

MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES POISSONS DU LEMAN

ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN LAKE GENEVA FISH

CAMPAGNE 2018

PAR

Marc BABUT ⁽¹⁾, **Franck CATTANEO** ⁽²⁾, **Jean-Claude RAYMOND** ⁽³⁾, **Benoit FERRARI** ⁽⁴⁾

Anaïs VENISSEAU ⁽⁵⁾, **Bruno VEYRAND** ⁽⁵⁾, **Philippe MARCHAND** ⁽⁵⁾

(1) Irstea, UR RIVERLY, Laboratoire d'Ecotoxicologie, 5 rue de la Doua, CS20244, 69626 VILLEURBANNE cedex (FR)

(2) HEPIA, Institut Terre - Nature – Environnement, groupe Ecologie et Ingénierie des Systèmes Aquatiques, Route de Presinge 150, 1254 Jussy (CH)

(3) Agence Française de la Biodiversité, Délégation Régionale Auvergne-Rhône-Alpes, Unité Spécialisée Milieux Lacustres, 13, Quai de Rives, 74200 Thonon-les-Bains (FR)

(4) Centre Ecotox/Oekotoxzentrum, EPFL-ENAC-IIE-GE, Station 2 (GR B0 392), 1015 Lausanne (CH)

(5) LABERCA, Oniris, INRA, Université Bretagne-Loire, 101 Route de Gachet, 44307 Nantes (FR)

RÉSUMÉ

Cette campagne de mesures s'est intéressée à la contamination par le mercure et par une gamme étendue de composés organiques, notamment les polychlorobiphényles (PCB), les polybromodiphényl-éthers (PBDE), l'hexabromocyclododécane (HBCDD), les chloroalcanes (C10-C13), le perfluorooctane sulfonate (PFOS), et divers retardateurs de flamme chez des gardons (N= 27) et des lotes (N=18) collectés en juin 2018 dans plusieurs secteurs du lac. La méthodologie s'est inspirée du cadre d'élaboration de la surveillance de l'état chimique dans le biote dans les Etats membres de l'Union Européenne. Les résultats ont été interprétés par rapport au risque pour la faune piscivore.

Sur la base des résultats, le Léman apparaît peu contaminé en ce qui concerne les PBDE, l'HBCDD, les chloroalcanes, les PCB (sauf ceux de type dioxine, PCB-DL), et la plupart des retardateurs de flamme chlorés et bromés alternatifs aux PBDE. En revanche, les concentrations moyennes dépassent les critères d'évaluation pour le mercure et les PCB-DL. Pour le PFOS, les concentrations moyennes sont inférieures au critère d'évaluation, mais quelques individus le dépassent. Un retardateur de flamme alternatif, le DBDPE, a également été détecté de manière systématique.

Les concentrations de mercure et de PCB, qui ont fait l'objet d'un suivi de longue date, ont beaucoup baissé au fil des décennies, et semblent se stabiliser. Il est actuellement prématuré de statuer sur les tendances suivies par les PBDE et le PFOS.

Mots clés : Gardon – lote – mercure – PBDE - PCB – PFOS – retardateur de flamme – tendance temporelle

ABSTRACT

A sampling campaign was carried out in June 2018 throughout the lake, targeting roaches (N= 27) and burbot (N=18). Mercury, and a range of organic chemicals including polychlorobiphenyls (PCBs), polybrominated phenyl-ethers (PBDEs), hexabromocyclododécane (HBCDD), chlorinated alkanes (C10-C13), perfluoro-octane sulfonate (PFOS) and various flame retardants were analyzed in whole fish. Overall, the approach was derived from the methodological framework elaborated in the European Union for monitoring the chemical contamination of biota. Results were interpreted in terms of risk for piscivorous species.

According to the results, PBDEs, HBCDD, chloro-alkanes, PCBs (except dioxin-like PCBs- DL-PCBs) and most halogenated flame retardants displayed low concentrations in fish from Lake Geneva. However, the concentrations exceeded the respective assessment criteria for mercury and DL-PCBs. In the case of PFOS, mean concentrations were clearly lower than the criterion, but some individuals exceeded it. Furthermore, an emerging flame retardant, DBDPE, was also systematically detected in fish samples.

The trends for mercury and PCBs, which have been monitored for decades in Lake Geneva fish, show an important decrease, and have seemingly reached a plateau. Data are currently insufficient for determining the trends for PBDEs and PFOS.

Keywords : *Roach – burbot –mercury – PBDEs - PCBs – PFOS – flame retardant – temporal trend*

1. INTRODUCTION

Depuis 1975, la CIPEL entreprend périodiquement des campagnes de mesure de micropolluants dans les poissons du lac, afin de compléter l'évaluation de la contamination de l'écosystème en ciblant des substances bioaccumulables. La dernière campagne de ce type avait été réalisée en 2012 (Edder *et al.*, 2013), complétée en 2014 par des analyses de polychlorobiphényles (PCB) et polychlorodibenzo-dioxines et -furanes (PCDD, PCDF) dans des truites lacustres (Edder *et al.*, 2015). Une nouvelle campagne de surveillance de la contamination des poissons a donc été entreprise en 2018, après que les objectifs et les modalités de cette surveillance aient été rediscutés en détail par le Conseil scientifique.

2. METHODES

Dans le cadre de son Plan d'action 2011-2020, la CIPEL s'est fixée comme objectif de s'assurer que les concentrations en micropolluants retrouvés dans les poissons tendent vers les niveaux les plus faibles possibles, et qu'ils ne dépassent pas des niveaux de concentration néfastes pour l'homme et les espèces aquatiques. Par ailleurs, elle entend développer une veille sur la présence de substances peu surveillées.

Les poissons, qui occupent des positions généralement élevées dans les chaînes alimentaires, peuvent accumuler dans leur chair certains micropolluants (métaux ou substances de synthèse). Les teneurs de ces micropolluants doivent donc être suffisamment basses pour éviter des effets néfastes sur la faune piscicole et piscivore, et assurer une bonne qualité alimentaire du poisson. Toutefois, compte-tenu des missions qui sont les siennes, le Conseil Scientifique a décidé le 13 octobre 2016 que le volet « contamination des poissons » du programme campagnes de surveillance devait privilégier un objectif environnemental, de manière à évaluer l'état de la contamination du système lacustre et ses sources de contamination.

L'élaboration de ce programme a tenu compte du cadre d'élaboration de la surveillance de l'état chimique dans le biote dans les Etats membres de l'Union Européenne (cf. directive 2013/39/UE) : les données obtenues dans le cadre de ce programme seront aussi valorisables dans le cadre du rapportage au titre de la directive 2000/60 (DCE), ou, dans une certaine mesure, utilisables par les autorités sanitaires.

2.1 CHOIX DES SUBSTANCES

Le choix des contaminants à surveiller de façon pérenne s'est appuyé sur l'expérience acquise lors des campagnes de 2008 et 2012, et sur la directive 2013/039/UE qui fixe une liste de substances prioritaires au titre de l'état chimique des eaux à surveiller dans le biote en application de la directive 2000/60 pour l'eau (DCE). Les substances non détectées en 2008 ou 2012 n'ont pas vocation à figurer sur une liste pérenne de surveillance. L'objectif de la CIPEL étant de surveiller la contamination des poissons, les substances explicitement visées par la directive 2013/039/UE comme devant être analysées dans des organismes tels que mollusques ou crustacés en raison de leur métabolisation dans le poisson ont été écartées.

A côté des substances prioritaires au titre de la directive 2013/039/UE, plusieurs groupes de substances persistantes ont été sélectionnés pour cette campagne :

- A. Polychlorobiphényles (PCB) NDL (NDL « non dioxin-like »), plus précisément les congénères 28, 52, 101, 138, 153 et 180 qui représentent une fraction significative du total des NDL (50 à 80 % selon les sources).
- B. Dichlorodiphényl-trichloréthane (DDT) et ses métabolites, choix justifié par l'occurrence notamment du pp' DDE lors des campagnes 2008-2012.
- C. Substances d'intérêt émergent : retardateurs de flamme halogénés, substances perfluoroalkylées. Il s'agit de substances persistantes, dont on ne connaît pas suffisamment la distribution dans l'environnement, tandis que leurs usages induisent possiblement une dissémination assez large.

La liste des substances analysées en 2018 figure au Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Liste des substances et groupes analysés en 2018.

Table 1: Substances and groups analyzed in 2018.

N° ^(b)	Désignation
5	Polybromo diphenyl éthers (PBDE) 28, 47, 99, 100, 153, 154
7	Chloroalcanes C10-C13
16	Hexachlorobenzène (HCB)
21	Mercure (Hg)
26	Pentachlorobenzène
35	Perfluoro-octane sulfonate (PFOS)
37	Polychlorodibenzo-dioxines et -furannes (PCDD/F) et PCB-DL
43	Hexabromocyclododécane (HBCDD)
	Dichlorodiphényl-trichloréthane (DDT) et ses métabolites (DDD, DDE)
	Polychlorobiphényles indicateurs (PCB NDL) 28, 52, 101, 138, 153, 180
<i>Retardateurs de flamme (RF) halogénés^c</i>	
	Polybromobiphényles (PBB) 52, 101, 153
	Pentabromotoluène (PBT), hexabromobenzène (HBB), pentabromobenzène (PBB)
	Décabromodiphényl éthane (DBDPE), 1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy) éthane (BTBPE)
	Déchloranes 602 (DDC-DBF), 603 (DDC-Ant), Déchlorane + (DDC-CO)
<i>Substances perfluoro-alkyles^d</i>	
	Perfluoro-alkyl sulfonates (PFSA) : PFBS, PFHxS, PFDS
	Perfluoro-alkyl carboxylates (PFCA) : PFBA, PFPA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA

^b Numéro désignant les substances prioritaires dans la directive 2013/039

^c Nomenclature et acronymes suivant Bergman Å, Rydén A, Law RJ, de Boer J, Covaci A, Alaee M, Birnbaum L, Petreas M, Rose M, Sakai S, Van den Eede N, van der Veen I (2012). A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environ Int*, 49 : 57-82.

^d Cf. glossaire en annexe

2.2 PROGRAMME D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE

Choix des espèces

Compte tenu de l'objectif environnemental visé pour cette campagne, les espèces de poissons fortement consommées ou à fort potentiel commercial (truite lacustre, omble, corégones, perches, brochet) ont été exclues. Deux espèces représentatives respectivement de l'épilimnion et de l'hypolimnion ont été retenues, à savoir le gardon (*Rutilus rutilus*) et la lote (*Lota lota*).

Type d'échantillon, effectifs

Un nombre de cinq (minimum) à sept (optimum) individus de chaque espèce était ciblé dans quatre secteurs du lac : au droit de Thonon-les-Bains (FR), dans le Petit Lac (GE), au droit de Lausanne (VD) et dans le secteur de Saint-Gingolph (VS).

Les résultats de la collecte, effectuée durant l'été 2018, figurent au Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Echantillons de poissons collectés en 2018

Table 2: Fish samples collected in 2018.

Acronyme	Secteur à cibler	Effectif gardon	Effectif lote
FR	Au droit de Thonon-les-Bains / Publier	7	7
GE	Petit Lac	7	-
VD	Au droit de Lausanne	6	7
VS	Secteur de Saint-Gingolph	7	4

Analyse

En cohérence avec l'objectif général, les analyses ont été réalisées sur des poissons entiers, à l'exception de quelques individus des deux espèces analysées en trois ou quatre fractions. Le but de cette analyse de fractions est de vérifier l'existence d'une corrélation entre les concentrations dans un organe, par exemple le filet (présupposé plus facile à préparer et analyser que le poisson entier) et celles dans le poisson entier.

A l'exception du mercure analysé par une méthode accréditée au LEAV (Laboratoire de l'Environnement et des Aliments de Vendée) les analyses ont toutes été réalisées au LABERCA (Laboratoire d'Etudes des Résidus et Contaminants dans l'Alimentation) à Nantes, selon des méthodes accréditées COFRAC ou des protocoles internes.

La première étape d'analyse consiste en l'extraction des lipides contenant les analytes cibles. Les échantillons de poissons sont broyés puis lyophilisés. Ils subissent une seconde étape de broyage à l'état sec. L'extraction se fait sous pression et température élevées avec un mélange de toluène/acétone (70/30 ; v/v). Les solvants sont alors évaporés à l'aide d'évaporateurs rotatifs. L'extrait est enfin repris dans 25 mL d'hexane avant d'être purifié. Les marqueurs ¹³C (étalons internes de quantification) sont ajoutés avant extraction (17 congénères PCDD/F, 18 congénères PCB, ¹³C-BDE-28/47/99/100/153/154, ¹³C-BB-153, ¹³C-α/β/γ-HBCDD, ¹³C-HBBz, ¹³C-PBBz, ¹³C-DBDPE, ¹³C-BTBPE, 8 congénères ¹³C POC) ; cette technique de dilution isotopique permet une quantification précise des substances ciblées. Pour toutes les classes de polluants et dans chaque série de 10 échantillons, un échantillon blanc et un contrôle qualité sont également analysés.

▪ Dioxines/PCB/PBDE/PBB/HBCDD

Après extraction, l'échantillon est purifié sur trois colonnes successives. Une première colonne de silice acide multicouches permet la dégradation des lipides et la séparation des HBCDD des autres composés. La seconde colonne, constituée de Florisil®, conduit à la séparation des PCB et PBDE qui sont élués avec de l'hexane des PCDD/F qui sont élués au toluène. Enfin une dernière colonne de charbon/Célite assure la séparation des formes planaires et non planaires des PCB. Après la colonne de silice, la fraction contenant les HBCDD subit une seconde étape de purification liquide/liquide. On ajoute enfin un étalon externe (de récupération) pour chaque famille de composés qui permet de vérifier les rendements d'extraction. Les extraits sont finalement injectés en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (double secteur en géométrie inverse de type Matsuda) ou en chromatographie en phase aqueuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem pour les HBCDD (LC-MS/MS).

- **Retardateurs de flamme/pesticides organochlorés (DDT et métabolites)**

Comme pour les dioxines et PCB, la première étape consiste en l'extraction de la matière grasse contenant les pesticides organochlorés et les Retardateurs de Flamme (RF) halogénés alternatifs. L'échantillon est lyophilisé, broyé puis extrait sous pression à haute température. Les marqueurs des pesticides organochlorés (POC) et RF sont ajoutés avant extraction. Les extraits sont purifiés sur une colonne de silice multicouche puis une colonne de Florisil®. L'extrait est injecté en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem pour la quantification des POC.

La fraction contenant les RF est encore purifiée sur une colonne de charbon/célite. Les extraits sont finalement injectés en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (double secteur en géométrie inverse de type Matsuda)

- **PFAS**

La méthode mise en œuvre permet la détection et la quantification de 14 composés perfluoralkylés (PFAS). Après lyophilisation, une digestion alcaline à l'aide de méthanol et hydroxyde de potassium et une purification sur 2 cartouches SPE sont mises en œuvre. Les extraits obtenus sont analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-ESI-MS/MS).

- **Hg**

L'échantillon est digéré avec de l'acide nitrique et du peroxyde d'hydrogène avant sa minéralisation dans un four micro-onde en système fermé soumis à une température et pression élevées. La détermination quantitative est réalisée par spectrométrie de masse avec plasma couplé par induction. (ICP-MS).

2.3 STRATÉGIE D'ANALYSE

Les 45 échantillons ont été séparés en deux lots :

- A. Un lot de 31 échantillons, soit 20 gardons et 11 lotes, pour l'analyse des rapports isotopiques et de tous les contaminants, sauf les substances perfluoroalkylées, dans les poissons entiers.
- B. Un lot de 14 échantillons (7 gardons et 7 lotes) : ces échantillons ont été disséqués en trois ou quatre fractions (filet, viscères – foie, carcasse) ; ensuite les substances perfluoroalkylées ont été analysées dans chaque fraction. L'objectif de ce traitement est de pouvoir estimer les concentrations dans l'organisme entier à partir d'un organe (le muscle dorsal) plus facile à analyser (cf. § 0).

