 2014 aient été bien supérieures à celles calculées en 2014, raison pour laquelle le 1,4-dioxane est présent dans le lac à une concentration moyenne de 0.3 µg/L en 2015.

5. CONCLUSIONS

La charge des produits phytosanitaires transitant par le Rhône poursuit sa baisse par rapport aux années précédentes, elle atteint environ 277 kg contre 414 kg en 2014. Si l'utilisation de l'atrazine n'est plus autorisée en Suisse depuis 2012 et non produite en Valais, les charges les plus importantes relevées en 2015 (soit 62 kg) proviennent de celle-ci et de ses métabolites. La diminution globale des charges est à mettre essentiellement au bénéfice de la réduction des rejets industriels : les charges de pesticides (production propre ou formulation) de l'industrie diminuent encore cette année pour atteindre 82 kg/an contre 128 kg en 2014 ce qui ne représente que 6% des quantités calculées pour l'année 2006. Ces résultats attestent de l'efficacité des mesures mises en œuvre par les industries concernées.

Pour les principes actifs pharmaceutiques d'origine industrielle, les charges cumulées des 16 substances prises en compte en 2015 sont en baisse (380 kg) par rapport à 2014 (658 kg). Si 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, le nombre de dépassement a été réduit en 2015. La metformine, antidiabétique, d'origine domestique introduite dans la liste des substances analysées en 2015, représente une charge annuelle de 1.4 tonne. Cette substance est également bien présente dans les eaux du Léman.

Les exigences de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluants intégrées dans les autorisations de rejet des trois principales stations d'épuration de l'industrie chimique depuis septembre 2010 ont permis une nette diminution des quantités de produits phytosanitaires qui étaient présents dans les eaux du Rhône. Les effets sur les rejets de médicaments sont moins visibles. Les rejets de certains principes actifs médicamenteux (mémantine, prilocaïne et bupivacaïne) sont toujours au-dessus de la limite fixée par le Canton du Valais et ce pour la moitié des échantillons annuels. L'industrie reste active dans la mise en place de mesures correctives et a décidé de s'équiper d'un traitement complémentaire en 2016.

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

BIBLIOGRAPHIE

- BERNARD, M. et MANGE, P (2015) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2014, 144-162.
- Conseil d'Etat du Valais. (2014) : Pollution entre Viège et Niedergesteln, nouveaux résultats, Communiqué pour les médias, 20 mai 2014.
- DETEC (2016) Ordonnance du DETEC concernant la vérification du taux d'épuration atteint avec les mesures prises pour éliminer les composés traces organiques dans les installations d'épuration des eaux, Projet du 15 février 2016.
- GIGER, W., SCHAFFNER, C. and KOHLER, H.-P. (2006) : Benzotriazole and Toloytriazole 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.
- KLEIN, A. (2016) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut. Campagne 2015, p. 64-74.
- 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).
- RAMSEIER GENTILE S., KLEIN, A., BOUCHEZ A. (2015) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2014, 68-83.
- 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 C. 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 Flissgewässern, Aqua & Gas n°3, 32-43

