

MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE

MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE RIVER RHÔNE

CAMPAGNE 2013

PAR

Marc BERNARD et Pierre MANGE

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

RÉSUMÉ

113 produits phytosanitaires, 25 principes actifs pharmaceutiques et deux agents anti-corrosion ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône en amont du Léman tout au long de l'année 2013. Trois produits phytosanitaires : Amidosulfuron, Linuron et l'Iodosulfuronméthyl dépassent les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux de 0.1 µg/L. Sur les 25 principes actifs pharmaceutiques recherchés, 12 ont été retrouvés dans les eaux du Rhône à des concentrations plus faibles que les années précédant 2012 avec un maximum de 1.46 µg/L pour la Prilocaine.

En termes de flux annuels, les quantités totales des produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône en 2013 ont diminué avec 512 kg par rapport à 678 kg en 2012, 731 kg en 2011 et 1010 kg en 2010. Les quantités de médicaments ont à nouveau augmentées avec 761 kg, comparées à 425 kg en 2012, 677 kg en 2011 et 1560 kg en 2010.

SUMMARY

One hundred and thirteen pesticides, 25 pharmaceutical active ingredients and two corrosion inhibitors were analysed systematically in the Rhone water upstream of Lake Geneva throughout the year 2013. Three pesticides, amidosulfuron, linuron and Iodosulfuronmethyl, exceeded the Ordinance requirements on the protection of water of 0.1 mg / L. Of the 25 active pharmaceutical principles sought, 12 were found in the waters of the Rhone at levels lower than the years before 2012 with concentrations up to 1.46 mg / L for prilocaine.

In terms of annual flows, the total quantities of pesticides that have passed through the Rhone in 2013 decreased compared to 512 kg to 678 kg in 2012, 731 kg in 2011 and 1010 kg in 2010. Quantities of drugs increased again with 761 kg compared to 425 kg in 2012, 677 kg in 2011 and 1,560 kg in 2010.

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 al., 2007, 2011, 2012, 2013 ; BERNARD et ARNOLD, 2008, 2009, 2010).

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 certaines substances pharmaceutiques (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.

Cet article présente les résultats des investigations réalisées en 2013 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 2013.

2.2 RHÔNE AMONT ET AVAL DE VIÈGE ET DE MONTHEY

Le 22 février et le 20 novembre 2013, 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 113 produits phytosanitaires, 14 principes actifs pharmaceutiques, deux agents anticorrosion (le Benzotriazole et le Tolyltriazole). Onze nouvelles substances correspondant à une production industrielle spécifique ont été introduites dans le suivi 2013, pour des questions de confidentialité le nom de ces API n'est pas publié.

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.

L'ensemble des résultats d'analyses sont présentés dans le tableau en annexe. La mention « bmdl » désigne les résultats d'analyses inférieurs au seuil de quantification, en général inférieurs à 0.01 µg/L.

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 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 2013 sont disponibles dans le tableau en annexe 1. Un total de 21 substances PPS ont été détectées sur 113 recherchées soit un nombre inférieur à celui recensé dans le programme NAWA Spez mis en place par l'OFEV (WITTMER et al. 2014).

Trois substances ont dépassés temporairement les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEau, 0.1 µg/L) en 2013 : le Linuron (0.19 µg/L) en avril d'origine agricole ; l'Amidosulfuron en novembre et décembre (0.1 à 0.5 µg/L) et l'Iodosulfuronméthyl (0.11 µg/L) résultats confirmés par les autocontrôles fournis 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 2008-2012, 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 lac Léman depuis 2006 (EDDER et al. 2008 et ORTELLI et al, 2009, 2011, 2012).

