

MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE

MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE RIVER RHÔNE

CAMPAGNE 2012

PAR

Marc BERNARD, Cédric ARNOLD, Pierre MANGE et Daniel OBRIST

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

RÉSUMÉ

112 produits phytosanitaires, 14 principes actifs pharmaceutiques et deux autres composés non volatils ont été analysés systématiquement dans les eaux du Rhône en amont du Léman tout au long de l'année 2012. Un seul produit phytosanitaire dépasse les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux de 0.1 µg/L, le Glyphosate détecté avec une valeur de 0.25 µg/L. Sur les 14 principes actifs pharmaceutiques recherchés, huit ont été retrouvés dans les eaux du Rhône à des concentrations plus faibles que les années précédentes avec un maximum de 0.25 µg/L pour la Mèpivacaïne.

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

ABSTRACT

112 pesticides, 14 pharmaceutical active substances, and two other non-volatile compounds were systematically tested for in the waters of the segment of the Rhône upstream of Lake Geneva throughout 2012. A single pesticide was found at levels above those stipulated by the Water Protection Order (0.1 µg/l); this was glyphosphosphate, which was found at a level of 0.25 µg/l. Of the 14 pharmaceutical active substances tested for, eight were identified in the water of the Rhône at concentrations that were lower than in the preceding years, the highest level (0.25 µg/l) being that found for Mepivacain.

In terms of annual flows, the total quantities of pesticides that had flowed through the Rhône in 2012 had fallen to 678 kg versus 731 kg in 2011 and 1010 kg in 2010. The quantities of pharmaceuticals had fallen to 425 kg compared to 677 kg in 2011 and 1560 kg in 2010.

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).

Afin de corriger cette situation et d'entente avec les industries concernées, les normes de rejets furent renforcées en septembre 2005 puis en 2010 avec la mise en application de la ligne directrice cantonale valaisanne en matière de micropolluants. 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 ; BERNARD et ARNOLD, 2008, 2009, 2010).

Cet article présente les résultats des investigations réalisées en 2012 et les compare avec ceux obtenus de 2006 à 2011.

2. ECHANTILLONNAGE

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 en 2012, mais uniquement 25 analysés car le récipient de l'échantillon du 19 mars au 2 avril 2012 a été cassé.

Rhône amont et aval de Viège et de Monthey

Le 22 février et le 18 décembre 2012, 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 112 produits phytosanitaires, 14 principes actifs pharmaceutiques, deux agents anticorrosion (le Benzotriazole et le Tolytriazole). Cinq nouvelles substances ont été introduites en 2012 : le Glyphosate, un herbicide et son produit de dégradation l'AMPA, le Déanol, un antiasthénique, le Sulfaméthoxazole, un antibiotique sulfamidé et le Diclofenac, un analgésique.

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. RÉSULTATS

4.1 Concentrations des produits phytosanitaires dans les eaux du Rhône

La figure 1 présente les résultats de l'analyse des 25 échantillons du Rhône prélevés à la Porte du Scex en 2012 (voir aussi tableau en annexe 1).

Une seule substance dépasse temporairement les exigences de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux, 0.1 µg/L) en 2012 : le Glyphosate a atteint des valeurs allant jusqu'à 0.25 µg/L (échantillons du 30.04.2012 et 14.05.2012). La présence d'Amidosulfuron en février, mars ainsi qu'en octobre est confirmée 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 (figure 2). 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).

Les échantillons du Rhône 2011 avaient indiqué, la présence de Dicyclanil (moyenne de 0.025µg/L) un produit antiparasitaire de lutte contre les myases, utilisé pour le traitement des ovins, mais non homologué en Suisse. Cependant les recherches faites ultérieurement par le laboratoire en charge des analyses ont montré qu'il ne s'agissait pas de Dicyclanil, mais d'une autre substance avec le même temps de rétention. Le laboratoire n'a pas été en mesure de nous donner plus de précision sur cette autre molécule.

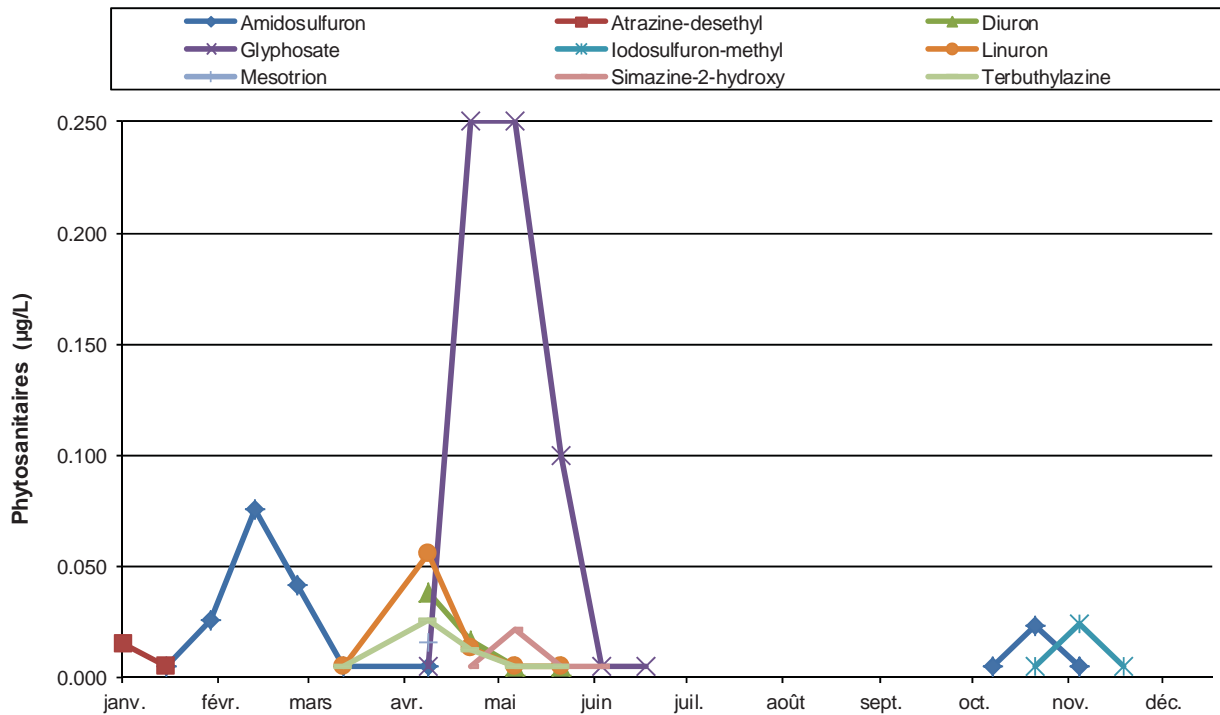


Figure 1 : Evolution des concentrations des principaux produits phytosanitaires dans le Rhône à la Porte du Scex en 2012.