Sample Id	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	Maxi			
Date de fin de prélèvement moyen 14 jours	05.01.2015	19.01.2015	02.02.2015	16.02.2015	02.03.2015	16.03.2015	31.03.2015	14.04.2015	27.04.2015	12.05.2015	27.05.2015	08.06.2015	22.06.2015	06.07.2015	21.07.2015	03.08.2015	17.08.2015	31.08.2015	14.09.2015	28.09.2015	12.10.2015	26.10.2015	09.11.2015	23.11.2015	07.12.2015	21.12.2015	Maxi			
Limite quantificatio n																														
Metolachlor	<0.01																										0			
Metoxuron	<0.01																											0		
Metsulfuron-methyl	<0.01																											0		
Molinate	<0.01																											0		
NOV-14-BOC	<0.01																											0		
Oryzalin	<0.01																											0		
Oxadixyl	<0.01																											0		
Penconazole	<0.01																											0		
Phosalone	<0.01																											0		
Pinoxaden	<0.01																											0		
Pirimicarb	<0.01														bmdl	bmdl	bmdl													
Pretilachlor	<0.01																											0		
Profenofos	<0.01																											0		
Prometryn	<0.01																											0		
Propamocarb	<0.01												bmdl															bmdl		
Propanil	<0.01																											0		
Propiconazol	<0.2	bmdl	0.019	bmdl	bmdl	0.019																								
Propoxur	<0.01																											0		
Prosulfocarb	<0.01																											0		
Pymetrozine	<0.01																											0		
Pyrifenox	<0.01																											0		
Pyrifthalid	<0.01																											0		
Simazine	<0.01						bmdl	bmdl	bmdl																			bmdl		
Simazine-2-hydroxy	<0.01																											0		
Solanenol	<0.01																											0		
Spinosad A	<0.01																											0		
Tebuconazol	<0.01																											0		
Tebufenpyrad	<0.01																											0		
Tebutam	<0.01																											0		
Teflubenzuron	<0.01																											0		
Terbumeton	<0.01																											0		
Terbutylazine	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.039	0.027	bmdl	bmdl	0.039																		
Terbutylazine-2-hydroxy	<0.01																											0		
Terbutylazine-desethyl	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl																										
Terbutryn	<0.01																											0		
Thiabendazole	<0.01																											0		
Thiobencarb	<0.01																											0		
Thiocyclam	<0.01																											0		
Trifloxystrobin	<0.01																											0		
Trifloxysulfuron	<0.01																											0		
Triflumuron	<0.01																											0		
Trifluralin	<0.5																											0		
Total (pesticides)	0.030	0.030	0.040	0.040	0.045	0.040	0.055	0.198	0.146	0.040	0.035	0.045	0.040	0.049	0.035	0.040	0.040	0.040	0.061	0.065	0.045	0.045	0.057	0.068	0.040	0.040	0.198			
Benzotriazole	<0.01	0.039	bmdl	bmdl	bmdl	0.016	0.026	0.028	0.064	0.023	0.012	bmdl	0.014	bmdl	0.041	0.019	0.017	0.012	0.064											
Tolytriazole	<0.01	0.043	0.020	0.023	0.013	0.022	0.032	0.039	0.028	0.024	bmdl	bmdl	0.013	0.010	bmdl	0.021	0.019	0.027	0.015	0.025	0.022	0.043								
1,4-dioxane	<0.05	1.70	0.70				0.30	0.20	0.20	0.20											0.20		0.30	0.3	0.3	0.4	1.7			
Produits pharma																														
Bupivacaine	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl		bmdl	bmdl				bmdl	0.020	bmdl	0.017	bmdl	bmdl	0.02												
Carbamazepine	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl																										
Carisoprodol	<0.01																													
Deanol	<0.01																													
Diclofenac	<0.01				bmdl													bmdl	bmdl	bmdl										
Irbersartan	<0.01	0.019	0.014	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.011	0.012	0.012	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl		bmdl	bmdl	0.019											
Memantine	<0.01	bmdl	bmdl	0.058	0.171	bmdl	0.201	0.119	0.053	0.012	bmdl	bmdl	0.017	bmdl	bmdl	bmdl	0.013	bmdl	bmdl	0.201										
Mepivacaine	<0.01																										bmdl	0.044	0.044	
Metformin	<0.02	0.341	0.177	0.162	0.147	0.360	0.380	0.418	0.707	0.330	0.319	0.190	0.438	0.254	0.077	0.067	0.111	0.084	0.105	0.142	0.117	0.174	0.134	0.654	0.538	0.200	0.159	0.707		
Methenamine	<0.01																										0.149	0.153	0.153	
Picoxystrobin	<0.01																											0		
Prilocaine	<0.01	0.015	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl				bmdl	bmdl	bmdl		bmdl												0.040	bmdl	0.027	0.069
Ribavarine	<0.50																											0		
Sulfometoxazole	<0.01																											0		
Ticlopidine	<0.01	bmdl		bmdl	bmdl		bmdl														bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl		
Trimetazidine.2HCl	<0.01																											0		
Xipamide	<0.01																											0		
Débit du Rhône	(m³/s)	97	131	158	167	136	113	107	114	140	303	280	266	355	313	326	302	321	253	197	169	142	147	135	132	159	133	355		

