

# MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE

## MICROPOOLLUTANTS IN THE WATER OF THE RIVER RHÔNE

Campagne 2010

PAR

**Marc BERNARD, Cédric ARNOLD et Pierre MANGE**

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

### RÉSUMÉ

109 produits phytosanitaires, douze principes actifs pharmaceutiques et trois autres composés non volatils ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône en amont du Léman tout au long de l'année 2010. 42 produits phytosanitaires distincts ont ainsi été détectés à une ou plusieurs reprises, dont 4 substances (le dinoterb, le diuron, le fluazinam et le flumétralin) à des concentrations excédant les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux ( $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Sur les douze principes actifs pharmaceutiques recherchés, dix ont été retrouvés dans les eaux du Rhône à des concentrations relativement élevées avec un maximum de  $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour la prilocaine.

En terme de flux annuels, les quantités totales des 109 produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône ont augmenté par rapport aux années 2008 et 2009, avec un total d'environ 1'010 kg comparés aux 630 kg en 2009, 700 kg en 2008 et 1'600 kg en 2007. Cette augmentation est principalement liée à des charges importantes de dinoterb (434 kg) dont l'origine n'a pas encore pu être identifiée. Les quantités de médicaments ont également augmenté avec 1'560 kg, comparé à 950 kg en 2009, 2'600 kg en 2008 et 1'300 kg en 2007 pour les médicaments recherchés.

### ABSTRACT

109 pesticides, twelve pharmaceutical active substances, and three other non-volatile compounds were systematically tested for in the waters of the segment of the Rhône upstream from Lake Geneva throughout 2010. 42 distinct pesticides were detected on at least one occasion, including 4 (dinoterb, diuron, fluazinam and flumetralin) at concentrations above those stipulated by the Water Protection Order ( $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Of the twelve pharmaceutical active substances tested for, ten were identified in the water of the Rhône at relatively high concentrations, the highest level ( $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) being found for prilocaine.

In terms of annual flows, the total quantities of the 109 pesticides that had flowed through the Rhône had increased compared to the years 2008 and 2009, with a total of about 1'010 kg versus the 630 kg in 2009, 700 kg in 2008 and 1'600 kg in 2007. This increase was mainly linked to heavy discharges of Dinoterb (434 kg) the source of which has not yet been identified. The quantities of the pharmaceuticals tested for had also increased to 1'560 kg, compared to 950 kg in 2009, 2'600 kg in 2008 and 1'300 kg in 2007.

### 1. INTRODUCTION

Grâce au développement des méthodes analytiques, la CIPEL mettait en évidence en 2004 et 2005 plus de trente produits phytosanitaires et autres micropolluants dans les eaux du Léman. Les contrôles subséquents avaient permis de démontrer qu'une part importante de ces substances provenait d'industries chimiques implantées en région du Rhône amont (EDDER *et al.*, 2006). Le choix des paramètres analysés répond en priorité aux critères suivants : substances produites ou formulées dans les industries situées dans le bassin versant, produits utilisés en agriculture, polluants présents lors de screening et substances analysées en routine dans le laboratoire chargé des analyses.

Les normes de rejets pour les industries concernées furent renforcées une première fois en septembre 2005 et, à partir de 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 al.*, 2007 ; BERNARD et ARNOLD, 2008, 2009 et 2010).

Cet article présente les résultats des investigations réalisées en 2010 et les compare avec ceux obtenus en 2006, 2007, 2008 et 2009.

## 2. ÉCHANTILLONNAGE

### 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 NADUF de la Confédération suisse. 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 en 2010.

### 2.2 Rhône amont et aval de Viège et de Monthey

Le 23 février et le 26 octobre 2010, des échantillons moyens 24 heures ont été prélevés dans le Rhône en amont et aval de Viège et de Monthey, permettant ainsi d'encadrer deux des plus grands secteurs industriels situés à Viège et Monthey. 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.

## 3. MÉTHODOLOGIE

La liste complète des substances recherchées est donnée en annexe 1 ; elle comprend 109 produits phytosanitaires, douze principes actifs pharmaceutiques, deux agents anticorrosion (le benzotriazole et le tolytriazole) et le bisphénol A.

### 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 ARNOLD (2008).

Les résultats d'analyses inférieurs au seuil de quantification en général inférieurs à  $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , présentés dans le tableau en annexe sont mentionnés « bmdl ».

### 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'état de New-York (NYDOH), dans le cadre du programme ELAP (Environmental Laboratory Approval Program). Il participe également aux intercalibrations organisées par la CIPEL.

Le groupe méthodologie de la CIPEL a procédé en 2008 à des tests sur l'évolution des micropolluants lors de la conservation des échantillons. Ces tests ont montré que pour la quinzaine de substances analysées, les échantillons sont stables sur deux semaines, s'ils sont conservés à l'abri de la lumière en milieux réfrigérés à 5°C. Au-delà de 20 jours, une chute des concentrations a été observée (note de 2009 du groupe de travail Méthodologie de la CIPEL « Méthodologie du prélèvement à l'analyse pour les micropolluants »).

## 4. RÉSULTATS

### 4.1 Concentrations des produits phytosanitaires dans les eaux du Rhône

La figure 1 présente les résultats de l'analyse des 26 échantillons du Rhône prélevés à la Porte du Scex en 2010 (voir aussi tableau en annexe).

Quatre substances dépassent temporairement les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux,  $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en 2010 : une substance est d'origine agricole (diuron), présente durant la période d'application, alors que deux autres substances proviennent de rejets industriels (fluazinam et flumétralim). Le dinoterb (2-tert-butyl-4,6-dinitrophénol) est la substance dont les concentrations les plus élevées ont été enregistrées en 2010. L'origine de cette substance n'a, pour l'instant pas pu être expliquée car cet herbicide n'est plus homologué en Suisse depuis de nombreuses années et n'est pas produit en Valais. Le laboratoire a contrôlé ses résultats par ajouts dosés et confirmé l'identification du dinoterb.

Les analyses réalisées le long du Rhône en amont et aval des sites industriels en 2010 et début 2011 suggèrent que la source de pollution se situe entre Rarogne et Tourtemagne. Le dinoterb n'est en revanche pas présent dans le canal par lequel transitent les eaux usées du site chimique de Viège. Des investigations complémentaires sont actuellement en cours.

Par rapport à la période 2006-2009, les concentrations maximales des produits phytosanitaires sont en diminution pour la plupart des substances (figure 2). La même observation est faite sur les concentrations en produits phytosanitaires sur les eaux du lac Léman depuis 2006 (EDDER *et al.*, 2008 et ORTELLI *et al.*, 2009).