Figure 1 : Evolution of the concentration of substances detected in the Rhône River at the Porte du Scex in 2012

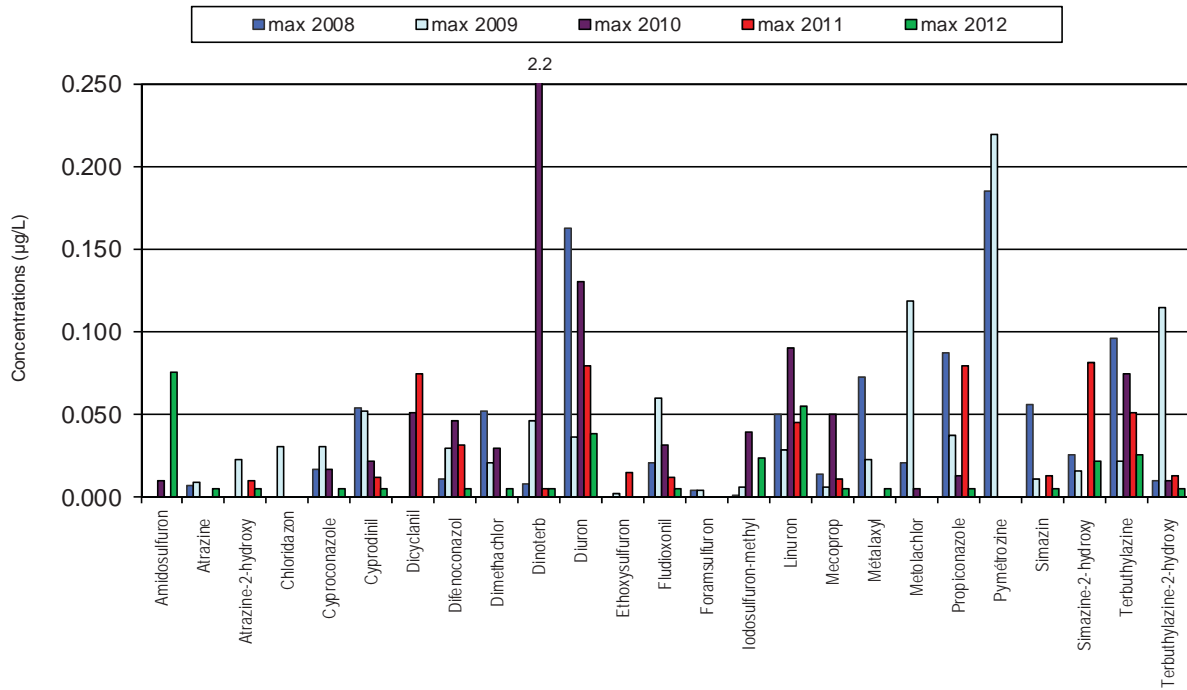


Figure 2 : Concentrations maximales des principales substances phytosanitaires détectées dans les eaux du Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2008 à 2012.

Figure 2 : Maximum concentrations of the main substances detected in the River Rhône at the Porte du Scex in 2008-2012.

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, utilisés 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 µg/L par substance, mais également de la somme des concentrations de produits phytosanitaires avec une valeur de tolérance fixée à 0.5 µg/L.

En 2012, la valeur de tolérance OSEC de 0.5 µg/L n'a plus été dépassée, La somme des produits phytosanitaires est restée inférieure 0.37 µg/L contrairement aux années 2008 et 2010 (figure 3). 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, elle correspondant à la période où les herbicides sont le plus utilisés en phase avec les basses eaux jusque fin avril.

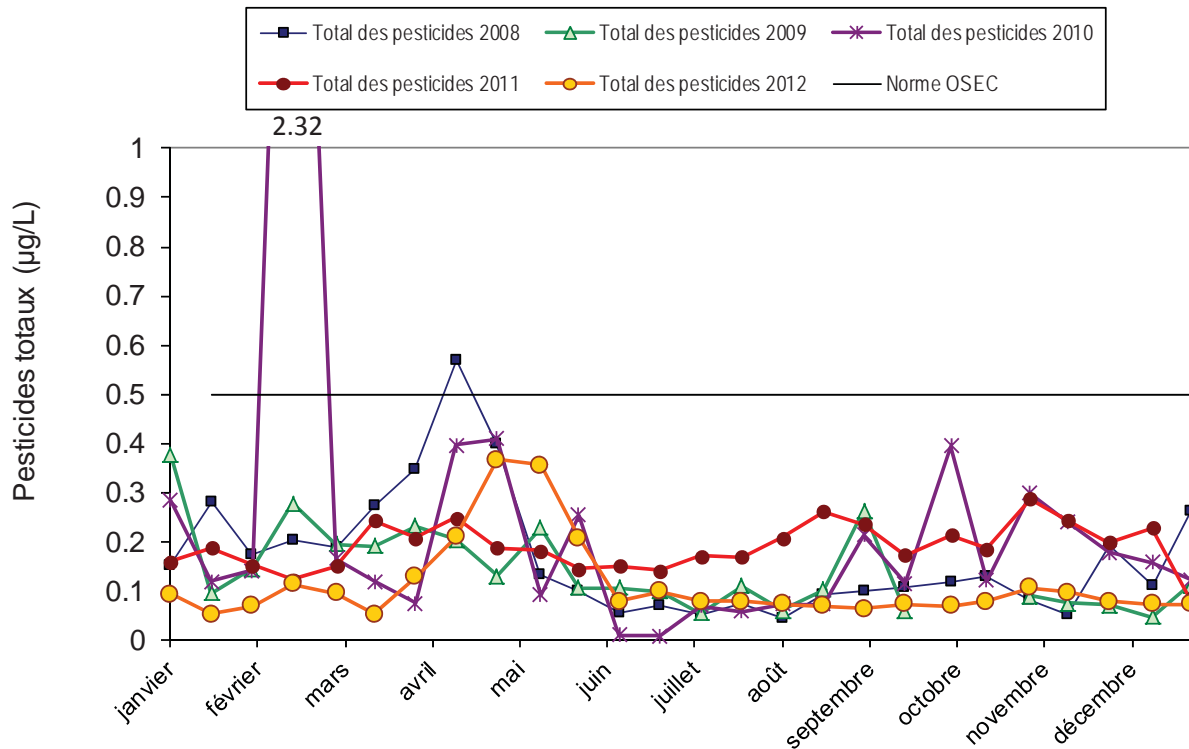


Figure 3 : Somme des concentrations en produits phytosanitaires décelées dans le Rhône à la Porte du Scex au cours des années 2008 à 2012.

