

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

Campagne 1991

PAR

Claude CORVI et Sophal KHIM-HEANG

SERVICE DU CHIMISTE CANTONAL, CH - 1211 GENEVE 4

RESUME

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

De plus, les teneurs en fer, manganèse et la turbidité des couches profondes ont été mesurées lors de campagnes particulières.

Quelques dosages d'herbicides, d'acide nitrilo-triacétique (NTA) et d'acide éthylène-diamino-tétracétique (EDTA) ont également été effectués.

Pour les métaux traces et les micropolluants organiques, les concentrations observées n'évoluent guère par rapport aux années antérieures et restent inférieures aux exigences requises pour les eaux de boisson.

La raréfaction de l'oxygène dans les couches profondes, due à l'absence de brassage complet de ces cinq dernières années, se traduit par une diffusion permanente de manganèse à partir du sédiment.

SUMMARY

Depth profiling analyses of mercury, lead, cadmium, chromium, copper, manganese, iron and aluminium in Lake Geneva waters were performed in summer and after winter turnover.

Monitoring of iron and manganese concentrations in bottom waters is regularly carried out in relation with decreased oxygen values observed.

The determination of some pesticides and other pollutants (NTA and EDTA) have also been undertaken.

Presence of herbicides atrazine, simazine and terbutylazine is observed. Concentrations for metals and organic pollutants are below maximal limits authorized for drinking waters.

KEY-WORDS : *Metals, pesticides, pollutants, water, lake.*

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, initialement prévue sur quatre niveaux, a été étendue, hors plan, à neuf profondeurs.

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

2. ECHANTILLONNAGE ET RECHERCHES EFFECTUEES

Pour la surveillance semestrielle, des échantillons d'eau ont été prélevés au point SHL 2 situé au centre du lac, après circulation partielle des eaux, le 18 mars 1991, et en période de stratification, le 9 septembre 1991. 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, mercure, calcium et magnésium.

La recherche d'herbicides décelés antérieurement dans les eaux du Léman, ainsi que le dosage du NTA ont également été effectués. Ce dernier composé, ainsi que l'EDTA ont été mesurés sur toute la colonne d'eau lors d'une campagne spécifique le 25 septembre 1991.

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

3. METHODOLOGIE

Les principes des différentes méthodes analytiques utilisées pour ces dosages sont brièvement décrits dans un rapport antérieur (CORVI et KHIM-HEANG, 1991).

En plus des contrôles de qualité interne au laboratoire, la validité de la méthodologie utilisée est assurée par la participation aux analyses interlaboratoires organisées par la CIPEL.

4. RESULTATS

METAUX (tableaux 1 et 2)

Les teneurs en éléments métalliques toxiques demeurent faibles, voire inférieures aux limites de détection pour mercure, plomb et cadmium (voir 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 (CORVI, 1984).

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 à celles présentes dans les eaux du lac (REICHENBACH-KLINKE, 1966)

Le 18 mars, on observe à 30 m de profondeur, des concentrations plus élevées de fer et d'aluminium. Ceci résulte probablement de la présence de matières en suspension retenues à ce niveau par la légère thermocline mesurée ce jour-là pendant les prélèvements.

La faible teneur en oxygène des eaux du fond entraîne une diffusion quasi permanente de manganèse. Cependant, bien que les concentrations d'oxygène soient, à 309 m, en général inférieures à celles mesurées les années précédentes, il semble que le phénomène global de diffusion soit de plus faible amplitude (figure 1).

ANTIPARASITAIRES (tableau 3)

Des traces d'atrazine et de simazine sont toujours décelables, en toutes saisons et profondeurs, dans les eaux du lac. Les concentrations observées ne sont pas significativement différentes de celles mesurées antérieurement (CORVI et KHIM-HEANG, 1991). L'amélioration de la méthodologie au cours du second semestre nous a permis de mettre en évidence la présence de traces d'un autre herbicide de la famille des triazines, la terbutylazine.

Toutes les concentrations mesurées restent inférieures aux exigences requises pour une eau de boisson (0.1 µg/l par composé selon la Directive du Conseil des Communautés européennes - 1989 et l'Ordonnance suisse sur les substances étrangères et les composants, OSEC - 1986).

