

SURVEILLANCE DES MICROPOLLUANTS DANS LES RIVIÈRES DU BASSIN LÉMANIQUE À L'AIDE D'ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS

MONITORING OF MICROPOLLUTANTS IN RIVERS OF THE LAKE GENEVA BASIN USING PASSIVE SAMPLERS

CAMPAGNE 2019

PAR

Fabienne PFEIFFER, Susana MEDEIROS BOZIC et Nicolas ESTOPPEY

ÉCOLE DES SCIENCES CRIMINELLES – UNIVERSITÉ DE LAUSANNE
Faculté de Droit, des sciences criminelles et d'administration publique – Batochime – 1015 Lausanne

RÉSUMÉ

Le Conseil Scientifique de la CIPEL a décidé en 2018 d'initier une surveillance de polluants hydrophobes (PCBs, PBDEs et PAHs) dans les rivières du bassin lémanique avec des capteurs passifs. Ceci afin d'obtenir (i) une vision d'ensemble homogène de la présence de ces micropolluants, (ii) un abaissement des limites de quantification et (iii) des concentrations et charges de micropolluants pondérées dans le temps. Une première campagne en automne 2018 réalisée sur 46 sites a permis d'identifier les (portions de) cours d'eau présentant les plus grandes concentrations et charges de PCBs, PBDEs et PAHs dissous, rendant ainsi possible une priorisation des sites à surveiller. Afin de confirmer les tendances observées en 2018 et de fournir davantage d'informations sur les sources de pollutions potentielles, une seconde campagne a été réalisée au printemps 2019 sur 32 sites. Les capteurs ont été déployés par l'Ecole des Sciences Criminelles (ESC) de l'Université de Lausanne en collaboration avec les partenaires de la CIPEL (cantons de Vaud, Valais et Genève ainsi que la Communauté de Communes du Pays d'Évian – Vallée d'Abondance). Ces partenaires ont été formés de façon à ce qu'ils puissent assurer de manière autonome l'installation et la récupération des capteurs dans le futur. Afin d'acquérir davantage de connaissances sur la répartition des polluants hydrophobes entre la phase dissoute (échantillonnée avec les capteurs) et la phase particulaire, des données sur les concentrations dans les matières en suspension (MES) ont également été acquises sur deux sites en déployant des trappes à MES.

Ce rapport expose les résultats obtenus lors de la campagne 2019 et discute les similitudes et différences observées avec les résultats de la campagne 2018. Un suivi prioritaire (p.ex. 1x/an en période sèche et 1x/an en période humide) est suggéré dans le futur pour les cours d'eau où les concentrations les plus élevées (et dépassant parfois les seuils légaux) ont été mesurées :

- *Nant d'Avril, Vengeron, Venoge, Chamberonne, Arve (Passy) et Rhône (Evionnaz) pour les PCBs*
- *Nant d'Avril, Vengeron, Venoge, Chamberonne et Eau Froide de Roche pour les PBDEs*
- *Arve (Passy et Magland) pour les PAHs*

Ces cours d'eau mériteraient de faire l'objet d'investigations en se basant sur les sources potentielles de pollution discutées dans le présent rapport. Un suivi effectué à fréquence moins élevée (p.ex. tous les 5 ans) devrait être réalisé, idéalement dans le maximum de cours d'eau, mais en tout cas dans ceux où des concentrations élevées (et approchant parfois les seuils légaux) ont été mesurées lors d'une des deux campagnes ou lors de précédentes études :

- *Eau Froide de Roche, Canal Stockalper, Dranse et Aubonne pour les PCBs*
- *Vengeron, Nant d'Avril et Chamberonne pour les PAHs*

Comme en 2018, il a été montré que la charge de ces polluants dissous arrivant au Léman est principalement due au Rhône, ce dernier participant en 2019 à 76% des apports en PCBs, 77% en PBDEs et 86% en PAHs. Les charges de PCBs, PBDEs et PAHs dans l'Arve représentent quant à elles respectivement 33%, 25% et 36% de celles du Rhône après leur confluence à Genève. Ainsi, un suivi régulier (p.ex. 1x/an) devrait aussi être réalisé dans le Rhône en Valais (Porte du Scex) et dans l'Arve (La Jonction) et le Rhône à Genève (site en amont de la confluence avec l'Arve à définir) pour mesurer ces différentes charges. L'acquisition de ces données dans le temps devrait également permettre de déterminer si le lac joue un rôle de « réservoir » pour ces polluants.

ABSTRACT

In 2018, the Scientific Committee of the CIPEL decided to initiate a monitoring process for hydrophobic pollutants (PCBs, PBDEs and PAHs) in the rivers of the Lake Geneva basin using a passive sampling-based approach. The objectives were to obtain (i) a homogeneous overview of the presence of micropollutants, (ii) low limits of quantification and (iii) time-weighted average concentrations and loads of micropollutants. A first campaign was conducted in Autumn 2018 at 46 sites. The streams with the highest concentrations or loads of dissolved PCBs, PBDEs and PAHs were identified. A second campaign was conducted in Spring 2019 at 32 sites. Its goals were to confirm the trends observed in 2018 and to accumulate more information on potential pollution sources. The samplers were deployed by the School of Criminal Justice (ESC) of the University of Lausanne in collaboration with CIPEL partners (Cantons of Vaud, Valais and Geneva as well as the Community of Communes of the Pays d'Evian - Abondance Valley). These partners were trained in order to deploy passive samplers autonomously in the future. In addition to the passive samplers, suspended matter (SM) traps were installed at two sites to measure the concentration of pollutants in SM. The concentrations in the dissolved and particulate phase (measured by passive samplers and SM traps, respectively) were compared, in order to gain knowledge on the distribution of hydrophobic pollutants.

The present paper exposes the results of the 2019 campaign and discusses similarities and differences observed between those results and the ones of 2018. A high frequency monitoring (e.g. once per year during dry season and once per year during humid season) is suggested for the streams with the highest concentrations (which sometimes exceed legal thresholds):

- *Nant d'Avril, Vengeron, Venoge, Chamberonne, Arve (Passy) and Rhone (Evionnaz) for PCBs*
- *Nant d'Avril, Vengeron, Venoge, Chamberonne and Eau Froide de Roche for PBDEs*
- *Arve (Passy and Magland) for PAHs*

Additionally, investigations of pollution sources of those rivers should be conducted. Those investigations could be based on the list of the potential sources discussed in this report. Less frequent monitoring (e.g. every 5 years) should be conducted ideally on as many sites as possible. If this is not possible, at least the streams with high concentrations (sometimes approaching legal thresholds) measured in one of the campaigns or previous studies should be monitored:

- *Eau Froide de Roche, Canal Stockalper, Dranse and Aubonne for PCBs*
- *Vengeron, Nant d'Avril and Chamberonne for PAHs*

Like in 2018, the load of the (dissolved) pollutants released into Lake Geneva is mainly due to the Rhone River. In 2019, it contributed to 76% of the PCB, 77% of the PBDE and 86% of the PAH inputs in the Lake. The loads of PCBs, PBDEs and PAHs in the Arve River makes up, respectively, 33%, 25% and 36% of the loads in the Rhone River after their confluence in Geneva. Therefore, a regular survey (e.g. once per year) of the Rhone in Canton Valais (Porte du Scex) as well as of the Arve (La Jonction) and of the Rhone in Canton Geneva (site upstream of the confluence with the Arve to be defined) should be conducted to measure the above-mentioned loads of pollutants. Over time, this data might help understand if the lake has a role of "reservoir" for these pollutants.

1. INTRODUCTION

Un des rôles de la CIPEL selon son Plan d'action 2011-2020 est d'**assurer une veille de la qualité des eaux du bassin lémanique par rapport aux micropolluants**. Pour ce faire, la CIPEL définit des campagnes de mesure, identifie les sources de pollution potentielles à l'échelle de son territoire et collecte, agrège et valorise les données afin de fournir des recommandations à destination des Etats. Dans le cadre de cette mission, le conseil scientifique de la CIPEL a décidé en 2018 d'**initier un processus de surveillance des rivières du bassin lémanique avec des capteurs passifs** afin d'obtenir :

- i. une **vision d'ensemble homogène** de la présence en micropolluants. Actuellement, les méthodes, les fréquences d'échantillonnage et la liste des substances recherchées peuvent varier d'un bassin à l'autre et d'une entité à l'autre, ce qui rend la comparaison difficile à l'échelle du bassin lémanique. Le déploiement à grande échelle des capteurs passifs permet de fournir des résultats comparables entre eux et une vision globale de la situation (Lohmann et al., 2017).
- ii. un abaissement des **limites de quantification** (LOQ). Certains micropolluants qui sont présents à des concentrations particulièrement faibles dans l'eau (ng/L voire pg/L) sont difficilement mesurables avec les méthodes basées sur l'échantillonnage actif. Les capteurs passifs permettant un enrichissement in-situ des polluants dans le polymère (plusieurs dizaines de litres d'eau échantillonnés par jour), une sensibilité très élevée est atteinte sur une période d'échantillonnage typique de 4 à 6 semaines (Jacquet et al., 2014).
- iii. des **concentrations et charges de micropolluants pondérées dans le temps**. Dans de nombreux cours d'eau du bassin lémanique, les prélèvements sont ponctuels et ne donnent que des valeurs instantanées de la pollution à un moment précis. Lorsque les capteurs passifs opèrent en régime linéaire, ils permettent un échantillonnage intégratif, c'est-à-dire qu'ils prennent en compte les polluants provenant de contaminations épisodiques et fournissent des concentrations moyennes pour la période d'échantillonnage (Vrana et al., 2005).