Figure 3 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône river at the Porte du Scex in 2008 to 2012.

4.2 Charges des produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône de 2006 à 2012

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 4.

Les quantités totales des 111 produits phytosanitaires analysés et ayant transité par le Rhône atteignent 678 kg en 2012, contre 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 5).

Les charges les plus importantes en 2012 proviennent du Glyphosate, présent principalement du mois de mars à juin pour une charge cumulée de 150 kg (non analysé en 2011), cet herbicide n'est pas produit ni conditionné dans les industries du Valais, son produit de dégradation, l'AMPA a uniquement été détecté à l'état de trace à la même période. On trouve en suite des produits phytosanitaires d'origine agricoles : 77 kg d'Atrazine et ses produits de dégradation, 67 kg de Terbutylazine et Terbutylazine-2-hydroxy, 57 kg de Simazine et Simazine-2-hydroxy, 34 kg de Diuron, 28 kg de Mecoprop, 25 kg de Diazinon, 24 kg de Dinoterb et 23 kg de Linuron.

En ce qui concerne les substances phytosanitaires produites en Valais, les charges maximales sont observées sur l'Amidosulfuron 45 kg (1 kg en 2011), le Cyprodinil 31 kg (25 kg en 2011), l'Azoxystrobin 23 kg (22 kg en 2011), le Difenoconazol 17 kg (25 kg en 2011), le Carbendazim 16 kg (20 kg en 2011), le Propiconazol 16 kg (51 kg en 2011), et le Fludioxonil 13 kg (24 kg en 2011).

La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle s'élève à environ 485 kg contre 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 incertitude de l'ordre de 35%.

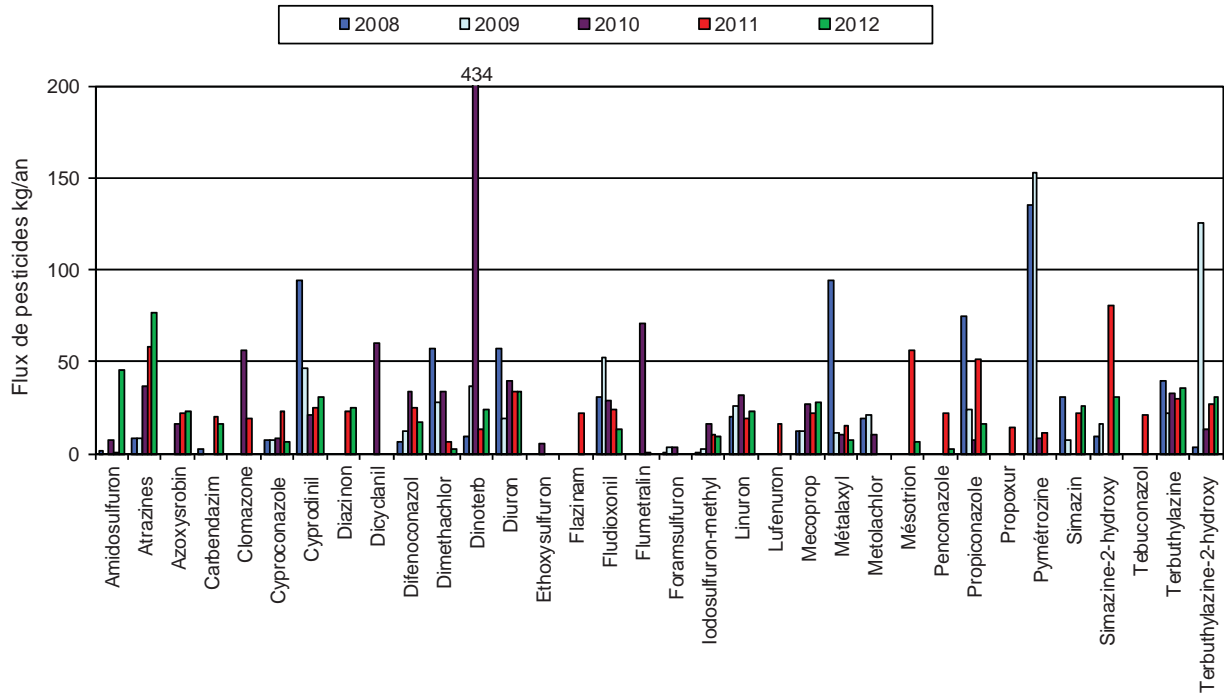


Figure 4 : Charges annuelles en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2008 à 2012.
 Figure 4 : Pesticide annual loadings from the Rhône river from 2008 to 2012.

En 2012, la charge annuelle totale de pesticides d'origine industrielle calculée à partir des échantillons des eaux du Rhône est estimée à 193 kg, en baisse par rapport à l'année 2011 (367). Pour mémoire elle avait été calculée à 400 kg en 2010 à 430 kg en 2009, 570 kg en 2008, 820 kg en 2007 et ne représente plus que 13% des valeurs maximales mesurées en 2006. Pour l'année 2012, les valeurs d'autocontrôle fournies par l'industrie donnent une charge totale équivalente à celle estimée sur la base des échantillons du Rhône.

Depuis septembre 2010, les exigences de la ligne directrice cantonale en matière de micropolluants sont opérationnelles 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 2012 cette exigence a été respectée pour toutes les substances produites à l'exception d'un dépassement à 240 g/j en février 2012 pour l'Amidosulfuron (herbicide). En 2012, les pesticides d'origine industrielle représentaient 28% de la charge total de produits phytosanitaires ayant transité par le Rhône à la Porte du Scex.

