

# RECHERCHE DE MÉTAUX ET DE QUELQUES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU DU LÉMAN

Campagne 1995

PAR

**Claude CORVI et Sophal KHIM-HEANG**

SERVICE DU CHIMISTE CANTONAL, CP 166, CH - 1211 GENÈVE 4

## **RÉSUMÉ**

*Les concentrations de mercure, plomb, cadmium, chrome, cuivre, manganèse, fer et aluminium ont été déterminées, à différentes profondeurs, dans les eaux du Léman après brassage hivernal et pendant la période de stagnation.*

*Les teneurs en fer, manganèse et la turbidité des couches profondes ont été mesurées lors de chaque campagne de prélèvements.*

*Des recherches et dosages de différentes familles de phytosanitaires, d'acide nitrilo-triacétique (NTA) et d'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA) ont également été effectués.*

*Des traces d'herbicides, atrazine, simazine et terbutylazine sont observées. Les concentrations mesurées sont inférieures aux exigences requises pour les eaux de boissons. Il en est de même pour les métaux.*

*Les concentrations en NTA des eaux du lac demeurent faibles, sans évolution significative depuis 1988.*

## **1. INTRODUCTION**

Le programme quinquennal d'études et de recherches dans le bassin lémanique prévoit la surveillance semestrielle de certains métaux dans les eaux du lac. Cette surveillance a été très réduite ces dernières années en relation avec le constat de qualité des eaux du Léman quant à ces paramètres.

Les teneurs en fer et manganèse des couches profondes, ainsi que celles de certains micropolluants organiques, ont également été déterminées.

## 2. ÉCHANTILLONNAGE ET RECHERCHES EFFECTUÉES

Des échantillons d'eau ont été prélevés au point SHL 2 situé au centre du lac, après circulation partielle des eaux, le 3 avril 1995, et en période de stratification, le 19 septembre 1995. Les profondeurs suivantes ont été échantillonnées : 0, 1, 5, 7.5, 10, 30, 100, 305 et 309 mètres.

Les éléments suivants ont été dosés : fer, manganèse, plomb, cadmium, chrome, cuivre, aluminium et mercure.

La recherche d'herbicides décelés antérieurement dans les eaux du Léman ainsi que quelques dosages d'EDTA et de NTA ont également été effectués.

Nous avons également recherché d'autres produits phytosanitaires : des insecticides et fongicides chlorés, des insecticides organophosphorés et d'autres herbicides du type triazine ou des dérivés de l'urée. La liste des produits recherchés est donnée en annexe 1.

## 3. MÉTHODOLOGIE

Dès réception au laboratoire, les échantillons destinés aux dosages de traces métalliques sont acidifiés à raison de 1 ‰ à l'aide d'acide nitrique "suprapur" afin d'assurer leur conservation.

Les dosages de métaux sont effectués sur eaux brutes, après préconcentration des échantillons par évaporation en milieu acide.

Les métaux traces, à l'exception du mercure, sont dosés par absorption atomique sans flamme (four graphite) selon la méthode des ajouts dosés.

Le mercure est recherché sur eaux brutes également, mais après oxydation préalable de l'échantillon. La teneur en mercure est ensuite déterminée par absorption atomique sans flamme selon la méthode du Manuel Suisse des Denrées Alimentaires (1994).

Les traces de NTA et d'EDTA sont préconcentrées par passage des échantillons sur résine échangeuse d'ions (GIGER et al., 1992). Après élution en milieu fortement acide, la concentration en NTA est déterminée par chromatographie ionique (CORVI et KHIM-HEANG, 1994). L'EDTA est déterminé par chromatographie en phase gazeuse après estérification.

Les dosages d'herbicides azotés sont réalisés par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide d'un détecteur thermoionique sur des extraits au dichlorométhane selon la méthode d'extraction préconisée par SMITH et FITZPATRICK (1971). Les résultats sont confirmés par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec détecteur à barrette de diodes.