Dans un premier temps, il a été décidé de se focaliser sur **trois classes de composés hydrophobes** - les polychlorobiphényles (PCBs), les polybromodiphényléthers (PBDEs) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs). Des composés de chacune de ces classes figurent dans la liste des substances "prioritaires" (voire "dangereuses prioritaires") de la directive cadre sur l'eau (DCE). Leurs émissions, rejets et pertes doivent donc être progressivement arrêtés ou supprimés. De précédentes études portant sur les poissons et sédiments du Léman (et de ses affluents) ont révélé des dépassements des critères d'évaluation pour certains de ces polluants (Schmid et al., 2010; Edder et al., 2013; Edder and Klein, 2015; Loizeau et al., 2015; Casado Martinez et al., 2016; Babut et al., 2019). Le but de la surveillance initiée par la CIPEL est de **mettre en évidence les cours d'eau les plus pollués** et de **faire des hypothèses quant aux sources de pollution** pour permettre ensuite aux Etats de mener des investigations et de réduire l'arrivée de ces polluants dans les eaux du bassin lémanique.

En automne 2018, des capteurs passifs ont été déployés sur 46 sites par l'Ecole des Sciences Criminelles (ESC) de l'Université de Lausanne en collaboration avec les partenaires de la CIPEL (cantons de Vaud, Valais et Genève et l'Agence de l'Eau). Les résultats de cette première campagne ont permis de mettre en évidence les cours d'eau présentant les concentrations et charges de PCBs, PBDEs et PAHs les plus élevées, permettant ainsi une priorisation des sites pour une deuxième campagne de mesure. En printemps 2019, des **capteurs passifs ont été déployés sur 32 sites** afin de confirmer les tendances et d'élargir les connaissances sur les résultats observés en 2018.

Les capteurs passifs échantillonnent les polluants de la phase dissoute et non ceux de la phase particulaire (Miège et al., 2015). Pour déterminer les concentrations de polluants sur la matière en suspension (MES) et, lorsque cela est possible, obtenir une estimation de la répartition des polluants entre les fractions dissoute et particulaire, des **trappes à MES** ont été installées (en parallèle aux capteurs passifs) dans huit cours d'eau en 2018. Les deux cours d'eau ayant présenté les plus grandes concentrations en polluants sur les MES ont pu être à nouveau échantillonnés à l'aide des trappes en 2019.

Ce rapport expose les résultats obtenus lors de la campagne 2019 et discute les similitudes et différences observées avec les résultats de la campagne 2018. Une **priorisation** des sites pour de futurs suivis est proposée. Dans l'optique d'investiguer les cours d'eau les plus problématiques, des **sources potentielles de pollution** sont données en se basant sur les profils de polluants observés, la littérature et les connaissances des partenaires de la CIPEL.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODE

2.1. COMPOSÉS CIBLES

L'objectif étant de réaliser une surveillance à grande échelle à un prix raisonnable, seule une sélection des congénères de PCBs, PBDEs et PAHs les plus présents dans l'environnement est quantifiée. Il s'agit des **7 PCBs indicateurs** (iPCBs, IUPAC nos. 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180)⁴, des **6 PBDEs sur la somme desquels la norme de la DCE est fixée** (IUPAC nos. 28, 47, 99, 100, 153 et 154) et de **15 des 16 PAHs définis comme prioritaires par l'US-EPA** (acénaphthène, acénaphthylène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[a]pyrène, benzo[b]-fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[ghi]perylène, indeno[1,2,3-cd]pyrène, dibenzo[a,h]-anthracène). Ces composés sont hydrophobes ($\log K_{OW}$ compris entre 3.92 et 7.9) ; leur structure, leur acronyme et leurs caractéristiques clés pour l'échantillonnage passif sont données à l'Annexe 1.

2.2. CAPTEURS PASSIFS

2.2.1. Sélection des capteurs et recours aux composés de référence et performance

Les **bandelettes en caoutchouc de silicone** (polymère aussi connu sous le nom de polydiméthylsiloxane, PDMS) ont été sélectionnées pour cette étude. Elles font partie des capteurs passifs présentant les meilleures caractéristiques pour échantillonner les composés hydrophobes dans les rivières. En effet, le taux d'échantillonnage étant de plusieurs dizaines de litres d'eau par jour, le facteur de concentration des polluants dans les capteurs est extrêmement élevé (Smedes and Booij, 2012; Jacquet et al., 2014). De plus, l'équilibre entre l'eau et le silicone étant atteint après plusieurs mois pour les PCBs, les PBDEs et les PAHs avec un $\log K_{OW} > 5$, la cinétique d'absorption des composés dans le capteur est linéaire pendant plusieurs semaines (voire plusieurs mois) pour la majorité des composés cibles (Estoppey et al., 2014; Jacquet et al., 2014). Dans ces conditions, l'échantillonnage est dit intégratif (prise en compte des contaminations épisodiques), fournissant ainsi une moyenne pondérée dans le temps. En outre, la résistance physique des bandelettes en silicone permet de les déployer dans des rivières à fort débit et, ce capteur étant monophasique, l'extraction en laboratoire est relativement simple (Smedes et al., 2010; Estoppey, 2017).

Etant donné que les taux d'échantillonnage dépendent des conditions d'exposition (et en particulier de la vitesse de l'eau), des **composés de référence et performance (PRCs)** ont été chargés sur les bandelettes silicone avant le déploiement. La dissipation des PRCs et l'absorption des polluants étant influencées de la même manière par les conditions environnementales, l'étude de la dissipation des PRCs permet de déterminer les taux d'échantillonnage propres à chaque site (Booij and Smedes, 2010; Lohmann et al., 2012).

2.2.2. Procédures appliquées aux capteurs

Les étapes de la procédure appliquée aux capteurs passifs sont tirées de Estoppey et al. (2016) et Estoppey (2017). Elles sont expliquées brièvement ci-dessous. Pour plus de détails, le lecteur peut se référer au rapport de la campagne 2018 (Estoppey et al., 2019).

Préparation : A partir de feuilles de silicone (SSP-M823, épaisseur de 0.25 mm, Shielding-solutions), des bandelettes de 9 x 20 cm ont été découpées et quatre trous (diamètre de 4 mm) ont été réalisés à une de leurs extrémités. Les bandelettes ont été nettoyées par extraction au Soxhlet avec de l'acétate d'éthyle (100 h) et du méthanol (48 h). Ensuite, les bandelettes ont été chargées avec les PRCs (biphényle-d10, PCBs 1, 2, 3, 10, 14, 21, 30, 50, 55, 78, 104, 145 et 204). Une bouteille ambrée (125 mL) contenant 5 bandelettes (4 bandelettes à déployer et 1 « blanc de terrain ») a été préparée pour chaque site (Figure 1A). Toutes les bouteilles ont été conservées au congélateur (-20°C) jusqu'au déploiement.

Déploiement : Les bouteilles ambrées contenant les capteurs ont été transportées sur le terrain dans une glacière. Pendant qu'un capteur était constitué, une bandelette « blanc de terrain » a été exposée à l'air sur une feuille d'aluminium. Un capteur à proprement parler était composé de deux bandelettes. Les deux bandelettes ont été fixées à une tige filetée (Figure 1B), qui a été fixée à un fer à béton, un câble ou un tube en aluminium (en fonction du site ; voir chapitre 2.4.2). Deux capteurs ont été déployés par site, idéalement à des endroits où la vitesse de l'eau était de 20 à 40 cm/s (pour obtenir de bonnes LOQ et être au maximum dans la fenêtre intégrative, voir chapitre 3.1). A la fin de la période d'échantillonnage, les bandelettes ont été retirées de l'eau, nettoyées du biofilm présent et séchées avec du papier mouchoir (Figures 1C et 1D). Pendant ces manipulations,

⁴ Contrairement aux PCBs type dioxines (dl-PCBs), les iPCBs ne figurent pas dans la liste des substances prioritaires de la DCE. Toutefois, comme les PCBs étaient commercialisés sous forme de mélanges, il est raisonnable d'affirmer que les affluents du Léman constituant les apports en iPCBs les plus importants sont aussi ceux qui auront les apports en dl-PCBs les plus importants.

le « blanc de terrain » a été à nouveau exposé à l'air (Figure 1E). Toutes les bandelettes ont été stockées dans des récipients en verre ambrés au congélateur jusqu'au jour de l'extraction.

Extraction : Les bandelettes déployées et les « blancs de terrain » ont été extraits dans un Soxhlet (Figure 1F) pendant 16 h avec de l'hexane (150 mL). Un mélange de standards internes (0.3 mL d'une solution à une concentration de 50 ng/mL de ^{13}C -PCBs, 7.5 ng/mL de ^{13}C -PBDE et 125 ng/mL de PAHs deutérés) a été ajouté aux bandelettes avant l'extraction. Un seul capteur par site a été extrait.

Purification : Les extraits ont subi une purification sur colonne d'oxyde d'alumine (6 g) et de gel de silice (6 g) en utilisant de l'hexane et du dichlorométhane comme solvants d'élution. Après la purification un échange de solvant a été effectué en remplaçant les solvants précédents par de l'isooctane. Les extraits (0.3 mL) ont été conservés au congélateur (-20°C) jusqu'à l'analyse.

Analyse : Les analyses ont été réalisées par un GC-MS/MS muni d'un injecteur PTV et d'une colonne ZB-5MS (20 m x 0.18 mm, id 0.18 µm). Une courbe de calibration (PCBs : 0.3 à 200 ng/mL, PBDEs : 0.8 à 31.3 ng/mL, PAHs : 0.8 à 500 ng/mL) a été réalisée tous les 12 échantillons. Les standards internes ont été utilisés pour compenser les pertes lors de l'extraction, de la purification et de l'analyse.