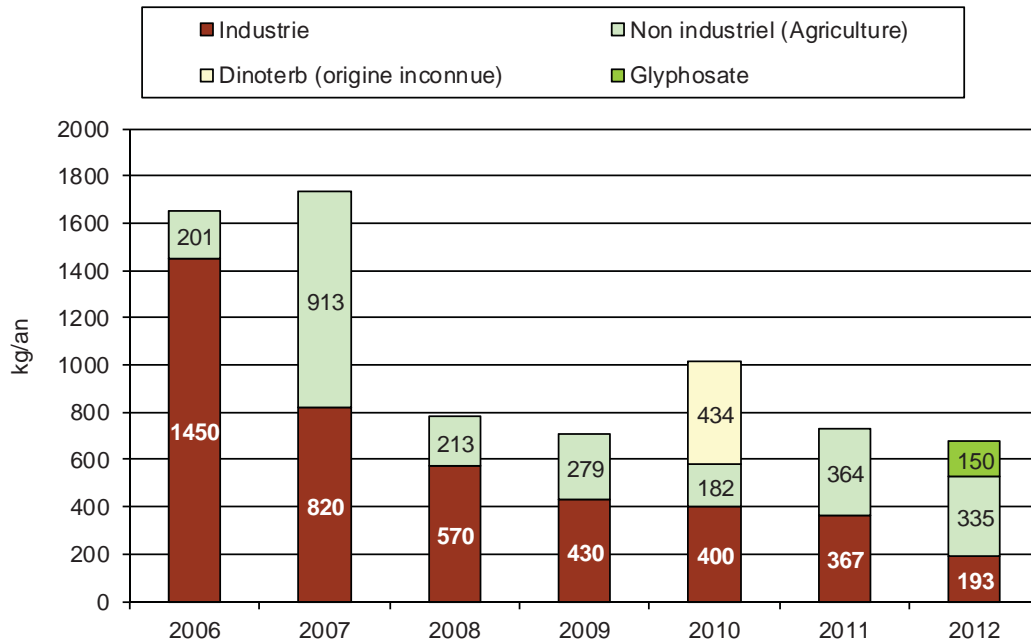


Figure 5 : Charges annuelles totales en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2006 à 2012.
 Figure 5 : Total pesticide annual loadings from the Rhône river from 2006 to 2012.

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 6 et 7 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 2012 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.

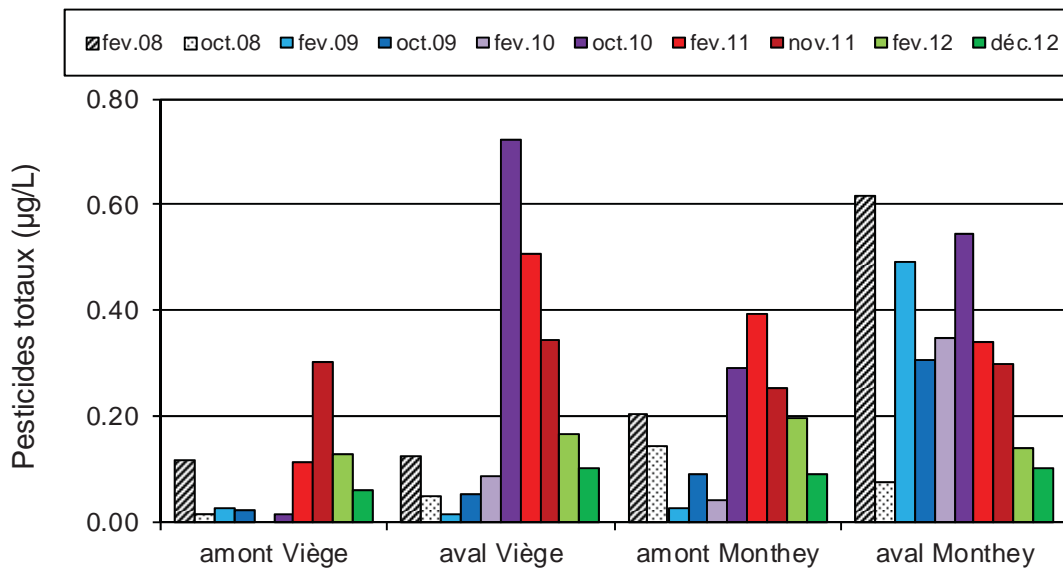


Figure 6 : Somme des concentrations en pesticides présentes dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey les 26 février et 27 octobre 2008, 17 février et 27 octobre 2009, 23 février et 26 octobre 2010, 22 février 2011, 25 novembre 2011, 22 février 2012 et 18 décembre 2012.

Figure 6 : Sum of pesticide concentrations detected in the Rhône river upstream and downstream from the industrial production locations of Viege and Monthey the 26 February and 27 October 2008, 17 February and 27 October 2009, 23 February and 26 October 2010, 22 February and 25 November 2011, 22 February and 18 December 2012.

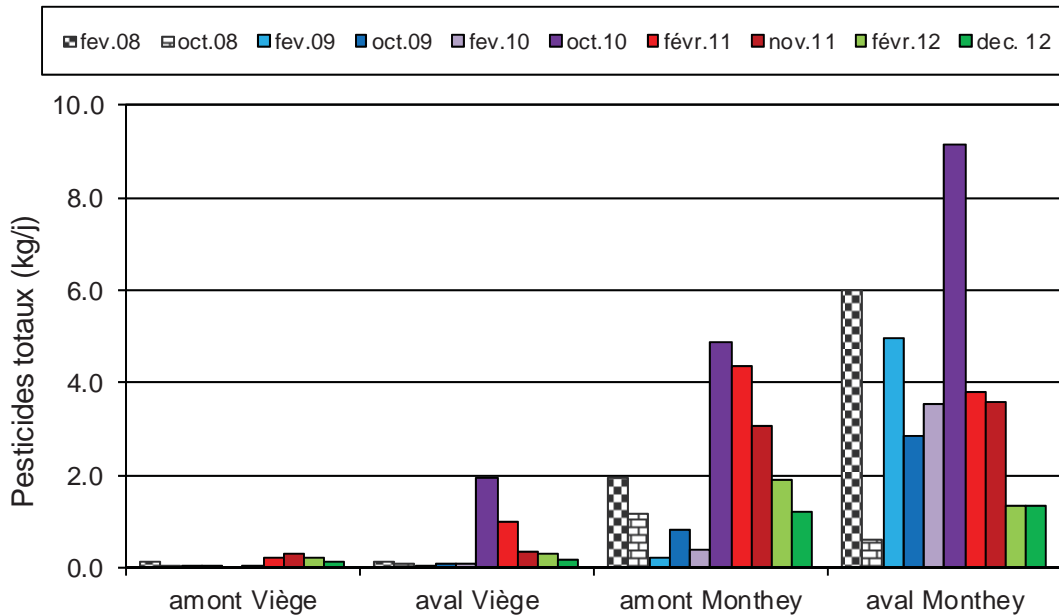


Figure 7 : Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey les 26 février et 27 octobre 2008, 17 février et 27 octobre 2009, 23 février et 26 octobre 2010, 22 février 2011, 25 novembre 2011 22 février 2012 et 18 décembre 2012.