En plus de ces herbicides, nous avons observé la présence de traces de deux composés que nous n'avons pu identifier. Par contre, 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 et, la nature et la réponse du produit. Dans nos conditions de travail, cette limite peut être estimée à :

.	0.05 - 0.1 µg/l	pour les insecticides chlorés
.	0.1 - 0.5 µg/l	pour les fongicides
.	0.1 µg/l	pour les organophosphorés
.	5 - 10 µg/l	pour les dérivés de l'urée

NTA-EDTA (tableau 4)

Les concentrations mesurées pour ces deux composés demeurent faibles, inférieures ou voisines du µg/l, et aucune augmentation des concentrations moyennes n'est mesurable.

Pour le NTA, les concentrations mesurées lors des deux campagnes sont inférieures à la tolérance de 3 µg/l fixée pour les eaux de boisson en Suisse (OSEC, 1986). Les teneurs en EDTA des eaux du lac ne semblent pas, également, poser de problème et elles sont inférieures à la tolérance provisoire suisse fixée à 5 µg/l.

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.

Près du fond, les concentrations élevées de manganèse diffusant du sédiment résultent de la pénurie d'oxygène dans cette zone.

Depuis plusieurs années, nous n'observons pas d'augmentation des teneurs en NTA et EDTA dans les eaux du lac. Ceci s'explique d'une part par la dégradabilité de ces composés dans les stations d'épuration et probablement par la limitation des apports du fait de leur remplacement par des zéolithes d'autre part (SIEGRIST et al., 1988, GIGER et al., 1991).

La présence d'herbicides triaziniques est toujours décelée.

TABLEAU 1 - Campagne du 18 mars 1991 - 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*	0.1	0.4	4	11	nd*
1	1	nd	nd	0.1	1.1	4	6	nd
5	1	nd	nd	0.1	1.1	4	5	nd
7.5	1	nd	nd	0.1	1.2	5	9	nd
10	1	nd	nd	0.1	1.0	3	4	nd
30	1	nd	nd	0.2	1.8	10	12	nd
100	1	nd	nd	0.2	1.0	6	7	nd
305	25	nd	nd	0.2	0.9	5	6	nd
fond	37	nd	nd	0.1	0.8	4	3	nd

OMS (1)	100	50	5	50	1000	300	200	1
CEE (2) A	20	-	-	-	100	50	50	-
CEE (2) B	50	50	5	50	3000	200	200	1
MDA (3) A	20	1	0.5	**1	50	50	50	0.1
MDA (3) B	50	50	5	**20	1500	300	200	1
OSEC (4) A	-	-	-	-	1500	-	-	-
OSEC (4) B	-	50	5	**20	-	-	-	1

* = non décelé (Plomb < 0.5 µg/l; cadmium < 0.02 µg/l; mercure < 0.01 µg/l)

** = chrome VI

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

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

(3) = Manuel suisse des Denrées Alimentaires, Chapitre 27A, (1988)

(4) = Ordonnance suisse sur les Substances Etrangères et les Composants (1986)

A = niveaux guides

B = concentrations maximales admissibles

TABLEAU 2 - Campagne du 9 septembre 1991 - 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
1	0.3	nd*	nd*	0.1	0.7	3	11	nd*
5	0.4	nd	nd	0.1	0.9	6	16	nd
7.5	0.3	nd	nd	0.1	0.5	6	15	nd
10	0.3	nd	nd	0.1	0.5	9	15	nd
30	0.4	nd	nd	0.1	0.5	4	< 5	nd
100	1.2	nd	nd	0.1	0.5	2	< 5	nd
305	68	nd	nd	0.1	0.5	2	< 5	nd
fond	85	nd	nd	0.05	0.5	2	< 5	nd

OMS (1)	100	50	5	50	1000	300	200	1
CEE (2) A	20	-	-	-	100	50	50	-
B	50	50	5	50	3000	200	200	1
MDA (3) A	20	1	0.5	** 1	50	50	50	0.1
B	50	50	5	** 20	1500	300	200	1
OSEC (4) A	-	-	-	-	1500	-	-	-
B	-	50	5	**20	-	-	-	1