Interprétation : Pour déterminer les concentrations aqueuses de polluants dans les cours d'eau (pg/L) à partir des concentrations de polluants mesurées dans les capteurs (ng polluant/g silicone), la connaissance du taux d'échantillonnage (L/jour), de la masse du capteur (g) et de la durée d'échantillonnage (jour) est nécessaire. Le taux d'échantillonnage a été déterminé à partir des PRCs présents dans les « blancs de terrain » (quantité initiale) et dans les capteurs déployés (quantité non-dissipée) comme illustré à l'Annexe 2. Afin de déterminer la charge de polluants, les concentrations aqueuses (pg/L) ont été multipliées par les débits des cours d'eau (L/s). Les données de débits ont été fournies par l'OFEV, le DREAL et les veilles hydrologiques cantonales ou ont été estimées à partir des mesures réalisées sur le terrain lorsqu'aucune station n'était présente (voir Annexe 3).

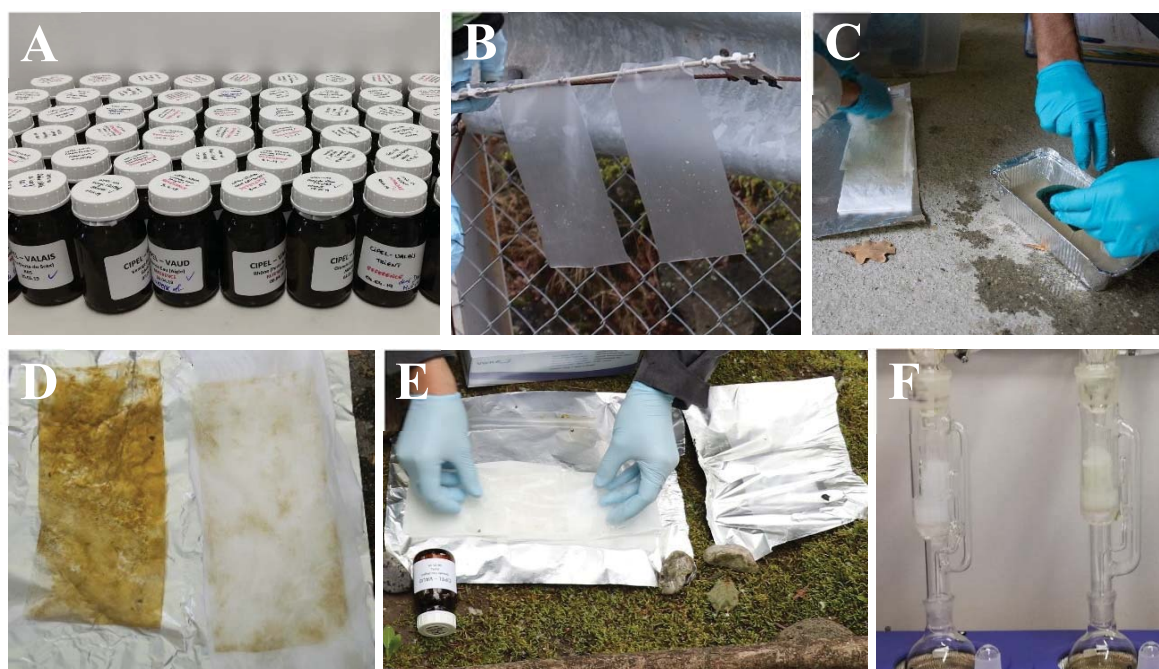


Figure 3 : (A) Bouteilles en verre ambré utilisées pour déployer les capteurs à chaque site. (B) Capteur constitué de deux bandelette silicone maintenues à un câble par une tige filetée, deux pièces en plexiglas et des brides en plastique. (C) Nettoyage du biofilm présent sur une bandelette à l'aide d'une éponge et d'eau du site dans une barquette en aluminium. (D) Comparaison entre deux bandelettes du même site, avant et après nettoyage du biofilm. (E) Séchage d'un capteur exposé et exposition simultanée d'un « blanc de terrain » à l'air (feuille d'aluminium à droite). (F) Extraction Soxhlet des bandelettes avec de l'hexane.

Figure 16 : (A) Brown glass bottles used to deploy samplers on each site. (B) One sampler (two silicone strips) maintained to a cable by a threaded rod, two pieces of plexiglass and zip ties. (C) Removing of biofilm present on strips using a scourer and site water (in an aluminium foil tray). (D) Comparison between two strips from the same site, before and after biofilm removing. (E) Drying of exposed silicone strips and simultaneous exposure of a « field blank » to air (aluminium foil on the right). (F) Soxhlet extraction of strips with hexane.

2.3. TRAPPES À MATIÈRE EN SUSPENSION

Etant donné que les capteurs passifs échantillonnent les polluants de la phase dissoute et non ceux de la phase particulaire (Miège et al., 2015), des trappes à matière en suspension (MES) telles que décrites par Phillips et al. (2000) ont été déployées en parallèle aux capteurs sur trois sites⁵ (voir Figure 2 et Tableau 1). Un des objectifs était d'étudier l'évolution de la concentration dans les MES entre les deux campagnes. L'autre objectif était d'évaluer à quel point la concentration totale (fraction dissoute + fraction particulaire) peut être estimée à partir des concentrations mesurées avec les capteurs (fraction dissoute) pour un cours d'eau donné lorsque les données de concentrations en MES dans l'eau sont disponibles. Les étapes de procédures appliquées aux trappes sont décrites et illustrées dans le rapport de la campagne 2018 (Estoppey et al., 2019). Elles ne sont décrites que très brièvement ici. Dans la rivière, les trappes ont été fixées à deux socles en acier inoxydable. A la fin de la période d'échantillonnage, le contenu des trappes (MES et eau) a été versé dans une cuve en acier inoxydable. Après décantation en chambre froide (minimum 24 h), la majorité de l'eau a été retirée et les échantillons ont ensuite été lyophilisés. Ils ont subi les mêmes étapes d'extraction, de purification et d'analyse que les capteurs passifs (voir chapitre 2.2.2), mais en réalisant deux répliques par site (masse extraite : 3 g).

2.4. SITES D'ÉCHANTILLONNAGE ET AMÉNAGEMENT

2.4.1. Choix des rivières

Lors de la campagne « automne 2018 », des capteurs passifs ont été déployés sur 46 sites, sélectionnés sur la base (a) du réseau de surveillance pérenne (CIPEL, 2017), (b) d'une étude sur les PCBs de Grelot (2016), (c) de suggestions du groupe de travail (GT) « Pollutions industrielles » (CIPEL, 2018) et (d) d'une suggestion de l'ESC (site n°46 à l'embouchure de la Dranse). Ces sites sont référencés sur la carte de la Figure 2 et détaillés dans le Tableau 1. La campagne 2018 a permis d'identifier les portions de cours d'eau présentant les plus grandes concentrations et charges de PCBs, PBDEs et PAHs dissous, rendant ainsi possible une priorisation des sites à surveiller. Pour la campagne 2019, il a été décidé de réduire le nombre total de sites à 32 (en noir dans le Tableau 1). Les **sites qui n'ont pas été retenus** pour cette deuxième campagne (en gris dans le Tableau 1) sont :

- les sites dans le **Borne (n°3), l'Edian (n°6), le Foron de Taninges (n°7), le Giffre (n°8), le Grand Foron (n°9) et le Borgne (n°27)**. Ces cours d'eau présentaient de faibles concentrations de micropolluants en 2018 et, de par leur débits modérés (< 4 m³/s), présentaient également de faibles charges. A noter qu'en 2019 leur contribution a été prise en compte par l'intermédiaire des cours d'eau qui recueillent leurs eaux (Arve, Dranse et Rhône) et dans lesquels des capteurs étaient installés.
- les sites dans le **Rhône au niveau de Raron (n°34), Turtmann (n°36), Collombey (n°30) (Rhône VS) et de la retenue de Verbois (n°41) (Rhône GE)**, ainsi que dans l'**Arve au niveau de Bonneville (n°43) et du Pont de Zone (n°12)**. Ces sites n'ont pas été jugés prioritaires parmi les différents sites suivis dans ces deux cours d'eau en 2018 (8 sites dans le Rhône VS, 3 sites dans le Rhône GE, 6 sites dans l'Arve). Pour 2019, il a été décidé de conserver les sites où des problèmes ont été mis en évidence (augmentation de la charge de PCBs dans le Rhône entre Sion (n°32) et Evionnaz (n°31) ; concentration élevée de PAHs dans l'Arve à Passy (n°42) et Magland (n°1)). Les autres sites conservés sont ceux présents aux « extrémités » amont et aval de ces deux cours d'eau (Brigue (n°29) et Porte du Scex (n°33) pour le Rhône VS, le Lignon (n°11) et Chancy (n°14) pour le Rhône GE, Passy (n°42) et la Jonction (n°11) pour l'Arve). Deux autres sites (Rhône - amont Monthey (n°32) et Arve - Veyrier (n°2)) sont également conservés pour avoir l'état de la situation avant les traversées des agglomérations de Monthey et Genève.
- le site dans la **Venoge au niveau de Daillens (n°45)**. Ce site proposé en 2018 par le GT « pollution industrielle » n'ayant pas révélé de concentrations problématiques et étant donné qu'un site est déjà présent plus en aval dans la Venoge (Les Bois, n°25), il a été décidé de ne pas le retenir en 2019.
- les sites dans la **Dullive (n°19) et le Grand Canal (n°21)**. Bien que ces cours d'eau se jettent directement dans le Léman, il a été décidé de ne pas les intégrer à la campagne 2019 car il ne faisait pas partie de la tournée des partenaires (DGE-VD) cette année-là. En 2018, les concentrations de polluants y étaient relativement faibles, mais il ne peut être exclu qu'elles puissent augmenter en fonction de la saison et événements climatiques. Il serait donc utile de les suivre ponctuellement dans le futur pour vérifier que les concentrations ne sont pas problématiques.