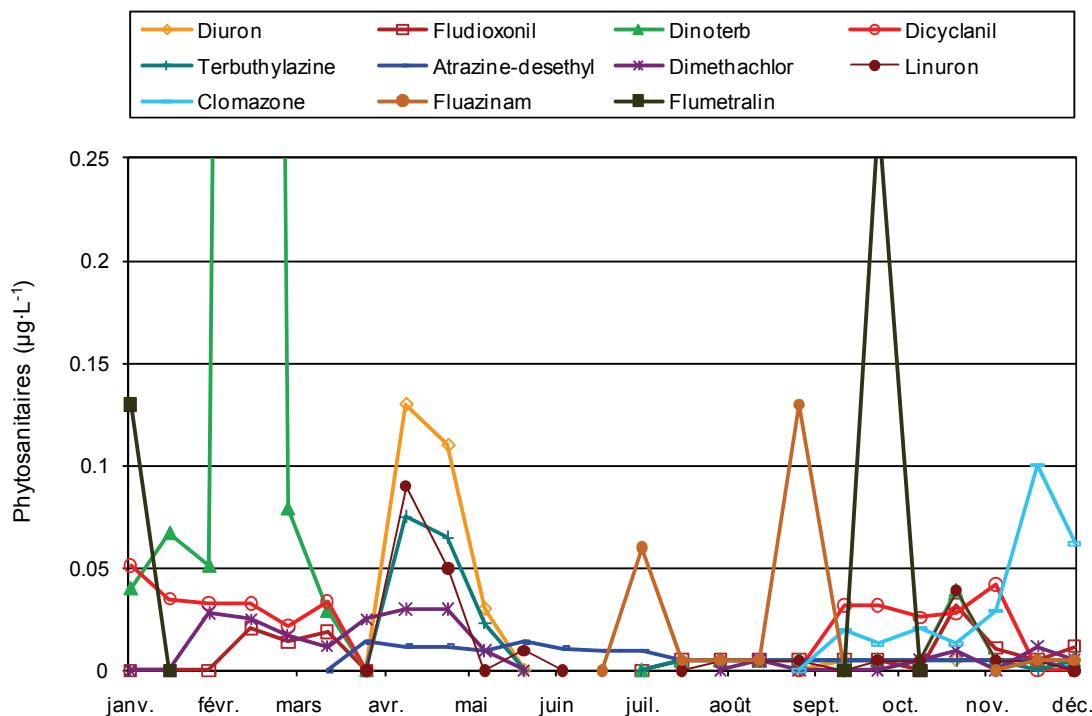


Figure 1 : Evolution des concentrations des principaux produits phytosanitaires dans le Rhône à la Porte du Scex en 2010.

Figure 1 : Changes in concentrations of the main substances detected in the Rhône river at the Porte du Scex in 2010.

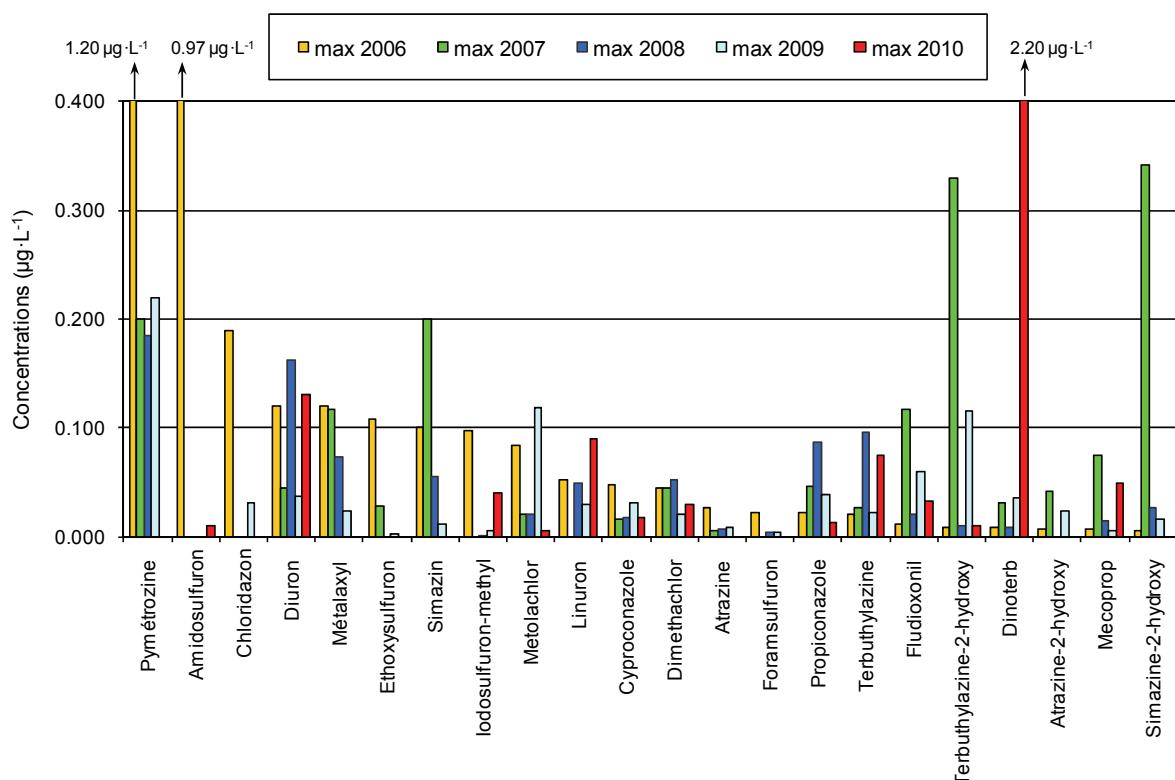


Figure 2 : Concentrations maximales des principales substances phytosanitaires détectées dans les eaux du Rhône en 2006, 2007, 2008, 2009 et 2010 à la Porte du Scex.

Figure 2 : Maximum concentrations of the main substances detected in the Rhône river at Porte du Scex in 2006, 2007, 2008, 2009 and 2010.

Le Rhône alimente les nappes phréatiques de la plaine; leurs eaux sont exploitées pour la production d'eau potable. Le Rhône représente également les trois quarts des apports d'eau au Léman, utilisée pour l'approvisionnement en eau potable de plus de 600'000 personnes. Dès lors, il est important de ne pas seulement tenir compte de la valeur de tolérance de l'ordonnance sur les substances étrangères et les composants (OSEC 1995) fixée à  $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  par substance, mais également de la somme des concentrations de produits phytosanitaires avec une valeur de tolérance fixée à  $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . En 2010, la valeur de tolérance OSEC de  $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a été dépassée une fois en période d'étiage du Rhône due à la présence inexplicable de dinoterb jusqu'à  $2.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (figure 3).