Figure 7 : Calculated loadings of pesticides detected in the Rhône river upstream and downstream from the industrial production locations of Viege and Monthey the 26 February and 27 October 2008, 17 February and 27 October 2009, 23 February and 26 October 2010, 22 February 25 November 2011, 22 February and 18 December 2012.

Sur les mesures ponctuelles réalisées en 2012, l'échantillon de février, en aval de Viège révèle la présence de Dinoterb (0.09 µg/L) et d'Amidosulfuron (0.04 µg/L) ainsi que de Mesotrion (0.02 µg/L) en aval de Monthey. Le Iodosulfuron-methyl (0.04 µg/L) est présent en aval de Viège. Aucune substance ne 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 non marqué sur le Rhône en période d'été.

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

En 2012, 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
Bupivacaine	Anesthésiant	0.108 µg/L	0.010 µg/L
Carbamazépine	Anti-épileptique	0.005 µg/L	0.005 µg/L
Carisoprodol	Relaxant musculaire	0.005 µg/L	0.005 µg/L
Deanol	Antiasthénique	<0.1 µg/L	<0.1 µg/L
Diclofenac	Analgésique	0.005 µg/L	<0.01 µg/L
Irbesartan	anti-hypertenseur	0.024 µg/L	0.008 µg/L
Mépivacaïne	Anesthésiant	0.25 µg/L	0.035 µg/L
Methenamine	Antibiotique	<0.05 µg/L	<0.05 µg/L
Prilocaïne	Antiviral	0.021 µg/L	0.005 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	0.014 µg/L	0.001 µg/L
Trimetazidine.2HCl	Anti-anginal	<0.01 µg/L	<0.01 µg/L
Xipamide	Diurétique	<0.01 µg/L	<0.01 µg/L

Par rapport aux produits phytosanitaires, les concentrations maximales observées pour certains produits pharmaceutiques comme la Prilocaïne demeurent relativement élevées. Deux nouvelles substances non produites par les industries du Valais ont été analysées au cours de l'année 2012 : le Sulfaméthoxazole, un antibiotique sulfamidé et le Diclofenac, un analgésique. Les concentrations de ces produits pharmaceutiques étaient toutes inférieures à 0.01 µg/L.

Pour l'année 2012 on observe des concentrations élevées en début d'année sur les 2 premiers mois de l'année (4 échantillons) pour la Mépivacaïne ainsi que pour l'échantillon n°9 du 14 mai avec la présence de Bupivacaine. A partir de juin 2012 la somme des concentrations des 14 substances ne dépasse plus les 0.1 µg/L (figure 8). Ainsi, l'apport annuel de Mépivacaïne au Rhône s'élève à 206 kg de matière active ce qui représente, une moyenne de 560 g par jour et dépasse largement la ligne directrice édictée pour les phytosanitaires (200 g par jour par substance). Si cette valeur cible est respectée pour les six derniers mois de l'année, en revanche, un calcul effectué sur la base des débits du Rhône avec les concentrations mesurées durant les deux premiers mois de 2012 donne pour la Mépivacaïne : 1.6 kg/J (9 janvier), 3.3 kg/J (23 janvier), 2.7 kg/J (6 février) et 2.2 kg/J (20 février). Ces rejets sont de loin supérieurs à la ligne directrice du 24 juin 2008. Il en va de même aux dates des 29 mai : 895 g, 11 juin : 790 g et 25 juin : 915 g.

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.

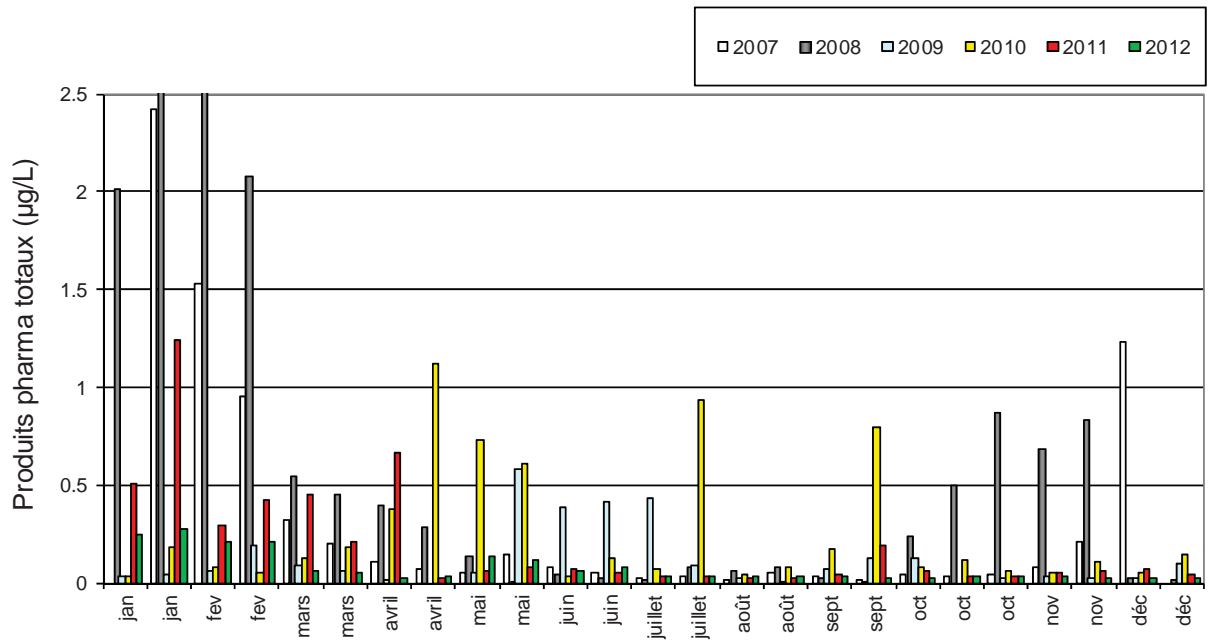


Figure 8 : Somme des concentrations des produits pharmaceutiques analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2008 à 2012.

Figure 8 : Sum of concentrations of pharmaceuticals analyzed during the year in the Rhône river at the Porte du Scex from 2008 to 2012.