⁵ La trappe déployée dans l'Aubonne (n°16) n'a malheureusement pas pu être récupérée à cause de la très forte augmentation de débit (voir chapitre 3.4)

Un **nouveau site** a été défini en 2019 dans le **Trient au niveau de Vernayaz (n°47)** pour déterminer si l'augmentation de charge de PCBs observée dans le Rhône entre Sion et Evionnaz en 2018 pouvait s'expliquer par un éventuel apport de PCBs provenant du Trient (qui pourrait être dû au gros chantier de la centrale de pompage-turbinage de Nant de Drance). Finalement, notons que, pour des raisons pratiques (variations de hauteurs d'eau trop importantes), l'emplacement du site de l'Arve proche de la confluence avec le Rhône (n°11) a été modifié en 2019. Il n'était plus au niveau de l'Ecole de Médecine (x : 2499386, y : 1116892), mais au niveau de la Jonction (x : 2498676, y : 1117420).

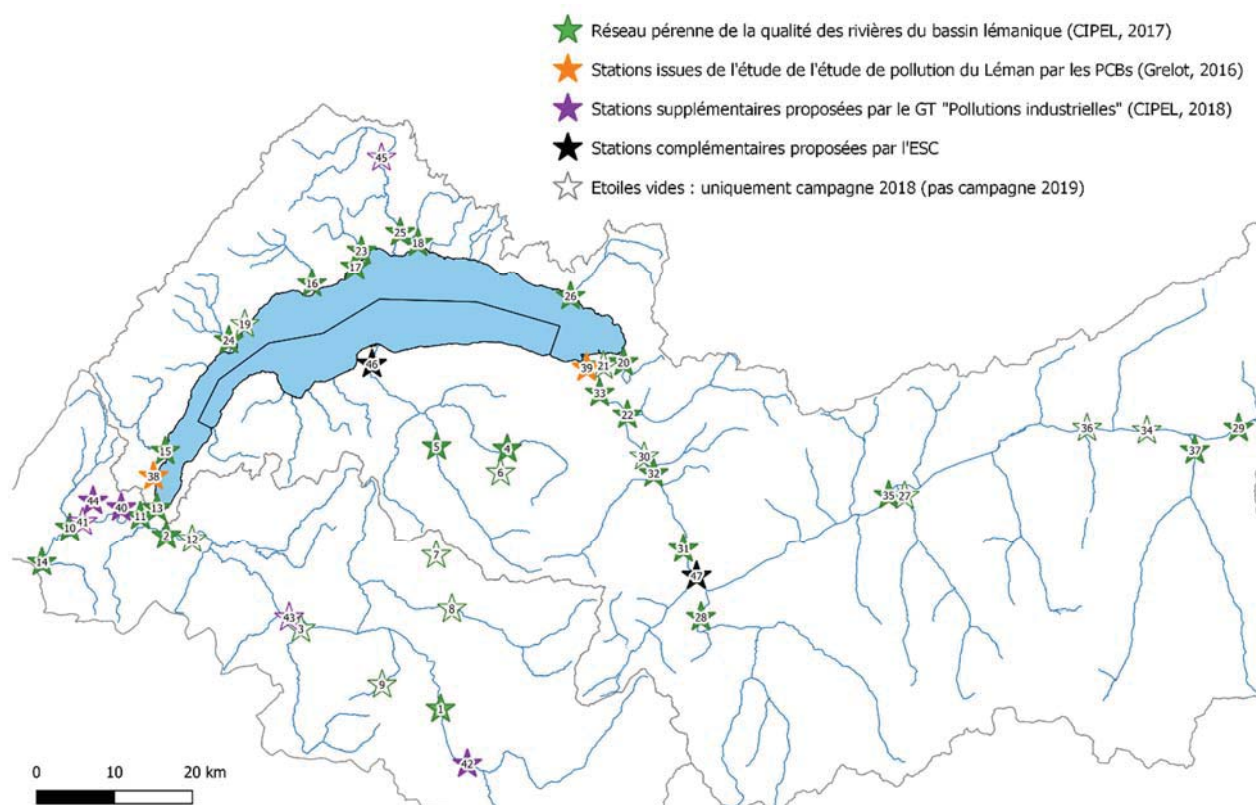


Figure 2 : Localisation des 32 sites retenus pour le déploiement des capteurs passifs en 2019 (étoiles pleines) et de 15 sites de 2018 non retenus en 2019 (étoiles vides ; voir raisons dans le texte). Des trappes à MES ont été déployées aux sites n°16, 18 et 25.

Figure 2 : Location of the 32 sampling sites chosen for passive sampler deployment in 2019 (filled stars) and of the 15 sites only sampled in 2018 (empty stars; see reasons in text). SM traps were deployed at sites 16, 18 and 25.

Tableau 1 : Information détaillées concernant les sites sur lesquels les capteurs passifs et la trappes MES ont été déployés.

Table 1: Detailed information of sampling sites for passive samplers and SM traps.

	Cours d'eau	Lieu	x	y	Réseau	n° site	Méthode	Installation	Récupération	Trappe
Valais (CH)	Canal Stockalper	Port-Valais	2555971	1136537		39	Fer à béton	12-avril	29-mai**	-
	Drance	Martigny	2570639	1104399	NAWA	28	Fer à béton	8-avril	13-mai	-
	Rhône	Brig amont STEP	2639648	1128778	NAWA	29	Câble	8-avril	13-mai	-
	Rhône	Evionnaz amont	2568387	1113150	VS	31	Câble	8-avril	13-mai	-
	Rhône	Monthey amont	2564575	1122920	VS	32	Câble	8-avril	13-mai	-
	Rhône	Porte-du-Scex	2557644	1133280	NADUF	33	Câble	12-avril	22-mai	-
	Rhône	Sion centre	2594734	1120116	NAWA	35	Câble	12-avril	13-mai	-
	Trient	Vernayaz	2570070	1109618		47*	Fer à béton	8-avril	13-mai	-
	Vispa	Visp amont	2634030	1125900	NAWA	37	Fer à béton	8-avril	13-mai	-
	Borgne	Bramois	2596779	1120040	VS	27	Fer à béton	Campagne 2018		
	Rhône	Raron	2627869	1128469	VS	34	Câble	Campagne 2018		
	Rhône	Turtmann	2620192	1128784	VS	36	Fer à béton	Campagne 2018		
	Rhône	Collombey SATOM	2563344	1125100	VS	30	Câble	Campagne 2018		
Vaud (CH)	Aubonne	Le Coulet	2520710	1147425	NAWA	16	Fer à béton	2-avril	7-mai	Socles
	Boiron	Lac Tolochenaz	2526245	1149626	NAWA	17	Fer à béton	2-avril	7-mai	-
	Chamberonne	UNIL Vidé	2534324	1152734	VD	18	Fer à béton	2-avril	7-mai	Socles
	Eau Froide de Roche	Rennaz	2560711	1137230	VD	20	Fer à béton	3-avril	8-mai	-
	Grande Eau	Aigle amont Rhône	2561194	1130477	NAWA	22	Fer à béton	3-avril	8-mai	-
	Morges	Morges	2527055	1151692	VD	23	Fer à béton	2-avril	7-mai	-
	Promenthouse	Le Rancho	2510036	1140072	NAWA	24	Fer à béton	2-avril	7-mai	-
	Venoge	Les Bois	2532031	1154081	NAWA	25	Fer à béton	2-avril	7-mai	Socles
	Veveyse	Vevey	2553902	1145771	NAWA	26	Fer à béton	3-avril	8-mai	-
	Dullive	Dullive amont STEP	2512081	1142164	VD	19	Fer à béton	Campagne 2018		
	Grand Canal	Embouchure	2558127	1136806	VD	21	Fer à béton	Campagne 2018		
	Venoge	Dailens	2529631	1163678	VD	45	Fer à béton	Campagne 2018		
Genève (CH)	Allondon	Embouchure	2489624	1115899	GE	10	Fix. rocher	10-avril	17-mai	-
	Arve	Veyrier	2502016	1114875	GE	2	Fix. béton	10-avril	17-mai	-
	Arve	Jonction	2498676	1117420	NAWA	11	Fix. béton	10-avril	17-mai	-
	Léman	Paquis	2500810	1118472	GE	13	Fix. béton	10-avril	17-mai	-
	Rhône	Chancy RG	2486038	1111406	NAWA	14	Fix. rocher	10-avril	17-mai	-
	Versoir	Versoir amont CFF	2501878	1125800	GE	15	Fer à béton	10-avril	17-mai	-
	Le Vengeron	Pregny-Chambésy	2500367	1122558		38	Fer à béton	10-avril	17-mai	-
	Rhône	Le Lignon	2496228	1118522	GE	40	Fix. métal	10-avril	17-mai	-
	Nant d'Avril	Bourdigny	2492605	1119389	GE	44	Fer à béton	10-avril	17-mai	-
	Rhône	Retenue Verbois	2491273	1116666	GE	41	Fix. béton	Campagne 2018		
Haute-Savoie (FR)	Arve	Magland	2537222	1092637	RCS	1	Fer à béton	9-avril	15-mai	-
	Arve	Arve à Passy 2	2540649	1085665	SM3A	42	Fer à béton	9-avril	15-mai	-
	Dranse	Abondance	2545777	1126093	RCS	4	Fer à béton	9-avril	15-mai	-
	Dranse	Morzine à la Baume	2536709	1126396	RCS	5	Fer à béton	9-avril	15-mai	-
	Dranse	Pont de Dranse	2528410	1137007		46	Fer à béton	9-avril	19-juin**	-
	Arve	Pont-de-Zone	2505318	1114397	RCS	12	Fer à béton	Campagne 2018		
	Arve	Arve à Bonneville	2517783	1104350	SM3A	43	Fer à béton	Campagne 2018		
	Borne	St-Pierre-en-Faucigny	2519291	1102898	RCS	3	Fer à béton	Campagne 2018		
	Edian	Abondance	2544911	1123049	RRP	6	Fer à béton	Campagne 2018		
	Foron de Taninges	Taninges	2536654	1112354	RRP	7	Fer à béton	Campagne 2018		
	Giffre	Taninges	2538664	1105439	RCS	8	Fer à béton	Campagne 2018		
	Grand Foron	Le Reposoir	2529704	1095755	RRP	9	Fer à béton	Campagne 2018		

* Nouveau site - non investigué lors de la campagne 2018 (site n°47).