2.4 CRITÈRES D'INTERPRÉTATION

Le choix d'un programme de surveillance à visée environnementale conduit à privilégier les critères établis sur une base écotoxicologique, tenant compte des effets toxiques vis-à-vis des prédateurs des poissons, qui incluent notamment d'autres poissons (brochet), des oiseaux (par ex. héron) ou des mammifères (loutre). Ce critère d'interprétation s'applique au poisson entier, en effet les poissons, oiseaux ou mammifères piscivores sont réputés consommer l'ensemble du poisson.

En conséquence logique du choix des substances à surveiller (§ 0 ci-dessus), les valeurs du critère pour les substances prioritaires au titre de la DCE proviennent des documents support de l'élaboration des normes de qualité environnementale (NQE) dans le contexte de cette directive. Ces documents passent en revue plusieurs domaines couverts par la directive (eau potable, vie aquatique, sédiment, empoisonnement secondaire) selon une méthodologie standardisée (E.C., 2011) afin d'établir une valeur guide pour chaque domaine (QS). Dans ce panel, la QS « empoisonnement secondaire » ($QS_{sec-pois}$) concerne les prédateurs en bout de chaîne trophique, à l'exclusion des humains pour lesquels une QS spécifique est considérée. La NQE adoptée dans l'Union Européenne est en principe la plus contraignante des QS. Le choix stratégique fait dans le cadre de la CIPEL conduit à retenir la $QS_{sec-pois}$ pour l'interprétation des résultats du programme, qui est la NQE dans le cas du mercure, mais pas pour les autres substances prioritaires.

Pour les PCDD/F et substances partageant le même mode d'action (PCB-DL), les concentrations sont d'abord converties en « équivalents toxiques » au moyen de facteurs (TEF) représentant cette affinité (Van den Berg *et al.*, 2006). Le niveau de contamination pour ce paramètre de groupe est finalement évalué à l'aide de la somme des équivalents toxiques (dite TEQ) selon l'équation ci-dessous, où C_i représente la concentration du composé i , et TEF_i le TEF correspondant.

$$TEQ = \sum C_i \times TRF_i$$

Pour les autres substances du Tableau 1, les valeurs de critères sont issues d'une analyse critique de la bibliographie (cf. annexe 0). Les $QS_{sec-pois}$ et valeurs guide pour les autres substances sont présentées au Tableau 3.

Tableau 3 : Critères d'interprétation pour les substances prioritaires analysées

Table 3: Quality benchmarks for the priority parameters

N ^o	Désignation	Critère (ng g ⁻¹ poids frais - pf)
5	PBDE (Σ 28, 47, 99, 100, 153, 154)	44
7	Chloroalcanes en C10-C13	16 600
26	Pentachlorobenzène	167
16	Hexachlorobenzène	16.7
21	Hg	20
35	PFOS	33
37	PCDD/F + PCB-DL	2.3 10 ⁻⁴ ngTEQ g ⁻¹
43	HBCDD	167
	PCB NDL (ΣPCB 28, 52, 101, 138, 153, 180)	2400 (*)
	ΣDDT : DDT et métabolites (DDD, DDE)	500 - 1000

(*) dans ce cas le critère réfère à la concentration dans les lipides.

2.5 STATISTIQUES

Les comparaisons de lots, comme par exemple les concentrations d'un contaminant chez la lote et le gardon, ont été réalisées à l'aide du test non paramétrique de Mann-Whitney. Les comparaisons de plusieurs lots, par exemple entre les secteurs de collecte de gardons (ou de lotes) pour un contaminant ont fait l'objet de tests de Kruskal-Wallis suivis du test post-hoc de Dunn. Dans le cas des contaminants émergents, où une partie des résultats étaient inférieures à la limite de détection (LD), les indicateurs statistiques (médianes, percentiles) ont été estimés en tenant compte de ces valeurs censurées, à l'aide du programme Pro-UCL 5.1. Les corrélations ont été évaluées avec le test de Pearson.

D'une manière générale, le seuil de significativité a été fixé à 5%.

3. RÉSULTATS

3.1 CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

Les gardons collectés mesuraient entre 15 et 34 cm (moyenne 22.6 cm, écart-type 4.8 cm), les lotes entre 22 et 39 cm (moyenne 29.6 cm, écart type 5.0 cm), pour des masses respectives entre 40.6 et 452 g (moyenne 138 ±102 g) et entre 68 et 530 g (moyenne 157 ±137 g). Les gardons présentent des taux de lipides entre 3.41% et 13.72% (moyenne 7.33 ±2.89%), supérieurs aux taux de lipides des lotes (moyenne 3.71 ±1.81%).

Les sexe ratios ne sont pas équilibrés, avec une majorité d'individus mâles (certains ou probables) pour les gardons, et de femelles pour les lotes. A noter pour les deux espèces une proportion importante d'individus immatures, dont le sexe n'a pu être déterminé (11 individus sur 27 pour les gardons, 5 individus sur 18 pour les lotes).

Les valeurs du rapport isotopique du carbone ($\delta^{13}C$) des gardons et des lotes sont similaires, entre -31.73 ‰ et -23.62 ‰, et entre -32.95 ‰ et -27.39 ‰ respectivement. La plupart des échantillons se situent entre -31 ‰ et -27 ‰. Les deux espèces exploitent donc, dans les quatre zones échantillonnées, des ressources ayant la même signature carbone (source d'énergie ; Figure).

^e Ce numéro se réfère à la liste des substances prioritaires au titre de la DCE

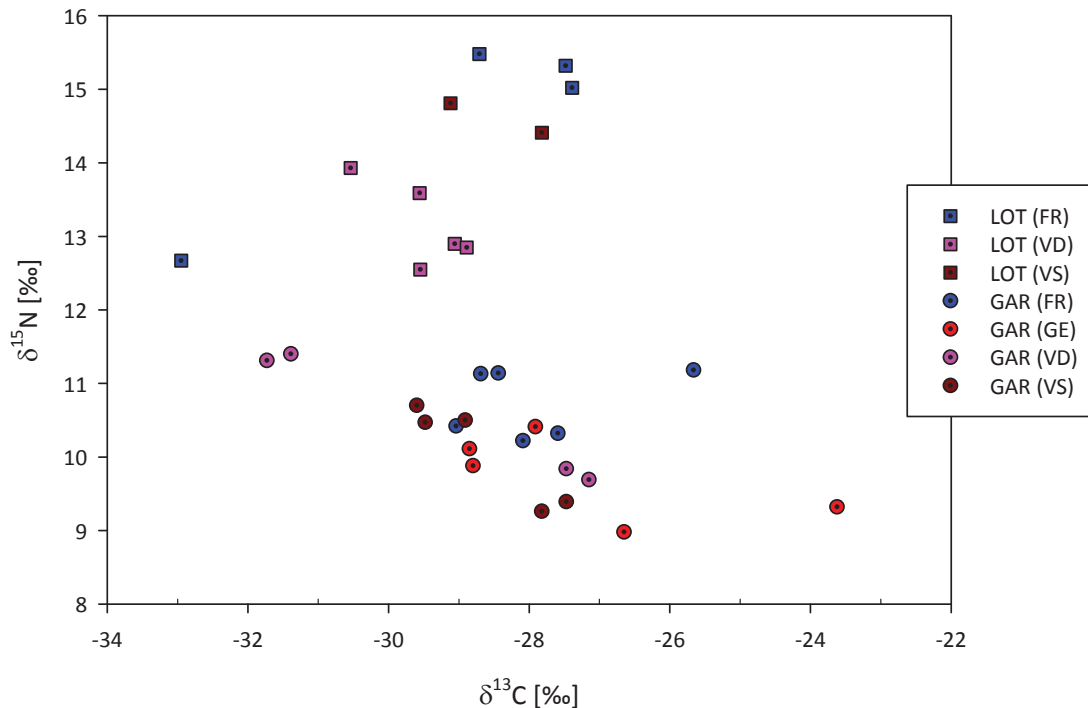


Figure 1 : Rapports isotopiques du carbone et de l'azote pour les échantillons de la campagne 2018

Figure 1 : C and N isotopic ratios of the 2018 samples

En revanche, les valeurs du rapport isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) sont différentes entre gardons et lotes, de 8.98 ‰ à 11.40 ‰, et 12.45 ‰ à 15.47 ‰ respectivement. Le $\delta^{15}\text{N}$ renseigne quant à lui sur la position trophique : en effet ce rapport évolue au long d'une chaîne trophique, d'une manière continue (Anderson et Cabana, 2007). Les lotes occupent ainsi une position trophique plus élevée que les gardons. En admettant un enrichissement trophique moyen de 3.4 ‰ (Post, 2002), le niveau trophique (NT) des gardons serait ≈ 3 , et celui des lotes se situerait entre 3.7 et 4.5, soit des NT similaires à ceux rapportés par Fishbase (<http://fishbase.org/> ; accès 04.01.2019) pour ces espèces : 3.0 ± 0.0 pour gardons, 3.8 ± 0.2 pour Lotes.

3.2 CONTAMINANTS HISTORIQUES ET PRIORITAIRES AU TITRE DE LA DCE

A part pour les polychlorodibenzofurannes (PCDF), les résultats d'analyse des contaminants historiques ou prioritaires au titre de la DCE sont toujours au-dessus des limites de quantification (LQ).

3.2.1. PBDE

La directive 2013/039/UE considère un paramètre regroupant six PBDE indicateurs (#28, 47, 99, 100, 153 et 154), qui correspondent à un mélange de plusieurs préparations commerciales, à l'exclusion de celle qui a été autorisée le plus longtemps (Déca-BDE), dont le représentant principal (PBDE209) n'a pas été analysé. La somme des concentrations des six PBDE indicateurs, notée ΣPBDE , varie entre 0.597 ng g^{-1} (pf) et 9.86 ng g^{-1} (pf) pour les gardons, et entre 0.544 ng g^{-1} (pf) et 2.60 ng g^{-1} (pf) pour les lotes. Bien que les gardons montrent des concentrations dans l'ensemble plus élevées que les lotes, la différence n'est pas significative. En revanche, les profils de contamination diffèrent entre les deux espèces, ce qui suggère des capacités de métabolisation (débromination) plus élevées chez les gardons que chez les lotes (figure 2). On note en effet une proportion significativement plus élevée de PBDE47 chez les gardons que chez les lotes, et inversement pour le PBDE99, dont la proportion est très faible ($< 3\%$ de ΣPBDE) chez les gardons, alors qu'elle varie entre 21.5% et 44.4% chez les lotes. De fait, la présence de PBDE47 dans les poissons est due non seulement à la contamination du milieu, mais également à la capacité de certains organismes à débromer des PBDE comme le PBDE99 (Stapleton *et al.*, 2004; Tomy *et al.*, 2004b).

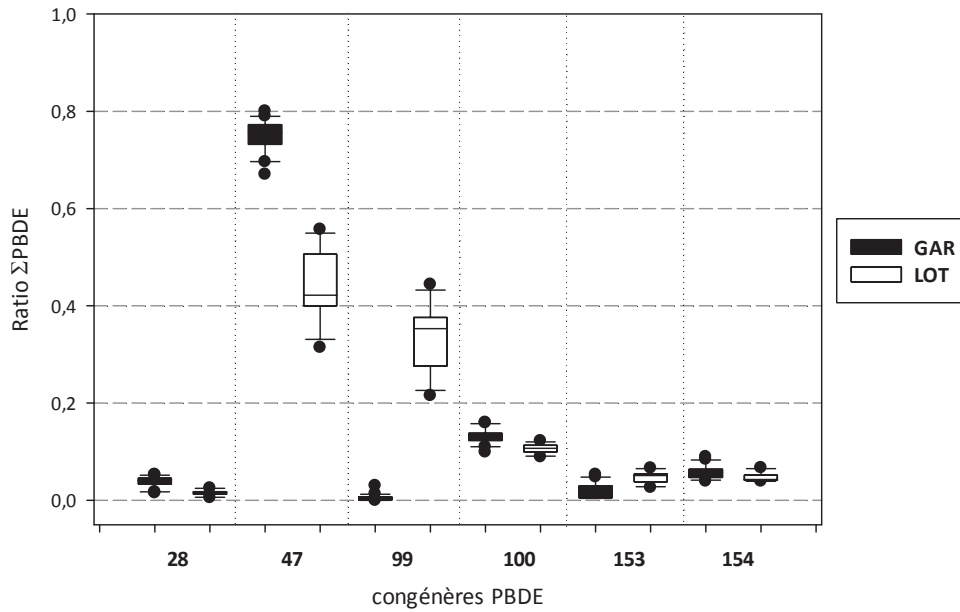


Figure 2 : Distributions des proportions des congénères individuels de PBDE chez les lotes et les gardons

Figure 2 : Distributions of individual PBDE congener ratios

Tous échantillons confondus, il n'y a pas de relation entre le taux de lipides et Σ PBDE, ni généralement avec les PBDE individuels. Il y a cependant deux exceptions à ce constat, d'une part le PBDE99 ($p = 0.003$, $R=0.263$), et d'autre part le PBDE153 ($p=0.001$, $R=0.323$) : ce sont donc des corrélations relativement faibles, non expliquées à ce jour. En revanche, les congénères de PBDE sont généralement corrélés entre eux, parfois négativement (par ex. PBDE99 et PBDE28), ce qui est cohérent avec la débromination.

La $QS_{sec-pois}$ des PBDE est égale à 44 ng g^{-1} (pf) ; aucun échantillon n'atteint cette valeur.

Les mêmes congénères de PBDE ont été mesurés lors des campagnes 2008 (Ortelli *et al.*, 2009) et 2012 (Edder *et al.*, 2013) dans les filets de lotes, perches, corégones et ombles chevaliers (figure 3). Les concentrations étaient stables (lotes, perches) ou en baisse (corégones, ombles) entre ces deux campagnes. La gamme de concentrations observées en 2018 pour les lotes (boite hachurée) ne signifie pas qu'il y ait eu une remontée des concentrations, puisque cette fois l'analyse a porté sur le poisson entier. Le muscle dorsal n'est en effet pas l'organe de stockage dominant, en tous cas chez des espèces comme la sole (Munsch *et al.*, 2017) ou la carpe (Yang *et al.*, 2015). Les variations interspécifiques des teneurs en Σ PBDE ne s'expliquent qu'en partie par les positions trophiques moyennes : la lote occupe communément une position trophique plus élevée que le corégone (respectivement 3.8 ± 0.2 et 3.0 ± 0.0 d'après Fishbase ; cf. également § 0), pourtant plus contaminé en 2008. Le taux de lipides pourrait être un autre facteur influençant l'accumulation. Les ombles seraient ainsi plus contaminés à cause de leur teneur en lipides et de leur position trophique élevée (4.4 ± 0.5 d'après Fishbase).

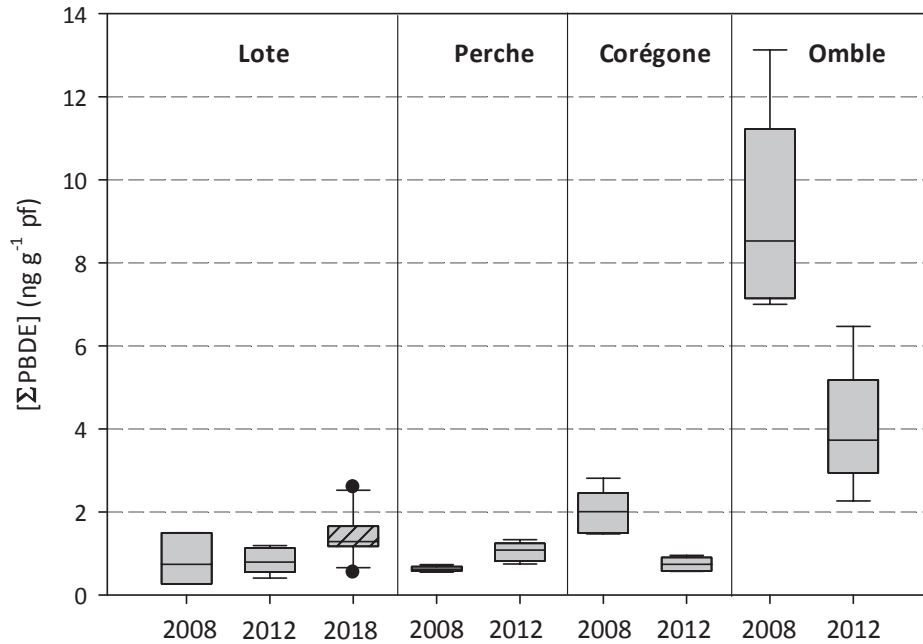


Figure 3 : Comparaison des teneurs en PBDE : 2008, 2012, 2018 (lotes, perches, ombles, corégones)

Figure 3 : Comparison of PBDE concentrations: 2008, 2012, 2018 – burbot, perch, Arctic char and whitefish

3.2.2. Chloroalcanes C10-C13

Les chloroalcanes, ou chloro-parafines (CP), sont des mélanges complexes de n-alcanes polychlorés dont le nombre d'atomes de carbone et de chlore est variable, et dont la formule brute est la suivante : $C_nH_{2n+2-z}Cl_z$. Trois groupes de chloroalcanes sont communément distingués selon le nombre d'atomes de carbone : les chloroalcanes à chaîne courte C10–C13 (SCCP), les chloroalcanes à chaîne moyenne C14-C17 (MCCP), les chloroalcanes à chaîne longue C18-C20 (LCCP).

