

POLYCHLOROBIPHENYLES, PESTICIDES CHLORES ET PHOSPHORES

DANS LES SEDIMENTS DES AFFLUENTS DU LEMAN¹

PAR

Claude CORVI, Richard PAY et Jacques VOGEL

SERVICE DU CHIMISTE CANTONAL, CH 1211 GENEVE 4

RESUME

Les sédiments des embouchures des principaux affluents du Léman ont été analysés quant à leurs teneurs en polluants du type polychlorobiphényles (PCB) ou pesticides chlorés et phosphorés.

Pour les PCB, la comparaison des résultats obtenus en 1982 et 1990 indique que leur présence est toujours d'actualité, contrairement à la contamination par les pesticides organochlorés qui, à quelques exceptions près, est du domaine du passé.

Agglomérations urbaines et déversements de stations d'épuration influencent la teneur en polluants des sédiments.

1. INTRODUCTION

Dès 1971, diverses législations nationales limitent l'utilisation des polychlorobiphényles (PCB) à des systèmes fermés. Depuis, ces législations sont devenues encore plus contraignantes vis-à-vis de ces produits qui demeurent, cependant, des polluants ubiquistes. En Suisse, "la fabrication, la remise, l'importation et l'utilisation" des PCB sont interdites par l'Osubst (1986).

De nombreuses études sur les PCB ont été réalisées dans le bassin lémanique, dont certaines dans le cadre des programmes quinquennaux de la CIPEL ou de programmes intercantonaux complémentaires. Un rapport bibliographique sur ce thème apparaît dans une publication antérieure (CORVI et al., 1988).

Dans le cadre du dernier programme intercantonal complémentaire à celui de la CIPEL, nous avons effectué, en 1990, des dosages de PCB dans les sédiments des affluents du Léman. Ce travail complète les études réalisées antérieurement dans ce domaine (CORVI et al., 1986).

¹ Etude réalisée dans le cadre du programme intercantonal suisse 1986-1990

Les pesticides organochlorés des familles du DDT (Diphényle-dichloro-trichloréthane) et de l'HCH (Hexachloro-cyclohexane) présentant les mêmes caractéristiques que les PCB (limitation d'emploi, rémanence, etc.) ont également été recherchés dans ces échantillons. En Suisse, la législation pour ces produits est identique à celle des PCB (Osubst, 1986).

2. METHODOLOGIE

2.1 Echantillonnage

Les dépôts superficiels sont collectés manuellement à la fin du printemps et de l'automne 1990, en période de basses eaux, par les services de protection de l'environnement pour les cantons de Vaud et du Valais, par l'Institut de Limnologie de Thonon pour la France et par le Service du chimiste cantonal pour le canton de Genève, chacun pour leurs rivières respectives.

Lors de la deuxième campagne, des prélèvements supplémentaires sont effectués afin de compléter l'apport d'information de la première série d'analyses.

Ces prélèvements sont effectués dans l'embouchure des rivières ou près de points particuliers présentant un intérêt éventuel (station d'épuration, canaux, etc.).

2.2 Méthode

Les échantillons sont séchés à 60 °C, puis tamisés. Afin d'éliminer les effets dilutifs de la fraction sableuse, seule la partie correspondant aux limons et argiles comprise entre 0 et 63 μm est analysée. Si la quantité pondérable de cette fraction est trop faible pour permettre l'analyse, celle-ci est effectuée sur la fraction tamisée à 500 μm (cas de la Veveysse).

Cette méthode de préparation des échantillons n'a pas d'effet sur les dosages : nous l'avons confirmé en réalisant quelques tests sur un échantillon homogénéisé. Le tamisage de l'échantillon humide ou après séchage et la durée du séchage (testée jusqu'à 70 heures) n'influencent pas l'analyse quantitative, ni la nature des PCB dosés.

Pour le dosage des PCB et organochlorés, nous utilisons le principe de la méthode AOAC (1970), méthode générale d'analyse des résidus d'antiparasitaires : l'extraction est réalisée à l'aide d'un mixer sur 1 à 2 g de sédiment tamisé et séché.