** Récupération des capteurs retardée à cause d'un niveau d'eau trop élevé (site n°39 et 46).

2.4.2. Aménagement

Les capteurs ont été déployés en utilisant les trois grands types d'aménagements décrits et illustrés dans le rapport de la campagne 2018, à savoir (i) des fers à béton plantés verticalement dans le lit de la rivière, (ii) un câble lesté par un poids et fixé à un pont, (iii) des fers à béton ou des tubes en aluminium fixés à des rochers, des ouvrages en béton ou des structures métalliques (voir la colonne « Méthode » du Tableau 1). Pour la méthode du câble lesté (utilisé dans le Rhône en Valais), quelques améliorations ont été apportées par rapport à 2018. La brique a été remplacée par un « kettlebell » (Figure 3A) pour limiter la portance du lest et éviter que celui-ci décolle du lit de la rivière. Le câble a également été équipé de brides en plastique de couleurs (rouges, jaunes et vertes) disposés à 30, 60 et 90 cm du capteur le plus haut (Figure 3B) afin de déterminer précisément à quelle profondeur les capteurs sont immergés (Figure 3C). A l'aide des données des stations hydrologiques (Figure 3D), des alertes peuvent ainsi être données lorsque le niveau d'eau baisse fortement et qu'une action doit être entreprise sur le terrain pour éviter que les capteurs sortent de l'eau.

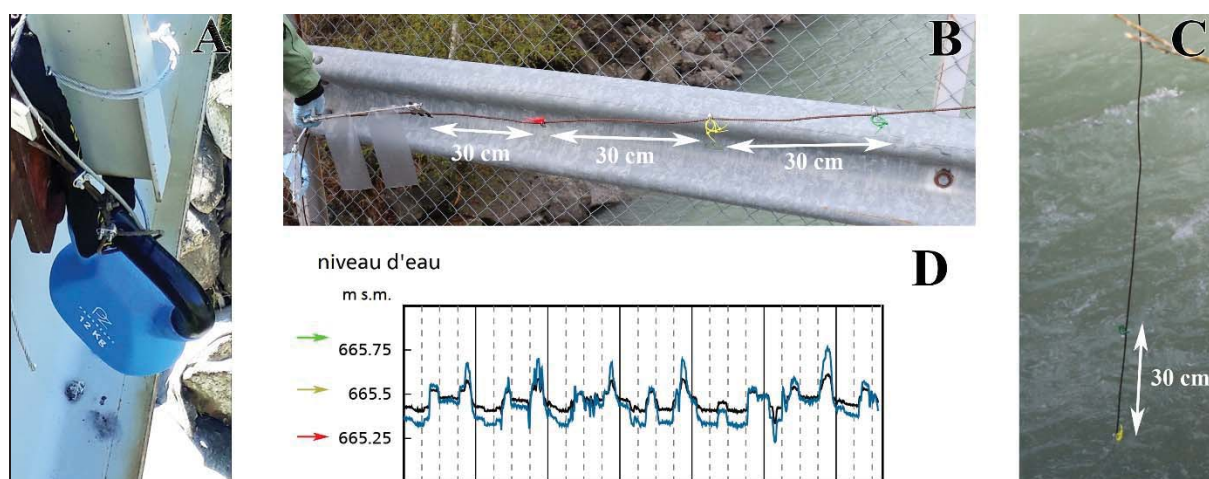


Figure 3 : (A) Kettlebell utilisé pour lester le câble permettant de déployer les capteurs dans le Rhône en Valais. (B) Brides en plastique de couleurs (rouges, jaunes et vertes) situées à 30, 60 et 90 cm du capteur le plus haut. (C) Exemple d'immersion où le capteur le plus haut est situé à 60 cm en dessous du niveau de l'eau (bride jaune légèrement en dessus du niveau de l'eau). (D) Données de niveau d'eau de stations hydrologiques utilisées pour assurer que les capteurs ne sortent pas de l'eau lors de la période d'échantillonnage.

Figure 3 : (A) Kettlebell used to ballast the cable on which the passive samplers were deployed in the Rhone River in Valais. (B) Coloured zip ties (red, yellow and green) fixed 30, 60 and 90 cm above the upper sampler. (C) Example of immersion of the sampler in the river. The sampler is located 60 cm beneath the water surface (yellow zip tie slightly visible above the water surface). (D) Station data on the water level used to assure constant immersion of the samplers during the deployment period.

2.4.3. Période d'échantillonnage

Les mois estivaux (juin à août) ne sont pas les plus appropriés pour déployer des capteurs passifs dans les cours d'eau à régime glaciaire (p.ex. le Rhône et l'Arve) alors que les mois hivernaux (décembre à mars) ne sont pas idéaux pour les cours d'eau à régime pluvial (p.ex. la Venoge ou le Vengeron). En effet, dans ces situations, les débits élevés entraînent une forte dilution et rendent l'installation et la récupération des capteurs plus difficile. Pour la première campagne, il avait ainsi été décidé de déployer les capteurs en automne (mi-septembre à fin octobre). En 2019, afin d'évaluer si la saison peut avoir un impact sur les concentrations et charges de polluants dans les rivières, **il a été décidé de déployer les capteurs au printemps (début avril à mi-mai)**. Les dates d'installation et de récupération des capteurs sont données dans le Tableau 1.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les capteurs ont pu être exposés majoritairement entre 5 et 6 semaines sur chaque site. Sur deux sites le déploiement a dû être prolongé car un niveau d'eau trop élevé a empêché leur récupération (site n°39, Canal Stockalper - Port de Valais, et n°46, Dranse - Pont de Dranse). Pour le Vengeron (site n°38), une seule bandelette a été analysée car les autres ont été retrouvées en contact avec les sédiments lors de la récupération. L'extrait du Nant d'Avril (site n°44) a été divisé en deux aliquots dont un a subi une purification supplémentaire (H_2SO_4 pour les PCBs et les PBDEs) afin d'éviter des interférences lors de l'analyse GC-MS/MS.

3.1. TAUX D'ÉCHANTILLONNAGE, LIMITES DE QUANTIFICATION ET FENÊTRES INTÉGRATIVES

Les **taux d'échantillonnage (R_s)** des composés cible déterminés pour chaque site sont donnés à l'Annexe 4. En moyenne, les R_s étaient de 30 à 37 L/jour pour les PCBs, de 24 à 30 L/jour pour les PBDEs et de 36 à 48 L/jour pour les PAHs. Les sites qui présentaient des R_s beaucoup plus élevés que ces moyennes sont ceux où les capteurs ont été déployés à des vitesses d'eau dépassant les 50 cm/s. Les sites qui présentaient des R_s beaucoup plus faibles que les moyennes sont ceux où les vitesses d'eau étaient inférieures à 15 cm/s et/ou ceux auxquels une seule bandelette silicone a pu être analysée (R_s 2 fois plus petit). En comparaison avec la campagne de mesure 2018, les R_s ont augmentés pour la majorité des sites, probablement à cause de l'augmentation des débits dans la plupart des cours d'eau (voir chapitre 3.2).

Les **limites de quantification (LOQ)** ont été déterminées en prenant la valeur la plus élevée entre (1) la « LOQ analytique » qui correspond à la plus petite concentration de standard que l'appareillage analytique est capable de quantifier et (2) la « LOQ des blancs de terrain » qui correspond à la concentration des composés cibles retrouvés dans les bandelettes exposées à l'air à chaque site. Le Tableau 2 donne les LOQ exprimées en « pg/L » pour les différents composés cibles. Étant donné que ces LOQ sont dépendantes du R_s (L/jour), de la masse du capteur (g) et de la durée d'exposition (jour), elles peuvent varier d'un site à l'autre. Ainsi, les LOQ les plus basses ont été obtenues sur les sites où les R_s étaient élevés, où deux bandelettes ont pu être analysées et où la période d'exposition était la plus longue. Les LOQ les plus élevées, au contraire, ont été obtenues sur les sites où les R_s étaient faibles et/ou où une seule bandelette a pu être analysée. Des LOQs beaucoup plus élevées que la moyenne ont été obtenues pour certains PAH légers (acénaphthylène, fluorène, phénanthrène, anthracène) aux sites n°11 (Arve, la Jonction) et n°13 (Léman, Paquis). Les « blancs de terrain » réalisés à ces sites présentaient des concentrations de polluants plus élevées que ceux réalisés aux autres sites. Les PAHs en question étaient probablement présents dans l'air et ont été adsorbés sur les capteurs, augmentant ainsi la LOQ.

Les **fenêtres intégratives (t_{int})** représentent les durées pendant lesquelles les polluants provenant de contaminations épisodiques sont prises en compte par les capteurs passifs. Elles augmentent avec l'affinité du polluant pour le silicone ($\log K_{SW}$ donnés à l'Annexe 1), mais diminuent lorsque R_s augmente. Pour les PCBs et les PBDEs, t_{int} s'étend en moyenne de 59 jours (PCB 28) à plusieurs années (PBDEs 153 et 154), garantissant un échantillonnage intégratif. Néanmoins, pour quelques sites qui présentent des R_s élevées, la fenêtre intégrative pour le PCB 28 était courte ($t_{int} < 35$). Pour de prochaines campagnes, il sera nécessaire d'installer les capteurs à des vitesses plus faibles pour assurer un échantillonnage intégratif sur l'ensemble de la période d'exposition. Pour les PAHs avec un $\log K_{SW} > 5$, t_{int} est en moyenne supérieur à 1 mois. Cependant, pour les PAHs qui ont un $\log K_{SW} < 5$, l'échantillonnage n'est pas intégratif sur l'ensemble des 6 semaines. Pour ces composés, les concentrations aqueuses fournies par les capteurs ne sont pas pondérées sur les 6 semaines, mais reflètent la concentration de contaminants de la fin de la période d'échantillonnage (Lohmann and Muir, 2010).