Ces mélanges de substances ont été utilisés comme retardateurs de flammes, additifs dans des fluides industriels, notamment dans l'industrie métallurgique, ou plastifiants par exemple dans la fabrication de polychlorure de vinyle. Ils ont pu aussi être inclus dans la composition de peintures (Bayen *et al.*, 2006; Zencak et Oehme, 2006). Les émissions de SCCP peuvent advenir durant tout leur cycle de vie (production, transport, usage de produits incluant des SCCP, lixiviation de déchets, voire incinération). La production de SCCP a débuté en Europe au cours de la décennie 1930-1940, et décliné après 1990 (ECHA, 2000).

La directive 2013/39/UE a introduit les SCCP (en tant qu'un seul paramètre) dans la liste des substances prioritaires, en raison de leur caractère persistant, bioaccumulable et toxique. Leur utilisation avait précédemment été réduite par la Directive 2002/45/EC.

Les concentrations de SCCP varient entre 0.74 ng g⁻¹ (pf) et 26.43 ng g⁻¹ (pf) chez les gardons, et entre 0.08 et 4.71 ng g⁻¹ (pf) chez les lotes ; la différence entre les deux espèces est significative ; cependant, cette différence ne semble pas due aux taux de lipides respectifs, puisque ce paramètre n'influence pas les concentrations observées. La $QS_{sec-pois}$ proposée pour les SCCP est égale à 16 600 ng g⁻¹ (pf), un niveau très largement supérieur à la gamme de concentrations relevée dans les gardons et les lotes du Léman.

La bibliographie sur la présence de SCCP dans l'environnement, notamment la chair des poissons, est assez restreinte. Une teneur moyenne de 123 ±35 ng g⁻¹ (pf) et de 34 ±37 ng g⁻¹ (pf) ont pu être estimées dans des homogénats de truite de lac (*Salvelinus namaycush*) prélevées entre 1999 et 2004 dans les lacs Michigan et Ontario respectivement (Houde *et al.*, 2008). Toujours au Canada, mais un peu plus récemment (2010-2011), les truites de lac affichaient en moyenne des teneurs entre 3 ±3 ng g⁻¹ (pf) dans le Lac Supérieur et 5 ±3 ng g⁻¹ (pf), et tendaient à augmenter vers le Nord du pays : 9 ±11 ng g⁻¹ (pf) pour *S. namaycush* du lac Athabasca ; 10 ±8 ng g⁻¹ (pf) chez l'omble de fontaine *Salvelinus fontinalis* du lac Kejimikouji au Yukon (Saborido Basconillo *et al.*, 2015)^f.

^f L'article ne précise pas si les concentrations s'appliquent au poisson entier ou à la fraction comestible.

En Europe, les SCCP ont été mises en évidence dans les parties comestibles d'espèces marines (sardine, flet, congre, daurade royale) ou amphihalines (anguille) collectées dans le delta de L'Ebre en Espagne. Les teneurs variaient entre 33.2 ng g⁻¹ (pf) chez les flets et 141 ng g⁻¹ (pf) chez les congres. Par ailleurs, des concentrations variant entre 0.16 ng g⁻¹ (pf) et 10.6 ng g⁻¹ (pf) ont été observées dans les filets de barbeaux fluviatiles provenant de cinq sites de la région Rhône-Alpes pêchés entre 2008 et 2011 (Labadie *et al.*, 2019).

Ainsi, les teneurs en SCCP mesurées dans les lotes et gardons du Léman sont comparables à d'autres études européennes récentes, et même nettement plus basses que pour certains poissons marins. Elles restent également très inférieures à la limite de qualité ($QS_{sec-pois}$) pour ce paramètre. La différence de niveau de contamination relevée entre gardons et lotes pourrait s'expliquer par la source de SCCP dans le lac : ces composés sont sujets au transport longue distance par voie atmosphérique (Bayen *et al.*, 2006; Krogseth *et al.*, 2013), ce qui impliquerait donc un apport au lac par dépôt atmosphérique. Les lotes qui vivent préférentiellement dans l'hypolimnion seraient de ce fait moins exposées aux SCCP.

3.2.3. Penta- et Hexachlorobenzène

Le pentachlorobenzène (PeCB) aurait été utilisé dans le passé comme fongicide, notamment pour conserver le bois et les textiles, ou comme retardateur de flamme, et dans des fluides diélectriques, mais ces usages anciens ne sont pas bien attestés en Europe. Il s'agit aussi d'un intermédiaire de synthèse d'autres composés organochlorés ou d'un sous-produit de réaction. Le PeCB figure sur la liste des substances prioritaires de l'Union Européenne. Utilisé jusqu'aux années 1980 en tant que fongicide pour l'enrobage des semences et le traitement des sols, l'hexachlorobenzène (HCB) intervenait également dans plusieurs procédés industriels (comme agent fondant dans la fusion de l'aluminium, régulateur de porosité dans la fabrication d'électrodes en graphite, agent peptisant du caoutchouc. Il servait aussi à la fabrication de produits militaires pyrotechniques. Interdit de production et d'usage (en France depuis 1988, dans toute l'Europe en 1993), il peut être produit de façon involontaire au cours de certaines fabrications, principalement dans l'industrie du chlore et des solvants chlorés ou de l'incinération des déchets. L'HCB figure également sur la liste des polluants organiques prioritaires au titre de la Convention de Stockholm, et sur la liste des substances prioritaires de l'Union Européenne.

Les concentrations de PeCB varient entre 0.01 (LD) et 0.08 ng g⁻¹ (pf) chez les gardons, et entre 0.01 et 0.04 ng g⁻¹ (pf) chez les lotes. On observe une corrélation significative ($p=0.01$) mais faible ($R=0.30$) avec le taux de lipides. La $QS_{sec-pois}$ du pentachlorobenzène est égale à 167 ng g⁻¹ (pf), trois ordres de grandeur au dessus des valeurs mesurées. Ce composé ne paraît donc pas problématique dans le compartiment poissons.

Les concentrations relevées pour l'HCB sont un peu plus élevées, entre 0.22 et 0.72 ng g⁻¹ (pf) pour gardons, et entre 0.27 et 1.08 ng g⁻¹ (pf) pour les lotes. Bien que la gamme de concentrations soit plus étendue pour les lotes, la différence n'est pas significative. Les concentrations d'HCB ne sont pas corrélées au taux de lipides ; par contre on note une corrélation entre PeCB et HCB ($p=0.002$, $R=0.275$). La $QS_{sec-pois}$ pour HCB est égale à 16.7 ng g⁻¹ (pf), une valeur plus de 10 fois supérieure aux concentrations observées.

La faible corrélation entre PeCB et HCB suggère des sources en partie communes.

3.2.4. Mercure

Les gammes de concentrations de mercure (Hg) sont identiques pour les gardons et lotes, entre 20 et 140 ng g⁻¹ (pf) ; la concentration moyenne est plus élevée chez les lotes (65 ng g⁻¹ (pf), contre 47 ng g⁻¹ (pf) pour les gardons), mais cette différence n'est pas significative. Par ailleurs, on n'observe pas d'effet de la zone de capture sur le niveau de contamination des gardons ; en revanche les lotes capturées dans le secteur du canton de Vaud sont moins contaminées que celles capturées sur la rive française.

La NQE du mercure (20 ng g⁻¹ pf) cible l'empoisonnement secondaire, et s'applique par conséquent au poisson entier : c'est donc sur cette valeur que se base l'interprétation. Tous les échantillons présentent des concentrations supérieures ou égales à la NQE. Cette NQE ne doit pas être confondue avec l'objectif adopté par la CIPEL pour le mercure (20 – 30 ng g⁻¹ pf), qui concerne les teneurs dans le filet.

Les teneurs en Hg dans le filet et l'organisme entier sont toutefois corrélées (équation ci-dessous où $[Hg_{WB}]$ désigne la concentration dans l'organisme entier et $[Hg_{biopsie}]$ la concentration dans le filet), comme l'ont montré Peterson *et al.* dans une étude sur 12 rivières et 13 espèces de poissons ayant différents régimes alimentaires (Peterson *et al.*, 2004).

$$\log_{10}[Hg_{WB}] = -0.2712 + 0.9005 \times \log_{10}[Hg_{biopsie}]$$

L'objectif CIPEL actuel pour le mercure est donc équivalent à 8 – 11.5 ng g⁻¹ (pf) dans le poisson entier ; cet objectif vise l'absence d'effets envers la faune piscicole et l'obtention de poissons de grande qualité alimentaire, mais en pratique correspondrait à une concentration dite naturelle[§]. De même, les concentrations moyennes relevées en 2018 chez les gardons et les lotes sont respectivement équivalentes à 70 ±50 ng g⁻¹ (pf) et 100 ±70 ng g⁻¹ (pf) dans le filet. Inversement, la NQE adoptée par l'Union Européenne, et utilisée ici comme critère d'interprétation, correspond à une concentration de mercure dans le filet égale à 34.3 ng g⁻¹ (pf).

Le mercure a été analysé dans la chair musculaire de poissons du Léman depuis 1975, date à laquelle la concentration moyenne dans les filets de lotes était égale à 397 ng g⁻¹ (pf), et dans les perches à 247 ng g⁻¹ (pf). Ces teneurs moyennes ont décliné rapidement jusqu'à 1995 pour les lotes, et restent depuis comprises entre ≈ 50 ng g⁻¹ (pf) et 100 ng g⁻¹ (pf), comme le montre la Figure , où la barre hachurée bleue représente l'objectif CIPEL actuel. En revanche pour les perches la concentration moyenne semble en augmentation depuis le minimum observé en 2000. Malgré la baisse importante des concentrations de mercure depuis 40 ans, l'objectif CIPEL n'a donc jamais été atteint pour toutes les espèces suivies, et on peut même se demander si la tendance n'est pas repartie à la hausse depuis 2008.

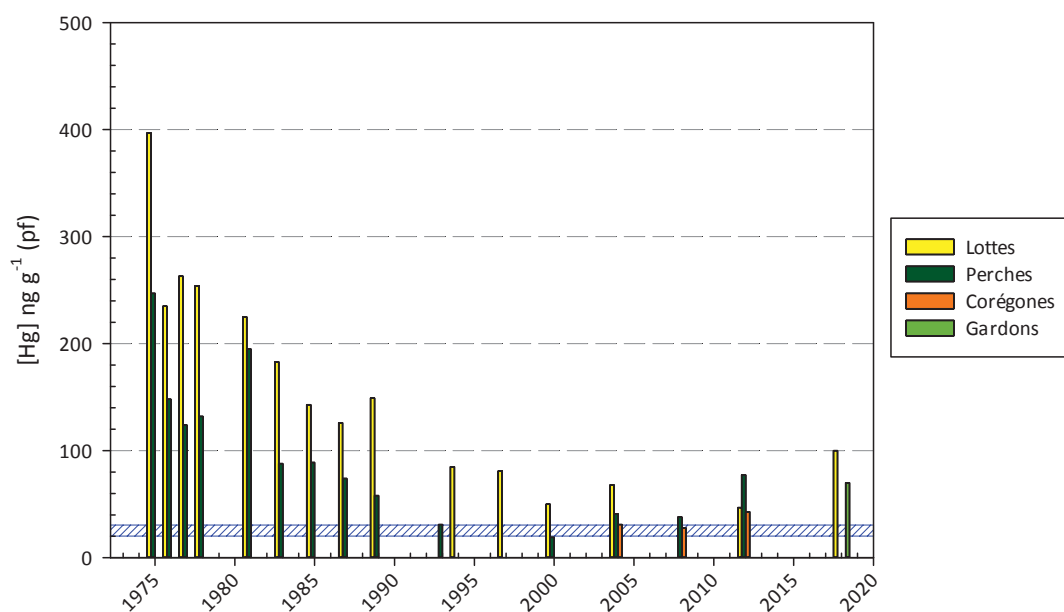


Figure 4 : Tendence interannuelle des concentrations de Hg dans la chair de poissons du Léman

Figure 4 : Interannual trend of mercury concentrations in Lake Geneva fish

La diminution des concentrations tissulaires de Hg sont liées aux efforts de réduction des émissions dans la région au sens large. Ainsi une réduction de la contamination des perches jaunes (*Perca flavescens*) ou noires (*Micropterus salmoides*) consécutive – avec un décalage de presque une décennie – à une forte réduction des émissions a été mise en évidence dans un ensemble de lacs nord américains (Hutcheson *et al.*, 2014).

[§] Référence(s) non citée(s) dans le tableau de bord. Ce même niveau (20 ng g⁻¹ pf est pointé comme « bruit de fond anthropique » dans un rapport récent de l'OFEV Ritscher A, von Arx U, Bouchex-Bellomie H, Buser A (2018). *Mercuré – utilisation, élimination et rejet dans l'environnement - Aperçu de la situation en Suisse*, Office Fédéral de l'Environnement (OFEV), qui par définition fluctue en fonction des efforts de réduction des émissions à différentes échelles spatiales.

De même, une diminution sensible est intervenue sur trois décennies (1970-2007) dans les Grands Lacs nord américains, avec cependant (i) des tendances contrastées entre la truite de lac et le doré (*Stizostedion vitreum*), (ii) un plateau dans les années les plus récentes, voire (iii) une tendance à nouveau croissante chez le doré du lac Érié (Bhavsar *et al.*, 2010). Dans cette région des Grands Lacs, ce sont les apports atmosphériques qui expliquent d'abord les tendances observées chez les truites et dorés des lacs Supérieur et Huron, tandis que les émissions locales, l'évolution des réseaux trophiques et le changement climatique sont en cause dans les changements récents de tendance, plateau ou croissance, constatés dans les lacs Michigan, Érié et Ontario (Zhou *et al.*, 2017).

Plus proche du Léman, les données de suivi de la CIPAI^h pour le lac Majeur sur l'alose « agone » (*Alosa agone*) depuis 2001 indiquent une tendance décroissante significative (R^2 ajusté 0.53, $p = 0,0004$), de l'ordre de 2 % par an (N. Forer, CIPAI, comm. pers.). Dans le lac de Constance, la concentration en Hg de pools (homogénats) de gardons ou de corégones en 2014 étaient similaires aux observations dans les poissons du Léman (respectivement 37 et 59 - 70 ng g⁻¹ (pf) selon la zone échantillonnée ; A. Noffke, Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg, comm. pers.).

Les sources génériques de mercure au lac incluent les dépôts atmosphériques, les stations d'épuration, et les sols (notamment en lien avec l'usage d'engrais) ; les émissions de mercure vers l'atmosphère sont dues notamment à la production d'énergie (incluant l'incinération de déchets), à des installations industrielles, et à du transport longue distance (Ritscher *et al.*, 2018). De fait, la contamination des poissons par le mercure n'est pas reliée à celle des sédiments, puisque les zones où les sédiments présentent les concentrations en mercure les plus élevées sont la baie de Vidy et l'ouest du Grand Lac (Loizeau *et al.*, 2017), alors que ce sont les lotes du secteur FR qui apparaissent plus contaminées que celles du secteur VD.