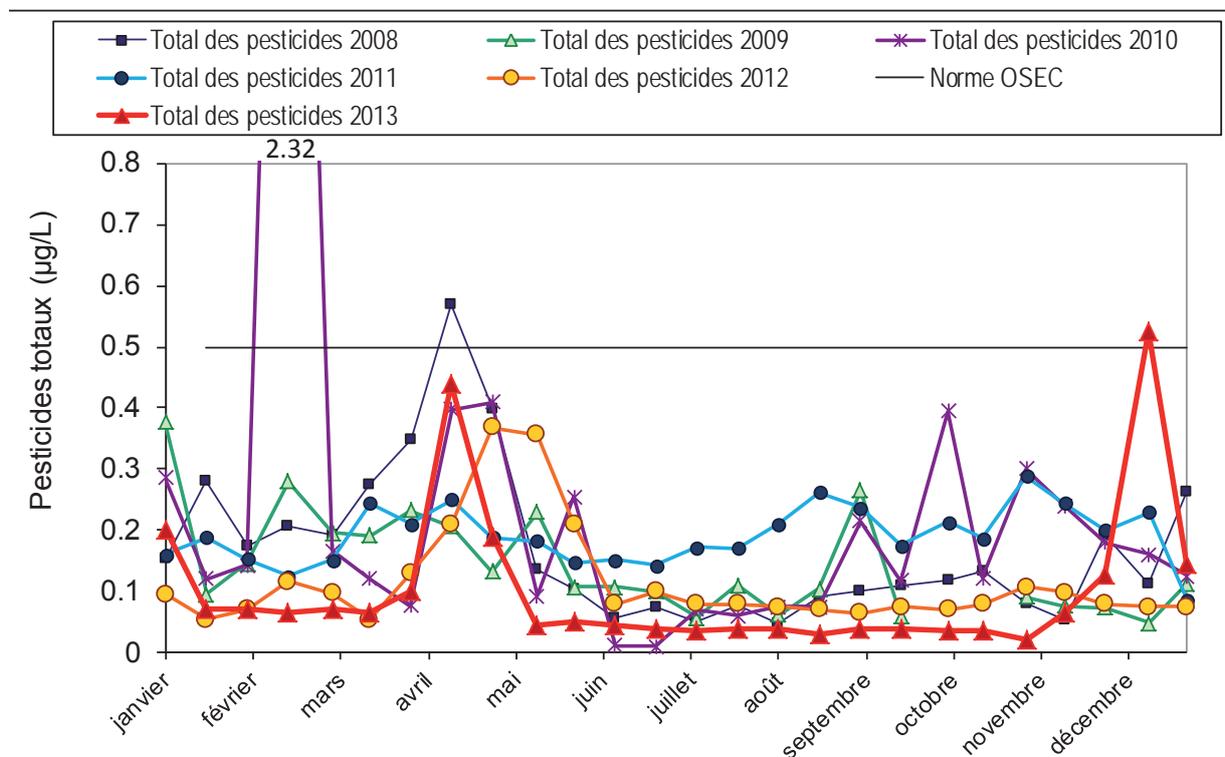


Figure 1 : Somme des concentrations en produits phytosanitaires décelées dans le Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2008 à 2013.

Figure 1 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône river at the Porte du Scex in 2008 to 2013.

En 2013, la valeur de tolérance OSEC de 0.5 µg/L a été atteinte une seule fois en décembre hors de période d'utilisation agricole et correspond à la présence d'Amidosulfuron d'origine industrielle. 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 où les herbicides sont le plus utilisés en phase avec les basses eaux jusqu'à fin avril.

4.2 CHARGES DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES AYANT TRANSITÉ PAR LE RHÔNE

Les flux des substances phytosanitaires ayant transités 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 512 kg en 2013, contre 678 kg en 2012, 731 kg pour l'année 2011, 1016 kg pour l'année 2010, 630 kg pour l'année 2009, 783 kg pour l'année 2008 et plus du double pour les années 2006 et 2007 (voir figure 3).

Les charges les plus importantes en 2013 proviennent de la production industrielle avec l'Amidosulfuron 159 kg (45 kg en 2012) essentiellement en fin d'année (voir figure 2 et Annexe 1) et le Propiconazol 23 kg (16 kg en 2012). Pour les produits phytosanitaires d'origine agricoles les substances suivantes sont présentes : 62 kg d'Atrazine et ses produits de dégradation, 62 kg de Simazine et Simazine-2-hydroxy, 43 kg de Terbutylazine et Terbutylazine-2-hydroxy, 30 kg de Diuron, 28 kg de Mecoprop et 34 kg de Linuron. Seul 10 kg de Glyphosate (herbicide) ont été retrouvés en 2013 alors qu'il représentait une charge de 150 kg en 2012.

La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle s'élève à environ à 277 kg contre 485 kg en 2012, 364 kg en 2011, 616 kg en 2010, 279 kg en 2009. L'étude menée sur plusieurs bassins versant du lac 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 65% (incertitude de l'ordre de 35%).

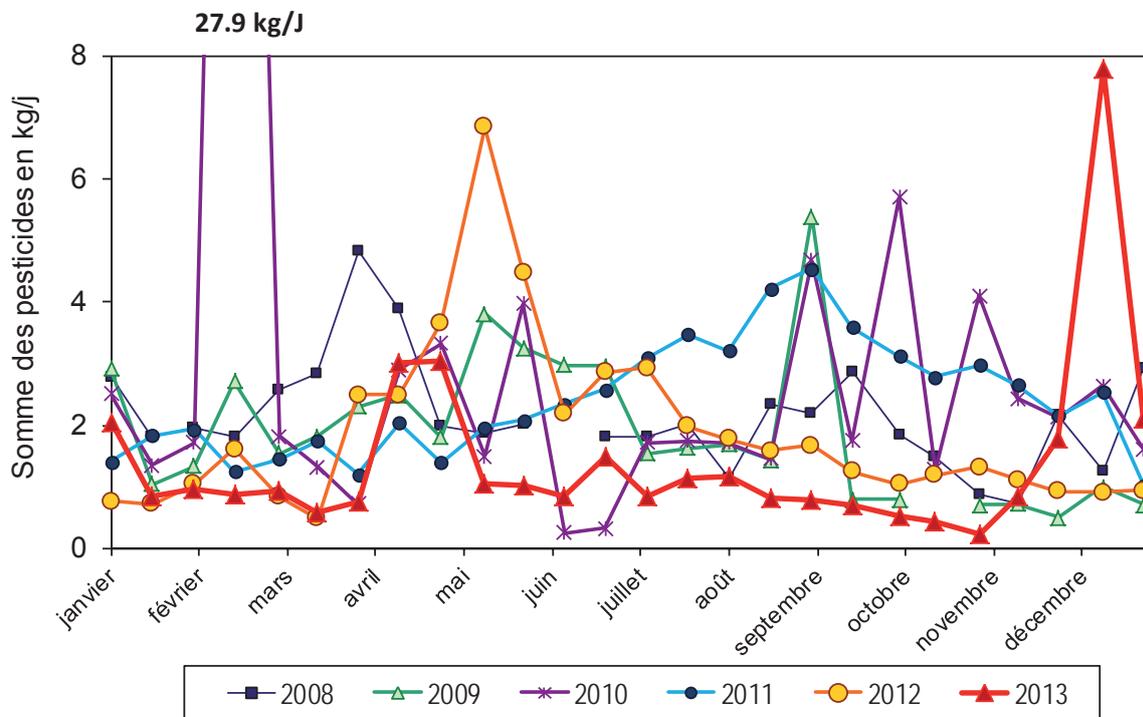


Figure 2 : Moyenne des charges journalières en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2008 à 2013.
Figure 2 : Average daily loads of pesticide in the Rhône river from 2008 to 2013.