Tableau 2 : LOQ moyenne (n = 32 sites), LOQ minimale et LOQ maximale des différents composés cibles (pg/L).

Table 2 : Average LOQ (n = 32sites), minimum LOQ and maximum LOQ of each target compound (pg/L).

		LOQ (pg/L)					LOQ (pg/L)		
		Moy (n = 32)	Min	Max			Moy (n = 32)	Min	Max
PCBs	28	0.2	0.1	0.5	PAHs	Acénaphthylène	42.1	21.5	322.3
	52	0.1	0.0	0.3		Acénaphthène	9.3	8.7	17.3
	101	0.3	0.1	0.8		Fluorène	14.0	7.5	55.1
	118	0.3	0.1	0.9		Phénanthrène	21.2	8.0	92.6
	138	0.2	0.1	0.5		Anthracène	3.5	2.9	9.5
	153	0.3	0.1	0.8		Fluoranthène	2.8	1.3	6.3
PBDEs	180	0.4	0.1	0.9		Pyrène	1.8	1.0	3.8
	28	0.3	0.1	0.8		Benz[a]anthracène	0.5	0.3	0.9
	47	0.3	0.1	0.8		Chrysène (+ triphénylène)	0.6	0.4	1.3
	99	0.3	0.1	0.9		Benzo[b]fluoranthène (+ B[j]F)	0.4	0.1	1.0
	100	0.3	0.1	0.9		Benzo[k]fluoranthène	0.3	0.1	0.7
	153	0.4	0.1	0.9		Benzo[a]pyrène	0.3	0.1	0.7
	154	0.4	0.1	0.9		Indeno[1,2,3-cd]pyrène	0.8	0.3	1.9
						Benzo[ghi]perylène	0.8	0.3	1.9
						Dibenz[a,h]anthracène	0.8	0.3	1.9

3.2. DÉBITS DES COURS D'EAU

Les débits (Q) des cours d'eau suivis lors de la campagne 2018 (mi-septembre à fin octobre) et 2019 (début avril à mi-mai) sont donnés à l'Annexe 3 et dans la Figure 4. Tous les cours d'eau avaient un débit plus élevé en 2019 qu'en 2018 ($Q_{2019} > Q_{2018}$), à l'exception du Rhône en Valais ($Q_{2018}/Q_{2019} = 1.4$), de l'Arve à Passy et Magland ($Q_{2018}/Q_{2019} = 1.0$) et de la Vispa ($Q_{2018}/Q_{2019} = 1.4$). L'augmentation entre 2018 et 2019 dans la plupart des cours d'eau est due aux précipitations plus importantes sur l'ensemble du bassin telles que l'illustre la pluviométrie aux stations de Pully (2018 : 30.6 mm, 2019 : 135.4 mm), Genève Cointrin (2018 : 16.1 mm, 2019 : 54.4 mm), Passy (2018 : 81.2 mm, 2019 : 95.6 mm) et Sion (2018 : 57.9 mm, 2019 : 64.6 mm). A noter que les trois cours d'eau où aucune augmentation de débit n'a été observée sont à régime glaciaire et que la Drance (n°28) – autre cours d'eau à régime glaciaire – a des débits très proches entre les deux campagnes.

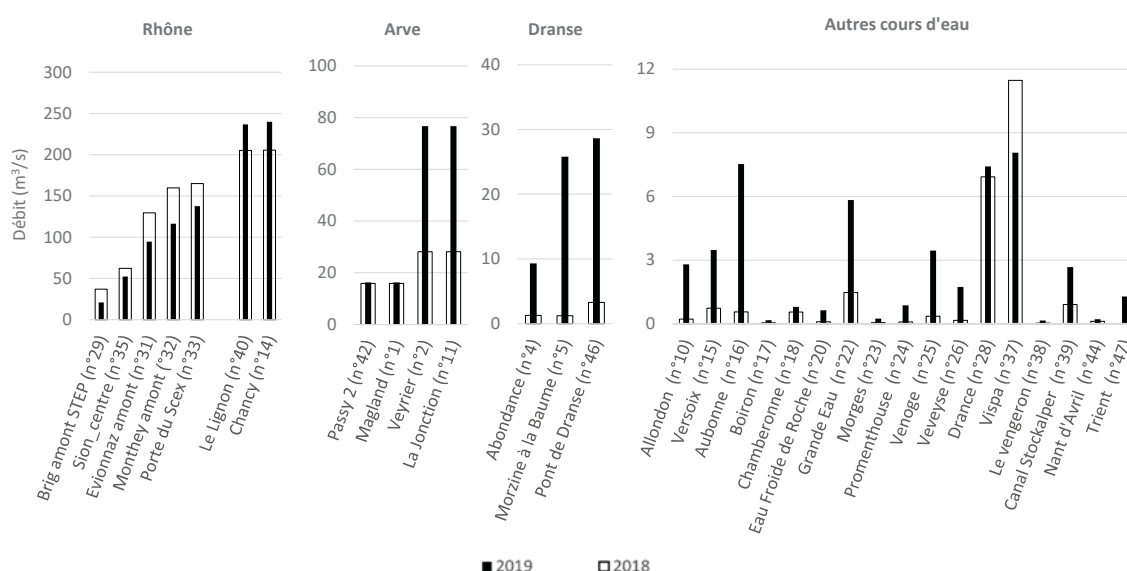


Figure 4 : Débits des cours d'eau lors de la campagne de 2018 (barres vides) et 2019 (barres pleines). Trient (n°47) non suivi en 2018.

Figure 4 : Flow rates of each stream during the sample period in 2018 (open bar) and 2019 (solid bar). Trient (n°47) was not sampled in 2018.

3.3. CONCENTRATIONS ET CHARGES MESURÉES AVEC LES CAPTEURS PASSIFS (PHASE DISSOUTE)

Les **concentrations** des composés cibles (pg/L) mesurées au printemps 2019 avec les capteurs passifs aux différents sites sont données à l'Annexe 5. Les Figures 5, 8 et 10 illustrent les résultats pour la somme des iPCBs, des PBDEs et des PAHs mesurés en 2019 (à noter que les concentrations des PAHs sont exprimées en ng/L sur la Figure 10). Les résultats obtenus en 2018 sont également mentionnés dans ces figures à des fins de comparaison. Les **charges** des composés cibles (mg/jour) ont été obtenues en multipliant les concentrations par les débits à chaque site. Les Figures 6, 9 et 11 présentent les charges de la somme des iPCBs, PBDEs et PAHs mesurées en 2018 et 2019 (à noter que les charges des PAHs sont exprimées en g/jour sur la Figure 11). Afin de faciliter la comparaison des résultats obtenus aux différents sites du Rhône (VS et GE), des graphiques regroupant uniquement les concentrations et charges mesurées dans ce cours d'eau sont présentés à l'Annexe 6.

En comparant les résultats de la campagne de 2019 avec ceux de la campagne 2018, certaines tendances peuvent être mises en évidence et permettre de **prioriser le suivi dans le futur**. Cette priorisation est discutée aux chapitres 3.3.1 (PCBs), 3.3.2 (PBDEs) et 3.3.3 (PAHs) (voir la remarque ci-dessous concernant la comparaison des résultats aux seuils légaux). Dans l'optique d'investiguer les cours d'eau les plus problématiques (concentrations et/ou charges les plus élevées), des **sources potentielles** de PCBs, PBDEs et PAHs sont indiquées dans le texte précédées par le symbole (Q).

Remarque concernant la comparaison des résultats aux seuils légaux

Les normes de qualité environnementale (NQE) données par la DCE ainsi que les valeurs indicatives données par certains organismes de protection de l'environnement (voir Tableau 3) sont exprimées en concentration totale de polluants dans l'eau (fraction dissoute + fraction particulaire). Lorsque les concentrations mesurées avec les capteurs (fraction dissoute) dépassent ces seuils, elles sont donc forcément considérées comme problématiques. Il serait évidemment très intéressant de déterminer les concentrations totales à chacun des sites pour pouvoir les comparer aux seuils. Toutefois, ceci implique (i) d'échantillonner les MES sur l'ensemble de la période d'échantillonnage (pour quantifier les polluants adsorbés sur celles-ci) et (ii) de déterminer (modéliser) la concentration de MES dans l'eau pendant cette durée. Ces deux aspects n'ont pu être réalisés que pour un seul cours d'eau : la Chamberonne (n°18). Pour les cours d'eau les plus problématiques (nécessitant un suivi prioritaire), une telle approche pourrait s'avérer précieuse pour décrire au mieux les fractions dissoutes et particulaires et acquérir le maximum d'information sur la pollution.

Tableau 3 : Seuils légaux (ou valeurs indicatives) concernant les concentrations aqueuses des composés cibles ; exprimés en concentrations totales (fraction dissoute + fraction particulaire).

Table 3 : Legal thresholds (or guideline values) for aqueous concentrations of target compounds; expressed as total concentrations (dissolved fraction + particulate fraction).

PCBs	La législation européenne ne donne pas de seuil concernant les concentrations aqueuses de PCBs, mais la Commission internationale pour la protection du Rhin (CIPR) a défini une valeur indicative de 0.1 ng/L pour chaque iPCB.
PBDEs	La NQE « concentration maximale admissible » (NQE-CMA) fixée par la DCE est de 140 ng/L pour la somme des 6 PBDEs.
PAHs	Les NQE « concentrations maximales admissibles » (NQE-CMA) fixées par la DCE sont de 100 ng/L pour l'anthracène, 120 ng/L pour le fluoranthène, 270 ng/L pour le le benzo(a)pyrène, 17 ng/L pour le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène et 8.2 ng/L pour le benzo(g,h,i)perylène. Les NQE « moyennes annuelles » (NQE-MA) fixées par la DCE sont de 100 ng/L pour l'anthracène, 6.3 ng/L pour le fluoranthène et 0.17 ng/L benzo(a)pyrène.