3.2.5. Perfluorooctane sulfonate (PFOS)

Cette substanceⁱ appartient à la famille des perfluoro-alkyl sulfonates, et a été analysée dans différentes fractions. Les concentrations dans le poisson entier ont été estimées en calculant les charges dans chaque fraction (concentration dans la fraction * masse de la fraction), et en divisant la somme des charges par la masse de l'organisme entier (cf. § 0). Le PFOS était mesurable dans toutes les fractions de tous les poissons analysés (7 gardons et 7 lotes).

Les concentrations de PFOS (organisme entier) varient entre 5.84 et 36.8 ng g⁻¹ (pf) pour les gardons, et entre 9.63 et 24.7 ng g⁻¹ (pf) pour les lotes ; néanmoins les concentrations de PFOS chez les deux espèces ne diffèrent pas significativement.

La $QS_{sec-pois}$ du PFOS est égale à 33 ng g⁻¹ (pf), une valeur comprise dans la gamme des concentrations mesurées durant cette campagne. Dans ce cas, l'appréciation se base sur la moyenne géométrique des concentrations (E.C., 2014). Les moyennes géométriques des concentrations de PFOS chez les gardons et les lotes (15.42 ± 1.73 ng g⁻¹ (pf) et 12.46 ± 1.36 ng g⁻¹ (pf) respectivement) restent nettement inférieures à la $QS_{sec-pois}$ (Figure 3) ; à noter cependant que si on se référait à la NQE (9.1 ng g⁻¹ (pf) dans le filet, puisque dans ce cas la cible est la consommation humaine), les moyennes géométriques respectives (8.94 ± 1.99 ng g⁻¹ (pf) pour le gardon, 7.96 ± 1.35 ng g⁻¹ (pf) pour la lote) seraient proches de la NQE, et même équivalente dans le cas du gardon, quatre individus présentant des concentrations supérieures à la NQE (voir annexe II).

^h Commission Internationale pour la Protection des eaux Italo-Suisses

ⁱ En fait un ensemble d'isomères linéaires ou ramifiés, dont on rapporte ici la somme des concentrations

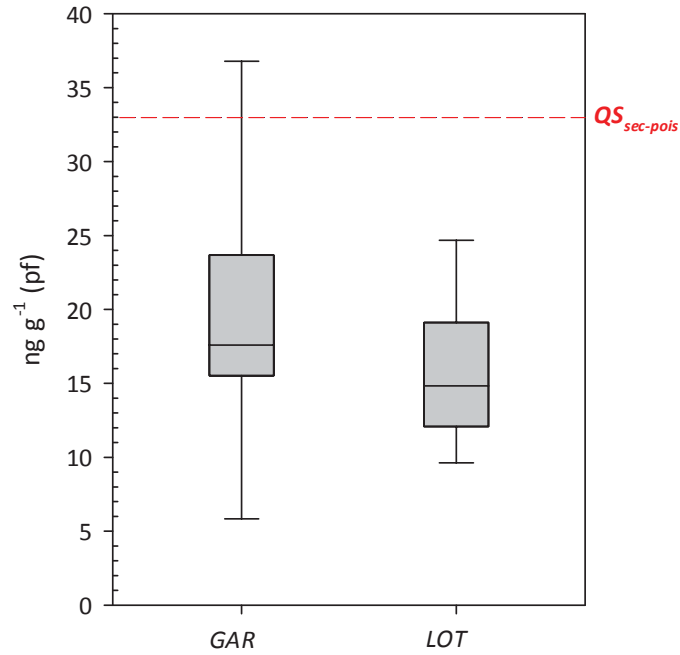


Figure 5 : Distribution des concentrations de PFOS (poisson entier) chez gardons et lotes

Figure 5 : PFOS (whole fish) concentration distribution in roach and burbot

Le PFOS a déjà fait l'objet de mesures dans la chair (filet) des poissons en 2008 (5 ombles, 6 corégonnes, 5 lots de perches et 3 de lotes ; (Ortelli *et al.*, 2009) et 2012 (20 ombles, 5 perches, 5 brochets, 5 corégonnes et 5 lotes ; (Edder *et al.*, 2013). En 2012, avec des concentrations comprises entre <10 et $41 \text{ ng g}^{-1} (\text{pf})$, les corégonnes et brochets étaient moins contaminés que les autres espèces échantillonnées (max $142 \text{ ng g}^{-1} (\text{pf})$ pour un omble ; moyennes géométriques 31.4 ± 31.7 , 66.7 ± 19 , et $49.5 \pm 20.1 \text{ ng g}^{-1} (\text{pf})$ pour les ombles, perches et lotes respectivement). En 2008, ces moyennes géométriques étaient égales à $30.0 \pm 2.4 \text{ ng g}^{-1} (\text{pf})$ et $46.9 \pm 1.1 \text{ ng g}^{-1} (\text{pf})$ pour ombles et perches respectivement, et à $52.4 \pm 1.43 \text{ ng g}^{-1} (\text{pf})$ pour les corégonnes. Il paraît impossible à l'heure actuelle de distinguer une tendance nette pour le PFOS (figure 5), d'autant plus que le nombre d'échantillons des campagnes 2008 et 2012 était réduit, et que la stratégie d'analyse a varié, avec par exemple une partie des échantillons 2008 regroupant plusieurs individus.

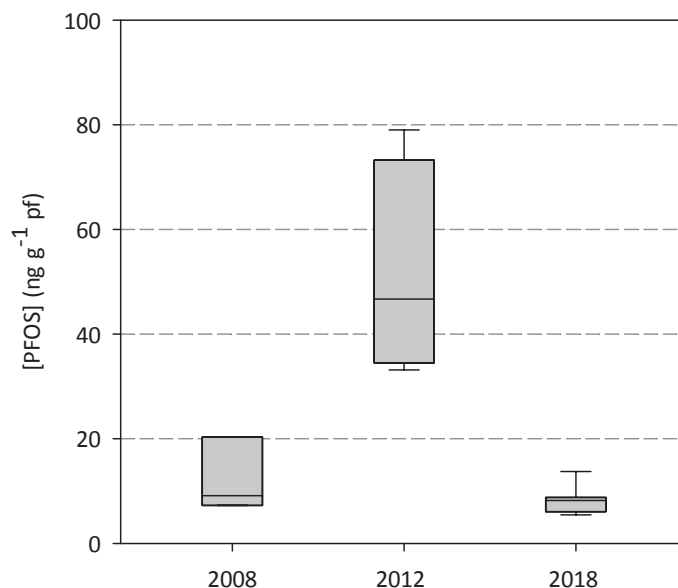


Figure 6 : Distributions des teneurs en PFOS dans les filets de lote en 2008, 2012 et 2018

Figure 6 : Box-plots of PFOS concentrations in burbot muscle for the years 2008, 2012 and 2018

3.2.6. Hexabromocyclododecane

L'hexabromocyclododécane (HBCDD) a été utilisé comme retardateur de flamme additif dans les textiles d'intérieur, d'automobile, les matériaux d'isolation utilisés en construction, les matériaux d'emballage et d'isolation électrique (Alaee *et al.*, 2003; De Wit, 2002), et en remplacement des PBDE après l'interdiction des mélanges techniques PentaBDE et OctaBDE (Chen *et al.*, 2011). L'HBCDD est inscrit à l'annexe A de la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (décision SC-6/13), et figure sur la liste des polluants prioritaires de la directive 2000/60/CE révisée en 2013 par la directive 2013/039/UE.

L'isomère α a été détecté dans tous les gardons et toutes les lotes, tandis que les isomères β et γ présentent des taux de détection moins élevés (20 % et 80% respectivement chez les gardons, 45 % et 45% pour les lotes). L'isomère α représente en moyenne $94.8 \pm 5.9\%$ de la somme des concentrations des trois isomères (Σ HBCDD) chez les gardons, et $96.9 \pm 2.1\%$ chez les lotes. La prédominance de l'isomère α dans le biote, qui contraste avec celle de l'isomère γ dans les mélanges commerciaux, est connue de longue date, et s'explique par des processus d'accumulation sélective et de biotransformation, soit énantiomérisation en γ HBCDD (Du *et al.*, 2012; Hühnerfuss, 2000; Tomy *et al.*, 2004a).

Σ HBCDD varie entre 0.45 et 3.48 ng g^{-1} (pf) chez les gardons (moyenne géométrique $1.32 \pm 1.88 \text{ ng g}^{-1}$ (pf)), et entre 0.25 et 2.69 ng g^{-1} (pf) chez les lotes (moyenne géométrique $1.12 \pm 2.15 \text{ ng g}^{-1}$ (pf)). Le niveau de contamination entre les deux espèces n'est pas significativement différent. Σ HBCDD n'est pas corrélé au taux de lipides chez les gardons ($R=0.04$, $p=0.86$), ni chez les lotes ($R = 0.29$, $p=0.09$).

La $QS_{\text{sec-pois}}$ (167 ng g^{-1} pf) n'est atteinte par aucun poisson capturé en 2018. L'HBCDD n'a pas été recherché jusqu'à présent dans le cadre des campagnes organisées par la CIPEL; deux études apportent cependant quelques informations sur la présence de ce composé dans la chair de poissons provenant de lacs suisses. Dans la première, publiée en 2003, des pools de filets de corégones provenant de six lacs suisses, dont le Léman, ont été analysés. La concentration de Σ HBCDD dans le pool provenant du Léman était de 25 ng g^{-1} rapportés à la matière grasse (MG), dont le taux moyen était de 5.3% (Gerecke, 2003 #4489). Dans la deuxième étude, une dizaine de truites ont été capturées en 2004 dans le Léman, et analysées (poisson entier) pour une gamme de composés organohalogénés incluant l'HBCDD (Cheaib *et al.*, 2009). Là aussi, les concentrations étaient exprimées par rapport aux lipides, et variaient entre 49 et 324 ng g^{-1} (MG). Les concentrations mesurées en 2018 (2.48 - 116 ng g^{-1} (MG) chez les gardons, 1.53 - 43.8 chez les lotes ng g^{-1} (MG) semblent donc inférieures à celles observées chez la truite 14 ans plus tôt; cette différence peut être liée aux positions trophiques respectives, à une diminution de l'exposition des poissons, ou une combinaison des deux.

3.2.7. PCDD, PCDF et PCB-DL

Ces 29 substances (7 polychlorodibenzo-dioxines - PCDD -, 10 polychlorodibenzo-furannes - PCDF -, et 12 PCB de type dioxine – PCB-DL) partagent un mode d'action commun, lié à l'affinité à un récepteur biologique spécifique (Safe, 1987; Safe *et al.*, 1985). Les PCDD et PCDF sont formés au cours de divers processus de combustion (Alcock et Jones, 1996). Plusieurs études, notamment de carottes sédimentaires, indiquent une tendance décroissante des émissions de PCDD/F en Europe de l'Ouest depuis la fin des années 1990 ou plus tôt (Schramm *et al.*, 1997 ; Van Metre *et al.*, 2015; Zennegg *et al.*, 2007)^j. L'origine des PCB-DL est identique à celle des PCB-NDL.

Les valeurs de TEQ totale varient entre 1.06 et 9.42 pg g⁻¹ (pf) chez le gardon, 75% des individus présentant des teneurs < 2.77 pg g⁻¹ pf. Quelques individus présentent des valeurs comparativement plus élevées, notamment deux gardons (VSG06 et VSG07, 9.42 pg g⁻¹ (pf) et 7.06 pg g⁻¹ (pf) respectivement). Les TEQ des lotes varient entre 0.66 et 2.55 pg g⁻¹ (pf) ; bien que la gamme de TEQ des lotes soit moins étendue que celle des gardons, la différence de contamination entre les deux espèces n'est pas significative. Les PCB-DL constituent la majeure partie de la TEQ totale (moyenne 85.7% ±4.7%).

La moyenne géométrique des TEQ de gardons est égale à 2.21 ±1.81 pg g⁻¹ (pf), et à 1.53 ±1.56 pg g⁻¹ (pf) pour les lotes. Le critère proposé (1.2*10⁻³ ngTEQ g⁻¹ = 1.2 pgTEQ g⁻¹) est donc dépassé par tous les gardons sauf un, et toutes les lotes sauf deux.

Ces substances ont été mesurées dans les filets de diverses espèces de poisson lors des campagnes 2008 (Ortelli *et al.*, 2009) et 2012 (Edder *et al.*, 2013), notamment ombles, corégones, perches et lotes. La comparaison des résultats des différentes campagnes n'est pas immédiate, dans la mesure où les facteurs d'équivalence toxique (TEF) utilisés pour calculer les TEQ (cf. § 0) ont changé entre les deux campagnes, de même que les valeurs limites acceptables. Si l'on utilise le même ensemble de TEF pour ces deux campagnes, on constate que les moyennes géométriques des TEQ ont apparemment augmenté^k entre 2008 et 2012 pour la perche et l'omble, et sont similaires ou plus basses pour la lote et le corégone. La tendance suivie par ce paramètre n'est donc actuellement pas nettement orientée dans un sens ou dans l'autre.

3.2.8. PCB-NDL

Pour rappel, ce groupe est constitué de congénères indicateurs, c'est-à-dire représentant différents taux de chloration du noyau biphenyl ; ces congénères ne présentent pas de toxicité de type dioxine. Il s'agit des congénères 28 (tri-chloré), 52 (tétra-chloré), 101 (penta-chloré), 138 (hexa-chloré), 153 (hexa-chloré) et 180 (hepta-chloré).

La fabrication et l'usage des PCB ayant été interdit en Europe vers la fin de la décennie 1980, leur présence dans les écosystèmes aquatiques s'explique en partie par des émissions à partir de sites contaminés, ainsi que par les stocks déjà présents dans l'environnement (atmosphère, sols, biotes ...) qui engendre une sorte de cycle « biogéochimique » (Amiard *et al.*, 2016).

La somme des concentrations des PCB-NDL exprimée en poids frais (Σ PCB-NDL) est comprise entre 10.6 ng g⁻¹ et 86.2 ng g⁻¹ chez les gardons, et entre 13.3 ng g⁻¹ et 36.3 ng g⁻¹ chez les lotes. Bien que la concentration moyenne des gardons (31.5 ng g⁻¹) soit plus élevée que celle des lotes (22.1 ng g⁻¹) la différence n'est pas significative.

Dans les lipides la somme des PCB-NDL (Σ PCB-NDL_{MG}) varie entre 101 ng g⁻¹ (MG) et 1716 ng g⁻¹ (MG) chez les gardons (médiane 414 ng g⁻¹ MG, 3^{ème} quartile 517 ng g⁻¹ MG), et entre 317 ng g⁻¹ (MG) et 2980 ng g⁻¹ (MG) chez les lotes (médiane 444 ng g⁻¹ (MG), 3^{ème} quartile 1159 ng g⁻¹ (MG)).

Lorsqu'on considère les concentrations dans les lipides, les lotes paraissent plus contaminées que les gardons ; cependant, (i) la différence entre ces deux espèces n'est pas significative, et (ii) de plus les lotes présentent des taux de lipides plus bas que les gardons. La même teneur en PCB exprimée par rapport à la masse fraîche conduit alors à une concentration lipidique plus élevée dans les gardons. Les profils de contamination (proportions des congénères) sont similaires entre les deux espèces.

^j Cf. également <https://www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/polluants-organiques-persistants/dioxines-et-furanes>

^k Sans considération d'éventuels effets confondants, comme la taille.

Le critère d'interprétation proposé, à titre conservatoire (cf. annexe I), est de 2400 ng g⁻¹ (MG), d'après (Meador *et al.*, 2002). La moyenne géométrique de Σ PCB-NDL_{MG} est égale à 388 ng g⁻¹ (MG) pour les gardons, et 659 ng g⁻¹ (MG) pour les lotes, soit des valeurs nettement inférieures au critère proposé. Un seul échantillon (une lote de 26 cm) présente une concentration supérieure à ce critère.

La recherche de PCB (sans distinction entre DL et NDL) dans la chair de poissons remonte à la décennie 1970-1980 ; le rapport scientifique de la CIPEL en 1988 fait notamment état de résultats d'analyse sur des filets de lotes entre 1973 et 1979 à l'initiative du chimiste cantonal du canton de Genève, et de lotes entières par l'EPFL en 1980 (Corvi *et al.*, 1988).