En 2013, la charge annuelle totale de pesticides d'origine industrielle calculée à partir des échantillons des eaux du Rhône est estimée à 235 kg (voir figure 3), en légère hausse par rapport à l'année 2012 (193 kg). Pour mémoire elle avait été calculée à 367 kg en 2011, 400 kg en 2010 à 430 kg en 2009, 570 kg en 2008, 820 kg en 2007 et ne représente plus que 16% des valeurs maximales mesurées en 2006. Pour l'année 2013, les valeurs d'autocontrôle fournies par l'industrie donnent une charge 20% inférieure 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 par substance fabriquée (SPE-VS 2008). Au cours de l'année 2013 cette exigence a été respectée pour toutes les substances produites à l'exception de plusieurs dépassements pour l'Amidosulfuron (herbicide) en avril et fin d'année 2013. 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 2013, les pesticides d'origine industrielle représentaient 46% de la charge total de produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône à la Porte du Scex.

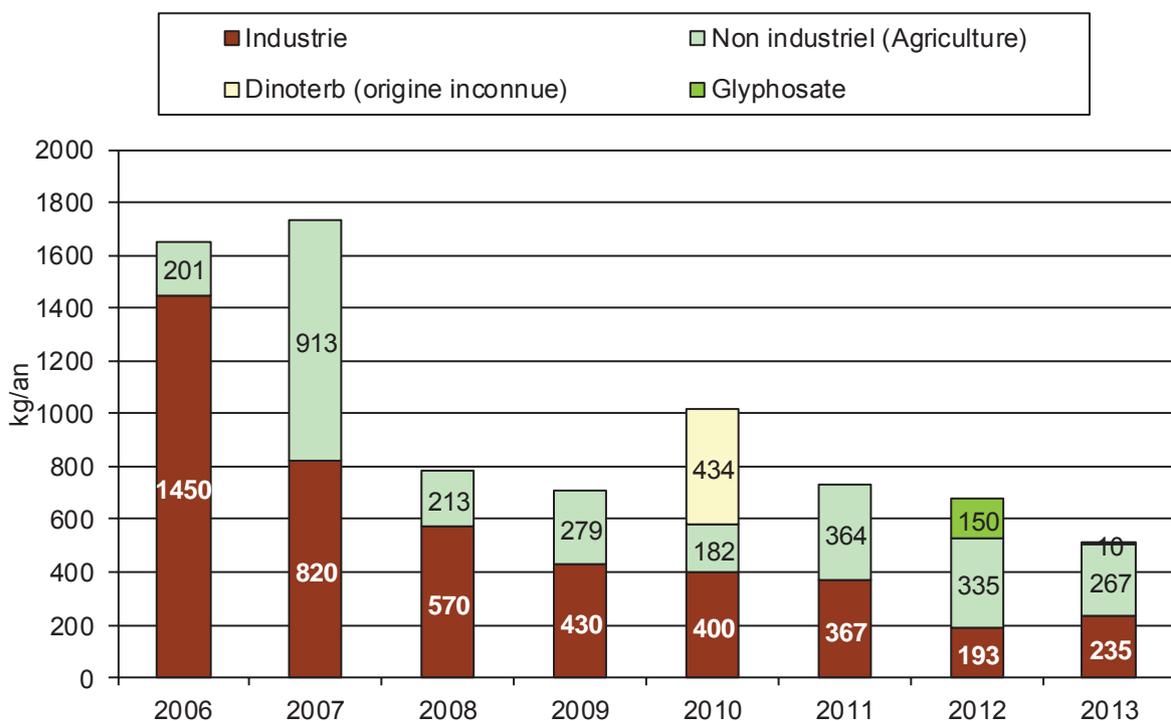


Figure 3 : Charges annuelles totales en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2006 à 2013.
Figure 3 : Total pesticide annual loadings from the Rhône river from 2006 to 2013.

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).

Les deux mesures ponctuelles réalisées en 2013 montrent des concentrations peu élevées par rapport aux années précédentes et stables le long du Rhône, les charges sont en diminution notamment en aval de Monthey et ne dépassent pas les 2 kg par jour.

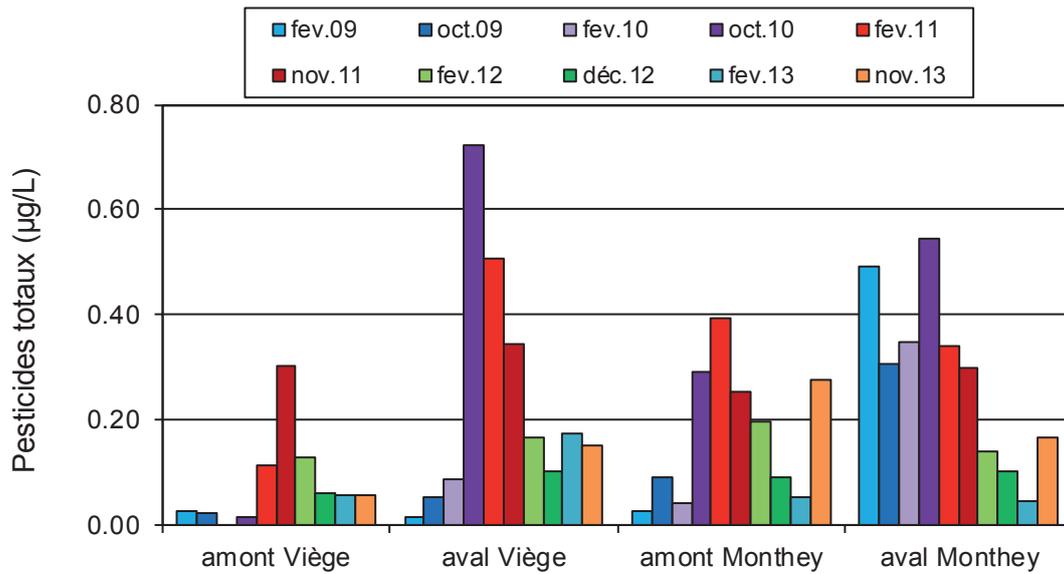


Figure 4 : Somme des concentrations en pesticides présentes dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey les 17 février et 27 octobre 2009, 23 février et 26 octobre 2010, 22 février et 25 novembre 2011, 22 février et 18 décembre 2012, 22 février et 20 novembre 2013.

