

**RECHERCHE DE METAUX
ET DE QUELQUES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES
DANS L'EAU DU LEMAN**

Campagne 1988

PAR

CLAUDE CORVI ET SOPHAL KHIM-HEANG

LABORATOIRE CANTONAL DE CHIMIE, GENEVE

RESUME

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

De plus, les teneurs en fer et manganèse et la turbidité des couches profondes ont été mesurées au cours de vingt campagnes complémentaires.

Quelques recherches d'atrazine et de nitrilotriacétate (NTA) ont été effectuées sur des prélèvements de la campagne d'automne. Pour les métaux traces et les micropolluants, les concentrations observées demeurent inférieures aux exigences requises pour les eaux de boisson.

Les teneurs élevées de manganèse près du fond sont liées à la raréfaction de l'oxygène en fin d'été.

1. INTRODUCTION

Le programme de surveillance semestrielle des métaux dans les eaux du lac a été reconduit cette année. Le dosage de neuf métaux sur quatre niveaux a été étendu, hors programme, à dix métaux et neuf niveaux.

La détermination du fer et du manganèse dans les couches profondes a également été poursuivie. Ces paramètres doivent être surveillés étroitement en période d'oxygénation défavorable comme c'est le cas actuellement dans les eaux du Léman, suite aux mauvais brassages hivernaux de ces deux dernières années.

2. ECHANTILLONNAGE

Deux campagnes de prélèvements ont été effectuées au centre du lac, à la station SHL 2, les 11 avril 1988 après circulation des eaux et le 20 septembre pendant la période de stratification. Ont été échantillonnées les profondeurs suivantes : 1, 5, 7.5, 10, 30, 100, 200, 305 et 309 mètres.

En plus de ces deux campagnes de surveillance, les eaux du fond ont été étudiées de 275 à 309 m, tous les 5 mètres, au cours de vingt campagnes de prélèvements, pour la détermination du fer, du manganèse et de la turbidité.

En septembre, le NTA (acide nitrilotriacétique ou nitrilotriacétate, produit de substitution des phosphates dans les lessives) et l'atrazine (herbicide de la famille des triazines) ont été recherchés sur quelques échantillons d'eaux.

3. METHODOLOGIE

Aluminium, calcium, magnésium, plomb, cadmium, chrome, mercure, cuivre, manganèse et fer ont été dosés.

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 sont effectués sur eaux brutes, directement pour les éléments comme le calcium ou le magnésium et après préconcentration d'un facteur 10, par évaporation, pour les éléments traces.

Calcium et magnésium sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique dans une flamme air-acétylène, après dilution d'une partie aliquote d'échantillon dans un tampon spectral afin d'éviter les interactions éventuelles (PINTA et al., 1971).

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 eau brute 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 (1983).

Les traces de NTA sont préconcentrées par passage des échantillons sur résine échangeuse d'ions (GIGER et SCHAFFNER, 1988). Après élution en milieu fortement acide, la concentration en résidus est déterminée par chromatographie ionique (KHIN-HEANG et al., à paraître).

Les dosages d'atrazine sont réalisés par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide d'un détecteur thermo-ionique sur des extraits faits au dichlorméthane sur les échantillons, selon la méthode d'extraction préconisée par SMITH et FITZTRICK (1971). Les résultats sont confirmés par chromatographie liquide à haute performance et détecteur ultraviolet (SUPELCO REPORTER, 1986).

La validité des résultats est assurée par l'organisation régulière d'analyses comparatives inter-laboratoires. Cette année, celles-ci ont eu pour thème, l'analyse des métaux dans l'eau, dans des solutions témoins et sur des poissons. De même, de telles analyses ont été effectuées pour le NTA et l'atrazine dans les eaux. Les résultats obtenus sont bons et concordants.

4. RESULTATS

Le mercure est resté non décelable dans tous les échantillons : sa concentration dans les eaux est donc inférieure à notre limite de détection de 0.05 µg/l. Les résultats des autres déterminations sont regroupés dans les tableaux 1 et 2. A l'exception du calcium et du magnésium, nous ne constatons pas de différences significatives entre les résultats de ces deux campagnes et ceux des campagnes antérieures et les principales observations formulées alors demeurent valables :

- les concentrations en métaux lourds restent très faibles, voire même inférieures à nos limites de détection dans le cas du plomb et du cadmium,
- les teneurs observées sont nettement inférieures aux valeurs recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé pour les eaux de boisson ou par la Directive des Communautés européennes et le Manuel suisse des denrées alimentaires.