3.3.1. Concentrations et charges de PCBs dissous

Pour les **PCBs**, les cours d'eau étudiés présentant les plus grandes concentrations au printemps 2019 sont le **Nant d'Avril** (1178 pg/L pour la somme des 7iPCBs dissous) et le **Vengeron** (625 pg/L), suivis par la **Venoge**, le **Rhône (site à Evionnaz)** et la **Chamberonne** (> 100 pg/L) (Figure 5).

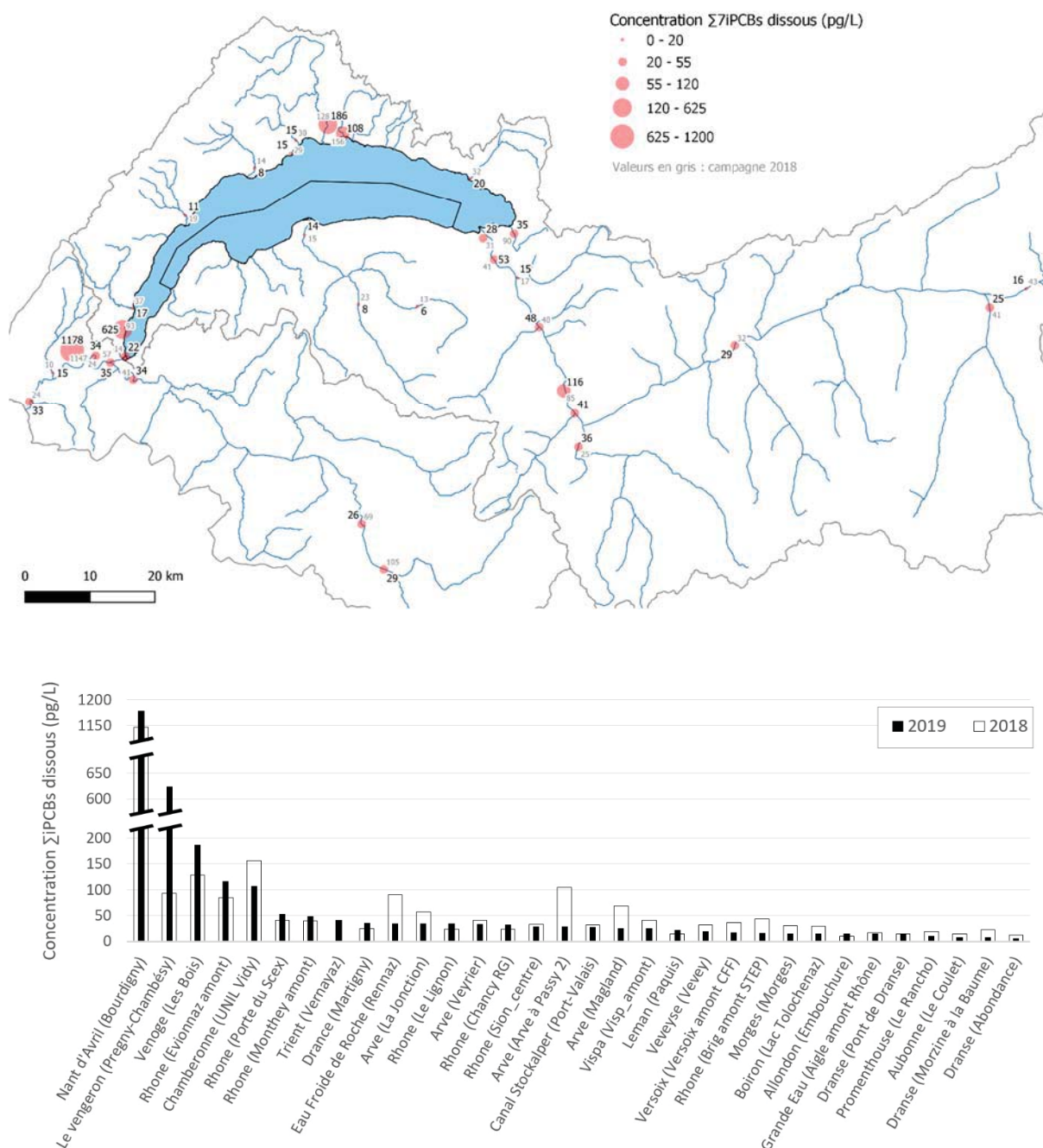


Figure 5 : Concentration de la somme des 7 iPCBs (fraction dissoute) aux différents sites d'étude (pg/L). La concentration du PCB 31 (co-élution avec le PCB 28) est également pris en compte dans cette somme.

Figure 5: Concentration of the sum of the 7 iPCBs (dissolved fraction) at each sampling site (pg/L). The concentration of PCB 31 (co-elution with PCB 28) is also taken into account in this sum.

En ce qui concerne les **charges de PCBs dissous**, les plus grandes étaient celles mesurées dans le **Rhône VS** (948 mg/jour au niveau d'Evionnaz), dans le **Rhône GE** (701 mg/jour au niveau du Lignon), dans l'**Arve** (230 mg/jour au niveau de la Jonction) et dans la **Venoge** (158 mg/jour) (Figure 6).

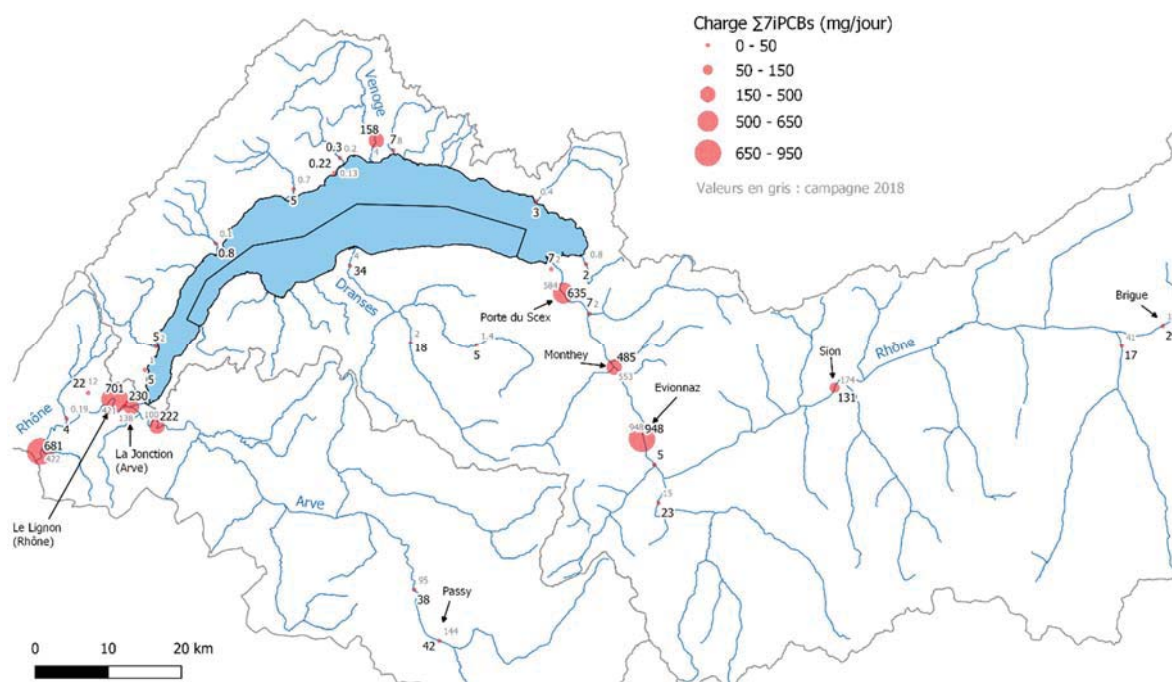


Figure 6 : Charge de la somme des 7 iPCBs (fraction dissoute) aux différents sites d'étude (mg/jour). La charge du PCB 31 (co-élution avec le PCB 28) est également pris en compte dans cette somme.

Figure 6 : Load of the sum of the 7 iPCBs (dissolved fraction) at each sampling site (mg/day). The load of PCB 31 (co-elution with PCB 28) is also taken into account in this sum.