Figure 4 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône river upstream and downstream from the industrial production locations of Viege and Monthey the 17 February and 27 October 2009, 23 February and 26 October 2010, 22 February and 25 November 2011, 22 February and 18 December 2012, 22 February and 20 November 2013.

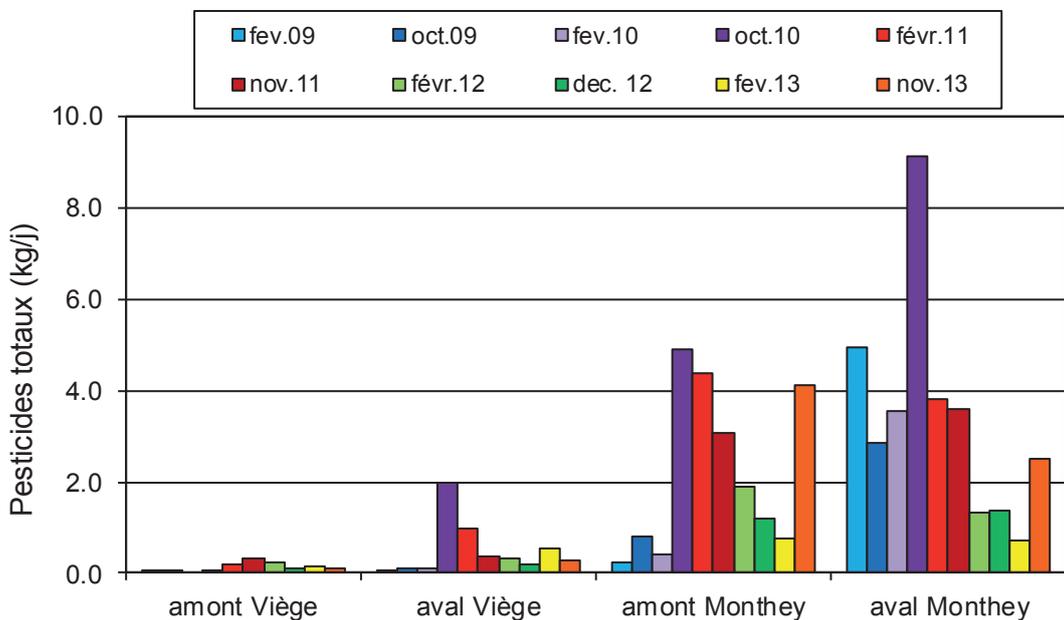


Figure 5 : Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey les 17 février et 27 octobre 2009, 23 février et 26 octobre 2010, 22 février et 25 novembre 2011, 22 février et 18 décembre 2012, 22 février et 20 novembre 2013.

Figure 5 : Calculated loadings of pesticides detected in the Rhône river upstream and downstream from the industrial production locations of Viege and Monthey the 17 February and 27 October 2009, 23 February and 26 October 2010, 22 February 25 November 2011, 22 February and 18 December 2012, 22 February and 20 November 2013.

Sur les mesures ponctuelles réalisées en 2013, l'échantillon de février, révèle uniquement la présence de Dinoterb (0.1 µg/L) en aval de Viège, les autres sites ne présentent que des traces de substances inférieures aux limites de quantification. Le Iodosulfuron-methyl (0.04 µg/L) est présent en aval de Viège. Seul le Dinoterb en février dépasse les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux, 0.1 µg/L). Lors de ces campagnes de mesures ponctuelles, l'impact des sites industriels était très peu marqué sur le Rhône en période d'été.

La différence des concentrations et des charges plus importante en amont site de Monthey en novembre 2013, s'explique par la présence de Diuron et de Terbutylazine (herbicide d'origine non industrielle) en amont et non retrouvés 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.

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, Irbesartan) ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône à partir du mois de septembre 2006.

En 2012 et 2013, les analyses ont porté sur les éléments ci-dessous avec les concentrations maximales et moyennes (recalculé à partir des charges, proportionnelles aux débits) suivantes :