* = non décelé (Plomb < 0.5 µg/l; cadmium < 0.02 µg/l; mercure < 0.01 µg/l)

** = chrome VI

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

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

(3) = Manuel suisse des Denrées Alimentaires, Chapitre 27A, (1988)

(4) = Ordonnance suisse sur les Substances Etrangères et les Composants (1986)

A = niveaux guidés

B = concentrations maximales admissibles

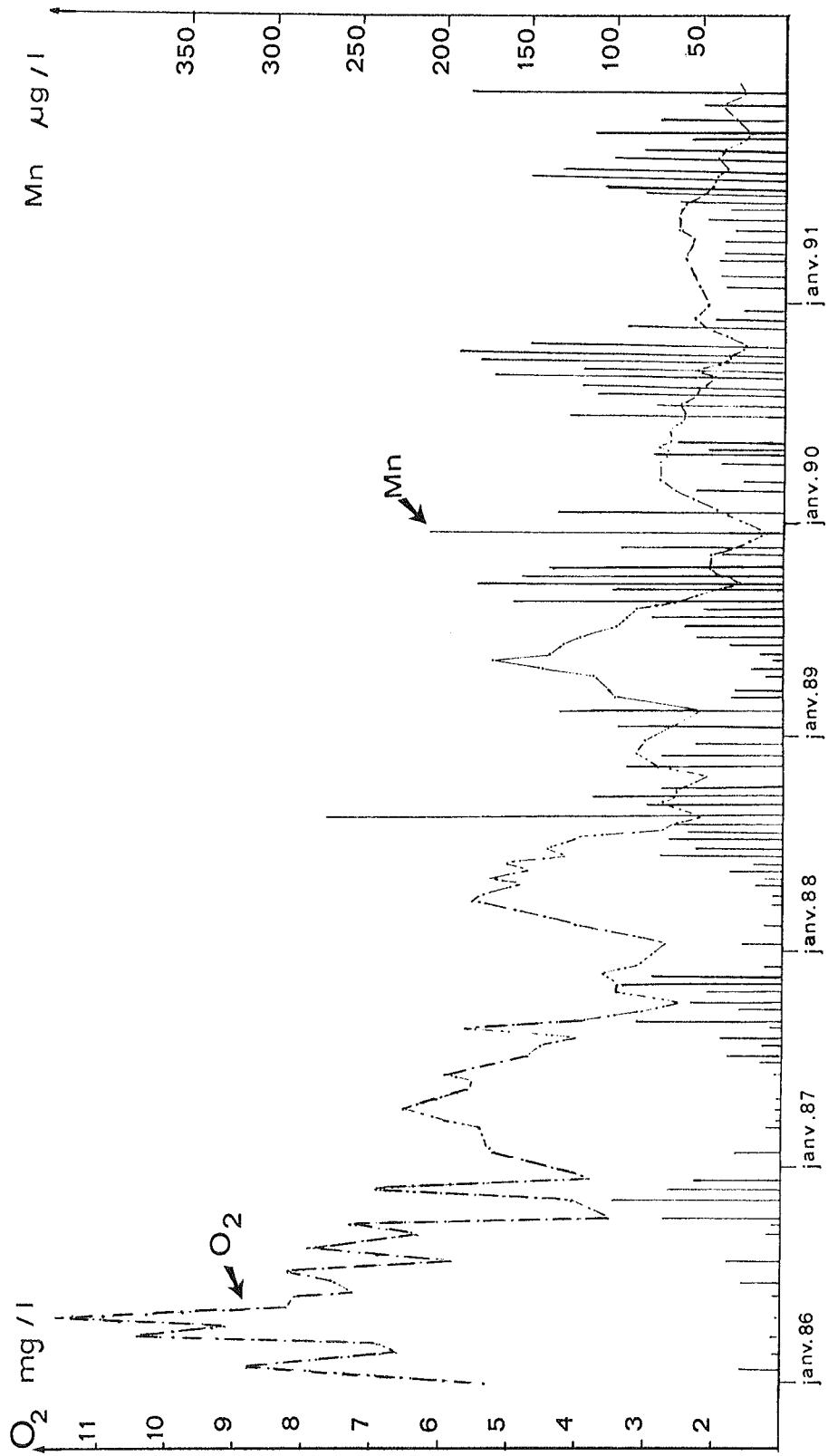


Figure 1 : Evolution comparée des concentrations en oxygène dissous et en manganèse dans les eaux du fond