La méthodologie utilisée pour l'extraction liquide-liquide des antiparasitaires a donné, dans tous les cas, des rendements d'extraction nettement supérieurs à 60 %. La validité de cette extraction a également été confirmée par une étude comparative de préconcentration sur cartouches ou disques "Empore" (CORVI et KHIM-HEANG, non publié).

La recherche des autres pesticides est effectuée après extraction des échantillons à l'aide de dichlorométhane et analyse des extraits par chromatographie en phase gazeuse à l'aide de détecteurs appropriés.

En plus des contrôles de qualité internes au laboratoire, la validité de la méthodologie utilisée est assurée par la participation aux analyses interlaboratoires organisées par la CIPEL ou dans le cadre du groupe franco-suisse "Intercalibration pesticides".

## 4. RÉSULTATS

### 4.1 Métaux (tableaux 1 et 2)

Les teneurs en éléments métalliques toxiques (mercure, plomb, cadmium et chrome) demeurent faibles, voire inférieures aux limites de détection (tableaux 1 et 2) et ne posent aucun problème en regard des valeurs recommandées pour les eaux de boisson. Elles sont également du même ordre de grandeur que les teneurs métalliques observées dans d'autres eaux douces exemptes de pollutions métalliques (CORVI, 1984; SIGG, 1992)

Les concentrations toxiques pour le poisson citées dans la littérature varient pour chaque espèce, selon la nature et la forme chimique du métal mais sont bien supérieures aux concentrations observées dans les eaux du lac (REICHENBACH-KLINKE, 1966).

La désoxygénation des couches profondes dans le Grand Lac entraîne, cette année, une assez forte diffusion des sels de manganèse à partir des sédiments, comme en 1993 (BLANC et al., 1996).

### 4.2 Phytosanitaires (tableau 3)

Bien que leur utilisation soit en nette régression, les herbicides, atrazine, simazine et terbutylazine sont décelables, en toutes saisons et presque toutes les profondeurs, dans les eaux du lac, mais en très faibles teneurs. Il est possible que les faibles concentrations observées soient la conséquence de la forte consommation de ces produits à la fin des années 80 et de leur stabilité dans les eaux.

Toutes les concentrations mesurées répondent aux exigences requises pour une eau de boisson (0.1  $\mu\text{g/l}$  par composé selon la Directive du Conseil des Communautés européennes - 1980 et l'Ordonnance suisse sur les substances étrangères et les composants, OSEC - 1995).

Les produits cités dans l'annexe 1 n'ont pas été décelés lors des différentes analyses multi-résidus effectuées par chromatographie en phase gazeuse.

La limite de détection varie notablement selon le type de détecteur utilisé ainsi que la nature et la réponse du produit. Dans nos conditions de travail, cette limite peut être estimée à :

.	0.05	-	0.1 $\mu\text{g/l}$	pour les insecticides chlorés
.	0.1	-	0.5 $\mu\text{g/l}$	pour les fongicides
.	0.1	-	0.5 $\mu\text{g/l}$	pour les organophosphorés
.	5	-	10 $\mu\text{g/l}$	pour les dérivés de l'urée
.	0.01	-	0.02 $\mu\text{g/l}$	pour les triazines.

### 4.3 NTA-EDTA (tableau 4)

Les concentrations de NTA, un des produits de substitution des phosphates dans les lessives avec les citrates ou les zéolithes, sont bien inférieures à la tolérance de 3  $\mu\text{g/l}$  fixée pour les eaux de boisson en Suisse (OSEC, 1995) et nous n'observons aucune augmentation des teneurs depuis 1988.

Les concentrations en EDTA dans les eaux lémaniques sont faibles, voisines de celles observées dans d'autres lacs suisses (HOURIET, 1990) et également bien inférieures à la valeur de tolérance fixée, pour la Suisse, à 5  $\mu\text{g/l}$  (OSEC, 1995).

## 5. CONCLUSIONS

Les teneurs en métaux lourds des eaux du Léman demeurent faibles et satisfont pleinement aux exigences requises pour les eaux de boisson et la vie piscicole.