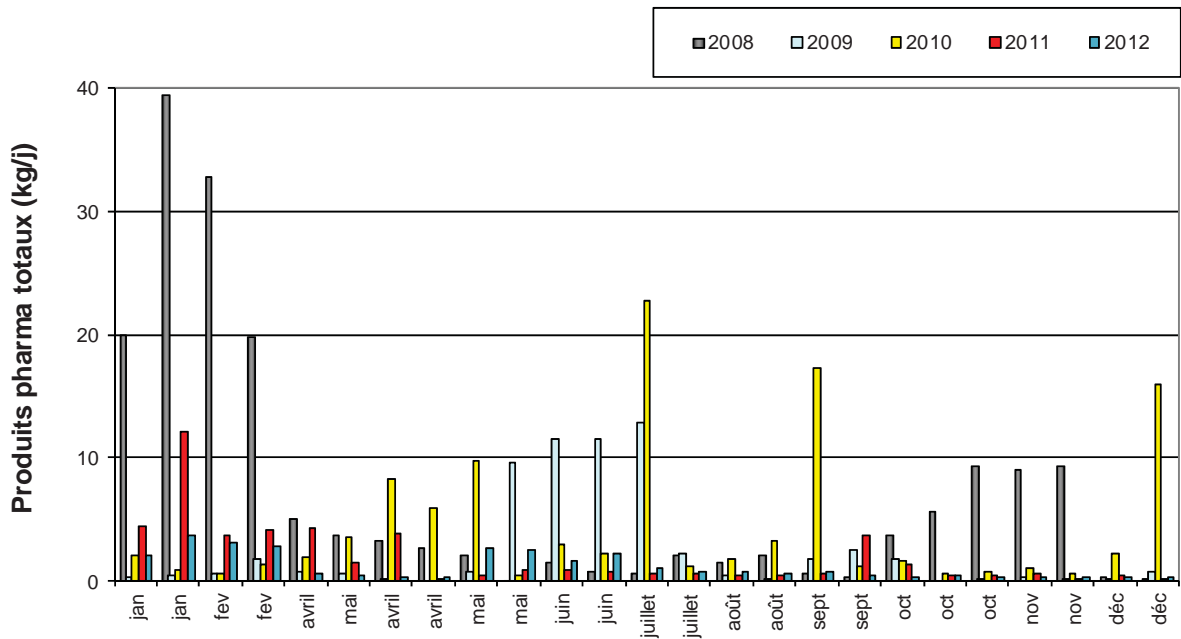


Figure 9 : Calcul des charges des produits pharmaceutiques analysés au cours de l'années dans le Rhône à la Porte du Scex de 2008 à 2012.

Figure 9 : Loadings of pharmaceuticals analyzed in the Rhône river during the year in at Porte du Scex from 2008 to 2012.

La figure 10 présente les charges calculées pour les six principes actifs pharmaceutiques analysés dans le Rhône durant l'ensemble des années 2008 à 2009. Une septième substance, le Carisoprodole, a été ajoutée à partir de 2010.

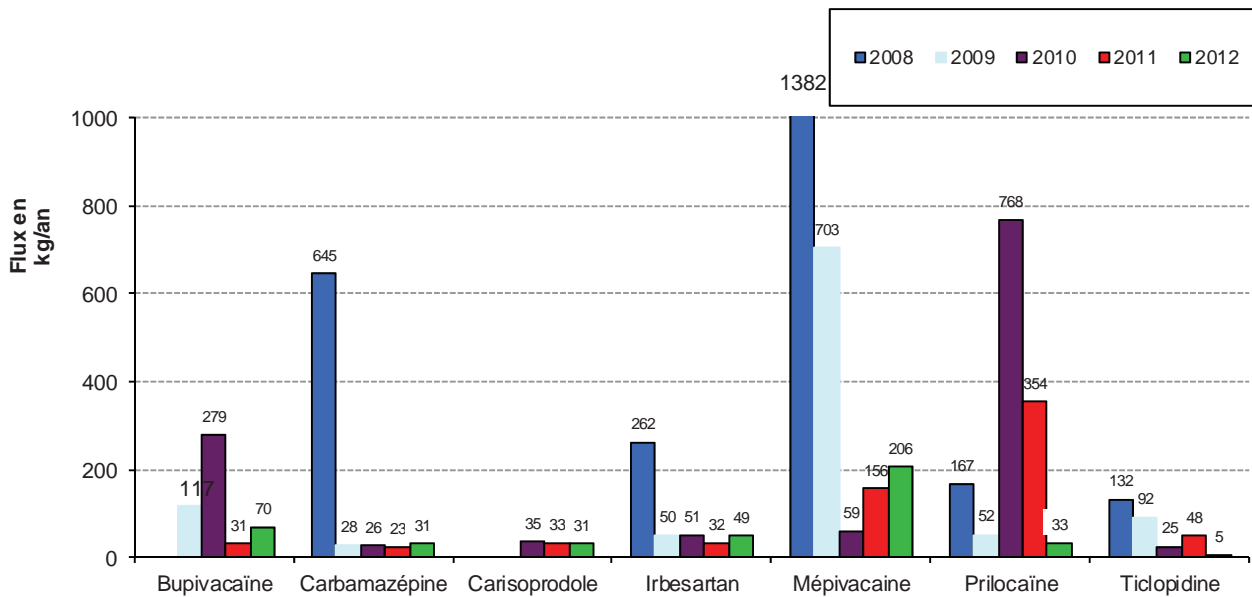


Figure 10 : Charges calculées en produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux du Rhône de 2008 à 2012.
Figure 10 : Calculated loadings of pharmaceuticals detected in the Rhône river between 2008 and 2012.

Pour les produits pharmaceutiques mentionnés ci-dessus, les charges calculées à partir des échantillons du Rhône sont en général supérieures mais cohérentes avec celles du laboratoire chargé du contrôle des effluents de la station d'épuration de l'industrie concernée.

Les charges des substances pharmaceutiques retrouvées dans les eaux du Rhône en 2012 sont inférieures aux années précédentes, elles chutent à 425 kg/an, comparées à 677 kg en 2011, 1'560 kg en 2010, 950 kg en 2009, 2600 kg en 2008 et 1300 kg en 2007 pour les médicaments recherchés. La baisse entre 2011 et 2012 est essentiellement due aux charges de Prilocaine (diminution de 354 à 33 kg) et de Ticlopidine (diminution de 48 à 5 kg). Par contre, la charge de Mèpivacaïne est supérieure de 50 kg (de 156 à 206 kg).