Après purification sur florisil, les dosages sont effectués par chromatographie en phase gazeuse, sur colonne capillaire et détecteur à capture d'électrons. Selon cette technique, sont dosables les antiparasitaires chlorés suivants : α -HCH, β -HCH, γ -HCH (lindane), δ -HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, o,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDD, aldrine, heptachlore, heptachlore époxyde, hexachlorbenzène, chlorbenside, chlordane, endosulfan, dicofol et vinclozoline.

Il faut également signaler que la recherche des antiparasitaires organophosphorés a été effectuée sur tous les extraits, avant purification, par chromatographie gazeuse à l'aide de détecteurs spécifiques (photométrique et thermoïonique).

Pour les PCB, la quantification est réalisée à l'aide d'un intégrateur par identification de 25 congénères et extrapolation, à partir de la mesure de ces 25 composés, à l'ensemble des PCB.

3. RESULTATS

3.1 Pesticides organophosphorés

Nous n'avons décelé aucun produit organophosphoré dans l'ensemble des sédiments analysés. La limite de détection, en prenant le parathion pour référence, est estimée à 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (60 ppb). Selon la méthodologie utilisée, nous pouvons détecter la présence éventuelle de plus de 80 produits insecticides ou acaricides de ce type.

3.2 Polychlorobiphényles

Embouchure d'affluents (figure 1)

Les teneurs en PCB des sédiments dans l'embouchure des affluents sont représentées schématiquement sur la figure 1 (moyenne des deux analyses du printemps et de l'automne). Cette figure illustre l'évolution entre la campagne de 1982/1983 et celle de 1990.

Nous observons peu de différences entre ces résultats et, pour plusieurs affluents, elles ne sont pas très significatives :

- légère augmentation de la teneur en PCB des sédiments de la Venoge, de la Dullive et de la Bouverette,
- légère amélioration pour la Chamberonne, la Lutrive, le Grand Canal, le Nant d'Aisy, le Vengeron et la Versoix,
- absence de variation pour l'Aubonne, la Morges, la Paudèze, l'Eau Froide, le Rhône, la Morge de St-Gingolph, la Dranse, le canal Stockalper et l'Hermance.

La diminution nette des concentrations de PCB dans les sédiments de la Veveyse et l'augmentation de celles du Flon sont les seuls points vraiment importants.

Pour la Veveyse, nous avons, en 1982, observé des valeurs élevées qui ne se retrouvaient pas, localement, dans les sédiments du lac proches de l'embouchure. L'indice de contamination, rapport entre la teneur en PCB des sédiments de l'affluent et celle des sédiments lacustres proches de l'embouchure, était le plus élevé mesuré (18.7). Cette contamination restait alors inexpiquée. La valeur de cette campagne est plus en accord avec les résultats attendus étant donné que les dépôts proches de l'embouchure sont très minéraux.

Dans le cas du Flon (exutoire de la STEP de Lausanne), l'augmentation apparente de la contamination résulte en partie de la valeur élevée mesurée en octobre (770 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Toutefois, en mai, nous observions une teneur de 160 $\mu\text{g}/\text{kg}$, alors qu'en 1982 nous avons mesuré seulement 47 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Rhône valaisan (figure 2)

La faible teneur en PCB des sédiments du Rhône prélevés près de l'embouchure (14 $\mu\text{g}/\text{kg}$) se confirme par l'analyse de dépôts collectés au niveau de Monthey (12 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Une teneur plus élevée est observée en aval de Brigue (39 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Cet impact urbain se retrouve également sur le canal de Riddes à Sion à l'aval de Sion, sur le canal Stockalper à l'aval de Monthey et sur le canal du Bras-Neuf à l'aval de Massongex.

Les affluents contrôlés du Rhône, la Lonza, la Borgne, la Drance, l'Avançon et indirectement la Vièze (prélèvement du Rhône en aval de la confluence avec la Vièze) présentent tous des teneurs assez basses.