La présence d'herbicides triaziniques est toujours décelée, mais les concentrations demeurent faibles.

Les teneurs en NTA et EDTA des eaux du lac respectent les tolérances requises pour les eaux de boisson.

## BIBLIOGRAPHIE

- BLANC, P., CORVI, C., NIREL, P., REVACLIER, R. et RAPIN, F. (1996) : Evolution physico-chimique des eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1995.
- CORVI, C. (1984) : Métaux en traces. In : Le Léman, Synthèse 1957-1982. Ed. par Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Chapitre 3.2.11, page 207, tableau 3.
- CORVI, C. et KHIM-HEANG, S. (1994) : Dosage du NTA dans les eaux. Actes du 23e Congrès de Chimie Analytique de l'Environnement, Ottawa (à paraître).
- DIRECTIVE DU CONSEIL DES COMMUNAUTES EUROPEENNES du 15 juillet 1980 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (80/778/CEE). Journal officiel des Communautés européennes, numéro L 229, pages 11 à 29 du 30 août 1980.
- GIGER, W., SCHAFFNER, C., KARI, F.G., PONUSZ, H., REICHERT, P. et WANNER, O. (1992) : Présence et comportement du NTA et de l'EDTA dans les rivières suisses. Nouvelles de l'EAWAG, 32, 27 - 31.
- HOURIET, J.-P. (1990) : Evolution de la concentration de NTA, produit de remplacement des phosphates dans les lessives : situation en 1990. Bulletin de l'OFEFP, 3/90, 31-44.
- MANUEL SUISSE DES DENREES ALIMENTAIRES (1994) : Dosage du mercure, Chapitre 45 - Eau de boisson et eaux minérales, Chapitre 27. Ed. Off. féd. de la santé publique, Berne.
- OSCE (1995) : Ordonnance sur les Substances Etrangères et les Composants, du 26 juin 1995.
- REICHENBACH-KLINKE, H.-H. (1966) : Krankheiten und Schädigungen der Fische. Gustav Fischer Verlag, page 288.
- SIGG, L. (1992) : Les métaux lourds dans les cours d'eau. Nouvelles de l'EAWAG, 32, 32-35.
- SMITH, A.E. et FITZPATRICK, A. (1971) : A Thin-Layer chromatographic procedure for the detection in soils and water of herbicides residues commonly used in Saskatchewan. J. Chromatogr., 57, 303-308.

TABLEAU 1 - Campagne du 3 avril 1995 - Station SHL 2

Profondeur m	Manganèse µg/l	Plomb µg/l	Cadmium µg/l	Chrome µg/l	Cuivre µg/l	Fer µg/l	Aluminium µg/l	Mercuré µg/l
0	1	nd*	nd*	0.1	2.0	6	nd*	nd*
1	1	nd	nd	nd*	1.2	6	nd	nd
5	1	nd	nd	nd	2.5	9	nd	nd
7.5	1	nd	nd	nd	2.5	6	nd	nd
10	1	nd	nd	nd	2.4	5	nd	nd
30	1	nd	nd	nd	2.1	5	nd	nd
100	1	nd	nd	nd	1.9	8	nd	nd
305	10	nd	nd	0.1	2.0	3	nd	nd
fond	12	nd	nd	nd	2.1	3	nd	nd

## REFERENCES POUR L'EAU POTABLE :

	OMS (1)	500	10	5	50	2000	300	200	1
CEE (2)	A	20	-	-	-	100	50	50	-
	B	50	50	5	50	3000	200	200	1
OSEC (3)	C	50	-	-	-	1500	300	200	-
	D	-	50	5	** 20	-	-	-	1

\* = non décelé (Plomb < 0.5 µg/l; cadmium < 0.02 µg/l; mercure < 0.1 µg/l; chrome < 0.1 µg/l; cuivre < 0.5 µg/l; aluminium < 10 µg/l)

\*\* = chrome VI

(1) = Organisation Mondiale de la Santé, "Guidelines for drinking water quality", Vol. I, EFP/82.39 (1984) et Guidelines values for chemicals in drinking water (1993).