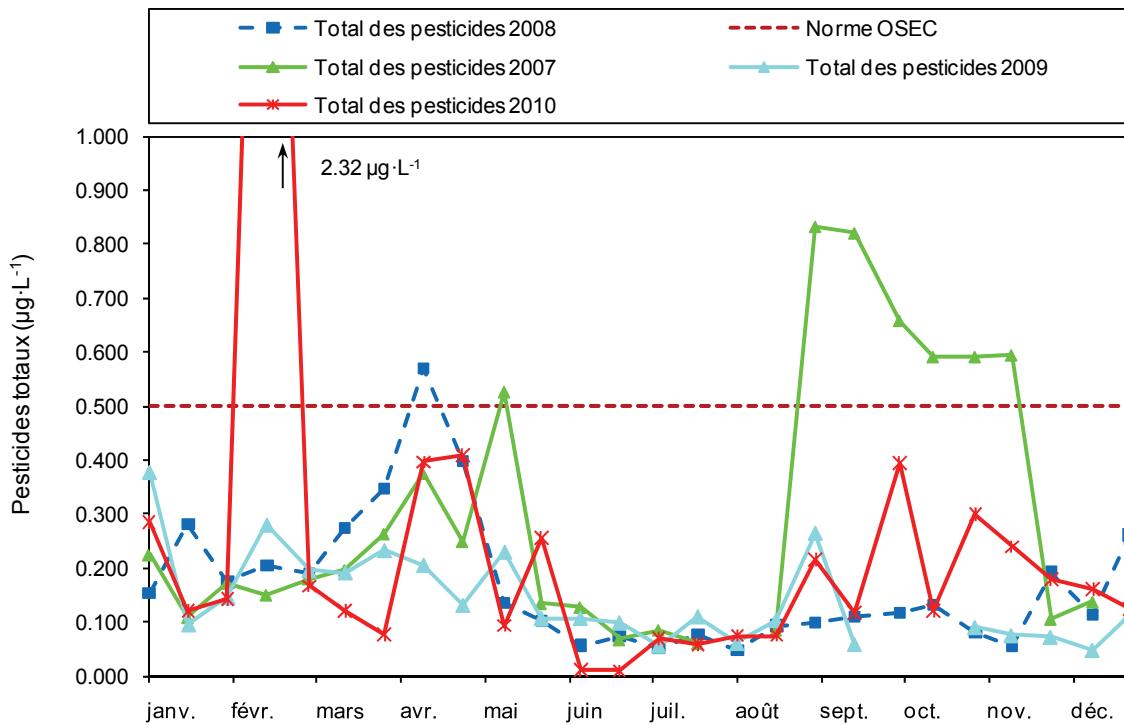


Figure 3 : Somme des concentrations en produits phytosanitaires décelée dans le Rhône à la Porte du Scex au cours de l'année 2007, 2008, 2009 et 2010.

Figure 3 : Sum of the pesticide concentrations detected in the Rhône river at Porte du Scex during the years 2007, 2008, 2009 and 2010.

#### 4.2 Charges des produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône en 2006, 2007, 2008 2009 et 2010

Les charges des substances phytosanitaires ayant transité par le Rhône ont été calculées 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  $0.005 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 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 4.

Les quantités totales des 109 produits phytosanitaires analysés et ayant transité par le Rhône atteignent 1'010 kg contre 630 kg pour l'année 2009, 730 kg pour l'année 2008 et 1'600 kg pour les années 2006 et 2007. Cette augmentation est due à la charge très importante de dinoterb (434 kg) dont l'origine n'a pas encore pu être identifiée (voir plus haut).

Les autres charges les plus importantes en 2010 sont observées pour des produits phytosanitaires produits en Valais : flumétralim 70 kg·an<sup>-1</sup>, dicyclanil 60 kg·an<sup>-1</sup>, clomazone 56 kg·an<sup>-1</sup> (non analysé par le passé), fludioxonyl 29 kg·an<sup>-1</sup> (52 en 2009), cyprodinil 21 kg·an<sup>-1</sup> (46 en 2009) et dimethachlor 34 kg·an<sup>-1</sup> (28 en 2009). La charge annuelle totale de pesticides d'origine industrielle se stabilise à 420 kg contre 430 en 2009, 570 en 2008, 820 en 2007 et 1'450 en 2006.

Depuis septembre 2010, les exigences de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluants sont opérationnelles dans les industries produisant des produits phytosanitaires, elle fixe les rejets journaliers à un maximum de 200 g par substance fabriquée (SPE-VS,2008). Ces exigences plus contraignantes devraient permettre une diminution supplémentaire des rejets de micropolluants.

Les charges les plus importantes observées pour les produits d'origine agricole sont apportées par le diuron 40 kg·an<sup>-1</sup> (19 kg en 2009), le linuron 32 kg·an<sup>-1</sup> (26 kg en 2009), les différentes formes d'atrazine 33 kg·an<sup>-1</sup> (8 kg en 2009), terbutylazine 33 kg·an<sup>-1</sup> (22 kg en 2009), terbutylazine-2-hydroxy 13 kg·an<sup>-1</sup> (125 kg en 2009). La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle s'élève à environ 590 kg (dont 434 kg de dinoterb) contre 200 kg en 2009, 170 kg en 2008, 814 kg en 2007 et 162 kg en 2006.