A partir de la décennie suivante, ces contaminants sont périodiquement analysés dans les filets de poissons dans le cadre de campagnes organisées par la CIPEL en 1984-85 et 1987 (Corvi *et al.*, 1988), 1989 (Corvi, 1990), 1991 (Corvi, 1992), 1993 (Corvi et Khim-Heang, 1994), 1997 (Corvi *et al.*, 1998), 2000 (Corvi *et al.*, 2001), 2004 (Corvi *et al.*, 2005), 2008 (Ortelli *et al.*, 2009) et 2012 (Edder *et al.*, 2013). Ces campagnes ont d'abord ciblé des perches et des lottes, et ont plus récemment également concerné des salmonidés, ombles et corégones (tableau 4). Des brochets et des truites lacustres ont pu aussi être analysées occasionnellement, mais ne sont pas reportées dans ce tableau, qui cherche à identifier la tendance de la contamination des poissons par les PCB.

Plusieurs changements méthodologiques sont intervenus pendant ces quatre décennies d'investigation, interdisant une comparaison quantitative directe des teneurs reportées dans ce tableau : analyses de poissons individuels dans la plupart des cas, mais échantillons composites de perches et lotes en 2008 et 2012, expression des résultats. Les résultats pour les « PCB totaux » ont longtemps été exprimés par rapport à un standard composite (mélange d'Aroclor 1254 et 1260). Plus récemment on s'est attaché à mesurer des congénères « indicateurs », représentant différentes classes de chloration et très souvent présents dans les aliments. La somme des concentrations de ces sept congénères (28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) ne représente qu'une fraction du total, fraction qui a probablement varié au cours du temps¹ en raison des différences de devenir des congénères, et dépend de la matrice environnementale analysée. Les deux dernières campagnes rapportent les résultats en termes de PCB-NDL, excluant donc un des congénères indicateurs de 2008, ce qui est plus rigoureux d'un point de vue toxicologique. La Figure ci-dessous a été réalisée en ajoutant les concentrations de PCB 118 à Σ PCB-NDL pour les campagnes 2012 et 2018, afin de faciliter la comparaison avec la campagne 2008.

¹ L'OFEV a établi un coefficient de 3.9 pour convertir la somme des 7 PCB indicateurs en PCB totaux pour les poissons d'eau douce en 2010 ; cité par Meunier T, Bazin C (2016). Nomenclature des PCB et expression des résultats. In: Amiard JC, Meunier T, Babut M. *PCB, environnement et santé*. Lavoisier Tec & Doc, 60-91.

Tableau 4 : Récapitulatif des concentrations de Σ PCB (ng g⁻¹ pf) dans les filets de poissons du Léman (1973-2012)

Table 4: Summary of Σ PCBs concentrations (ng g⁻¹ ww) in fish filets from Lake Geneva (1973-2012)

Année	Espèce	N	Indicateur	Min ^m	Moyenne	Max
1973	<i>L. lota</i>	22	nr	10	88	900
1974	<i>P. fluviatilis</i>	7	nr	50	99	140
	<i>L. lota</i>	2		50		
1975	<i>P. fluviatilis</i>	24	nr	15	147	1700
	<i>L. lota</i>	11		10		
1978	<i>P. fluviatilis</i>	11	nr	80	235	350
	<i>L. lota</i>	13		90		
1979	<i>P. fluviatilis</i>	28	nr	25	161	735
	<i>L. lota</i>	11		15		
1981	<i>P. fluviatilis</i>	10	nr	180	720	1300
1984	<i>P. fluviatilis</i>	21	Aroclor	28	60	111
	<i>L. lota</i>	4	1254/1260	27	117	193
1985	<i>P. fluviatilis</i>	21	Aroclor	21	52	103
	<i>L. lota</i>	19	1254/1260	3	51	146
1987	<i>P. fluviatilis</i>	59	Aroclor	10	26	79
	<i>L. lota</i>	43	1254/1260	10	34	170
1989	<i>P. fluviatilis</i>	68	Aroclor		35-40	
	<i>L. lota</i>	34	1254/1260		83	
1991	<i>P. fluviatilis</i>	73	Aroclor		≈ 30	
	<i>L. lota</i>	28	1254/1260		30	
1993	<i>P. fluviatilis</i>	32	Aroclor 1254/1260		20	
	<i>L. lota</i>	40			28	
	<i>S. alpinus</i> (mâles)	30		205	319	547
1997	<i>L. lota</i>	32	Aroclor	(5)	(14)	(30)
	<i>S. alpinus</i> (mâles)	24	1254/1260	(130)	177	(400)
2000	<i>P. fluviatilis</i>	47	Aroclor 1254/1260	(2)	12.2 - 14.4	50
	<i>L. lota</i>	30		(8)	16.4	30
	<i>S. alpinus</i>	10		(170)	234	(280)
2004	<i>P. fluviatilis</i>	35		5	16	26
	<i>L. lota</i>	35	Aroclor	5	17	30
	<i>S. alpinus</i>	30	1254/1260	(110)	221	(450)
	<i>Coregonus</i> sp.	30		(24)	45	(68)
2008	<i>P. fluviatilis</i>	8	congénères indicateurs, PCB-DL	3.6	6.9	12.7
	<i>L. lota</i>	3		4.6		12.3
	<i>S. alpinus</i>	22		29.8	69.0	144.5
	<i>Coregonus</i> sp.	16		10.6	19.7	33.3
2012	<i>P. fluviatilis</i>	5		12.5	15.9	20.2
	<i>L. lota</i>	5	PCB-NDL,	7.5	14.9	20.1
	<i>S. alpinus</i>	20	PCB-DL	34.3	73.1	132.9
	<i>Coregonus</i> sp.	5		10.5	13.9	18.8

Certaines variations peuvent s'expliquer par l'effet de la taille des poissons capturés, reconnue de longue date comme un des facteurs influençant l'accumulation des PCB : ce serait par exemple le cas pour les perches de 1978 par rapport à 1979, puis 1981 et 1984.

^m Les valeurs entre parenthèses ont été estimées à partir des graphiques, faute d'avoir pu remonter aux données sources

Les pêches ont souvent été opérées dans la même zone (au droit de Thonon-les-Bains), plus rarement sur l'ensemble du lac en concluant qu'il n'y avait pas de différence marquée entre zones. Un effet site de pêche est néanmoins invoqué pour expliquer la teneur moyenne des lotes en 1989 (Corvi, 1990).

Malgré ces différences méthodologiques, qui interdisent d'apprécier quantitativement l'évolution des teneurs en PCB, il paraît possible de conclure que les concentrations ont baissé chez les lotes et les perches depuis le maximum observé entre 1975 et 1985. Elles fluctuent peu et restent basses chez ces deux espèces indicatrices depuis 2000 ; l'apparente augmentation entre 2008 et 2012 chez la perche n'est pas liée à la taille des individus analysés (similaire dans les deux campagnes), ni aux taux de lipides. Chez les corégones, qui n'ont été analysés que pendant trois campagnes, les teneurs ont baissé depuis 2004 et étaient en 2012 au même niveau que celles des perches et des lotes. Chez les ombles chevaliers, qui se situent dans une position trophique élevée et présentent des taux de lipides élevés, les concentrations en PCB restent plus hautes que celles des autres espèces tout en montrant une baisse sensible depuis 2000.

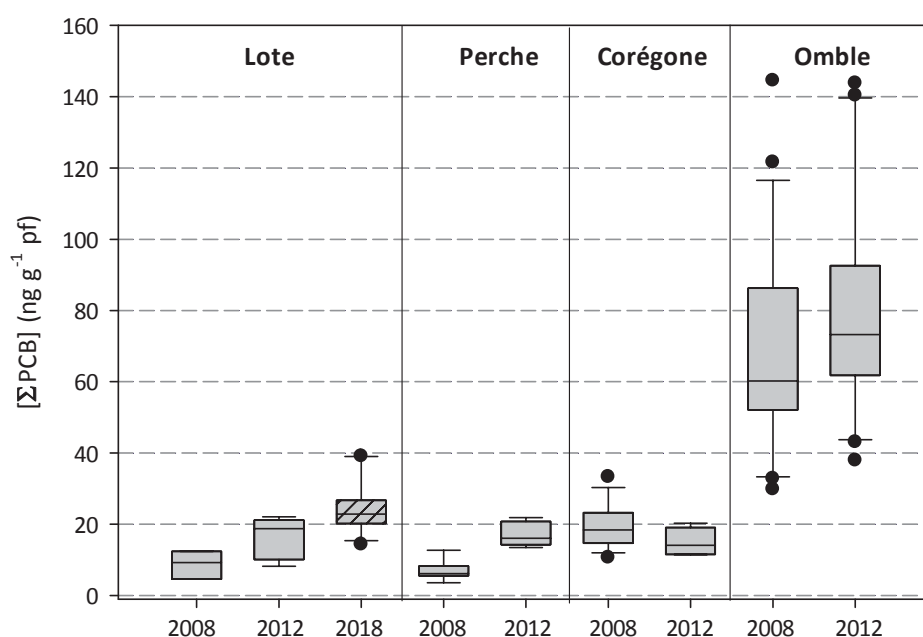


Figure 7 : Teneurs en PCB indicateurs dans les Lotes, Perches, Corégones et Ombles en 2008, 2012 et 2018

Figure Figure7 : PCB concentrations (indicators) in burbot, perch, whitefish and Arctic char in 2008, 2012 and 2018

Sur ce graphique, le fait que la distribution des concentrations mesurées en 2018 chez les lotes (boite hachurée) apparaissent plus élevées qu'en 2012 ne signifie pas qu'elles aient ré-augmenté après la baisse constatée depuis 2000. En effet, en 2018 l'analyse a porté sur le poisson entier, et non sur le filet (avec la peau) comme précédemment. Or plusieurs organes écartés lorsqu'on analyse les filets, notamment les viscères, contiennent plus de lipides et donc de PCB que le muscle dorsal. Ainsi par exemple en 1980 une équipe de l'EPFL avait trouvé 130 à 5580 ng g⁻¹ pf chez des lotes entières (Corvi *et al.*, 1988), à comparer aux 15 à 400 ng g⁻¹ pf dans les filets de cette espèce à la même époque (tableau 4).

3.2.9. DDT (et métabolites)

Il s'agit d'un groupe de substances, constitué des isomères du DDT, et de ceux de ses métabolites DDD et DDE. Le DDT est un insecticide organochloré, dont l'usage a été interdit de très longue date en Europe. Sa présence dans les organismes aquatiques s'explique par la forte rémanence du DDT et de ses métabolites, et par l'existence de stocks résiduels dans les sols et les sédiments. L'ensemble DDT, DDD et DDE (noté ΣDDT par la suite) constitue une substance prioritaire au titre de la directive 2000/60/CE. En dépit du caractère fortement hydrophobe des substances de ce groupe, et de leur bioaccumulation / bioamplification connues de longue date (EEA, 2001), la directive 2013/039/UE n'a pas retenu de NQE pour le biote, ni apparemment déterminé de $QS_{sec-pois}$.

Les gardons présentent des concentrations Σ DDT comprises entre 2.05 ng g⁻¹ (pf) et 51.8 ng g⁻¹ (pf), tandis que pour les lotes la gamme de concentrations s'étend entre 2.38 ng g⁻¹ (pf) et 12.96 ng g⁻¹ (pf) ; ces deux séries ne diffèrent pas significativement. Dans ce jeu de données, le taux de lipides n'exerce aucune influence sur les concentrations de DDT.

La somme des concentrations des métabolites du DDT (DDE et DDD) représente entre 84% et 98% de Σ DDT, indiquant le caractère ancien de la contamination. Les moyennes géométriques de Σ DDT des gardons et des lotes sont égales à 9.66 ±2.13 ng g⁻¹ (pf) et 7.24 ±1.55 ng g⁻¹ (pf) respectivement, soit très inférieures à la gamme de concentrations proposée comme critère pour ce groupe (Tableau I en Annexe I) ; à noter néanmoins l'incertitude qui entoure ce critère, basé sur un faible nombre d'études écotoxicologiques, et sa nature différente des autres critères utilisés dans ce rapport. Alors que conformément aux objectifs de cette étude les critères se réfèrent à la protection des prédateurs, pour le DDT et ses métabolites il s'agit d'un seuil protecteur du poisson lui-même.

L'analyse de métabolites du DDT tels que le DDE dans la chair musculaire de poissons du Léman est attestée depuis 1984 (Corvi *et al.*, 1988). Les analyses ont été poursuivies en 1989 (Corvi, 1990), 1991 (Corvi, 1992), 1993 (Corvi et Khim-Heang, 1994), 1997 (Corvi *et al.*, 1998), 2000 (Corvi *et al.*, 2001), et 2004 (Corvi *et al.*, 2005). Dans la plupart des cas, les teneurs sont qualifiées de faibles à très faibles. Il est aussi noté de manière récurrente une corrélation entre le *p,p'*DDE et Σ PCB. S'il n'y a pas de tendance nette qui se dégage de ces campagnes successives, les concentrations dans la chair des poissons n'ont jamais été élevées.

3.3 CONTAMINANTS D'INTÉRÊT ÉMERGENT

3.3.1. Retardateurs de flamme

Au sein du groupe très étendu des retardateurs de flamme (RF), 11 substances halogénées (huit composés bromés et trois composés chlorés) ont été analysées. Ces substances émergentes (en termes de surveillance de l'environnement) ont souvent été inventées depuis longtemps, sans avoir été beaucoup utilisées jusqu'à récemment, en raison du succès commercial des RF historiques que sont les PBDE, puis de l'HBCDD. Les restrictions d'usage, puis interdictions, qu'ont connu ces RF historiques a provoqué un regain d'intérêt pour les RF moins utilisés. Comme les besoins de RF restent forts, en raison de leurs usages multiples et notamment dans les matériaux isolants, on peut donc s'attendre à voir l'incidence des RF alternatifs aux historiques augmenter dans l'environnement.

Les incidences (% d'échantillons > LQ) sont faibles (3.2% - 19.4 %) pour la plupart des substances, et même nulle pour le PBB 101. Quatre substances présentent toutefois des incidences supérieures à 50 %, à savoir un RF bromé (DBDPE, 96.8 %) et trois RF chlorés (Déchloranes 602, 603 et Déchlorane + : 100 %, 67.7 % et 61.3 % respectivement).

Les concentrations maximales des RF moins fréquemment détectés restent assez proches des limites de quantification respectives, valant au plus 0.03 ng g⁻¹ (pf) pour l'HBB. Bien que plus fréquents, les déchloranes présentent également des concentrations peu élevées en regard des limites de quantification respectives (0.002 ng g⁻¹ (pf) pour Dec 602 et Dec 603, 0.005 ng g⁻¹ (pf) pour Dec +), puisque les troisièmes quartilesⁿ respectifs valent 0.020 ng g⁻¹ (pf), 0.004 ng g⁻¹ (pf) et 0.027 ng g⁻¹ (pf).

La médiane des concentrations de DBDPE est égale à 0.239 ng g⁻¹ (pf), tandis que le 3^{ème} quartile atteint 0.552 ng g⁻¹ (pf) et la concentration maximale 2.889 ng g⁻¹ (pf). Les échantillons supérieurs au 3^{ème} quartile proviennent des secteurs FR, VD et VS, et sont constitués d'individus des deux espèces échantillonnées.

Le DBDPE est très faiblement soluble (1.6 ng L⁻¹ à 0.21 µg L⁻¹ selon la source), très hydrophobe (log K_{ow} = 11.1 à 13.64) ; il a été introduit sur le marché durant la décennie 1990-2000, comme alternative au DécaBDE®. La revue produite par Ezechiáš *et al.* montre que cette substance peut être retrouvée dans différentes matrices environnementales telles que les sédiments de lac jusqu'à des concentrations pouvant atteindre 1796 ng g⁻¹ (ps) (Ezechiáš *et al.*, 2014). Par ailleurs, cette revue fait état de résultats suggérant la bioamplification du DBDPE : les auteurs ont recensé pour cette substance des valeurs des facteurs de bioamplification (BMF) proie/prédateur qui s'étendaient de 0.2 à 9.2 dans la chaîne alimentaire aquatique du lac Winnipeg et un facteur d'amplification trophique de 8.6.