(2) = Directive 80/778/CEE - Journal officiel des Communautés européennes du 30.08.1980, pages 11-30

A = niveaux guidés (valeurs devant être considérées comme satisfaisantes)

B = concentrations maximales admissibles

(3) = Ordonnance sur les Substances Etrangères et les Composants (1995) (Office central fédéral des imprimés et du matériel, 3003 Berne)

C = Valeur de tolérance (concentration maximale au-delà de laquelle l'eau est considérée comme souillée ou diminuée d'une autre façon dans sa valeur intrinsèque)

D = Valeur limite (concentration maximale au-delà de laquelle l'eau est jugée impropre à la consommation)

TABLEAU 2 - Campagne du 19 septembre 1995 - Station SHL 2

Profondeur m	Manganèse µg/l	Plomb µg/l	Cadmium µg/l	Chrome µg/l	Cuivre µg/l	Fer µg/l	Aluminium µg/l	Mercurie µg/l
0	1	nd*	nd*	nd*	1.8	3	nd*	nd*
1	1	nd	nd	nd	1.9	3	nd	nd
5	1	nd	nd	nd	2.0	3	nd	nd
7.5	1	nd	nd	nd	1.9	3	nd	nd
10	1	nd	nd	nd	2.0	3	nd	nd
30	1	nd	nd	nd	2.5	3	nd	nd
100	1	nd	nd	nd	1.2	2	nd	nd
305	163	nd	nd	nd	1.3	1	nd	nd
fond	245	nd	nd	nd	1.6	1	nd	nd

## REFERENCES POUR L'EAU POTABLE :

OMS (1)	500	10	5	50	2000	300	200	1
CEE (2)	A	-	-	-	100	50	50	-
	B	50	5	50	3000	200	200	1
OSEC (3)	C	50	-	-	1500	300	200	-
	D	-	50	** 20	-	-	-	1

\* = non décelé (Plomb < 0.5 µg/l; cadmium < 0.02 µg/l; mercure < 0.1 µg/l; manganèse < 1 µg/l; chrome < 0.1 µg/l; aluminium < 5 mg/l)  
 \*\* = chrome VI

(1) = Organisation Mondiale de la Santé, "Guidelines for drinking water quality", Vol. I, EFP/82.39 (1984) et Guidelines values for chemicals in drinking water (1993).

(2) = Directive 80/778/CEE - Journal officiel des Communautés européennes du 30.08.1980, pages 11-30

A = niveaux guidés (valeurs devant être considérées comme satisfaisantes)

B = concentrations maximales admissibles

(3) = Ordonnance sur les Substances Etrangères et les Composants (1995) (Office central fédéral des imprimés et du matériel, 3003 Berne)

C = Valeur de tolérance (concentration maximale au-delà de laquelle l'eau est considérée comme souillée ou diminuée d'une autre façon dans sa valeur intrinsèque)

D = Valeur limite (concentration maximale au-delà de laquelle l'eau est jugée impropre à la consommation)

TABLEAU 3 - Phytosanitaires décelés (résultats exprimés en  $\mu\text{g/l}$ )

Profondeur (m)	3 avril 1995			19 septembre 1995		
	Simazine	Atrazine	Terbutylazine	Simazine	Atrazine	Terbutylazine
0	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	nd*
1	0.02	0.03	0.02	0.01	0.03	0.01
5	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	nd
7.5	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03	nd
10	0.02	0.03	0.02	0.01	0.03	nd
30	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	nd
100	0.02	0.02	0.01	0.02	0.04	0.01
305	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01
fond	0.02	0.02	0.01	0.03	0.04	0.01

\* = non décelé < 0.01  $\mu\text{g/l}$

TABLEAU 4 - NTA et EDTA (résultats exprimés en  $\mu\text{g/l}$ )