Nous observons, le 11 avril 1988, des teneurs élevées d'aluminium et de fer à 100 m de profondeur. Ces teneurs sont probablement liées à la présence d'argiles en suspension apportées par le Rhône. Cette hypothèse est confirmée par la concentration plus élevée qu'attendue, de l'oxygène, à ce niveau, pour la même date. Ce phénomène a déjà été observé antérieurement (CORVI, 1986).

Le gradient de concentration en calcium qui s'établit en période estivale, suite à la précipitation de calcite dans l'épilimnion, (BLANC et MONOD, 1984) apparaît nettement avec les teneurs mesurées, pour cet élément, en octobre 1988. Pour le magnésium, qui peut être copécipité, le phénomène est également observable. Il faut aussi signaler que le mauvais brassage des eaux pendant l'hiver (BLANC et al. 1989) n'a pas permis de rompre le gradient de calcium qui s'est établi l'année précédente : l'absence d'homogénéité des eaux apparaît nettement le 11 avril 1988 pour le calcium et surtout pour le manganèse. Pour ce dernier élément, le déficit en oxygène des couches profondes, lié à deux hivers successifs doux se fait ressentir : les concentrations de manganèse diffusant du sédiment (CORVI, 1986) sont nettement plus élevées cette année, atteignant, au fond, 268 µg/l le 16 août. Il faut remonter à fin 1984 pour observer des valeurs aussi élevées pour cet élément (figure 1).

Le tableau 3 regroupe les valeurs des concentrations observées le 20 septembre pour deux micropolluants organiques, le nitrilotriacétate et l'atrazine.

Pour le premier, les teneurs ne varient guère de celles observées antérieurement au point SHL 2 (NICOUUD et al., 1988; GIGER et SCHAFFNER, 1988). Comme le soulignent ces derniers auteurs, l'interdiction en Suisse des phosphates dans les lessives, entrée en vigueur en 1986, n'a pas induit une augmentation de la charge lacustre du produit de substitution, ceci du fait de la forte biodégradabilité de ce composé dans les stations d'épuration des eaux usées (SIEGRIST et al., 1988).

L'atrazine est toujours présente dans les eaux du lac et nous n'observons pas de variations de concentrations significatives par rapport à l'an dernier.

Pour ces deux composés, les concentrations mesurées demeurent inférieures aux limites de tolérance fixées pour les eaux de boisson : 3 µg/l pour le NTA et 0.1 µg/l pour l'atrazine.

5. CONCLUSIONS

Les teneurs en métaux lourds toxiques des eaux du Léman restent bien inférieures aux exigences requises pour les eaux de boisson. Elles sont voisines de celles citées pour le lac de Constance (HEGI, 1976; SIGG et al., 1982) ou du Rhin, en amont de celui-ci, (AWBR, 1986).

Le remplacement des phosphates par le NTA dans les lessives ne semble pas poser de problèmes au niveau du lac.

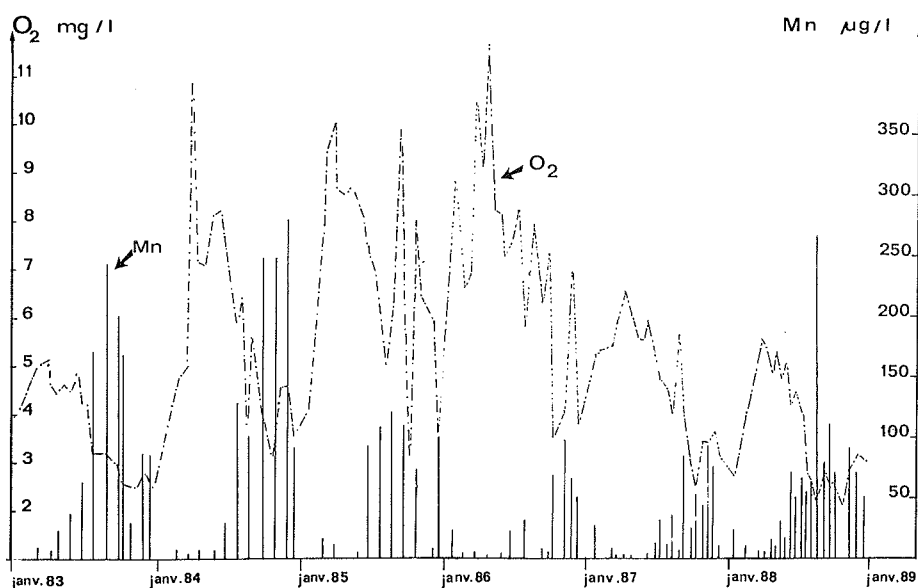


FIGURE 1 : EVOLUTION COMPAREE DES CONCENTRATIONS EN OXYGENE DISSOUS ET EN MANGANESE DANS LES EAUX DU FOND (SHL 2)