Principe actif	Utilisation	Maximum	Moyenne
Bupivacaïne	Anesthésiant	0.155 µg/L	0.025 µg/L
Carbamazépine	Anti-épileptique	0.005 µg/L	0.005 µg/L
Carisoprodol	Relaxant musculaire	0.005 µg/L	0.002 µg/L
Deanol	Antiasthénique	<0.1 µg/L	<0.1 µg/L
Diclofenac	Analgésique	déTECTÉ	<0.01 µg/L
Irbesartan	anti-hypertenseur	0.019 µg/L	0.006 µg/L
Mépivacaïne	Anesthésiant	0.044 µg/L	0.007 µg/L
Methenamine	Antibiotique	0.088 µg/L	0.015 µg/L
Prilocaine	Antiviral	1.460 µg/L	0.062 µg/L
Ribavarine	Virucide	<0.5 µg/L	<0.5 µg/L
Sulfaméthoxazole	Antibiotique	<0.1 µg/L	<0.1 µg/L
Ticlopidine	Anti-coagulant	0.045 µg/L	0.007 µg/L
Trimétazidine.2HCl	Anti-anginal	<0.01 µg/L	<0.01 µg/L
Xipamide	Diurétique	<0.01 µg/L	<0.01 µg/L
API 1		<0.01 µg/L	<0.01 µg/L
API 2		<0.01 µg/L	<0.01 µg/L
API 3		<0.01 µg/L	<0.01 µg/L
API 4		0.034 µg/L	0.005 µg/L
API 5		0.018 µg/L	<0.01 µg/L
API 6		<0.01 µg/L	<0.01 µg/L
API 7		<0.01 µg/L	<0.01 µg/L
API 8		0.013 µg/L	<0.01 µg/L
API 9		<0.01 µg/L	<0.01 µg/L
API 10		<0.01 µg/L	<0.01 µg/L
API 11		déTECTÉ	<0.01 µg/L

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, 4 substances ont été détectées avec un maximum de 0.034 µg/L.

Par rapport aux produits phytosanitaires, les concentrations maximales observées pour certains produits pharmaceutiques comme la Prilocaine peuvent s'avérer élevées (1.46 µg/L). Le Sulfaméthoxazole, un antibiotique sulfamidé et le Diclofenac, un analgésique introduit dans la liste des substances analysées en 2012, n'ont pas été détectés dans les eaux du Rhône.

Pour l'année 2013, on observe des concentrations élevées en mars avril sur 3 échantillons avec la présence marquée de Prilocaine et Bupivacaine ainsi qu'un pic de Prilocaine sur le dernier échantillon de l'année. A l'exception de cette dernière valeur élevée la somme des concentrations en 2012 et 2013 montrent une baisse par rapport aux années précédentes (figure 6).

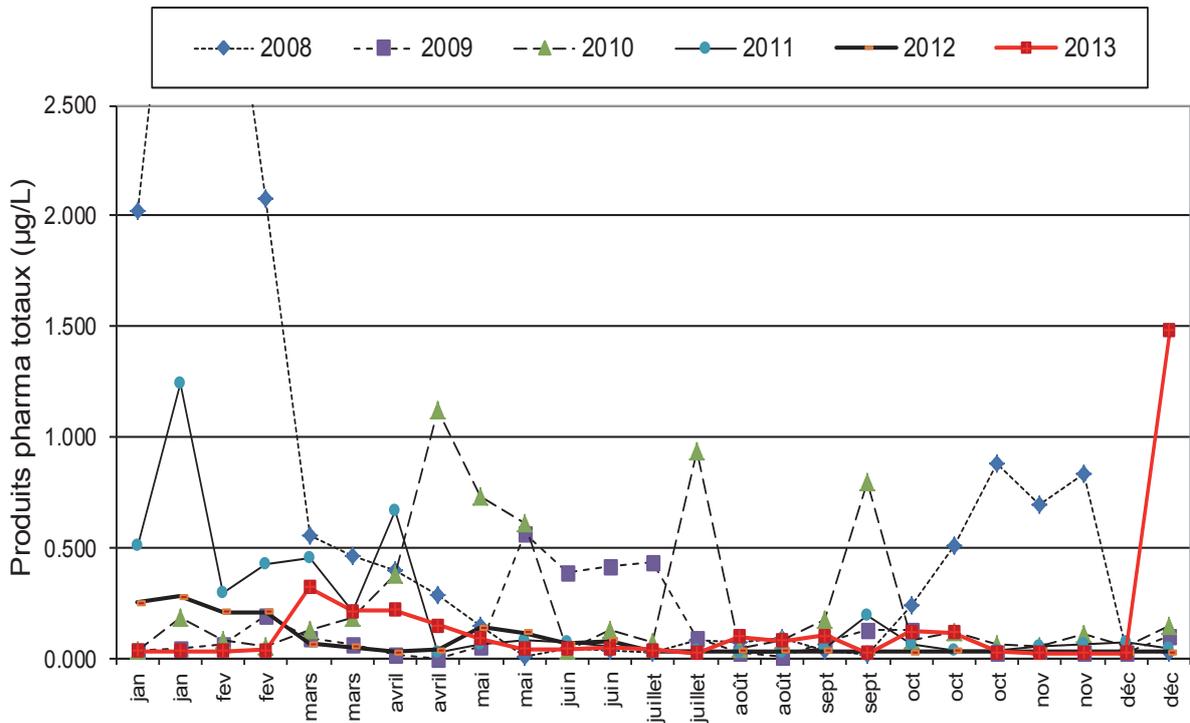


Figure 6 : Somme des concentrations des produits pharmaceutiques analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2008 à 2013.

Figure 6 : Sum of concentrations of pharmaceuticals analyzed during the year in the Rhône river at the Porte du Scex from 2008 to 2013.

La figure 7 présente les charges calculées pour les six principes actifs pharmaceutiques analysés dans le Rhône durant les années 2008 à 2013. Le Carisoprodole, a été ajoutée à partir de 2010 et la Metheneamine en 2013.

Ainsi, l'apport annuel de Prilocaine et Metheneamine au Rhône s'élève respectivement à 326 et 132 kg de matière active ce qui représente, une moyenne de 890 et 360 g par jour et dépasse largement la ligne directrice édictée pour les API (200 g par jour par substance). Cette valeur cible est dépassés 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.