L'industrie produisant ces substances s'est orientée définitivement 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 pouvons constater au cours de l'année 2012 une nette amélioration des charges rejetées pour les API et qu'aucun dépassement des 200 g/j n'est intervenu depuis la fin juin 2012. Ce constat est le résultat direct des mesures prises à la source au niveau des fabrications avec un tri et une destruction par incinération des eaux les plus contaminées.

Un screening pratiqué sur les eaux du Rhône (voir chapitre suivant) a permis d'identifier la présence de 3 composés pharmaceutiques présents dans les eaux usées domestiques, non analysés à ce jour dans les eaux du Rhône et présent aux concentrations suivantes : la Metformine (antidiabétique) entre 0.08 et 0.45 µg/L, l'Iopromide (agent de contraste) entre 0.03 et 0.15 µg/L et le Paracétamol (antalgique) entre 0.02 et 0.08 µg/L (ROSSI et CHESAUX, 2013).

4.5 Autres substances

Deux autres substances non-volatiles ont fait l'objet d'un suivi en 2012 ainsi qu'en 2011 et 2010 : le Tolytriazole et le Benzotriazole. Ces deux substances, formées d'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).

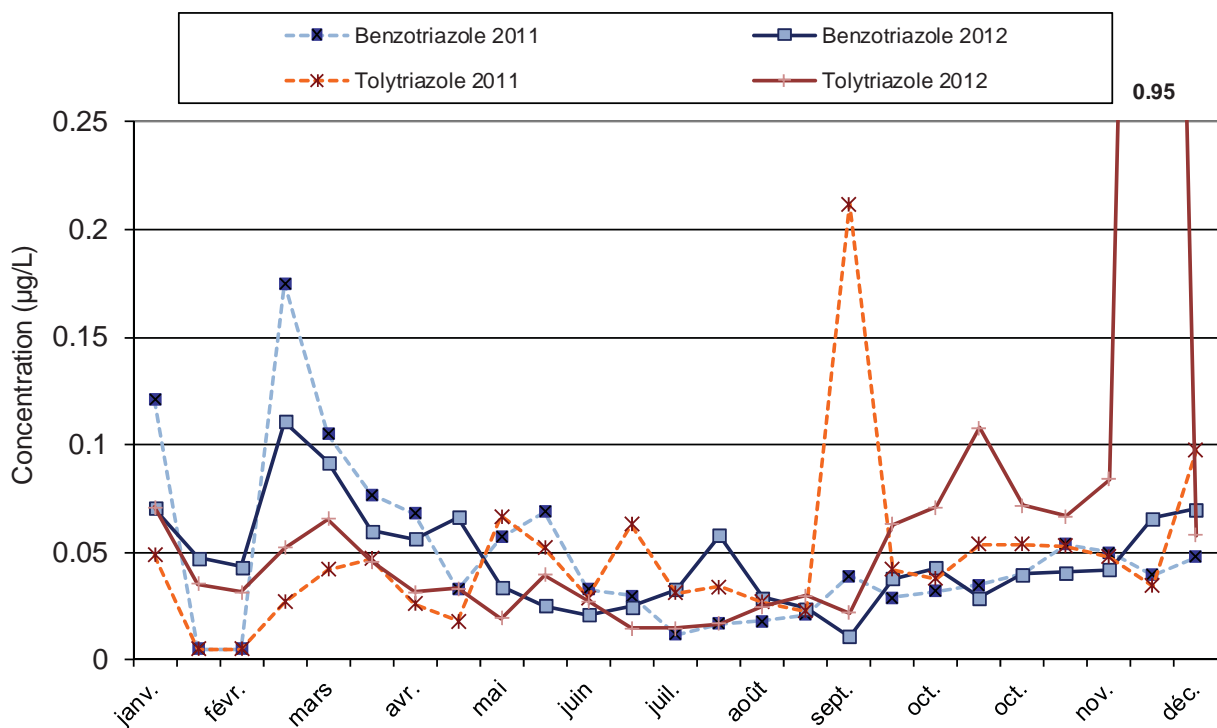


Figure 10 : Evolution des concentrations en Benzotriazole et en Tolytriazole mesurées dans le Rhône à la Porte du Scex en 2011 et 2012

Figure 10 : Evolution of concentrations of Benzotriazole and of Tolytriazole detected in the Rhône river at Porte du Scex in 2011 and 2012

Pour le Benzotriazole, les concentrations enregistrées dans les eaux du Rhône en 2012 sur les échantillons moyens de 14 jours varient entre la limite de détection (0.01 µg/L) et 0.11 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 quatre dernières années, il représente une quantité de 235 kg en 2012, contre 157 kg en 2011, 220 kg en 2010, 199 kg en 2009, 223 kg en 2008 et 555 kg en 2007.

En 2012, 2011 et 2010, les analyses introduites sur le Tolytriazole ont donné des valeurs variant entre la limite de détection (0.01 µg/L) et 0.95 µg/L avec une moyenne de 0.08 µg/L pour 2012, nous n'avons pas d'explication pour la valeur maximale (0.95 µg/L) enregistrée au début du mois de décembre 2012. Le flux annuel représente une quantité de 393 kg en 2012 contre 181 kg en 2011 et 280 en 2010.

Au cours de l'année un screening des eaux du Rhône a pu être réalisé par l'EAWAG sur 3 périodes, du 18 mars au 2 avril, du 1^{er} au 14 mai et du 25 juin au 9 juillet. Une stratégie identique à celle pratiquée sur le suivi des eaux du Rhin a été mis en œuvre en utilisant la spectrométrie de masse à très haute résolution (HRMS) couplé à la chromatographie en phase liquide (LC-HRMS) permettant ainsi de déterminer la masse des molécules avec précision (KRAUS et al., 2010). Sur 383 substances recherchées avec cette méthode de Screening 86 ont été détectées dans les eaux du Rhône, soit un ratio de 25% identique à celui trouvé dans les eaux du Rhin et 66 substances ont pu être quantifiées (ROSSI et CHESAUX, 2013). Les résultats ont montré des concentrations relativement faibles pour le Rhône avec la présence de quelques substances à caractère industriel. Les concentrations sont similaires à celles mesurées dans les eaux du Rhin.