TABLEAU 1 - Echantillon du 11 avril 1988

| Profondeur m | Calcium mg/l | Magnésium mg/l | Manganèse µg/l | Plomb µg/l | Cadmium µg/l | Chrome µg/l | Cuivre µg/l | Fer µg/l | Aluminium µg/l |
|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|---------------|-----------------|----------------|----------------|-------------|-------------------|
| 1 | 43.3 | 6.8 | 0.8 | nd* | nd* | 0.4 | 2.1 | 6 | 8 |
| 5 | 43.0 | 6.9 | 1.1 | nd | nd | 0.4 | 1.8 | 8 | 8 |
| 7.5 | 42.7 | 6.8 | 0.6 | nd | nd | 0.4 | 2.2 | 8 | 8 |
| 10 | 42.9 | 6.6 | 0.8 | nd | nd | 0.4 | 3.5 | 8 | 11 |
| 30 | 43.0 | 6.8 | 1.3 | nd | nd | 0.3 | 1.9 | 6 | 11 |
| 100 | 43.4 | 7.0 | 1.4 | nd | nd | 0.5 | 2.1 | 31 | 28 |
| 200 | 44.4 | 6.9 | 3.3 | nd | nd | 0.4 | 2.6 | 9 | 6 |
| 305 | 45.4 | 6.7 | 15.8 | nd | nd | 0.5 | 1.6 | 15 | 10 |
| fond | 46.4 | 6.9 | 17.1 | nd | nd | 0.5 | 2.5 | 9 | 8 |

| | | | | | | | | | |
|---------|---|--------|------|----|----|-----|-------|------|-----|
| OMS (1) | - | - | 100 | 50 | 5 | 50 | 1000 | 300 | 200 |
| CEE (2) | A | 100 | 30 | 20 | - | - | 100 | 50 | 50 |
| | B | - | 50 | 50 | 50 | 5 | 50 | 200 | 200 |
| MDA (3) | A | 40-125 | 5-30 | 20 | 1 | 0.5 | ** 1 | 50 | 50 |
| | B | - | 50 | 50 | 50 | 5 | ** 20 | 1500 | 300 |

* = non décelé (Plomb < 0.5 µg/l; cadmium < 0.02 µg/l).
 ** = chrome VI

- (1) = Organisation Mondiale de la Santé, "Guidelines for drinking water quality", Vol. I, EFP/82.39
 (2) = Directive 80/778/CEE - Journal officiel des Communautés européennes du 30.8.1980, pages 11-30.
 (3) = Manuel suisse des denrées alimentaires, Chapitre 27A, (1988)

A = niveaux guides
 B = concentrations maximales admissibles

TABLEAU 2 - Echantillon du 20 septembre 1988

| Profondeur m | Calcium mg/l | Magné- sium mg/l | Manga- nèse µg/l | Plomb µg/l | Cadmium µg/l | Chrome µg/l | Cuivre µg/l | Fer µg/l | Alumi- nium µg/l |
|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|---------------|-----------------|----------------|----------------|-------------|------------------------|
| 1 | 38.7 | 5.7 | 0.5 | nd* | nd* | 0.4 | 1.1 | 8 | 14 |
| 5 | 38.1 | 5.7 | 0.3 | nd | nd | 0.3 | 1.1 | 9 | 12 |
| 7.5 | 38.4 | 5.8 | 0.5 | nd | nd | 0.4 | 1.0 | 10 | 24 |
| 10 | 38.4 | 5.8 | 0.5 | nd | nd | 0.4 | 1.2 | 9 | 13 |
| 30 | 46.1 | 5.9 | 0.7 | nd | nd | 0.4 | 0.8 | 3 | 28 |
| 100 | 46.6 | 6.0 | 0.8 | nd | nd | 0.3 | 0.9 | 3 | 10 |
| 200 | 48.1 | 6.0 | 1.2 | nd | nd | 0.4 | 0.7 | 3 | 10 |
| 305 | 50.7 | 6.2 | 98 | nd | nd | 0.4 | 0.7 | 4 | 19 |
| fond | 51.0 | 6.2 | 110 | nd | nd | 0.4 | 0.8 | 5 | 16 |