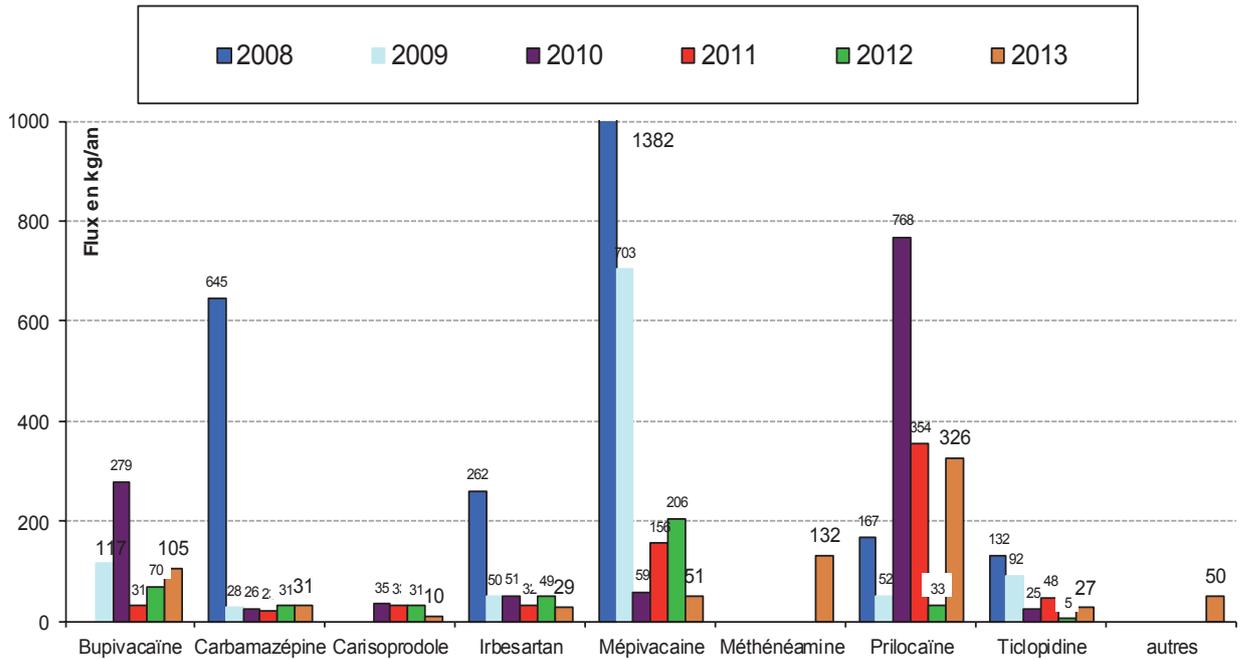


Figure 7 : Charges calculées en produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux du Rhône de 2008 à 2013.

Figure 7 : Calculated loadings of pharmaceuticals detected in the Rhône river between 2008 and 2013.

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

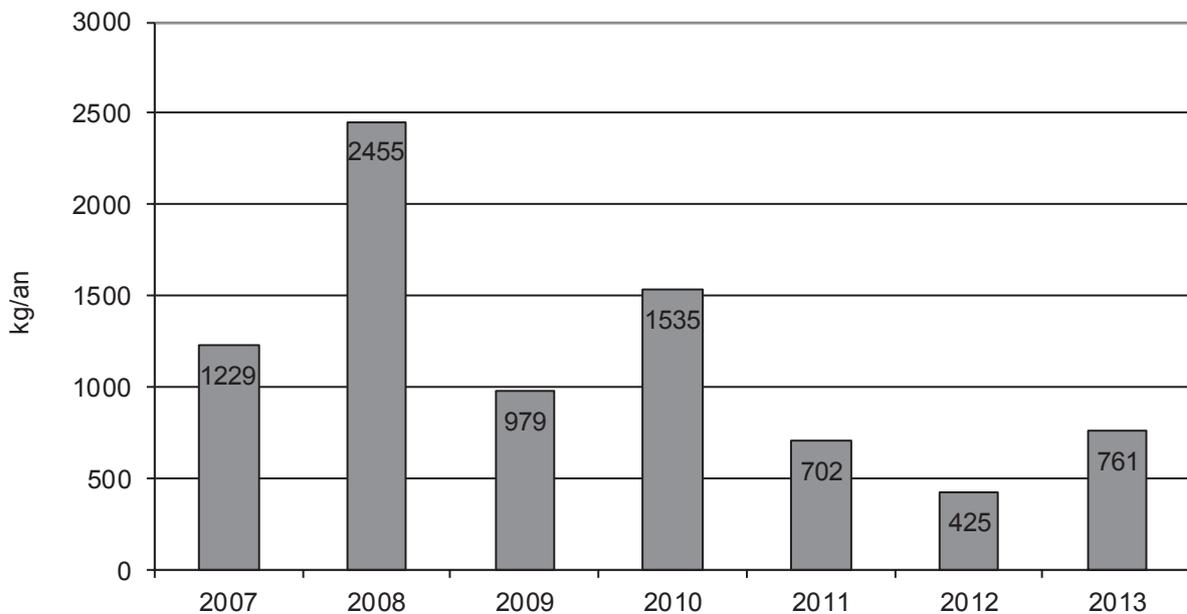


Figure 8 : Evolution des charges des produits pharmaceutiques analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2008 à 2013.

Figure 8 : Loadings evolution of pharmaceuticals analyzed in the Rhône river during the year in at Porte du Scex from 2008 to 2013.