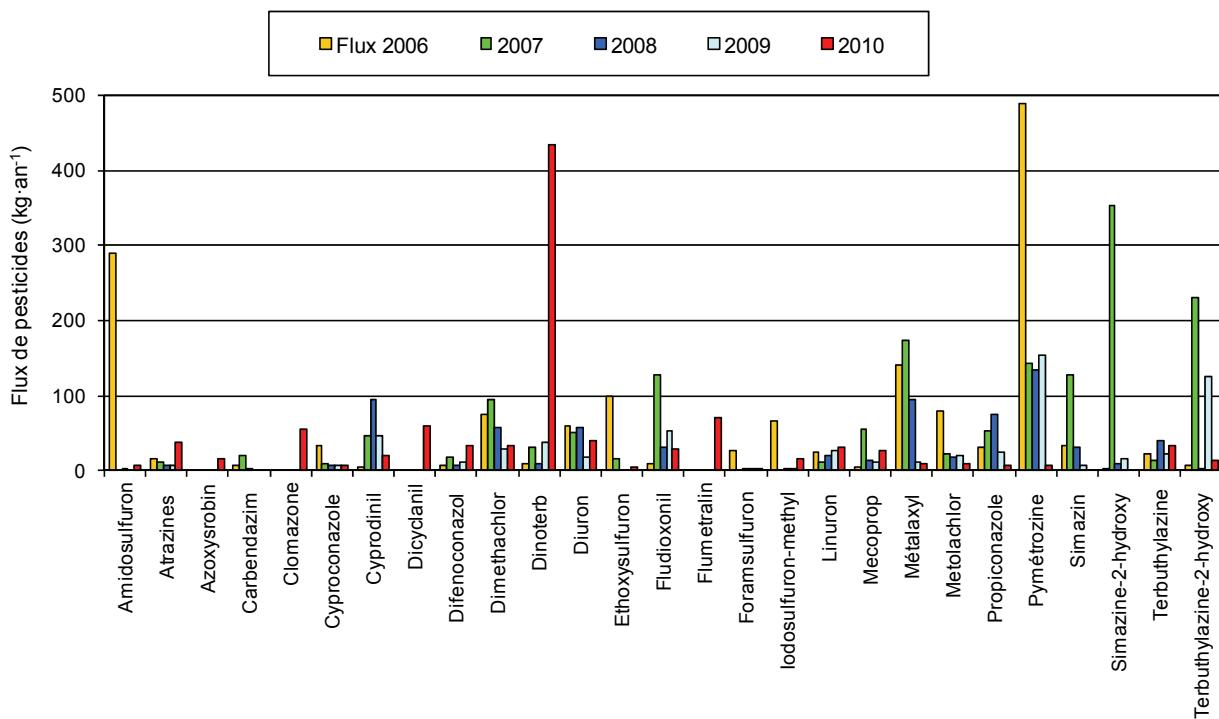


Figure 4 : Charges annuelles en pesticides ayant transité dans le Rhône en 2006, 2007, 2008, 2009 et 2010.  
 Figure 4 : Pesticide annual loadings from the Rhône river in 2006, 2007, 2008, 2009 and 2010.

#### 4.3 Profils de concentrations 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 5 et 6 présentent la concentration et la charge totale de tous les produits phytosanitaires détectés aux différents emplacements.

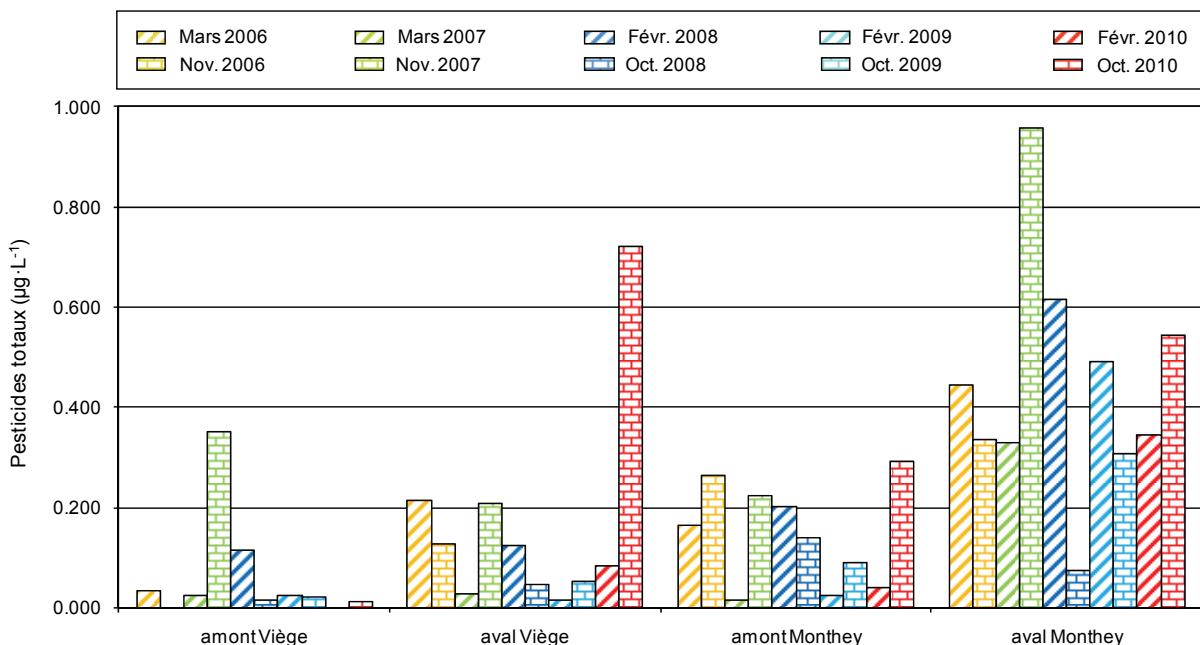


Figure 5 : Somme des concentrations en pesticides présents dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey les 8 mars, 30 novembre 2006 ; 6 mars et 7 novembre 2007 ; 26 février et 27 octobre 2008 ; 17 février et 27 octobre 2009 ; 23 février et 26 octobre 2010.  
 Figure 5 : Sum of the pesticide concentrations detected in the Rhône river above and below the industrial sites at Viège and Monthey on March 8 and November 30, 2006, March 6 and November 7, 2007 ; February 26 and October 27, 2008 ; February 17 and October 27, 2009 ; February 23 and October 26, 2010.