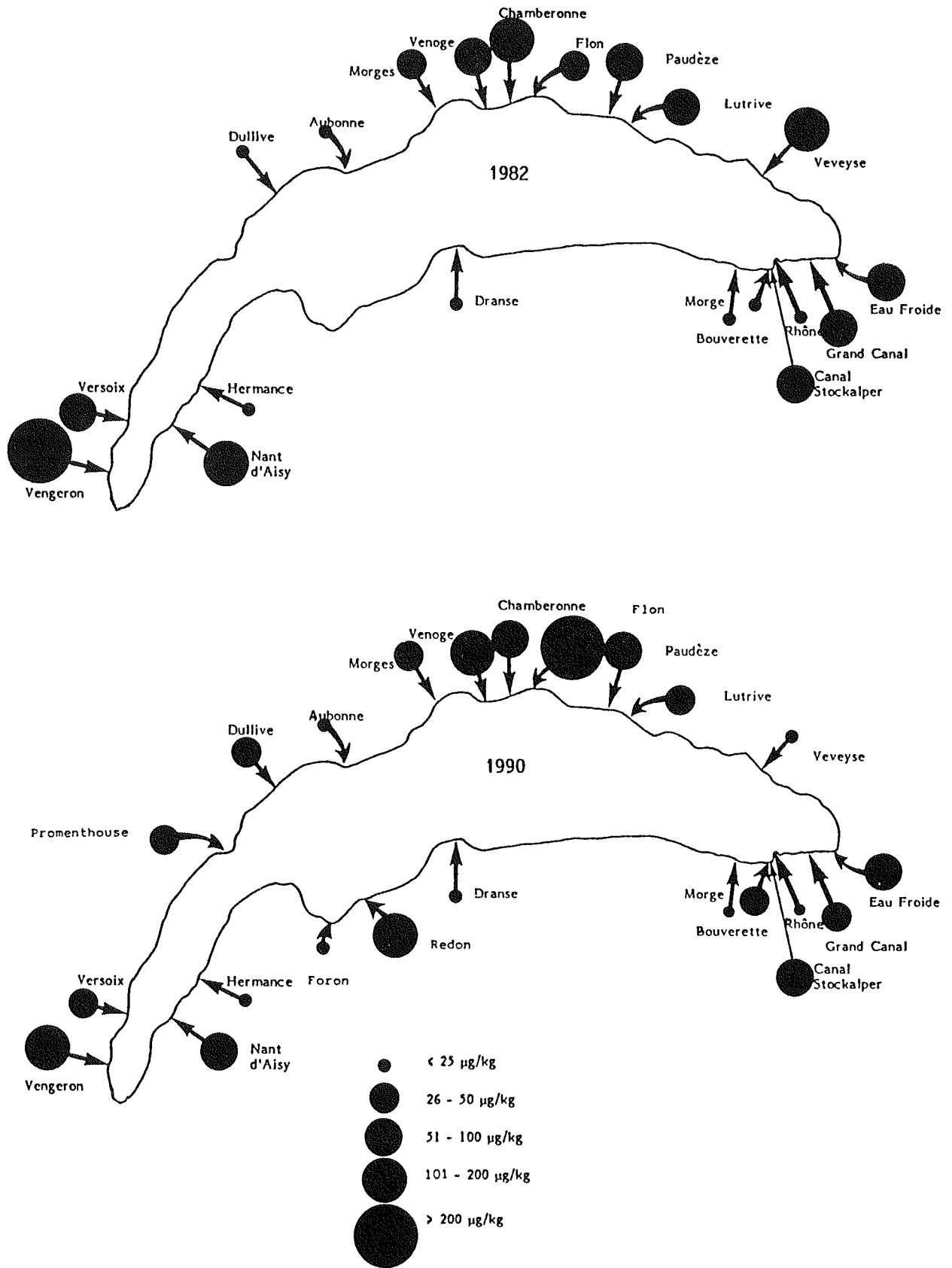


Figure 1 : Evolution comparée des concentrations de PCB dans les sédiments à l'embouchure des affluents du Léman

Dans le canal Stockalper, nous observons un gradient de concentration décroissant de l'amont vers l'aval : la source principale de PCB semble être l'agglomération de Monthey.

L'amont du canal de Riddes à Sion est influencé, au-dessus de la station d'épuration (STEP) de Sion-Châteauneuf, par les déversoirs d'orage de cette agglomération (figure 3). Des teneurs relativement fortes se retrouvent tout le long du cours par suite probable des apports des STEP de Sion et de Conthey/Vétrouz : les stations d'épuration constituent une des voies de pénétration des PCB dans les écosystèmes (DE ALENCASTRO et al., 1983, 1988).