ⁿ Déterminés avec Pro UCL 5.1 en tenant compte de l'ensemble des données, y compris les valeurs censurées

Concernant ses effets, la littérature n'est pas abondante et montre une faible toxicité aiguë chez le rat (Ezechiáš *et al.*, 2014) ou la daphnie (*Daphnia magna* ; $CE_{50} = 19 \mu\text{g L}^{-1}$), en raison très probablement de sa faible biodisponibilité (Nakari et Huhtala, 2010). Chez le poisson, le DBDPE peut avoir des effets négatifs sur la physiologie reproductive du poisson zèbre (*Danio rerio*) ; il peut réduire le taux d'éclosion et augmenter considérablement la mortalité des larves écloses à partir de $12.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Nakari et Huhtala, 2010). Par ailleurs, l'injection d'une dose intrapéritonéale de 100 mg kg^{-1} a provoqué un stress oxydatif chez le carassin doré (*Carassius auratus*) au bout de 30 jours d'exposition (Feng *et al.*, 2013). Cette étude montre cependant que comparativement aux autres RF testés, le DBDPE est le moins toxique sur la base d'un indice intégrant les réponses de plusieurs biomarqueurs. D'une façon générale, les données d'écotoxicité chronique manquent pour évaluer de manière fiable la dangerosité de cette substance pour le milieu aquatique.

Globalement, les résultats pour le Léman semblent assez différents de ceux obtenus récemment pour l'ensemble des Grands Lacs nord-méricains, à partir de l'analyse d'échantillons composites^o (Wu *et al.*, 2019) : dans cette étude, ce sont les déchloranes et les bromobenzènes qui ressortent le plus en termes de taux de détection et de concentration, tandis que le DBDPE n'est pas détecté^p, et est considéré par les auteurs comme faiblement biodisponible.

3.3.2. Substances perfluoro-alkyles

Les substances perfluoroalkyles mentionnées au Tableau 1 (9 PFCA et 5 PFSA) ont été analysées dans des sous-échantillons de 7 gardons et 7 lotes provenant de toutes les zones du lac. Selon les cas, 3 ou 4 fractions ont été distinguées et analysées : filet, foie, viscères (parfois avec le foie), carcasse. L'objectif poursuivi en analysant séparément ces fractions était de tester la possibilité de prédire la concentration dans l'organisme entier à partir des concentrations dans le filet, qu'il est en général plus facile de préparer pour l'analyse que le poisson entier. Au total, 52 sous-échantillons ont ainsi été analysés.

L'incidence varie selon les substances, de 0% (PFBS, PFHpS, PFDS, PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA) à 100% (PFOS, PFDA et PFDODA). Le PFHxS, qui a remplacé le PFOS dans plusieurs processus de fabrication (Wang *et al.*, 2013), est détecté dans 69.2% des échantillons ; pour trois des sept gardons en particulier, toutes les fractions sont <LQ, et pour un autre gardon le PFHxS n'est >LQ que dans une fraction. Le PFOA n'est jamais détecté dans les fractions de gardons, tandis qu'il est observé dans 60% (foie) à 71.4% (filet et carcasse) des lotes ; il en va de même pour le PFNA, qui n'est détecté que dans 13% des carcasses de gardons, tandis qu'il est quantifié dans 80% (foie) à 100% (filet, carcasse) des fractions de lotes. On note également une augmentation de l'incidence (deux espèces ensemble) avec la longueur de chaîne carbonée des PFCA, de 28.8% (PFOA) à 50% (PFNA) et 96.2% (PFUnDA) à 100% (PFDA et PFDODA).

L'estimation de la concentration dans les poissons entiers n'a donc été possible que pour une partie de ces substances (PFOS, PFDA, PFUnDA et PFDODA) pour les deux espèces, et seulement pour la lote pour le PFHxS et PFNA. La concentration totale est obtenue en divisant la somme des charges de chaque fraction (concentration dans la fraction multipliée par la masse de la fraction) par la masse de l'organisme entier. Ce calcul est entaché d'incertitude, dans la mesure où dans le cas présent la somme des masses des fractions représente 80.1% à 90.7% de la masse totale (moyenne 84.4%).

La distribution des concentrations de PFOS est présentée au § 0 ; celles des autres substances perfluoroalkyles pour lesquelles on dispose de suffisamment de données est résumée au tableau 5 ci-après.

^o 50 individus d'une même espèce et de même taille par échantillon

^p La LQ obtenue par ces auteurs est apparemment un peu élevée par rapport à celle du LABERCA

Tableau 5 : Distributions des concentrations de PFHxS, PFNA, PFDA, PFUnDA et PFDoDA dans les poissons entiers (ng g⁻¹ pf)

Table 5 : Whole-body concentration distributions (ng g⁻¹ ww) in roach (GAR) and burbot (LOT) for PFHxS, PFNA, PFDA, PFUnDA and PFDoDA

GAR	PFHxS	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
min	-	-	0.41	0.12	0.25
max	-	-	2.47	1.19	3.07
moyenne	-	-	1.63	0.73	1.62
écart-type	-	-	0.67	0.40	1.04
lotes	PFHxS	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
min	0.21	0.13	0.84	0.49	0.91
max	1.46	0.46	2.49	1.36	4.65
moyenne	0.79	0.27	1.51	0.77	2.22
écart-type	0.42	0.11	0.53	0.33	1.32

Les différences de concentrations entre gardons et lotes ne sont pas significatives, pour aucun des trois PFCA à longue chaîne (PFDA, PFUnDA, PFDoDA). Les concentrations de ces cinq substances dans l'organisme entier sont notablement plus faibles que celles du PFOS (entre 5.84 et 36.8 ng g⁻¹ (pf) pour les gardons, et entre 9.62 et 24.7 ng g⁻¹ (pf) pour les lotes), ce qui est souvent relevé dans la littérature, en-dehors des données obtenues à l'aval proche de sites industriels, où les profils moléculaires de substances perfluorées sont plus spécifiques.

Lors de la campagne 2008 (Ortelli *et al.*, 2009), le PFDS avait été quantifié dans toutes les perches analysées, et une partie des lotes. Le PFNA et le PFDA avaient été quantifiés dans presque tous les échantillons, donc perches, lotes, corégones et ombles chevaliers, tandis que PFUnDA et PFDoDA n'étaient détectés que chez les perches et les lotes. Les gammes de concentrations étaient similaires à celles observées dans la campagne 2018.

Afin de déterminer les relations entre les concentrations dans le poisson entier et celles dans les filets, des régressions linéaires ont été testées sur les concentrations estimées dans l'organisme entier (variable dépendante) et les concentrations dans les filets (variable explicative). Ces régressions sont très significatives pour PFOS, PFDA, PFUnDA et PFDoDA chez le gardon et la lote, de même que pour le PFHxS et le PFNA chez la lote (Tableau). A l'exception du PFOS, les ordonnées à l'origine sont proches de 0.

Tableau 6 : Paramètres des régressions linéaires entre concentrations dans le poisson entier et concentrations dans le filet

Table 6 : Linear regression parameters: whole body concentrations versus fillet concentrations

Esp.	Composé	pente	constante	R ² (ajusté)	p
gardons	PFOS	1.71 ± 0.20	1.96 ± 2.37	0.919	0.0004
	PFDA	1.64 ± 0.24	0.28 ± 0.21	0.885	0.001
	PFUnDA	1.97 ± 0.21	0.009 ± 0.08	0.938	0.0002
	PFDoDA	1.89 ± 0.18	0.03 ± 0.17	0.950	0.0001
lotes	PFHxS	1.61 ± 0.16	-0.009 ± 0.09	0.943	0.0002
	PFOS	1.72 ± 0.27	1.48 ± 2.36	0.866	0.001
	PFNA	2.07 ± 0.24	-0.06 ± 0.04	0.923	0.0004
	PFDA	2.53 ± 0.19	-0.49 ± 0.16	0.965	< 0.0001
	PFUnDA	2.65 ± 0.38	-0.25 ± 0.15	0.907	0.0021
	PFDoDA	2.14 ± 0.13	-0.17 ± 0.16	0.979	< 0.0001

Les pentes des régressions sont plus élevées chez la lote par rapport au gardon pour les PFCA à chaîne longue (PFDA, PFUnDA et PFDoDA) ; des valeurs de pente relativement proches (>2) ont été trouvées pour PFOS, PFDA, PFUnDA et PFDoDA pour des barbeaux fluviatiles et chevaines dans quelques rivières françaises (C. Simonnet-Laprade, communication personnelle). Une étude allemande sur des échantillons composites de chevaines, perches et brèmes de plusieurs cours d'eau rapporte également une pente de 2.85 pour le PFOS (Fliedner *et al.*, 2018). Il paraît donc possible pour les prochaines campagnes d'analyser les filets de lotes et de gardons, ce qui permet une double interprétation des résultats : par rapport à la $QS_{sec-pois}$ après extrapolation au poisson entier, et par rapport à la NQE (cf. Annexe II).

4. DISCUSSION

4.1 MÉTHODOLOGIE

La campagne 2018 diffère des précédentes sur plusieurs points, en particulier le choix des espèces, la matrice utilisée pour l'analyse, et la nature du critère d'interprétation.

Espèces :

Des deux espèces analysées en 2018, seule la lote faisait l'objet d'un suivi de longue date. Pour rappel, le choix du gardon était motivé par son habitat, différent de celui de la lote et susceptible d'éclairer sur les sources et le devenir des contaminants, et par le fait que cette espèce ne fait pas l'objet d'une exploitation commerciale. Ce motif a conduit à écarter la perche, qui faisait aussi l'objet d'un suivi de long terme, ainsi que le corégone, la truite lacustre et l'omble qui ont été introduits dans le suivi plus récemment.

Pour la plupart des contaminants, gardons et lotes présentent des gammes de concentrations similaires. Cela ne remet pas en cause directement le choix du gardon, mais tendrait à relativiser son intérêt, d'autant plus qu'il n'y a pas d'historique pour cette espèce⁹.

Matrice utilisée pour l'analyse :

Alors que les campagnes antérieures portaient sur l'analyse d'échantillons filet+peau, en 2018 on est passé à l'analyse des poissons entiers, en cohérence avec le choix d'interpréter les données en termes d'impact sur l'écosystème et non en termes sanitaires.

Il n'est pas apparu de difficulté technique particulière à la suite de ce changement. Par contre cela a compliqué la confrontation des données à celles des campagnes antérieures. Dans la mesure où les concentrations dans le filet sont corrélées à celles dans le poisson entier, ce qui a été démontré pour plusieurs contaminants, ce changement n'a cependant pas eu d'inconvénient majeur.

Critère d'interprétation :

Le choix de la $QS_{sec-pois}$ plutôt que d'une norme sanitaire comme précédemment a posé quelques difficultés, puisque les données écotoxicologiques nécessaires ne sont pas disponibles pour toutes les substances. Néanmoins, ce critère a pu être appliqué aux contaminants les plus significatifs.

Bien que par le passé les campagnes d'analyse de micropolluants dans la chair des poissons aient fait référence aux normes sanitaires, l'interprétation des données de contamination des poissons en termes de risque sanitaire ne sont pas de la responsabilité de la CIPEL. Les données recueillies sont à disposition des autorités sanitaires, qui pourront les interpréter le cas échéant selon les critères réglementaires.

4.2 TENDANCES

Pour le mercure, les PCB, et les PBDE, les concentrations ont diminué depuis le début des suivis respectifs ; pour le PFOS, le recul est insuffisant pour établir une tendance. Plusieurs contaminants (Hg, PCB, PBDE) semblent avoir atteint un plateau depuis quelques années ; toutefois, pour le mercure les résultats des dernières campagnes soulèvent la question d'une inversion de tendance, comme cela a été constaté ailleurs (Bhavsar *et al.*, 2010 ; Zhou *et al.*, 2017), ou au contraire de fluctuations autour d'un plateau moyen.

Ces interrogations sur le mercure et le PFOS justifieraient de réaliser prochainement une nouvelle campagne d'échantillonnage et analyses de portée plus limitée que la campagne 2018, et de tracer les sources d'apport au lac et le transfert trophique.

⁹ On peut cependant aussi noter qu'elle fait l'objet d'un suivi par la CIPAI

4.3 QUELS OBJECTIFS CIPEL PAR RAPPORT À LA CONTAMINATION DES POISSONS ?

Actuellement la CIPEL affiche des objectifs pour deux contaminants (ou groupe), le mercure et le groupe PCDD/F + PCB-DL. En arrière-plan la CIPEL vise l'absence d'effet néfaste pour la faune piscicole, et l'obtention de poissons de grande qualité alimentaire. Ceci a été concrétisé par un objectif pour le mercure sensé refléter les teneurs naturelles^r, et pour les PCDD/F et PCB-DL par un objectif dérivé du critère réglementaire pour la commercialisation de poissons.

Comme indiqué plus haut, le critère d'interprétation appliqué pour la campagne 2018 se démarque de ces objectifs, notamment en ce qu'il s'intéresse aux prédateurs des poissons (à l'exception du critère pour les PCB-NDL, faute de données adéquates). Ceci conduit pour le mercure à une valeur très inférieure à la norme alimentaire, mais pour les PCDD/F et PCB-DL à la situation inverse. Dans le cas du mercure le critère utilisé dans cette campagne (*i.e.* NQE au sens de la directive 2013/039/UE) est du même ordre de grandeur que l'objectif CIPEL, dont la valeur n'est d'ailleurs pas directement liée aux intentions de l'objectif, puisqu'elle fait référence à un bruit de fond anthropique.

Les objectifs se distinguent des critères d'interprétation, dans le sens où, comme leur nom le suggère, l'écart entre l'objectif et la situation réelle devrait amener à prendre des mesures de réduction des apports au lac, par le contrôle des émissions. Il reste à vérifier que ce soit possible pour le mercure comme pour les PCB en général, en raison notamment des sources d'apports impliquant des transports atmosphériques à longue distance.

D'autre part il paraîtrait légitime de s'interroger sur les teneurs naturelles de mercure dans les poissons afin que cet objectif soit mieux sourcé^s.

Ces différents points militent pour réviser les objectifs de la CIPEL en matière de contamination des poissons.

5. CONCLUSIONS & RECOMMANDATIONS

Sur la base de ces résultats, le Léman apparaît peu contaminé en ce qui concerne les PBDE, les chloroalcanes, le pentachlorobenzène et l'hexachlorobenzène, les PCB-NDL, le DDT et ses métabolites, et la plupart des retardateurs de flamme chlorés et bromés alternatifs aux PBDE.

En revanche, il s'avère de mauvaise qualité en regard des critères pour le mercure et les PCB-DL, et médiocre pour le PFOS. Un retardateur de flamme alternatif, le DBDPE, a également été détecté de manière systématique ; le manque de données écotoxicologiques empêche pour l'instant de conclure sur la qualité pour cette substance.

L'analyse des tendances à long terme pour les substances suivies depuis plus ou moins longtemps montre une baisse importante pour le mercure depuis 1975, atteignant un plateau depuis le tournant du siècle. Ce plateau reste à surveiller, pour détecter une éventuelle inversion de tendance. Pour les PCB, malgré un certain nombre de changements méthodologiques depuis le début du suivi, la tendance est également à la baisse, nettement, atteignant apparemment un plateau. Il est actuellement prématuré d'évaluer la tendance suivie par le PFOS.

Il conviendrait dans les prochaines années :

- de préciser la tendance pour le mercure en resserrant l'intervalle entre les campagnes.
- Ce suivi pourrait être complété par une réévaluation des apports au lac, notamment par voie atmosphérique.
- Il conviendrait également de préciser la tendance suivie par le PFOS, et
- de surveiller les tendances pour PB-DL et NDL, là aussi en resserrant l'intervalle entre les campagnes.
- l'objectif CIPEL pour le mercure devrait également être révisé.

^r Origine des valeurs retenues impossible à retracer

^s L'OFEV pour sa part mentionne également la notion de « bruit de fond anthropique » et lui assigne la même valeur de 20 ng g⁻¹ (pf), cf. Ritscher A, von Arx U, Bouchex-Bellomie H, Buser A (2018). *Mercuré – utilisation, élimination et rejet dans l'environnement - Aperçu de la situation en Suisse*, Office Fédéral de l'Environnement (OFEV).

GLOSSAIRE

DDD : dichlorodiphényldichloroéthane ; un des métabolites du DDT.