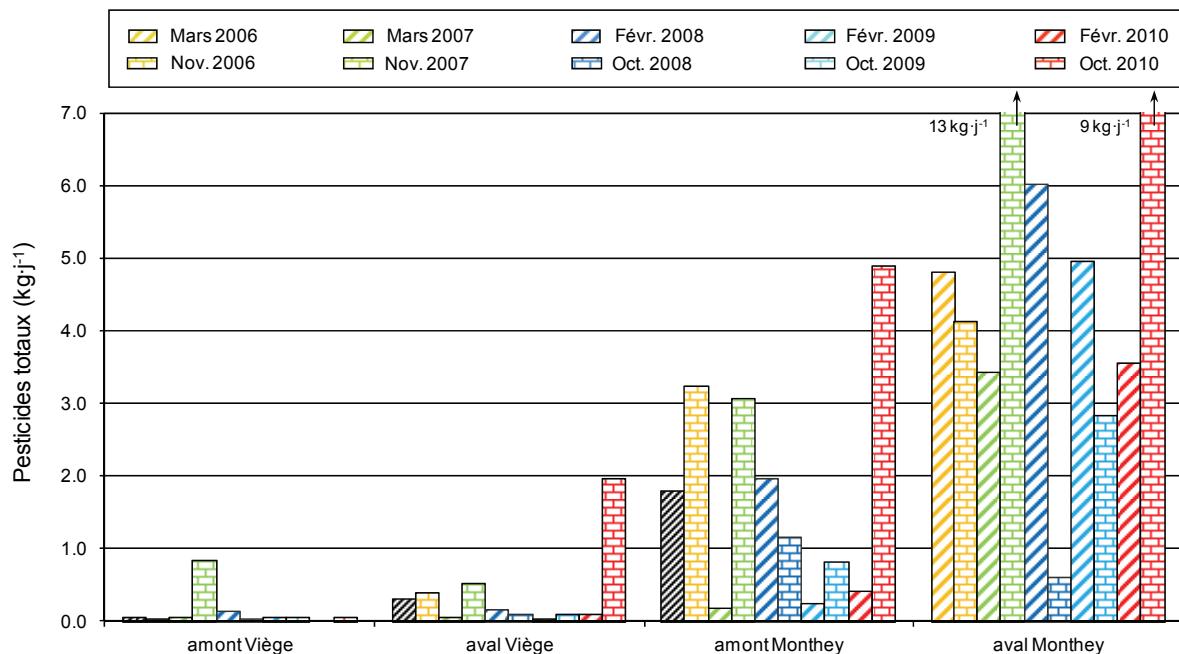


Figure 6 : Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey les 8 mars, 30 novembre 2006 ; 6 mars, 7 novembre 2007 ; 26 février et 27 octobre 2008 ; 17 février et 27 octobre 2009 ; 23 février et 26 octobre 2010.

Figure 6 : Calculated pesticide loads in the Rhône river above and below the industrial sites at Viège and Monthey on March 8 and November 30 2006 ; March 6 and November 7, 2007 ; February 26 and October 27, 2008 ; February 17 and October 27, 2009 ; February 23 and October 26, 2010.

Sur les deux mesures ponctuelles réalisées en 2010, l'échantillon d'octobre révèle des concentrations élevées en clomazone et linuron d'origine agricole, en dinoterb (d'origine inconnue) et également d'emamectin, de benzoate et de dicyclanil d'origine industrielle en aval de Viège. A cette période d'octobre, le site industriel de Monthey est à l'origine d'environ la moitié des charges de produits phytosanitaires transitant par le Rhône. Il est vraisemblable que le curage du collecteur des eaux usées de l'usine à la STEP ait été à l'origine de rejets élevés en octobre 2010.

#### 4.4 Produits pharmaceutiques

Suite aux recherches de principes actifs de médicaments menées en 2005 dans le lac et à l'observation d'importants rejets industriels (EDDER *et al.*, 2006), cinq produits pharmaceutiques (mépivacaïne, carbamazépine, ticlopidine, prilocaine, ibersartan) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône à partir du mois de septembre 2006. La liste a été complétée par la bupivacaïne en 2009, par le carisoprodol, le deanol, la metheneamine, la ribavarine, la trimetazidine·2HCl et la xipamide en 2010, les analyses ont porté sur les éléments ci-dessous avec les concentrations maximales et moyennes suivantes :

Principe actif	Utilisation	Maximum	Moyenne
Bupivacaïne	anesthésiant	0.69 µg·L⁻¹	0.04 µg·L⁻¹
Carbamazépine	anti-épileptique	0.03 µg·L⁻¹	0.01 µg·L⁻¹
Carisoprodol	relaxant musculaire	0.07 µg·L⁻¹	0.01 µg·L⁻¹
Deanol	antiasthénique	0.06 µg·L⁻¹	
Ibersartan	anti-hypertenseur	0.14 µg·L⁻¹	0.01 µg·L⁻¹
Mépivacaïne	anesthésiant	0.07 µg·L⁻¹	0.01 µg·L⁻¹
Metheneamine	antibiotique	0.90 µg·L⁻¹	0.04 µg·L⁻¹
Prilocaine	anesthésiant	1.20 µg·L⁻¹	0.18 µg·L⁻¹
Ribavarine	antiviral	ND	
Ticlopidine	anti-coagulant	0.04 µg·L⁻¹	
Trimetazidine.2HCl	antianginal	ND	
Xipamide	diurétique	0.03 µg·L⁻¹	

Par rapport aux produits phytosanitaires, les concentrations maximales observées sur certains produits pharmaceutiques comme la prilocaine sont toujours très élevées.

Pour les produits pharmaceutiques mentionnés ci-dessus, les résultats obtenus au moyen des échantillons du Rhône sont cohérents avec ceux obtenus par le laboratoire chargé du contrôle des eaux en sortie de la STEP industrielle concernée.

Les analyses de ticlopidine réalisées sur les eaux du Rhône en 2009 avaient montré des incohérences avec les résultats des autocontrôles de l'industrie (voir BERNARD et ARNOLD, 2010). La charge de  $92 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$  retenue en 2009 et représentée sur la figure 9 correspond à celle des rejets calculée par l'industrie. Des analyses réalisées en septembre 2010 et mars 2011 dans les eaux du lac Léman n'ont pas permis de déceler la présence de ticlopidine.