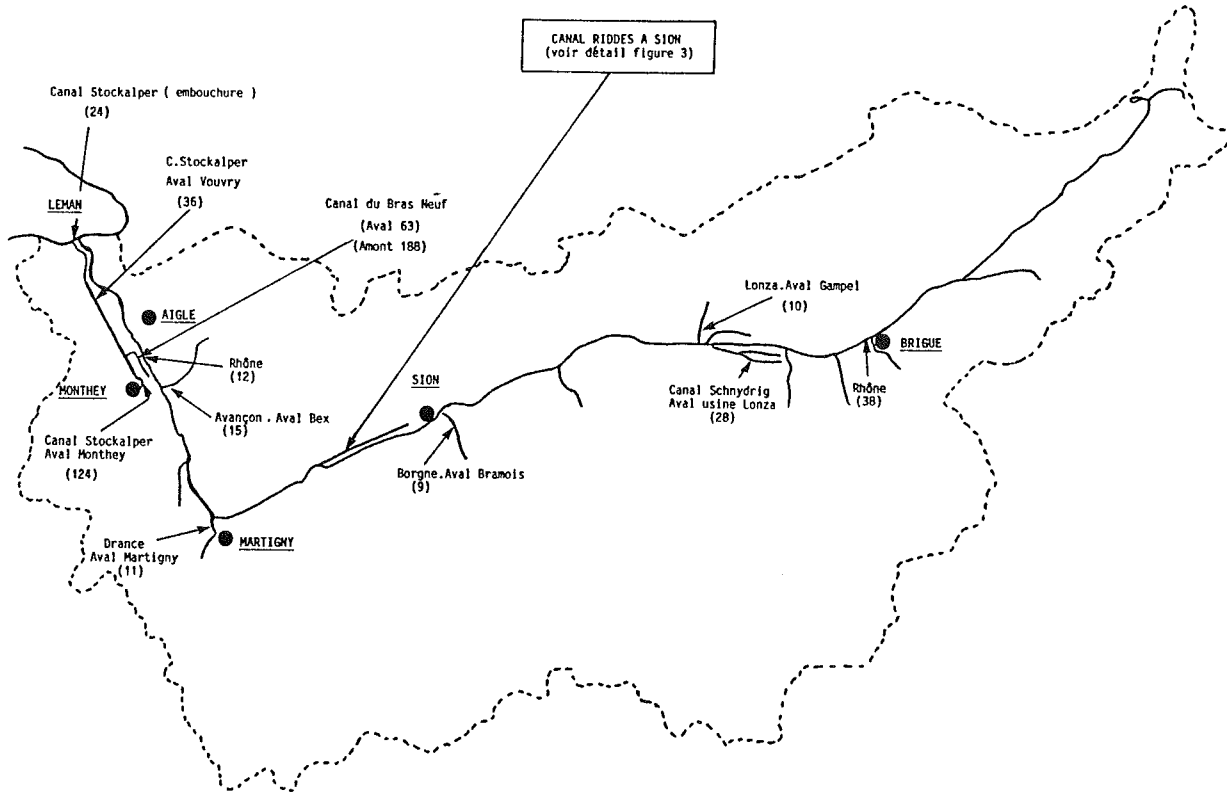


Figure 2 : Concentrations des PCB dans les sédiments du Rhône valaisan et de ses affluents (les chiffres entre parenthèses correspondent aux teneurs en PCB exprimées en $\mu\text{g}/\text{kg}$)