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

Profondeur (m)	18 mars 1991		9 septembre 1991		
	Atrazine	Simazine	Atrazine	Simazine	Terbutylazine
1	0.04	0.06	-	-	-
5	-	-	0.06	0.02	0.02
7.5	0.04	0.06	-	-	-
10	-	-	0.05	0.02	0.02
30	0.04	0.06	-	-	-
100	-	-	0.05	0.02	< 0.01
305	0.04	0.06	-	-	-
fond	-	-	0.07	0.05	0.01

- = absence de mesure

TABLEAU 4 - NTA et EDTA en 1991 (résultats exprimés en $\mu\text{g/l}$)

Profondeur (m)	NTA			EDTA
	18 mars	9 septembre	25 septembre	25 septembre
0	-	-	1.1	0.9
1	-	0.8	0.6	0.9
5	0.3	-	0.9	0.8
7.5	-	0.6	0.9	0.9
10	0.3	-	0.8	1.0
30	-	0.5	0.3	0.2
100	< 0.1	-	0.2	0.5
200	-	-	0.7	0.9
305	-	0.4	0.1	0.9
fond	< 0.1	-	0.07	1.2

- = absence de mesures

BIBLIOGRAPHIE

- BLANC, P., CORVI, C. et RAPIN, F. (1992) : Evolution physico-chimique des eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1991.
- CORVI, C. et KHIM-HEANG, S. (1991) : Recherche de métaux et de quelques micropolluants organiques dans l'eau du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1988, 45-52.
- 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.
- DIRECTIVE DU CONSEIL DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES 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. (1991) : Auftreten und Verhalten von NTA und EDTA in Schweizerischen Flüssen. Mitteilung der EAWAG, 27-31.
- OSEC (1986) : Ordonnance sur les Substances Etrangères et les Composants, du 27 février 1986.
- REICHENBACH-KLINKE, H.-H. (1966) : Krankheiten und Schädigungen der Fische. Gustav Fischer Verlag, page 288.
- SIEGRIST, H., ALDER, A., GUJER, W. et GIGER, W. (1988) : Verhalten des organischen Komplexbildner NTA und EDTA in Belebungsanlagen. Gaz-Eaux-Eaux usées, No 3, 101-109.

ANNEXE 1

PRODUITS ANTIPARASITAIRES RECHERCHES LORS DE LA CAMPAGNE
DU 9 SEPTEMBRE 1991

I. INSECTICIDES ET FONGICIDES CHLORES

α - HCH	HEPTACHLORE EPOXYDE
β - HCH	HEPTACHLORE
γ - HCH	ALDRINE
δ - HCH	ENDRINE
	DIELDRINE
pp'DDE	
	CAPTAFOL
pp'DDT	
	PROCYMIDONE
op'DDT	
	VINCLOZOLINE
pp'DDD	
op'DDE	CHLOROTHALONIL
op'DDD	
	PCNB
DICOFOL	DICHOFLUANIDE
ENDOSULFAN	FOLPET
IPRODIONE	

II HERBICIDES AZOTES

II. 1 Triazines :

ATRAZINE	AZIPROTRYNE
SIMAZINE	TERBUTRYNE
PROPazine	TERBUTHYLAZINE
DESMETRYNE	AMETRYNE
PROMETRYNE	

II. 2 Dérivés de l'urée :

CHLORBROMURON	METOBROMURON
FENURON	CHLOROXURON
METHABENZTHIAZURON	LINURON
MONOLINURON	DIFENOXURON
CYCLURON	

III INSECTICIDES PHOSPHORES

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