| | | | | | | | | | |
|---------|---|--------|------|----|----|-----|-------|------|-----|
| OMS (1) | - | - | 100 | 50 | 5 | 50 | 1000 | 300 | 200 |
| CEE (2) | A | 100 | 30 | 20 | - | - | 100 | 50 | 50 |
| | B | - | 50 | 50 | 50 | 5 | 50 | 3000 | 200 |
| MDA (3) | A | 40-125 | 5-30 | 20 | 1 | 0.5 | ** 1 | 50 | 50 |
| | B | - | 50 | 50 | 50 | 5 | ** 20 | 1500 | 300 |

* = non décelé (Plomb < 0.5 µg/l; cadmium < 0.02 µg/l).

** = chrome VI

(1) = Organisation Mondiale de la Santé, "Guidelines for drinking water quality", Vol. I, EFP/82.39

(2) = Directive 80/778/CEE - Journal officiel des Communautés européennes du 30.8.1980, pages 11-30.

(3) = Manuel suisse des denrées alimentaires, Chapitre 27A, (1988)

A = niveaux guides

B = concentrations maximales admissibles

TABLEAU 3 - Concentrations du NTA et de l'atrazine dans les eaux du Léman (13 octobre 1988)

| Profondeur (m) | Concentrations (µg/l) | |
|-------------------|-----------------------|----------|
| | N T A | Atrazine |
| 0 | - | 0.03 |
| 1 | 0.5 | - |
| 5 | - | 0.04 |
| 7.5 | 0.3 | - |
| 10 | - | 0.03 |
| 30 | < 0.2 | - |
| 100 | - | 0.04 |
| 200 | < 0.2 | - |
| 305 | - | 0.03 |
| fond | < 0.2 | - |

- = non dosé

BIBLIOGRAPHIE

- AWBR, (1986) : Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein Ergebnisse der physikalischen, chemischen, biologischen und bakteriologischen Untersuchungen, 296 p.
- BLANC, P., CORVI, C. et RAPIN, F., (1989) : Evolution physico-chimique des eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1988.,
- BLANC, P. et MONOD, R., (1984) : Equilibres carboniques et paramètres associés. Rapport de synthèse Ed. by Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Lausanne Chapitre 3.2.5, 145-172.
- CORVI, C., (1986) : Recherche de métaux dans l'eau du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1985, 73-76.
- GIGER, W. et SCHAFFNER, C., (1988) : Recherche de NTA et EDTA dans l'eau du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1987, 235-241.
- HEGI, H.R., (1976) : Schwermetalle im Pelagia des Bodensees (Obersee und Untersee) und des Greifensees. Schweiz. Z. Hydrol., 38/1, 35-47.
- KHIM-HEANG, S., CORVI, C. et VOGEL, J. : Détermination de l'acide nitrilotriacétique (NTA) dans les eaux naturelles et détergents par chromatographie ionique. A paraître.
- MANUEL SUISSE DES DENREES ALIMENTAIRES, (1983) : Dosage du mercure. Chapitre 45, Paragraphe 31, Cinquième édition; deuxième volume.
- NICOUD, S., HUMBERT, B., DE ALENCASTRO, L.F. et TARRADELLAS, J. (1988) : Micropolluants organiques dans les effluents de stations d'épuration, les eaux du Rhône et les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1987, 225-234.
- PINTA, M., BARROIN, G., BAUDIN, G., BELLANGER, J., BOITEUX, H., BOUCETTA, M., ECREMENT, F., FRITSCHÉ, J., GROUX, R., KOVÁCSIK, G., KUHN, V., LAPORTE, J., MARIEE, M., NORMAND, J., RIANDEY, C., ROPERT, M.E., ROUSSELET, F. et VOINOVITCH, I., (1971) : Spectrométrie d'absorption atomique. Applications à l'analyse chimique. Masson et Cie, Paris.
- SIEGRIST, H., ALKER, A. et STUMM, W. (1982) : Schwermetalle in Bodensee. Naturwissenschaften, 69, 546-547.
- SIGG, L., STURM, M. et STUMM, W., (1982) : Schwermetalle in Bodensee. Naturwissenschaften, 69, 546-547.
- 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.
- SUPELCO REPORTER, (1986) : Solid phase extraction provides interference free samples for analysing triazines herbicides, Volume V₁, 11-12.