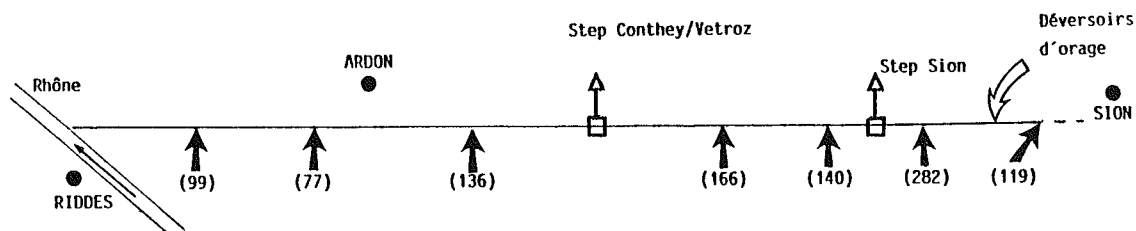


Figure 3 : Concentrations en PCB des sédiments du canal de Riddes à Sion (les chiffres entre parenthèses correspondent aux teneurs en PCB exprimées en $\mu\text{g}/\text{kg}$)

La côte française

Les teneurs en PCB des sédiments de la Dranse et du Foron restent faibles. Tout au plus observe-t-on une légère contamination en aval de la station d'épuration sur la Dranse (58 $\mu\text{g}/\text{kg}$), contamination qui ne se retrouve pas dans l'embouchure.

Dans le bassin du Redon (figure 4), une forte contamination apparaît, au printemps, au niveau de Séchex, en amont du pont. En aval de ce point, bien que plus faible, la teneur reste élevée. Cette forte pollution est difficilement compréhensible dans un bassin à caractère agricole comme celui du Redon.

Dans les sédiments prélevés en hiver, nous retrouvons la trace de la contamination du printemps en amont du pont de Séchex (140 $\mu\text{g}/\text{kg}$) alors que le point plus en aval retourne à la normale (6 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

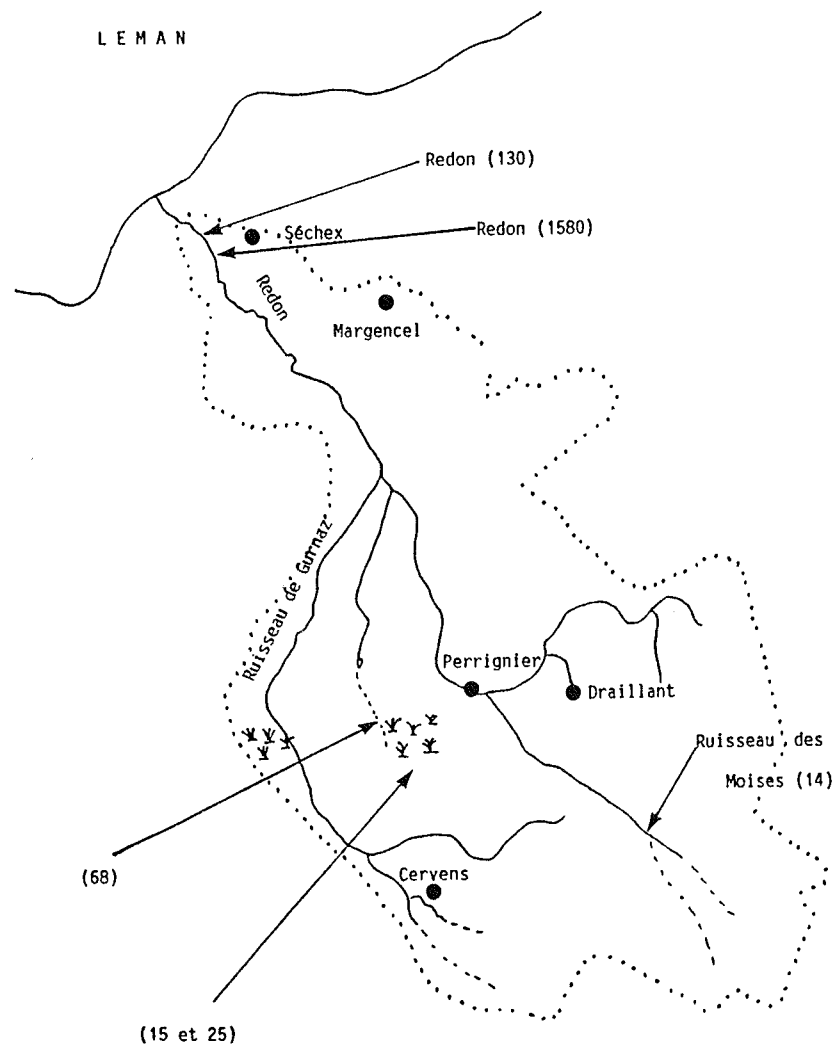


Figure 4 : Bassin du Redon (les chiffres entre parenthèses correspondent aux teneurs en PCB exprimées en $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Affluents genevois

Les affluents genevois n'ont été échantillonnés qu'une seule fois, début 1991. La pollution du Vengeron, bien que plus faible qu'en 1982, reste importante.