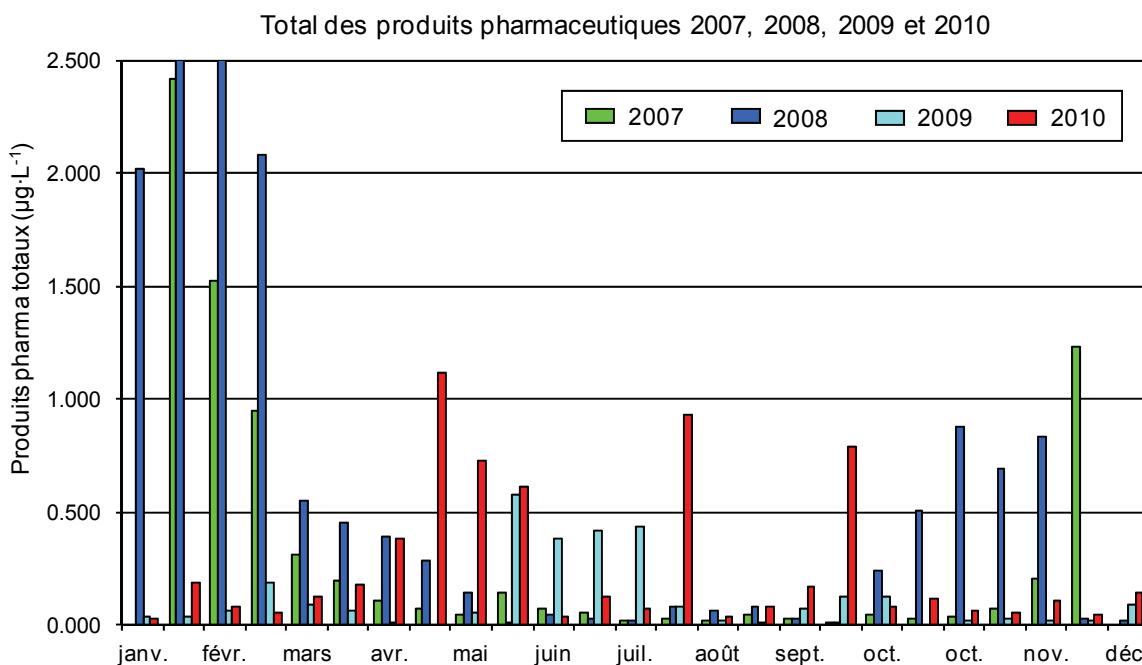


Figure 7 : Somme des concentrations des 5 produits pharmaceutiques analysés dans le Rhône à la Porte du Scex au cours de l'année 2007, 2008, 2009 et de la somme des 12 en 2010.

Figure 7 : Sum of the concentrations of 5 pharmaceuticals analyzed in the Rhône river at the Porte du Scex during the years 2007, 2008, 2009, and the sum of all 12 in 2010..

Les charges calculées sur la somme des 5 produits pharmaceutiques, respectivement 12 en 2010, analysés dans le Rhône (figure 8) suivent la même tendance que celle des concentrations (figure 7).

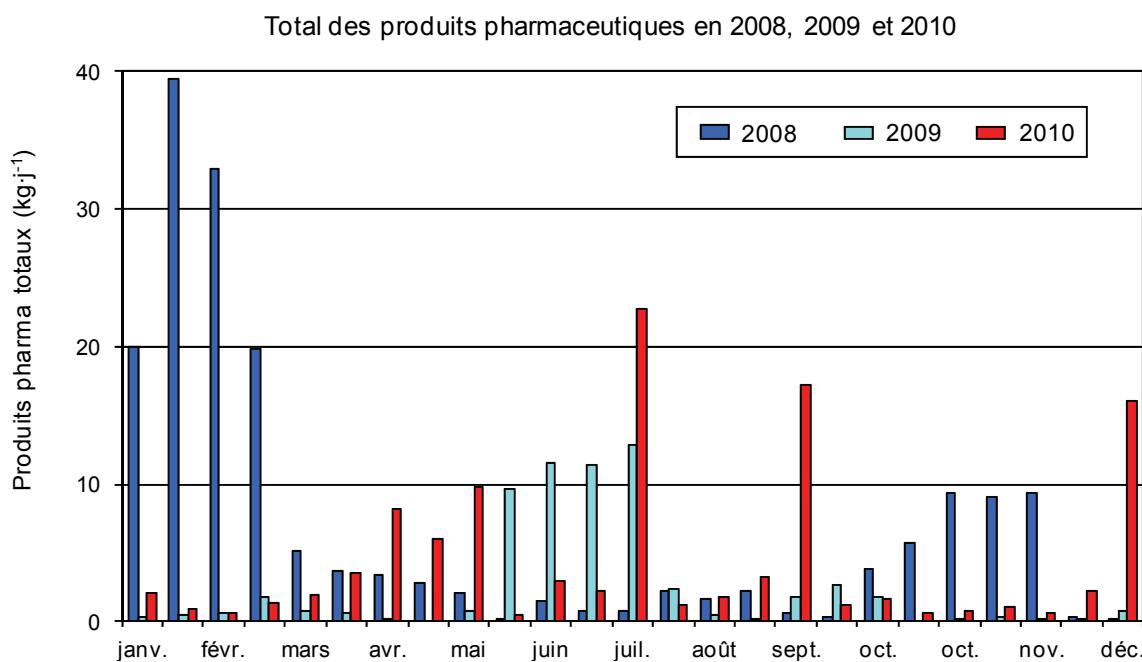


Figure 8 : Calcul des charges des 5 produits pharmaceutiques analysés dans le Rhône à la Porte du Scex au cours de l'année 2008 et 2009 et de la somme des 12 en 2010.

Figure 8 : Calculated loads of 5 pharmaceuticals analyzed in the Rhône river at Porte du Scex during the years 2008 and 2009, and the sum of all 12 in 2010.

La figure 9 présente les charges calculées pour les six principes actifs pharmaceutiques analysés dans le Rhône de septembre à décembre 2006, ainsi que durant l'ensemble des années 2007, 2008, 2009 et 2010.