DDE : dichlorodiphényldichloroéthylène; un des métabolites du DDT.

Substances perfluoroalkyles :

Acronyme	Substance	CAS#	Nombre d'atomes de carbone	Nombre d'atomes de carbone perfluorés
PFBA	Acide Perfluorobutanoïque	45048-62-2	4	3
PFPA	Acide Perfluoropentanoïque	45167-47-3	5	4
PFHxA	Acide Perfluorohexanoïque	92612-52-7	6	5
PFHpA	Acide Perfluoroheptanoïque	120885-29-2	7	6
PFOA	Acide Perfluorooctanoïque	45285-51-6	8	7
PFNA	Acide Perfluorononanoïque	72007-68-2	9	8
PFDA	Acide Perfluorodécanoïque	73829-36-4	10	9
PFUnDA	Acide Perfluoroundécanoïque	196859-54-8	11	10
PFDoDA	Acide Perfluorododécanoïque	171978-95-3	12	11
PFBS	Acide Perfluorobutane sulfonique	375-73-5	4	4
PFHxS	Acide Perfluorohexane sulfonique	355-46-4	6	6
PFOS	Acide Perfluorooctane sulfonique	1763-23-1	8	8
PFDS	Acide Perfluorodécane sulfonique	335-77-3	10	10

ANNEXE I

1. CRITÈRES DE QUALITÉ POUR PCB-NDL ET DDT

PCB-NDL

Malgré l'abondante littérature sur les effets toxiques des PCBs, il est relativement compliqué d'établir un seuil d'effet tissulaire pour les PCB NDL (en d'autres termes ceux dont la toxicité n'est pas due au même mode d'action que les polychlorodibenzodioxines – PCB-DL). Une des raisons à ce constat tient aux méthodes d'étude : test de mélanges commerciaux comportant des PCB-DL et des NDL, mesures tissulaires sur des organes variés ou dans le milieu d'exposition, ...

Une large revue bibliographique visant à déterminer une concentration tissulaire critique pour la reproduction des poissons a conclu à une concentration tissulaire critique pour la reproduction de 25 µg.g⁻¹ (pf) pour un mélange technique (Aroclor 1254) comprenant à la fois des PCB-DL et NDL (Monosson, 1999). Les voies et niveaux d'exposition des études compilées étant très variées, cet auteur s'est attaché à estimer des concentrations tissulaires dans le foie, ce qui ajoute de l'incertitude. Ce seuil d'effet a ensuite été contesté sur la base de suivis de populations de quelques espèces de poissons dans des zones soumises à une forte exposition aux PCB (Barnthouse *et al.*, 2009; Barnthouse *et al.*, 2003), ce qui n'est sans doute pas suffisant pour invalider les conclusions de la revue d'E. Monosson (pour une discussion détaillée, voir (Babut et Amiard, 2016).

Une autre revue bibliographique un peu plus récente a cherché à déterminer la concentration en PCB « totaux » dans la fraction lipidique de salmonidés juvéniles (Meador *et al.*, 2002). Ces auteurs ont sélectionné 15 études différentes, où les PCB étaient administrés par voie trophique ou par injection, et pris en compte différents effets sublétaux. Ils concluent que le 10ème percentile des concentrations effectrices est égal à 2.4 µg g⁻¹ de PCB totaux dans les lipides.

Actuellement, la détermination d'un seuil de concentration tissulaire propre aux PCB-NDL ne paraît pas possible, pour des raisons méthodologiques et par manque de données écotoxicologiques spécifiques aux PCB NDL (McElroy *et al.*, 2011).

Il est proposé à titre conservatoire de retenir le seuil de 2.4 µg g⁻¹ (teneur lipidique), soit 2400 ng g⁻¹ (MG).

DDT et métabolites

Ce groupe de substances fait partie des substances prioritaires de l'état chimique au titre de la directive 2000/60/CE (directive-cadre pour l'eau, DCE), mais la norme de qualité environnementale (NQE) cible le compartiment eau.

Par ailleurs, à la différence des autres substances prioritaires au titre de la DCE, la Commission Européenne n'a pas fait réaliser de dossier pour établir la NQE [pour rappel, en principe ce dossier comprend une élaboration de valeurs limites pour différents compartiments de l'état chimique (eau, biote notamment), puis la valeur la plus contraignante est sélectionnée, cf. (E.C., 2011)]. Il n'est donc pas possible de se référer au chapitre biote de ce dossier.

Une recherche bibliographique a été faite sur Scopus®. En écartant, au moins dans un premier temps, la plupart des articles chinois faisant référence à la limite maximale de résidu (LMR) chinoise, parce que sa base toxicologique est difficilement accessible, trois articles ont pu être sélectionnés (tableau ci-dessous, incluant pour mémoire un article citant la LMR chinoise).

Tableau I : Résumés d'études écotoxicologiques visant le DDT et ses métabolites
Table I: Summary of ecotoxicological studies targeting DDT and its metabolites

Type	Contenu	Résultat	Référence
Revue	Méthodes permettant de relier concentrations tissulaires et effets toxiques	<ul style="list-style-type: none">♦ 0.6 µg g⁻¹ (pf) : adultes et juvéniles♦ 0.7 µg g⁻¹ (pf) : embryons	(Beckvar <i>et al.</i> , 2005)
Compilation de données de surveillance	Mesures de contaminants dans les tissus de poissons et analyse de risque pour des espèces piscivores (vison, pygargue)	♦ 0.15 – 3.0 µg g ⁻¹ (pf)	(Hinck <i>et al.</i> , 2009)
Données de surveillance (1 lac)	Limite réglementaire en Chine pour la consommation de poisson	♦ 1 µg g ⁻¹ (pf)	(Wu <i>et al.</i> , 2013)

Le seuil de concentration tissulaire issu de la revue méthodologique (Beckvar *et al.*, 2005) permet donc de disposer d'un seuil protecteur du poisson lui-même, différent par conséquent du concept appliqué pour les autres substances (protection des prédateurs). Les auteurs reconnaissent d'ailleurs que leurs résultats sont à considérer avec prudence, en raison du nombre réduit d'études de toxicité à long terme sur ce groupe de composés.

(Hinck *et al.*, 2009) comparent des indicateurs statistiques issus de la distribution des concentrations estimées dans les poissons entiers avec des valeurs toxiques de référence (VTR) obtenues en combinant des niveaux sans effet observé (NOAEL) et une estimation de l'apport journalier pour l'espèce cible. Les VTR mentionnés dans cet article sont tirées d'articles plus anciens, dont (Beckvar *et al.*, 2005) cité plus haut.

Le critère d'interprétation retenu à titre conservatoire est une gamme de concentrations – entre 500 et 1000 ng g⁻¹ pf -.

ANNEXE II

1. INCIDENCE DU CRITÈRE (ECO)TOXICOLOGIQUE SUR L'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ : COMPARAISON AVEC LE CLASSEMENT AU TITRE DE L'ÉTAT CHIMIQUE (DCE)

Dans le cas des substances à surveiller dans le biote au titre de la DCE, les NQE sont soit des valeurs limites visant à protéger le consommateur, généralement transposées d'autres domaines réglementaires, soit des valeurs limites visant à protéger les espèces piscivores. En principe pour chaque substance on a comparé ces deux valeurs et retenu la plus contraignante (la plus basse) des deux.

Le guide pour la mise en œuvre des NQE-biote précise que dans le cas où la NQE est une valeur protectrice des consommateurs, elle devrait s'appliquer à des mesures de concentrations dans les parties comestibles, donc le filet. Quand elles s'appliquent à la protection des espèces piscivores, les mesures devraient être faites sur le poisson entier (E.C., 2014). Ce guide recommande par ailleurs (i) de comparer les NQE aux moyennes géométriques des concentrations mesurées, et (ii) d'ajuster le niveau trophique des poissons échantillonnés, avant de comparer à la NQE, qui concerne en principe des poissons de niveau trophique = 4.

Les substances recherchées dans cette étude et susceptibles d'être incluses par la France dans son rapport à la Commission Européenne sur l'état des masses d'eau sont les suivantes :

- PBDE
- Hexachlorobenzène
- Mercure
- PFOS
- PCDD/F + PCB-DL
- Hexabromocyclododécane

Par ailleurs, la liste des substances prioritaires à surveiller dans le biote comprend également des hydrocarbures aromatiques polycycliques (benzo(a)pyrène en tant que « marqueur » de la famille et fluoranthène), l'hexachlorobutadiène (HCBD), le dicofol et l'heptachlor (avec son dérivé époxyde).

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques étant métabolisés par les poissons, leur surveillance doit s'opérer dans les coquillages, en particulier ceux destinés à la consommation humaine. Ils n'ont donc pas été analysés en 2018 dans les poissons du Léman.

L'HCBD, le dicofol et l'heptachlor ont été analysés dans les échantillons de la campagne 2012, à savoir 5 corégones, 5 ombles, 3 truites, 5 lots de perche et 5 de lotes (Edder *et al.*, 2013) : toutes les mesures étaient inférieures aux limites de détection respectives. Leur recherche n'a donc pas été reconduite en 2018.

La discussion qui suit n'aborde pas l'ajustement en fonction du niveau trophique, dont l'effet est probablement modéré, mais seulement l'effet des critères (NQE et $QS_{sec-pois}$) sur l'évaluation de la qualité.

6. MERCURE, HBCDD

Pour ces deux paramètres, la NQE cible la protection des espèces piscivores. Il n'y a donc pas de différence entre le diagnostic porté dans cette étude et le diagnostic de conformité au titre de la DCE.

Mercure

Les poissons du Léman présentent tous en 2018 des concentrations supérieures à la NQE (cf. § 0). Cette situation n'est pas inattendue : dans une communication datant de 2013, Vignati *et al.* signalaient que les poissons de plusieurs grands cours d'eau et lacs européens dépassaient largement la NQE, dont ils défendaient par ailleurs les bases scientifiques (Vignati *et al.*, 2013). Dans le cas de substances « ubiquistes, persistantes, bioaccumulables et toxiques » (UPBT), ce qui est le cas du mercure, les Etats Membres peuvent rapporter séparément l'état des masses d'eau et justifier la non-conformité si toutes les mesures de réduction des émissions possibles ont été prises.

La question est donc de savoir si toutes les mesures possibles ont bien été prises, de part et d'autre du lac. Si toutes les mesures de réduction ont effectivement été prises dans le périmètre adéquat, on devrait observer une tendance décroissante des concentrations.

HBCDD

La matrice analysée (poisson entier) est conforme aux recommandations puisque la NQE cible la faune piscivore. Comme indiqué au § 0, aucun des poissons analysés lors de cette campagne ne présente de concentration supérieure à la NQE fixée à 167 ng g^{-1} (pf). Les moyennes géométriques respectives des concentrations mesurées chez lotes et gardons sont inférieures à la NQE d'environ un facteur 100, conduisant à un diagnostic de conformité pour ce paramètre.

7. PBDE, HCB, PFOS, PCDD/F + PCB-DL

Pour chacun de ces cinq paramètres, la NQE vise la protection des consommateurs ; il y a donc lieu de différencier le diagnostic CIPEL de la qualité au titre de la DCE.

PBDE

La NQE est égale à 0.0085 ng g^{-1} (pf) pour la somme des concentrations des congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154. Même si la matrice considérée n'est pas la même (filet pour la NQE et poisson entier pour la $QS_{\text{sec-pois}}$), et en admettant que les concentrations de PBDE dans le filet soient inférieures aux concentrations dans le poisson entier d'un facteur 2.5 à 3, comme cela a été montré sur des barbeaux et chevaines (Amiard *et al.*, 2016), tous les poissons analysés en 2018 seraient largement au-dessus de la NQE.

Cette situation est similaire à celle du mercure, les PBDE pouvant être considérés comme UPBT. Les mélanges techniques dont sont majoritairement issus les congénères formant ce paramètre prioritaire au titre de la DCE ayant été interdits depuis plus d'une décennie en Europe, leur présence dans le lac est due aux stocks résiduels – diffus dans le bassin versant, et au cycle biogéochimique global de ces substances.

HCB

La NQE de l'hexachlorobenzène est égale à 10 ng g^{-1} (pf).

La matrice analysée dans cette étude n'est pas optimale pour la comparaison à la NQE ; à l'instar de ce qui a été montré pour les PCB, on peut raisonnablement supposer que les concentrations dans le filet sont inférieures à celles de l'organisme entier. En effet, l'HCB est hydrophobe, et s'accumule préférentiellement dans les lipides, moins abondants dans le muscle que dans d'autres organes.

Sachant que la concentration maximale d'HCB relevée en 2018 dans les gardons et les lotes est inférieure à la NQE de plus d'un facteur 10, il paraît très improbable que la NQE soit dépassée dans les poissons du Léman.

PFOS

La NQE est égale à 9.1 ng g^{-1} (pf). Les moyennes géométriques pour les gardons et les lotes sont respectivement égales à $8.96 \pm 1.99 \text{ ng g}^{-1}$ et $7.96 \pm 1.35 \text{ ng g}^{-1}$ (pf). Quatre gardons sur les sept analysés pour cette substance présentent des concentrations dans le filet supérieures à la NQE (figure A1 ci-dessous). La conformité de la masse d'eau est donc au moins douteuse pour ce paramètre.

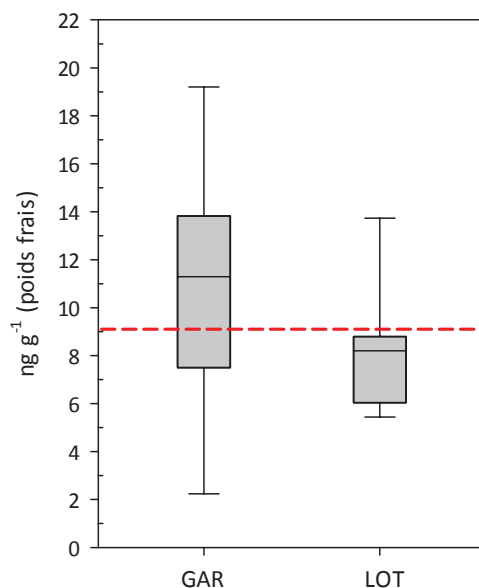


Figure A1 : Concentrations en PFOS dans les filets de gardons et lotes en 2018 en regard de la NQE

En toute rigueur, la comparaison à la NQE aurait dû s'effectuer après ajustement du niveau trophique, puisque la NQE s'applique en principe à des poissons de niveau trophique 4 (E.C., 2014), selon l'équation

$$C_{ajustée-TL} = C_{mesurée} \times TMF^{(4-TL)}$$

Où $C_{mesurée}$ renvoie à la concentration mesurée (ng g^{-1} pf), $C_{ajustée-TL}$ désigne la concentration ajustée en fonction du niveau trophique, TMF est le facteur d'amplification trophique pour la substance d'intérêt, et TL_i est le niveau trophique de l'espèce échantillonnée dans la masse d'eau considérée. La détermination de TMF nécessiterait une étude en soi (Kidd *et al.*, 2019), et n'a donc pas été tentée ici.

PCDD/F + PCB-DL

La NQE est égale à 0.0065 ng g^{-1} TEQ (pf), déterminée sur la base des TEF 2005 et applicable au filet, tandis que la $QS_{sec-pois}$ est égale à 0.0012 ng g^{-1} TEQ, applicable au poisson entier. Cette différence de matrice n'a été introduite qu'après la détermination de la NQE[†], et n'est donc pas en cause ici. L'identification du compartiment le plus sensible entre l'eau potable, la consommation humaine de poissons ou la faune piscivore, a résulté de rétro-calculs des concentrations équivalentes dans l'eau. Ces calculs sont reconnus comme assez incertains.

Dans le cas présent, l'estimation des concentrations dans le filet de gardons et de lotes à partir des mesures sur poissons entiers est également entachée d'incertitude. Peu de facteurs de conversion ont été publiés. Fliedner *et al.* notent que la pente de la régression entre PCDD/F + PCB-DL dans le filet et le poisson entier (brèmes, perches et chevaines) n'est pas significativement différente de 1 (Fliedner *et al.*, 2018). Toutefois, pour d'autres espèces comme la carpe, la charge en PCDD/F serait moins importante dans le muscle que dans le cerveau, les viscères et la graisse mésentérique (Kuehl *et al.*, 1987).