Affluents vaudois

En plus des prélèvements effectués dans les embouchures, quelques prélèvements supplémentaires ont été réalisés lors de la campagne d'automne. Pour la Paudèze et l'Eau Froide, les prélèvements en amont (amont STEP de Pully et amont de STEP de Roche respectivement) ne présentent pas de contamination particulière et les teneurs mesurées sont voisines de celles des embouchures (environ 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

De même, la contamination de la Chamberonne au niveau de la confluence de la Sorge et de la Mèbre est identique à la contamination mesurée dans l'embouchure.

Dans le cas de la Venoge, la concentration en PCB des dépôts prélevés en amont est nettement supérieure (230 $\mu\text{g}/\text{kg}$) à celle de l'embouchure (115 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Ceci résulte probablement de la densité de population et d'industrialisation de cette zone.

3.3 Autres organochlorés

Nous observons, dans la plupart des affluents du Léman, des traces de résidus de pesticides organochlorés : l'hexachlorocyclohexane (lindane), le DDT et le DDE. De ces produits, c'est le DDE, métabolite du DDT qui est le plus fréquemment rencontré, ce qui confirme le caractère ancien de cette pollution.

Dans la Dullive, un cas de concentration élevée de DDT est mis en évidence durant l'hiver 1990 (p,p'-DDT 107 $\mu\text{g}/\text{kg}$ et o,p'-DDT 31 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Cette contamination reste inexplicée.

4. CONCLUSIONS

L'analyse des sédiments des affluents du Léman met en évidence une contamination par les polychlorobiphényles moyennement et fortement chlorés : PCB du type 1254 et 1260 (PCB lourds renfermant 54 et 60 % de chlore).

Les dépôts des affluents principaux, Rhône et Dranse, apparaissent comme peu contaminés. Ceci résulte probablement de l'effet dilutif des apports détritiques, et du régime torrentiel de ces rivières qui renouvellent fréquemment leurs dépôts superficiels.

L'analyse comparée des teneurs en PCB observées en 1982 et 1990 montre que cette contamination est très persistante. En effet, nous pouvions espérer une amélioration nette quant à la contamination des rivières par ces composés, près de vingt ans après leur limitation d'emploi, ce qui n'est pas le cas : les concentrations mesurées en 1990 sont très voisines de celles reportées pour 1982.

Une pollution plus importante est mesurée, en général, à l'aval des stations d'épuration ou des agglomérations.

Deux cas de contaminations élevées de PCB (Redon) et de DDT (Dullive) sont inexplicés.

BIBLIOGRAPHIE

DE ALLENCASTRO, L.F. et TARRADELLAS, J. (1983) : Etude de la concentration en PCB des eaux usées dans les stations d'épuration. Gas, Wasser, Abwasser, 63/3, 113-122.

DE ALLENCASTRO, L.F. et TARRADELLAS, J. (1988) : Origine et bilan des PCB dans les eaux usées en Suisse. Gaz. eaux, eaux usées, 68/3, 120-130.

AOAC (1970) : General method for chlorinated and phosphated pesticides.
Official methods of analysis of the AOAC, 11ème édition, chapitre 29, p. 475.

CORVI, C., MAJEUX, C. et VOGEL, J. (1986) : Les polychlorobiphényles et le DDE dans les sédiments superficiels du Léman et de ses affluents.
Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1985, 206-216.

CORVI, C., MACRI, G. et VOGEL, J. (1988) : Les polychlorobiphényles.
A) Dans les poissons du Léman. B) Détermination de leur flux dans le lac à l'aide de trappes à sédiments.
Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1987, 119-132.

Osubst (1986) : Ordonnance sur les substances dangereuses pour l'environnement.