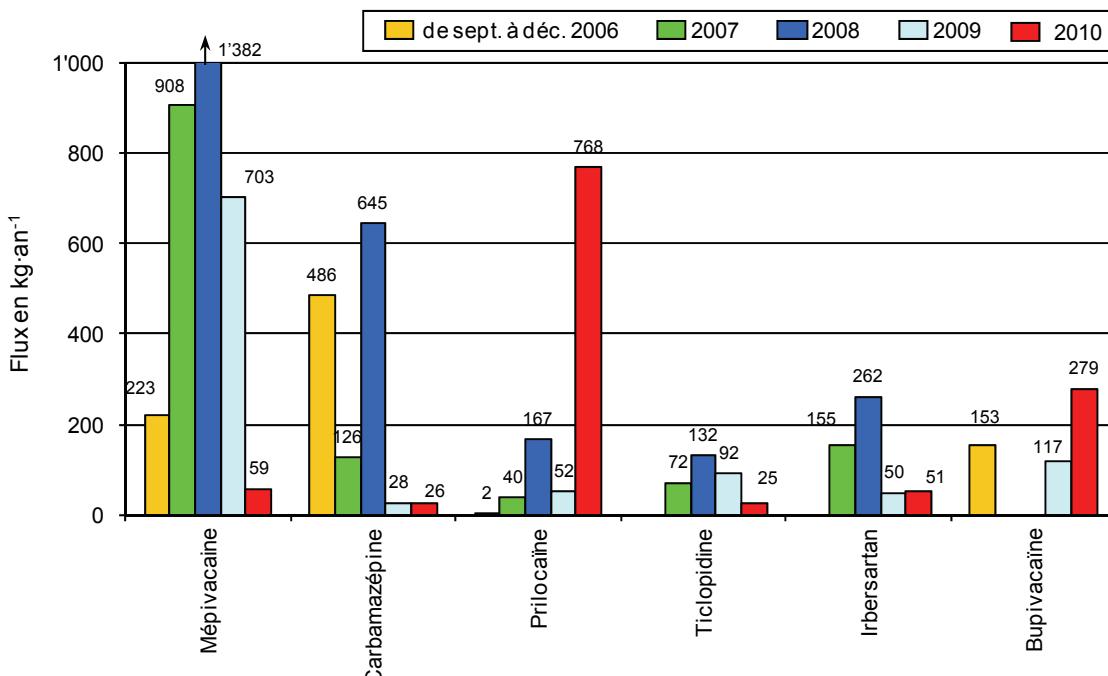


Figure 9 : Charges calculées en produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux du Rhône de septembre 2006 à décembre 2006, en 2007, 2008, 2009 et 2010

Figure 9 : Calculated loads of pharmaceuticals detected in Rhône river between September and December 2006 and in 2007, 2008, 2009 and 2010.

Les charges des substances pharmaceutiques retrouvées dans les eaux du Rhône en 2010 atteignent 1'560 kg, comparé à 950 kg en 2009, 2'600 kg en 2008 et 1'300 kg en 2007 pour les médicaments recherchés. La hausse très importante entre 2009 et 2010 est essentiellement due aux charges de prilocaine (768 kg) et de bupivacaïne (279 kg) ; les autres produits pharmaceutiques sont en revanche en nette baisse par rapport aux années précédentes.

L'industrie produisant ces substances, après des essais peu concluants de traitement de ces eaux sur différents types d'installations spécifiques, s'est finalement réorientée vers une lutte à la source, à l'instar des mesures décidées et mises en œuvre sur les sites de Viège et Monthey. Un délai supplémentaire de 2 ans, soit jusqu'au 1<sup>er</sup> septembre 2012 a été accordé aux industries valaisannes pour respecter des rejets de 200 g par jour et par substance pour les rejets de principes actifs pharmaceutiques. Ce délai tient compte du fait que la problématique des produits pharmaceutiques a été mise en évidence un peu plus tardivement que celle des produits phytosanitaires.

#### 4.5 Autres substances

Trois autres substances non-volatiles ont fait l'objet d'un suivi en 2010 : le tolytriazole, le benzotriazole et le bisphénol A sur les 8 derniers échantillons.

Le tolytriazole et le benzotriazole sont deux composés formés d'un noyau benzénique, largement utilisés comme agent anticorrosion dans les circuits de refroidissement industriels qui peut finir dans les eaux claires, fluides de dégivrage notamment sur les avions, comme antibuée ou agent de protection de l'argenterie dans les produits lave-vaiselle (HART *et al.*, 2004). Ces deux composés ne sont pas produits dans les usines valaisannes.

Ces composés polaires, très solubles dans l'eau, ont été suivis par l'institut suisse de recherche de l'eau du domaine des Ecoles polytechniques fédérales (EAWAG) dans plusieurs rivières et lacs suisses. Ils sont présents dans les eaux usées domestiques et industrielles ( $10 \text{ à } 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 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  $0.23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et un pic de concentration sur un échantillon moyen de 7 jours à  $1.38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le benzotriazole, les concentrations en tolytriazole restant inférieures avec une moyenne de  $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (GIGER *et al.*, 2006).

Pour le benzotriazole, les concentrations enregistrées dans les eaux du Rhône en 2010 sur les échantillons moyens de 14 jours varient entre la limite de détection  $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $0.09 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  avec une moyenne de  $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les concentrations demeurent relativement constantes durant toute l'année, avec une diminution durant la période des hautes eaux du Rhône. Le flux annuel est constant depuis ces trois dernières années, il représente une quantité de 220 kg en 2010, contre 199 kg sur l'année 2009, 223 kg en 2008 et 555 kg en 2007. La possibilité de remplacer le benzotriazole par d'autres substances dans les circuits de refroidissement industriels est examinée au cas par cas.

En 2010 les analyses introduites sur le tolytriazole ont donné des valeurs variant entre la limite de détection  $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $0.18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  avec une moyenne de  $0.065 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le flux annuel représente une quantité de 280 kg en 2010.

Le bisphénol A, présent dans la fabrication de plastiques, est utilisé en grandes quantités sur le site industriel de Monthey. Sur le dernier trimestre de l'année 2010, pour lequel des résultats analytiques ont été fournis, les concentrations de bisphénol A étaient inférieures à la limite de quantification ( $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) dans tous les échantillons analysés.

La 5-chloro-2-méthylaniline avait été analysée et suivie sur les eaux du Rhône en 2009, le laboratoire en charge de l'analyse des échantillons 2010 n'a pas été en mesure de nous fournir des résultats analytiques pour cette substance.

## 5. CONCLUSIONS

La charge des produits phytosanitaires transitant par le Rhône est à nouveau en augmentation, elle atteint environ 1'010 kg en 2010 par rapport au 630 kg enregistrés en 2009. Cette augmentation est principalement due à la présence de dinoterb qui représente 434 kg (43%). Suite aux mesures mises en place par les industries concernées, les charges en pesticides produits ou formulés par l'industrie ont très fortement baissé dans les eaux du Rhône et ne représentent plus qu'un tiers des quantités enregistrées en 2006.

Au niveau des principaux principes actifs pharmaceutiques recherchés, les charges mesurées sont encore élevées. La charge cumulée des 12 substances prises en compte en 2010 est d'environ 1'560 kg, en forte augmentation par rapport à 2009 (950 kg). Actuellement, les rejets industriels de principes actifs pharmaceutiques sont nettement moins bien maîtrisés que ceux de produits phytosanitaires.

Depuis septembre 2010, les exigences de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluants sont en force et intégrées dans les autorisations de rejet des trois principales STEP de l'industrie chimique. Ces exigences contraignantes ont déjà permis une nette diminution des quantités de produits phytosanitaires qui étaient présents dans les eaux du Rhône. Les effets sur les rejets de médicaments devraient être plus visibles à partir de septembre 2012, date à laquelle les rejets, pour être conformes aux exigences de déversement, ne devront plus excéder 200 g par jour et par substance.