Si on admettait en première approximation que les concentrations dans le poisson entier sont peu différentes de celles dans le filet [puisque la pente de la régression n'est pas différente de 1 selon (Fliedner *et al.*, 2018)], alors les poissons du Léman seraient conformes à la NQE : moyennes géométriques égales à $2.21 \pm 1.81 \text{ pg g}^{-1}$ (pf), et à $1.53 \pm 1.56 \text{ pg g}^{-1}$ (pf) pour les gardons et les lotes respectivement, bien inférieures à la NQE de 6.5 pg g^{-1} (pf).

[†] Le guide pour l'implémentation des NQE-biote a été publié en 2014 E.C. (2014). *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document No. 32 on Biota monitoring (The implementation of EQS_{BIOTA}) under the Water Framework Directive*, European Union, tandis que le rapport de synthèse sur la détermination de la NQE pour ce paramètre est daté de 2011 (Sub-group on Review of the Priority Substances List, under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework directive (2011) *Dioxin and Dioxin-like PCBs EQS Dossier 2011 – 35 p*)

Pour ce paramètre, il est donc difficile de déterminer la conformité ou non sur la base des données actuellement disponibles.

8. CONCLUSION

Le critère d'interprétation choisi dans cette étude ($QS_{sec-pois}$) est *a priori* moins sévère que la NQE lorsque celle-ci a été déterminée par la protection des consommateurs, sauf dans le cas, complexe, des PCDD/F – PCB-DL. Cette observation est cependant à nuancer par l'influence des facteurs de conversion entre concentrations dans le filet et le corps entier. La comparaison des deux classifications est résumée dans le tableau ci-dessous :

Paramètre	Classement DCE	Qualité CIPEL
PBDE	Non conforme	Bonne qualité
Hexachlorobenzène	Conforme	Bonne qualité
Mercure	Non conforme	Mauvaise qualité
PFOS	Conforme (lotes) Probablement non conforme (gardons)	Bonne qualité
PCDD/F + PCB-DL	Conforme	Mauvaise qualité

Pour les PBDE et le mercure, tous deux UPBT, il est par conséquent d'autant plus important de surveiller attentivement les tendances.

BIBLIOGRAPHIE

- Alaee M, Arias P, Sjodin A, Bergman A (2003). An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environ Int*, 29 : 683-689.
- Alcock RE, Jones KC (1996). Dioxins in the environment: A review of trend data. *Environ Sci Technol*, 30 : 3133-3143.
- Amiard JC, Meunier T, Babut M (eds) (2016). PCB, environnement et santé, Vol. Lavoisier, Paris.
- Anderson C, Cabana G (2007). Estimating the trophic position of aquatic consumers in river food webs using stable nitrogen isotopes. *Journal of the North American Benthological Society*, 26 : 273-285.
- Babut M, Amiard J-C (2016). L'écotoxicité des PCB. In: Amiard J-C, Meunier T, Babut M. *PCB : environnement et santé* Lavoisier, Paris, 359-387.
- Barnthouse LW, Glaser D, DeSantis L (2009). Polychlorinated Biphenyls and Hudson River White Perch: Implications for Population-Level Ecological Risk Assessment and Risk Management. *Integr Environ Assess Manag*, 5 : 435-444.
- Barnthouse LW, Glaser D, Young J (2003). Effects of historic PCB exposures on the reproductive success of the Hudson River striped bass population. *Environ Sci Technol*, 37 : 223-228.
- Bayen S, Obbard JP, Thomas GO (2006). Chlorinated paraffins: A review of analysis and environmental occurrence. *Environ Int*, 32 : 915-929.
- Beckvar N, Dillon TM, Read LB (2005). Approaches for linking whole-body fish tissue residues of mercury or DDT to biological effects thresholds. *Environ Toxicol Chem*, 24 : 2094-2105.
- Bergman Å, Rydén A, Law RJ, de Boer J, Covaci A, Alaee M, Birnbaum L, Petreas M, Rose M, Sakai S, Van den Eede N, van der Veen I (2012). A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environ Int*, 49 : 57-82.
- Bhavsar SP, Gewurtz SB, McGoldrick DJ, Keir MJ, Backus SM (2010). Changes in Mercury Levels in Great Lakes Fish Between 1970s and 2007. *Environ Sci Technol*, 44 : 3273-3279.
- Cheab Z, Grandjean D, Kupper T, de Alencastro LF (2009). Brominated Flame Retardants in Fish of Lake Geneva (Switzerland). *Bull Environ Contam Toxicol*, 82 : 522-527.
- Chen D, Luellen D, La Guardia MJ, Harvey E, Mainor TM, Hale RC (2011). Do Temporal and Geographical Patterns of HBCD and PBDE Flame Retardants in U.S. Fish Reflect Evolving Industrial Usage? *Environ Sci Technol*, 45 : 8254-8261.
- Corvi C (1990). Polluants métalliques et Polychlorobiphényles dans la faune piscicole - Campagne 1989, Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman
- Corvi C (1992). Polluants métalliques et polychlorobiphényles dans la faune piscicole - Campagne 1991, Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman
- Corvi C, Khim-Heang S (1994). *Polluants métalliques et polychlorobiphényles dans la faune piscicole - campagne 1993*, Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman
- Corvi C, Khim-Heang S, Becker van Slooten K, Stegmüller A-M, Tarradellas J (1998). *Métaux et micropolluants organiques dans les poissons et les moules du Léman - campagne 1997*, Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman
- Corvi C, Khim-Heang S, Zimmerli P (2001). *Métaux et micropolluants organiques dans les poissons et les moules du Léman - campagne 2000*
- Corvi C, Macri G, 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, Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman
- Corvi C, Zimmerli P, Ortelli D, Khim-Heang S, Becker van Slooten K (2005). *Métaux et micropolluants organiques dans les eaux, les moules et les poissons du Léman*
- De Wit CA (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46 : 583-624.
- Du M, Lin L, Yan C, Zhang X (2012). Diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation, depuration, and bioisomerization of hexabromocyclododecanes in Zebrafish (*Danio rerio*). *Environ Sci Technol*, 46 : 11040-11046.
- E.C. (2011). Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document n° 27 - Technical Guidance for deriving Environmental Quality Standards. Report No. Technical Report - 2011-055
- E.C. (2014). Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document No. 32 on Biota monitoring (The implementation of EQS_{BIOTA}) under the Water Framework Directive, European Union
- ECHA (2000). European Union Risk Assessment Report: alkanes, C10-C13, chloro (CAS N° 85535-84-8)

- Edder P, Klein A, Babut M, Bieri S, Lods-Crozet B, Naffrechoux E, Raymond J-C (2015). *PCBs et dioxines dans les truites lacustres du Léman*, Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman
- Edder P, Ortelli D, Klein A (2013). *Micropolluants dans plusieurs espèces de poissons du Léman (campagne 2012)*, Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman
- EEA (2001). *Late lessons from early warnings: the precautionary principle 1896–2000*. Report No. Issue Report n°22, European Environment Agency
- Ezechiáš M, Covino S, Cajthaml T (2014). Ecotoxicity and biodegradability of new brominated flame retardants: A review. *Ecotoxicol Environ Safe*, 110 : 153-167.
- Feng MB, Qu RJ, Wang C, Wang LS, Wang ZY (2013). Comparative antioxidant status in freshwater fish *Carassius auratus* exposed to six current-use brominated flame retardants: A combined experimental and theoretical study. *Aquat Toxicol*, 140 : 314-323.
- Fliedner A, Rüdél H, Lohmann N, Buchmeier G, Koschorreck J (2018). Biota monitoring under the Water Framework Directive: On tissue choice and fish species selection. *Environ Pollut*, 235 : 129-140.
- Hinck JE, Schmitt CJ, Chojnacki KA, Tillitt DE (2009). Environmental contaminants in freshwater fish and their risk to piscivorous wildlife based on a national monitoring program. *Environmental Monitoring and Assessment*, 152 : 469-494.
- Houde M, Muir DCG, Tomy GT, Whittle DM, Teixeira C, Moore S (2008). Bioaccumulation and trophic magnification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan. *Environ Sci Technol*, 42 : 3893-3899.
- Hühnerfuss H (2000). Chromatographic enantiomer separation of chiral xenobiotics and their metabolites - A versatile tool for process studies in marine and terrestrial ecosystems. *Chemosphere*, 40 : 913-919.
- Hutcheson MS, Smith CM, Rose J, Batdorf C, Pancorbo O, West CR, Strube J, Francis C (2014). Temporal and Spatial Trends in Freshwater Fish Tissue Mercury Concentrations Associated with Mercury Emissions Reductions. *Environ Sci Technol*, 48 : 2193–2202.
- Kidd KA, Burkhard LP, Babut M, Borga K, Muir DCG, Perceval O, Ruedel H, Woodburn K, Embry MR (2019). Practical Advice for Selecting or Determining Trophic Magnification Factors for Application Under the European Union Water Framework Directive. *Integrated environmental Assessment & Management*, 15 : 266-277.
- Krogseth IS, Breivik K, Arnot JA, Wania F, Borgen AR, Schlabach M (2013). Evaluating the environmental fate of short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) in the Nordic environment using a dynamic multimedia model. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 15 : 2240-2251.
- Kuehl DW, Cook PM, Batterman AR (1987). Bioavailability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated Wisconsin River sediment to carp. *Chemosphere*, 16 : 667-679.
- Labadie P, Blasi C, Le Menach K, Geneste E, Babut M, Perceval O, Budzinski H (2019). Evidence for the widespread occurrence of short- and medium-chain chlorinated paraffins in fish collected at regional scale in the Rhône River basin (France). *Chemosphere*, 223
- Loizeau J-L, Makri S, Arpagaus P, Ferrari BJD, Casado-Martinez C, Benejam T, Marchand P (2017). *Rapp. Comm. int. prot eaux Léman contre pollut., Campagne 2016*
- Micropolluants métalliques et organiques dans les sédiments superficiels du Léman, CIPEL
- McElroy AE, Barron MG, Beckvar N, Kane Driscoll SB, Meador JP, Parkerton TF, Preuss TG, Steevens JA (2011). A review of the tissue residue approach for organic and organometallic compounds in aquatic organisms. *Integr Environ Assess Manag*, 7 : 50-74.
- Meador JP, Collier TK, Stein JE (2002). Use of tissue and sediment-based threshold concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) to protect juvenile salmonids listed under the US Endangered Species Act. *Aquatic Conserv- Mar Freshw Ecosyst*, 12 : 493-516.
- Meunier T, Bazin C (2016). Nomenclature des PCB et expression des résultats. In: Amiard JC, Meunier T, Babut M. *PCB, environnement et santé*. Lavoisier Tec & Doc, 60-91.
- Monosson E (1999). Reproductive and developmental effects of PCBs in fish: A synthesis of laboratory and field studies. *Rev Toxicol*, 3 : 25-75.
- Munschy C, Bely N, Héas-Moisan K, Olivier N, Loizeau V (2017). Tissue-specific distribution and maternal transfer of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their metabolites in adult common sole (*Solea solea* L.) over an entire reproduction cycle. *Ecotoxicol Environ Safe*, 145 : 457-465.
- Nakari T, Huhtala S (2010). In Vivo and In Vitro Toxicity of Decabromodiphenyl Ethane, a Flame Retardant. *Environmental Toxicology*, 25 : 333-338.
- Ortelli D, Edder P, Rapin F (2009). *Micropolluants dans les poissons et écrevisses du Léman (campagne 2008)*, Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman
- Peterson SA, Van Sickle J, Hughes RM, Schacher JA, Echols SF (2004). A biopsy procedure for determining filet and predicting whole-fish mercury concentration. *Arch Environ Contam Toxicol*, 48 : 99-107.

- Post DM (2002). Using stable isotopes to estimate trophic position: Models, methods, and assumptions. *Ecology*, 83 : 703-718.
- Ritscher A, von Arx U, Bouchex-Bellomie H, Buser A (2018). *Mercuré – utilisation, élimination et rejet dans l'environnement - Aperçu de la situation en Suisse*, Office Fédéral de l'Environnement (OFEV)
- Saborido Basconcillo L, Backus SM, McGoldrick DJ, Zaruk D, Sverko E, Muir DCG (2015). Current status of short- and medium chain polychlorinated n-alkanes in top predatory fish across Canada. *Chemosphere*, 127 : 93-100.
- Safe S (1987). Determination of 2,3,7,8-TCDD toxic equivalent factors (TEFs): Support for the use of the in vitro AHH induction assay. *Chemosphere*, 16 : 791-802.
- Safe S, Bandiera S, Sawyer T, Zmudzka B, Mason G, Romkes M, Denomme MA, Sparling J, Okey AB, Fujita T (1985). Effects of structure on binding to the 2,3,7,8-TCDD receptor protein and AHH induction-Halogenated biphenyls. *Environ Health Persp*, 61 : 21-33.
- Schramm KW, Winkler R, Casper P, Kettrup A (1997). PCDD/F in recent and historical sediment layers of Lake Stechlin, Germany. *Water Research*, 31 : 1525-1531.
- Stapleton HM, Letcher RJ, Baker JE (2004). Debromination of Polybrominated Diphenyl Ether Congeners BDE 99 and BDE 183 in the Intestinal Tract of the Common Carp (*Cyprinus carpio*). *Environ Sci Technol*, 38 : 1054-1061.
- Tomy GT, Budakowski W, Halldorson T, Whittle DM, Keir MJ, Marvin C, MacInnis G, Alae M (2004a). Biomagnification of α - and γ -Hexabromocyclododecane Isomers in a Lake Ontario Food Web. *Environ Sci Technol*, 38 : 2298-2303.
- Tomy GT, Palace VP, Halldorson T, Braekevelt E, Danell R, Wautier K, Evans B, Brinkworth L, Fisk AT (2004b). Bioaccumulation, Biotransformation, and Biochemical Effects of Brominated Diphenyl Ethers in Juvenile Lake Trout (*Salvelinus namaycush*). *Environ Sci Technol*, 38 : 1496-1504.
- Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Rose M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE (2006). The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol Sci*, 93 : 223-241.
- Van Metre PC, Babut M, Mourier B, Mahler BJ, Roux G, Desmet M (2015). Declining dioxin concentrations in the Rhone River, France, attest to the effectiveness of emissions controls. *Environ Sci Technol*, 49 : 12723-12730.
- Vignati DAL, Polesello S, Bettinetti R, Bank MS (2013). Mercury environmental quality standard for biota in europe: Opportunities and challenges. *Integr Environ Assess Manag*, 9 : 167-168.
- Wang Z, Cousins IT, Scheringer M, Hungerbühler K (2013). Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCA), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA) and their potential precursors. *Environ Int*, 60 : 242-248.
- Wu WJ, Qin N, Zhu Y, He QS, Ouyang HL, He W, Liu WX, Xu FL (2013). The residual levels and health risks of hexachlorocyclohexanes (HCHs) and dichloro-diphenyl-trichloroethanes (DDTs) in the fish from Lake Baiyangdian, North China. *Environ Sci Pollut Res*, 20 : 5950-5962.
- Wu Y, Tan H, Zhou C, Crimmins BS, Holsen TM, Pagano JJ, Chen D (2019). Spatial and Temporal Trends (2004 – 2016) of Selected Alternative Flame Retardants in Fish of the Laurentian Great Lakes. *Environ Sci Technol*, 53 : 1786-1796.
- Yang S, Fu Q, Teng M, Yang J (2015). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and fish tissues from lake Chaohu, central eastern China. *Archives of Environmental Protection*, 41 : 12-20.
- Zencak Z, Oehme M (2006). Recent developments in the analysis of chlorinated paraffins. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 25 : 310-317.
- Zennegg M, Kohler M, Hartmann PC, Sturm M, Gujer E, Schmid P, Gerecke AC, Heeb NV, Kohler HPE, Giger W (2007). The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. *Chemosphere*, 67 : 1754-1761.
- Zhou C, Cohen MD, Crimmins BA, Zhou H, Johnson TA, Hopke PK, Holsen TM (2017). Mercury Temporal Trends in Top Predator Fish of the Laurentian Great Lakes from 2004 to 2015: Are Concentrations Still Decreasing? *Environ Sci Technol*, 51 : 7386-7394.