Les charges des substances pharmaceutiques retrouvées dans les eaux du Rhône en 2013 (fig 8) sont à la hausse par rapport à 2011 et 2012 et s'élèvent 761 kg/an, comparées à 425 kg en 2012, 677 kg en 2011 pour les médicaments recherchés. La hausse de 2013 est essentiellement due aux charges de Prilocaine (326 kg) et Methenamine (132 kg) suivi par la Bupivacaine (105 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 (API, Active Pharmaceutical Ingredient). 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. L'industrie qui a augmenté ses contrôles internes a pu identifier les causes de ces dépassements et nous a assuré de mettre en œuvre toutes les mesures pour respecter les valeurs limites fixées dans la ligne directrice du 24 juin 2008.

4.5 AUTRES SUBSTANCES

Deux autres substances non-volatiles ont fait l'objet d'un suivi depuis 2008 pour le Tolytriazole et 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 Tolytriazole 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 2013 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 est stable depuis ces six dernières années (figure 9), en moyenne 226 kg/an.

Le Tolytriazole analysé depuis 2010 présente en 2013 des valeurs variant entre la limite de quantification (0.01 µg/L) et 0.11 µg/L avec une moyenne de 0.04 µg/L. Le flux annuel s'élève à 203 kg en 2013 à comparer avec une moyenne de 264 kg/an au cours des quatre dernières années.

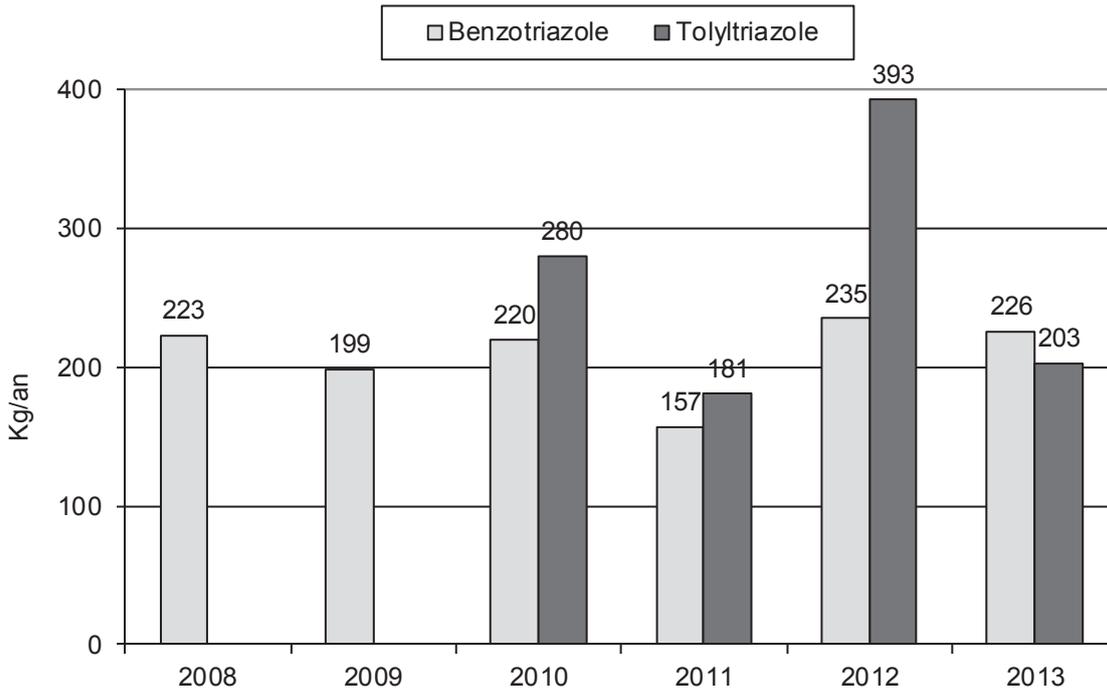


Figure 9 : Evolution des charges en Benzotriazole et en Tolytriazole mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex de 2008 à 2013.

Figure 9 : Loadings evolution of Benzotriazole and of Tolytriazole detected in the Rhône river at Porte du Scex between 2008 and 2013.

Au cours de l'année 2012 un screening des eaux du Rhône avait été réalisé par l'EAWAG avec la recherche de 383 substances (ROSSI et CHESAUX, 2013). Seule une molécule, l'acide Tetrachlorophthalique (CAS 632-58-6) non incluse dans la liste des substances déjà suivies, avait été identifiée dans un échantillon avec une concentration maximal de 0.5 µg/L. Son origine a pu être identifiée comme produit de base utilisé dans certaines synthèses industrielles. Depuis les mesures suivantes ont été prises : suivi analytique, optimisation des procédés pour limiter les rejets à la source et recherche écotoxicologique (PNEC de 84 µg/L). Si les mesures prises à la source ont permis de réduire de 50% les rejets vers la station d'épuration, la charge calculée en période de production reste élevée pour une substance qui s'avère peu dégradable sur une station d'épuration biologique. Les concentrations résultantes dans le milieu récepteur, le Rhône, sont inférieures à la PNEC mais peuvent dépasser à certaines périodes le microgramme par litre.

5. CONCLUSIONS

La charge des produits phytosanitaires transitant par le Rhône poursuit sa baisse par rapport aux années précédentes, elle atteint environ 512 kg par rapport aux 678 kg en 2012 et 731 kg enregistrés en 2011. Les charges les plus importantes en 2013 proviennent de l'Amidosufuron (159 kg). Le Glyphosate analysé et comptabilisé uniquement depuis 2012 (150 kg), n'a été retrouvé qu'en faible quantité en 2013 (10 kg), notons que le seuil de détection et quantification de cette herbicide est 10 fois plus élevé que la plupart des autres substances et peut entraîner un écart important dans le calcul des charges final, si cette substance est présente à très faible concentration. 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 se maintiennent autour des 200 kg/an (367 kg pour 2011, 400 kg en 2010) soit environ 15% 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 10 substances prises en compte en 2013 est à la hausse (761 kg) par rapport à 2012 (425 kg). Si les rejets des principes actifs pharmaceutiques répondaient à l'objectif d'un maximum de 200 g/j par substance de juin à décembre 2012, le bilan 2013 présente des dépassements dans la moitié des échantillons. 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 en 2013 par rapport à 2012. Les rejets de certains principes actifs médicamenteux (Prilocaine, Methéamine et Bupivacaine) sont toujours au-dessus de la limite 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 et reste active dans la mise en place des mesures correctives.