## 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.
- 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 Toloytriazole as aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes. Environ. Sci. Technol, 40, 7186-7192.
- HART, D.S., DAVIS, L.C., ERICKSON, L.E. et CALLENDER, T.M. (2004) : Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. Microchem. J., 77 (1), 9-17.
- OSEC (1995) : Ordonnance sur les substances étrangères et les composants du 26 juin 1995 (OSEC RS 817.021.23)
- OEAX (1989) : Ordonnance sur la protection des eaux du 28 octobre 1989 (OEaux RS 814.201).
- ORTELLI, D., EDDER, P., RAPIN, F. et RAMSEIER, 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.
- SPE-VS (2008) : Service de la protection de l'environnement du canton du Valais : 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. Environ. Sci. Pollut. Res., 13 (5), 333-341.

Concentration en µg·L <sup>-1</sup>		Limite quantification	NA = non analysé, case vide = non détecté, bndl = inférieur au seuil de quantification											
Date	Produit		bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl	bndl
04.01.2010	Abamectin	Insecticide	< 0.050											
04.01.2010	A-cibenzolar	Fongicide	< 0.020											
04.01.2010	Alachlor	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Amidosulfuron	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Alrazine	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Alrazine-2-hydroxy	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Alrazine-déséthyl	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Alrazine-desisopropyl	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Benzoxazocor	Herbicide	< 0.020											
04.01.2010	Boscalid	Fongicide	< 0.010											
04.01.2010	Carbendazim	Insecticide	< 0.010											
04.01.2010	Chlordiazon-metyl-deph.	Herbicide	< 0.100	NA	0.080	NA								
04.01.2010	Chlorotazone	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Chloroturon	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Clofentezine	Acaricide	< 0.010											
04.01.2010	Comrazone	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Oxycloclorfonuron CRU	Herbicide	< 0.025											
04.01.2010	Cyproconazole	Fongicide	< 0.010											
04.01.2010	Oprodil	Fongicide	< 0.010											
04.01.2010	Cyromazine	Insecticide	< 0.010											
04.01.2010	Dafenthiuron	Acaricide	< 0.020	NA	NA	NA								
04.01.2010	Diazinon	Insecticide	< 0.010											
04.01.2010	Diclofop	Insecticide	< 0.010											
04.01.2010	Dicyclanill	Fongicide	< 0.010											
04.01.2010	Difenoconazol	Herbicide	< 0.011											
04.01.2010	Difenoxuron	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Difenturon	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Dimehachlor	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Dinitolatate	Insecticide	< 0.010											
04.01.2010	Dineethomorph	Fongicide	< 0.010											
04.01.2010	Dinoseb	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Dinotefurac	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Düron	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Endosulfan sulfate	Insecticide	< 0.010											
04.01.2010	Fenpropimorph	Fongicide	< 0.010											
04.01.2010	Fenpropimorph	Insecticide	< 0.010											
04.01.2010	Fenuron	Fungicide	< 0.010											
04.01.2010	Fenvalerate	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Fenvaltrexate	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Fipronil	Fongicide	< 0.010											
04.01.2010	Flazilof-o-butyl	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Fluazinam	Fongicide	< 0.010											
04.01.2010	Flufoxonol	Fongicide	< 0.010											
04.01.2010	Flufenoxuron	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Fluorientalin	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Fluroxypr	Fongicide	< 0.010											
04.01.2010	Furprimidol	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Flusilazole	Fongicide	< 0.010											
04.01.2010	Foramsulfuron	Herbicide	< 0.010											
04.01.2010	Guanacémate	Insecticide	< 0.010											
04.01.2010	Hexaflumuron	Insecticide	< 0.010											
04.01.2010	Indoxacarb	Insecticide	< 0.010											
04.01.2010	Iodosulfuron-methyl	Herbicide	< 0.010											
05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010	19.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	07.06.2010
05.07.2010	27.09.2010	13.09.2010	30.08.2010	16.08.2010	02.08.2010	19.07.2010	05.07.201							

Concentration en $\mu\text{g L}^{-1}$	Limite de quantification	NA = non analysé, case vide = non détecté, bndl = inférieur au seuil de quantification	
		NA	bndl
04.01.2010	19.01.2010	26.02.2010	< 0.010
01.02.2010	12.04.2010	27.04.2010	< 0.010
05.07.2010	21.06.2010	25.05.2010	< 0.010
07.06.2010	19.07.2010	19.08.2010	< 0.010
13.09.2010	16.08.2010	02.08.2010	< 0.010
13.10.2010	18.10.2010	27.09.2010	< 0.010
15.11.2010	01.11.2010	13.12.2010	< 0.010
29.11.2010	29.12.2010	27.12.2010	< 0.010
max!			

Débit du Rhône  $(\text{m}^3 \text{s}^{-1})$

Concentration en $\mu\text{g L}^{-1}$		Limite quantification		NA = non analysé, case vide = non détecté, bndl = inférieur au seuil de quantification		maxi	
Biphenola	Anticorosif	< 0.010	NA	NA	NA	NA	NA
Benzotriazole	Anticorosif	< 0.010	NA	0.060	NA	NA	NA
Tolytriazole	Anticorosif	< 0.010	0.139	0.082	0.095	0.124	0.120
<b>Produits pharma</b>							
Bupivacane	Anesthésiant	< 0.010	NA	NA	NA	NA	NA
Carbamazépine	Anti-épileptique	< 0.010	NA	0.059	0.057	NA	NA
Cétirizine	Relaxant musc.	< 0.010	NA	0.059	0.057	NA	NA
Dexofl	Antasthénique	< 0.010	NA	0.125	0.105	0.179	0.162
Flunisartan	Antihypertenseur	< 0.010	0.141	0.010	0.010	0.010	0.010
Méthvacaine	Anesthésiant	< 0.010	0.030	0.065	0.021	0.062	0.018
Méthiéneamine	Antibiotique	< 0.010	NA	0.031	0.013	0.033	0.063
Phlocaïne	Anesthésiant	< 0.010	0.030	NA	0.089	0.370	0.130
Ricavarine	Antiviral	< 0.0050	NA	NA	NA	NA	NA
Ticlopidine	Anti-coagulant	< 0.010	NA	NA	NA	NA	NA
Tramétazidine 2HCl	Anti-anginal	< 0.010	NA	NA	NA	NA	NA
Xipamide	Duretic	< 0.010	NA	NA	NA	NA	NA
Debit du Rhône	( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )		102.0	131.0	140.3	139.3	126.4
			109.1	126.0	128.0	109.1	84.8
			186.3	173.4	266.0	370.0	224.0
			338.0	283.0	295.0	252.0	173.0
			167.4	121.7	157.2	115.7	135.4
			187.0	146.0	370.0		