Profondeur (m)	NTA		EDTA	
	3 avril 95	19 septembre 95	3 avril 95	19 septembre 95
0	0.1	0.6	0.7	0.6
1	0.2	0.5	1.0	0.6
5	0.1	0.6	0.9	0.6
7.5	0.1	0.6	0.7	0.6
10	0.1	0.6	0.7	0.6
30	0.2	0.2	0.8	0.7
100	0.1	0.2	0.6	0.8
305	nd*	nd*	1.3	1.0
fond	nd	nd	1.0	1.0

\* = non décelé < 0.1  $\mu\text{g/l}$

**ANNEXE 1 : PRODUITS PHYTOSANITAIRES RECHERCHÉS****I. INSECTICIDES ET FONGICIDES CHLORÉS**

$\alpha$ - HCH	HEPTACHLORE EPOXYDE
$\beta$ - HCH	HEPTACHLORE
$\gamma$ - HCH	ALDRINE
$\delta$ - HCH	ENDRINE
pp'DDE	DIELDRINE
pp'DDT	CAPTAFOL
op'DDT	PROCYMIDONE
pp'DDD	VINCLOZOLINE
op'DDE	CHLOROTHALONIL
op'DDD	PCNB
DICOFOL	DICHLOFLUANIDE
ENDOSULFAN	FOLPET
IPRODIONE	

**II. HERBICIDES AZOTÉS****II. 1 Triazines :**

ATRAZINE	AZIPROTRYNE
SIMAZINE	TERBUTRYNE
PROPAZINE	TERBUTHYLAZINE
DESMETRYNE	AMETRYNE
PROMETRYNE	

**II. 2 Dérivés de l'urée :**

CHLORBROMURON	METOBROMURON
FENURON	CHLOROXYURON
METHABENZTHIAZURON	LINURON
MONOLINURON	DIFENOXYURON
CYCLURON	

**III. INSECTICIDES PHOSPHORÉS**

ACEPHATE	LEPTOPHOS
AMIDITHION	MALAOXON
AZINPHOS-ETHYLE	MALATHION
AZINPHOS-METHYLE	MECARBAM
BROMOPHOS METHYLE	MERPHOS
BROMOPHOS-ETHYLE	METHACRIFOS
CARBOPHENOTHION-ETHYLE	METHAMIDOPHOS
CARBOPHENOTHION-METHYLE	METHIDATHION
CHLORFENVINFOS	MEVINPHOS
CHLORMEPHOS	MONOCROTHOPHOS
CHLORPYRIFOS	NALED
CHLORTHION	OMETHOAT
CHLORTHIOPHOS	OXIDEMETON-METHYLE
COUMAPHOS	PARAOXON
CYANOPHOS	PARAOXON-METHYLE
DEMETON-S-METHYLE	PARATHION
DEMETON-S-METHYLE-SULFONE	PARATHION-METHYLE
DEMETHON-SYSTOX	PHENKAPTON
DIALIFOS	PHENTOATE
DIAZINON	PHORATE
DICHLOFENTHION	PHOSALONE
DICHLORVOS	PHOSMET
DICROTOPHOS	PHOSPHAMIDON
DIMETHOATE	PRIMIPHOS-ETHYLE
DIOXATHION	PRIMIPHOS-METHYLE
DISULFOTON	PROFENOFOS
DITALIMPHOS	PROTHIOPHOS
DITHIONATE	PROTHOATE
EDIFENPHOS	PYRAZOPHOS
ENDOTHION	QUINALPHOS
EPN	SULFOTEP
ETHION	SULPROFOS
ETHOPROFOS	TEMEPHOS
ETRIMFOS	TERBUFOS
FENCHLORPHOS	TETRACHLORVINFOS
FENITROTHION	THIOMETON
FENSULFOTHION	TRIAMIPHOS
FENTHION	TRIAZOPHOS
FONOFOS	TRICHLORONAT
FORMOTHION	TRICHLORPHON
HEPTENOFOS	VAMIDOTHION
IODPHENFOS	ZINOPHOS
ISOPHENFOS	