Le screening des eaux du Rhône, selon une méthode identique à celle pratiquée sur le suivi des eaux du Rhin, avait mis en évidence une substance (l'acide Tétrachlorophtalique) non identifiée précédemment par la CIPEL ou l'Etat du Valais dans les études antérieures (BERNARD et al., 2007, 2011, 2012 ; BERNARD et ARNOLD, 2008, 2009, 2010). Celle-ci fait maintenant l'objet d'un suivi et d'un processus de réduction par l'industrie émettrice.

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.
- 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 Toloxytriazole 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, 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, 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, S. (2012) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2011, 51-66.
- 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. Environ 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

Annexes

Annexe 1

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	Max
Date de fin de prélèvement moyen 14 jours	07.01.2013	21.01.2013	03.02.2013	18.02.2013	04.03.2013	18.03.2013	02.04.2013	15.04.2013	29.04.2013	14.05.2013	27.05.2013	10.06.2013	24.06.2013	08.07.2013	22.07.2013	05.08.2013	20.08.2013	03.09.2013	16.09.2013	30.09.2013	14.10.2013	29.10.2013	12.11.2013	26.11.2013	10.12.2013	23.12.2013	Max
Limite quantitative	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Albamectin																											
Atrachlor																											
Amidosulfuron																											
AMPA																											
Atrazine																											
Atrazine-2-hydroxy																											
Atrazine-desethyl																											
Atrazine-desisopropyl																											
Azoxystrobin																											
Benexacor																											
Benzonate																											
Boscalid																											
Carbendazim																											
Carbofuran																											
Chloridifop-propargyl																											
Chlorotoluron																											
Clofentezine																											
Clofentezine																											
Cyproconazole																											
Cyprodinil																											
Cyromazine																											
Diazinon																											
Dichlorobenzamide																											
Dicofenphos																											
Dicyclanil																											
Difenoconazol																											
Difenoconazol																											
Difloxuron																											
Diméthuron																											
Diméthachlor																											
Diméthoate																											
Diméthomorph																											
Dinoseb																											
Dinoterb																											
Diuron																											
Endosulfan sulfate																											
Ethoxysulfuron																											
Fenarimol																											
Fenhexamide																											
Fenpropidin																											
Fenpropimorph																											
Fenuron																											
Fenuron																											
Fluazifop-butyl																											
Fluazinam																											
Fludioxonil																											
Fluroxypyr																											
Flurprimidol																											
Flusilazole																											
Foramsulfuron																											
Furathiocarb																											
Furathiocarb																											
Glufosinate																											
Glyphosate																											
Hexaflumuron																											
lodosulfuron-methyl																											
Indoxacarb																											
Isoproturon																											
Isoxaben																											
Lenacil																											
Linuron																											
Lufenuron																											
Mandipropamid																											
Mecoprop																											
Mepanipyrim																											
Mesotrion																											
Metalaxyl																											
Methidathion																											
Methoxyfenoside																											

NA = non analysé, case vide = non détecté, bmdl = inférieur au seuil de quantification

88	Pyrifenox	<0.01										
89	Pyrifitalid	<0.01										
90	Simazine	<0.01	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	
91	Simazine-2-hydroxy	<0.01	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	
92	Spinosad A	<0.01										
93	Tebuconazol	<0.01										
94	Tebufenpyrad	<0.01										
95	Tebutam	<0.01										
96	Teflubenzuron	<0.01										
97	Terbumeeton	<0.01										
98	Terbuthylazine	<0.01	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	0.065	<i>bmdl</i>	
99	Terbuthylazine-2-hydroxy	<0.01	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	0.013	<i>bmdl</i>	
100	Terbuthylazine-desethyl	<0.01	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	
101	Terbutryn	<0.01										
102	Thiabendazol	<0.01										
103	Thiobencarb	<0.01										
104	Thiocyclam	<0.01										
105	Trifloxystrobin	<0.01										
106	Trifloxysulfuron	<0.01										
107	Triflumuron	<0.01										
108	Trifluralin	<0.01										
	Benzotriazole	<0.01	0.037	0.044	0.028	0.048	0.272	0.055	0.063	0.342	0.054	0.06
	Tolytriazole	<0.01	0.016	0.016	bmdl	0.024	bmdl	0.019	0.024	0.07	0.031	0.041
	<i>Produits pharma</i>											
1	Bupivacaine	<0.01			<i>bmdl</i>	0.150	0.120					
2	Carbamazepine	<0.01	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>		<i>bmdl/bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>
3	Carisoprodol	<0.01						<i>bmdl/bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>
4	Deanol	<0.01										
5	Diclofenac	<0.01	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>					
6	Ibuprofen	<0.00	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl/bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>
7	Mepivacaine	<0.01				<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl/bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>
8	Methenamine	<0.05										
9	Prilocaine	<0.01				0.069	0.074					
10	Ribavarin	<0.50										
11	Sulfamethoxazole	<0.01										
12	Ticlopidine	<0.10	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	<i>bmdl</i>	0.031	0.036					
13	Trimetazidine.2HCl *	<0.01										
14	Xipamide	<0.01										

*Trimetazidine.2HCl (vastare®)