Seule une molécule non incluse dans la liste des substances déjà suivies a pu être identifiée dans le premier échantillon, il s'agit de l'acide Tetrachlorophtalique (CAS 632-58-6) retrouvé à une concentration maximale de 0.5 µg/L, produit de base utilisé dans certaines synthèses industrielles dont l'écotoxicité n'est pas connue. Depuis son identification dans les eaux du Rhône, son origine a pu être identifiée et des mesures ont été mises en place à la source pour éviter tout nouveau risque de pertes dans les eaux industrielles.

5. CONCLUSIONS

La charge des produits phytosanitaires transitant par le Rhône est à nouveau en diminution par rapport aux années précédentes, elle atteint environ 678 kg en 2012 par rapport aux 731 kg enregistrés en 2011. Les charges les plus importantes en 2012 proviennent du Glyphosate qui n'avait pas été analysé ni comptabilisé dans les bilans précédents, présent principalement du mois de mars à juin pour une charge cumulée de 150 kg. La diminution des charges est à mettre essentiellement sur le compte d'une amélioration des rejets industriels : les charges de pesticides produits ou formulés par l'industrie ont à nouveau fortement baissé dans les eaux du Rhône et représentent maintenant moins de 200 kg/an (367 kg pour 2011, 400 kg en 2010) soit moins de 15% des quantités calculées en 2006. Ces résultats démontrent l'efficacité des mesures mises en œuvre par les industries concernées.

Au niveau des principes actifs pharmaceutiques recherchés, les charges cumulées des 10 substances prises en compte en 2012 sont en recul avec 425 kg comparé au 677 kg en 2011, 1560 kg en 2010 et 950 kg en 2009. Depuis juin 2012, les rejets de principes actifs pharmaceutiques et répondent à l'objectif d'un maximum de 200 g/j par substance. 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 donc fortement atténué par dilution de toutes les fractions aliquotes de l'échantillon.

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 sont maintenant visibles, elles 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 également visibles en 2012. Toutefois, les rejets de certains principes actifs médicamenteux (Mépivacaïne) sont toujours au-dessus de la limite et ce pour le quart des échantillons annuels.

Le screening sur trois échantillons des eaux du Rhône, selon une méthode identique à celle pratiquée sur le suivi des eaux du Rhin, n'a mis en évidence qu'une seule substance qui n'avait pas été 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)

A l'avenir, il conviendra de maintenir les mesures efficaces mises en œuvre par les industries, tout en cherchant à diminuer les autres sources de micropolluants (agriculture, utilisation non professionnel d'herbicides, etc.) notamment par des actions d'information et de sensibilisation proposant des alternatives avec la promotion des bonnes pratiques comme l'entretien des villes 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 2010, 122-138.
- 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 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.
- KRAUSS, M., SINGER, H. and HOLLENDER, J. (2010) LC–high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 397(3): p. 943-951.
- 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 eaux et sédiments du Léman. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2010, 65-86.
- 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.

ANNEXES

ANNEXE 1

Tableaux des résultats des analyses

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	maxi	
Date de fin de prélevement moyen 14 jours	09.01.2012	23.01.2012	06.02.2012	20.02.2012	05.03.2012	20.03.2012	16.04.2012	30.04.2012	14.05.2012	29.05.2012	11.06.2012	25.06.2012	09.07.2012	27.07.2012	06.08.2012	20.08.2012	03.09.2012	17.09.2012	01.10.2012	15.10.2012	29.10.2012	12.11.2012	26.11.2012	10.12.2012	24.12.2012		
Limite quantification	<0.10	<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	
Abamectin																										0	
Alachlor																										0	
Amidosulfuron		bmdl	0.0255	0.076	0.0415	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.023	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	0.076	
Atrazine	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	
Atrazine-2-hydroxy	bmdl						bmdl	bmdl		bmdl		bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl						bmdl	
Atrazine-desethyl	0.02	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	
Atrazine-desisopropyl																										0	
Azoxystrobin	bmdl								bmdl			bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	
Benoxacor																										0	
Bentazone																										0	
Benzonate							bmdl																			bmdl	
Boscalid																										0	
Carbendazim	bmdl						bmdl	bmdl	bmdl	bmdl										bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	
Carbofuran																										0	
Chlodinafos-propargyl																										0	
Chloridazon																										0	
Chlorotoluron																										0	
Cibazepine																										0	
Clofentezine	bmdl																									bmdl	
Clomazone																										0	
Cyproconazol	bmdl	bmdl			bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl																		bmdl
Cyprodinil	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl																	bmdl

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

Tableaux des résultats des analyses :

Scitec Id	Limite de quantification	01	02	05	03	04	01	02	05	03	04	01	02	05	03	04
Lieu du prélèvement (moyen 24h)		Rhône à Raron	Rhône Turtmann	Rhône Martigny	Rhône Monthey Am. CIMO	Rhône Collombey SATOM	Rhône à Raron	Rhône Turtmann	Rhône Martigny	Rhône Monthey Am. CIMO	Rhône Collombey SATOM	Rhône à Raron	Rhône Turtmann	Rhône Martigny	Rhône Monthey Am. CIMO	Rhône Collombey SATOM
Date de l'échantillon		24.02.2012	24.02.2012	24.02.2012	24.02.2012	24.02.2012	18.12.2012	18.12.2012	24.02.2012	24.02.2012	24.02.2012	18.12.2012	18.12.2012	18.12.2012	18.12.2012	18.12.2012
Abamectin	<0.10															
Alachlor	<0.01															
Amidosulfuron	<0.01		0.037	0.58	0.057	0.063										
Atrazine		bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl
Atrazine-2-hydroxy		bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl										
Atrazine-deisopropyl	<0.01															
Atrazine-desethyl	<0.01															
Azoxystrobin	<0.01															
Benoxacor	<0.01															
Bentazone	<0.01															
Benzonate	<0.01															
Boscalid	<0.01															
Carbendazim	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl										
Carbofuran	<0.01															
Chloridifos-propargyl	<0.10															
Chloridazon	<0.01															
Chlorotoluron	<0.01															
Cibazepine	<0.01															
Clofentezine	<0.01															
Clomazone	<0.01															
Cyproconazol	<0.01															
Cyprodinil	<0.01															
Cyromazine	<0.01															
Diafenthiuron	<0.01															
Diazinon	<0.01	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl	bmdl										
Dichlorobenzamide	<0.01															
Dicrotophos	<0.01															
Dicyclanil	<0.01															
Difenoconazol	<0.01															
Difenoxyuron	<0.01															
Dimeturon	<0.01															
Diméthachlor	<0.01															
Diméthoate	<0.01															
Diméthomophe	<0.01															
Dinoseb	<0.01															

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