Sites nécessitant un suivi prioritaire (p.ex. 1x/an en période sèche et 1x/an en période humide) :

Nant d'Avril (n°44) : Confirmation qu'il représente le cours d'eau étudié avec les concentrations les plus élevées en iPCBs (> 1100 pg/L en 2018 et 2019). Toutefois, comme indiqué dans le Tableau 4 et la Figure 7, une grande différence entre le PCB 28 (faiblement chloré) et les congénères davantage chlorés (en particulier les PCBs 101 à 180) est observée entre les deux campagnes. En effet, la concentration du PCB 28 (763 pg/L en 2019, 106 pg/L en 2018) est 7 fois plus grande en 2019 alors que celle des PCBs 101 à 180 est 3 fois plus petite. Une des explications pourrait être que les pluies plus abondantes de 2019 (3.4 fois plus de précipitations à Cointrin par rapport à 2018) ont eu un effet de dilution dans le cours d'eau mais qu'elles ont également davantage lessivé/entraîné les PCBs les moins apolaires (p.ex. PCB 28) depuis certaines sources de pollution. La valeur indicative de 0.1 ng/L (fraction dissoute + particulaire) donnée par la CIPR était dépassée pour les PCBs 28 et 52 dissous en 2019 alors que celle-ci était dépassée pour tous les iPCBs (excepté le PCB 180) en 2018. L'installation d'une trappe à MES dans ce cours d'eau pourrait s'avérer extrêmement judicieuse pour mesurer la concentration totale de PCBs. (Q) Si une investigation de sources de PCBs peut être réalisée, les rejets du CERN devraient être considérés comme une source potentielle de pollution. Bien que les émissions de PCBs mises en évidence dans les années 90 aient nettement diminué (DETA, 2014), des analyses réalisées entre 2009 et 2013 par le Service de l'Ecologie de l'Eau (SECOE) ont révélé que les rejets du CERN contribuaient largement à la pollution du Nant d'Avril en PCBs. La zone industrielle de Meyrin-Satigny - dont les eaux de ruissellement se rejettent par des exutoires dans le Nant d'Avril (DT, 2006) - devrait également être investiguée. En effet, le profil très riche en PCBs 28 et 52 observé dans le cours d'eau en 2019 (Figure 7) laisse penser que les PCBs proviennent principalement de condensateurs. Or, il peut arriver que les petits condensateurs (compacts) ne soient pas démantelés de certaines structures métalliques avant que ces dernières soient broyées par des entreprises traitant la ferraille (voir Tableau 5). Etant donné que de telles entreprises sont présentes dans cette zone industrielle et que

certaines d'entre elles traitent des déchets spéciaux contenant des PCBs (GESDEC, 2018), elles constituent des sources potentielles.⁶

Le Vengeron (n°38) : Le cours d'eau est plus problématique que prévu par rapport aux résultats de 2018. Les concentrations en PCBs 101, 138 et 153 *dissous* mesurées en 2019 dépassent effectivement la valeur indicative de la CIPR alors qu'aucun dépassement n'avait été mis en évidence en 2018. La forte augmentation de la concentration en iPCBs (environ 6.7 fois plus) entre les deux campagnes (93 pg/L en 2018 ; 625 pg/L en 2019) ne peut pas s'expliquer par une différence de débit du cours d'eau puisque l'augmentation de celui-ci entre les deux campagnes (environ 4 fois plus) a dû engendrer un effet de dilution des PCBs. Lors de fortes précipitations, des eaux usées provenant du réseau unitaire présent sur Ferney-Voltaire peuvent se jeter directement dans le Vengeron via les déversoirs d'orage (DT and CCPG, 2009). Selon l'origine des eaux usées, il est envisageable que cela constitue un apport en PCBs. De plus, le bassin versant du Vengeron accueille des tronçons d'autoroute, de ligne de chemin de fer et la piste de l'aéroport international de Genève. Il ne peut être exclu que ces différents ouvrages aient contribué à un apport de PCBs dans le Vengeron au printemps 2019, bien que cela semble peu probable pour la piste d'aéroport puisqu'elle a été équipée récemment d'un bassin de rétention évitant à ses eaux pluviales de finir directement dans le Vengeron. A noter également que de gros chantiers ont démarré dans le secteur avec le réaménagement de la jonction autoroutière du Grand-Saconnex et qu'ils ont pu contribuer à des changements de conditions dans le cours d'eau (exposition d'anciens matériaux aux intempéries, remobilisation de sédiments, etc.). Dans tous les cas, la (ou les) source(s) de pollution qui sont responsables de l'augmentation de concentrations dans le Vengeron en 2019 ont rejetés des PCBs davantage chlorés qu'en 2018 (Figure 7). Ceux-ci étant particulièrement présents dans la fraction particulaire (voir chapitre 3.4.2), l'installation d'une trappe à MES pourrait s'avérer judicieuse. (Q) Si une investigation de sources de PCBs peut être réalisée, les déversoirs d'orage du réseau unitaire de Ferney-Voltaire devraient être considérés comme des sources de pollution et une attention particulière devrait également être portée aux ouvrages/chantiers cités ci-dessus. A noter que le profil de iPCBs observé en 2019 (Figure 7) semble indiquer la contribution de mélanges commerciaux type « Clophen A60 » ou « Aroclor 1260 », principalement utilisés dans les peintures anticorrosives ou les transformateurs (Tableau 5).

La Venoge (n°25) : Confirmation qu'il s'agit d'un cours d'eau problématique (dépassement de la valeur indicative de la CIPR pour le PCB 28 *dissous*) et que des rejets particulièrement riches en PCBs peu chlorés (PCBs 28 et 52) contribuent largement à la pollution du cours d'eau (voir Tableau 4 et Figure 7) (Estoppey, 2017). La concentration des PCBs fortement chlorés (PCBs 101 à 180) a diminué entre les deux campagnes, mais celle des PCBs légers (PCBs 28 et 52) a augmenté (voir Tableau 4). De façon similaire au Nant d'Avril, il est imaginable que les pluies plus abondantes de 2019 aient entraîné un effet de dilution dans le cours d'eau (débit 10 fois plus élevé en 2019), mais qu'elles aient simultanément conduit à plus de relargage des iPCBs les moins hydrophobes (PCBs 28 et 52) depuis certaines sources de pollution (p.ex. par lessivage). (Q) Des investigations de sources de PCBs réalisées par le passé ont révélé que deux rejets non-diffus contribuaient à l'augmentation de la concentration de PCBs dans la Venoge (Estoppey et al., 2015; Estoppey et al., 2016). Il s'agissait du rejet d'un bassin de décantation d'une entreprise traitant des déchets métalliques (le profil très riche en iPCBs retrouvé dans la Venoge pourrait provenir du broyage de petits condensateurs, voir Tableau 5)⁷ et du rejet d'une station d'épuration (STEP) traitant les eaux usées de plusieurs industries. A noter que dans un futur proche les eaux usées traitées par cette STEP seront déviées sur celle de Morges (Municipalité Ecublens, 2019). Une nouvelle investigation mériterait d'être réalisée dans la Venoge une fois ces travaux terminés.

Rhône - Evionnaz (n°31) : Légère augmentation de la concentration des différents iPCBs entre les deux campagnes qui peut s'expliquer par une diminution du débit du Rhône (voir Tableau 4). Les résultats 2019 confirment la forte augmentation de concentration (4 fois plus) et de charge (7 fois plus) des iPCBs dans le Rhône

⁶ Sachant que les condensateurs de ballasts contiennent en moyenne 66 g de PCBs (Kuhn et Arnet, 2000) et que le PCB 28 représente 8.5% des PCBs dans l'Aroclor 1016 (Frame et al., 1996), ces petits condensateurs renferment environ 5.6 g de PCB 28. Cette quantité peut potentiellement polluer 56 millions de mètres cubes d'eau à une concentration (totale) de 0.1 ng/L de PCB 28. Pour le Nant d'Avril (débit moyen annuel de 0.4 m³/s) cela représente un volume d'eau correspondant à environ 1'600 jours. Les PCBs (faiblement chlorés) dissipés dans l'environnement à partir de petits condensateurs (p.ex. suite au lessivage par la pluie du terrain des entreprises traitant des déchets métallique) pourrait donc expliquer une part conséquente des concentrations mesurées dans ce cours d'eau.

⁷ La masse de PCB 28 contenue dans un petit condensateur peut potentiellement polluer 56 millions de mètres cubes d'eau à une concentration (totale) de 0.1 ng/L (voir note n°3). Pour la Venoge (débit moyen annuel d'environ 4 m³/s), cela représente un volume d'eau correspondant à environ 160 jours. Les PCBs (faiblement chlorés) dissipés dans l'environnement à partir de petits condensateurs (p.ex. suite au lessivage par la pluie du terrain des entreprises traitant des déchets métallique) pourrait donc expliquer une part conséquente des concentrations mesurées dans la Venoge.

entre Sion et Evionnaz. L'hypothèse de l'apport de PCBs par le Trient (suspecté d'être pollué par le gros chantier de la centrale de pompage-turbinage de Nant de Drance) n'a pas été vérifiée étant donné que la charge de iPCBs dans ce cours d'eau (5 mg/jour) ne peut expliquer l'augmentation conséquente de charge dans le Rhône (> 800 mg/jour). (Q) Si une investigation de sources de PCBs peut être réalisée, des capteurs devraient être déployés sur différents sites entre Sion et Evionnaz, en priorisant les sites amont et aval des rejets de stations hydroélectriques. En effet, le revêtement (vernis au caoutchouc chloré) de certaines conduites forcées construites entre 1950 et 1974 contiennent des PCBs (jusqu'à 40 g/kg) qui peuvent être relâchés dans l'environnement, entre autre par abrasion mécanique (voir Tableau 5) (Stolz, 2000). Des analyses de peintures anticorrosives réalisées dans le réseau de conduites rejetant de l'eau dans le Rhône entre Sion et Evionnaz ont confirmé la présence de PCBs à des teneurs pouvant avoisiner les 5 g/kg pour l'ensemble de PCBs et 1.5 g/kg pour les iPCBs⁸. Les profils de iPCB dans ces peintures correspondent aux mélanges commerciaux type « Clophen A60 » (le principal mélange utilisé pour les peintures anticorrosive) et « Clophen A50 ». Comme le profil retrouvé dans le Rhône (dominance des PCBs 101, 138 et 153, voir Figure 7) est compatible avec la combinaison de ces deux mélanges commerciaux, les conduites forcées représentent donc une source potentielle.

Chamberonne (n°18) : La diminution de la concentration de l'ensemble des iPCBs entre les deux campagnes s'explique probablement en partie par une augmentation du débit du cours d'eau (voir Tableau 4). Cette diminution a pour conséquence qu'en 2019 les concentrations de iPCBs ne dépassaient pas la valeur indicative de la CIPR (0.1 ng/L) alors que c'était le cas en 2018 pour les concentrations totales des PCBs 138 et 153 (mesurées à l'aide des capteurs et des trappes à sédiments, voir chapitre 3.4.2). Dans le futur, un suivi devrait être réalisé en priorisant les mois de l'année pendant lesquels le débit est faible (été). (Q) Une investigation des sources de PCBs a été lancée en février 2020 par une étudiante de l'ESC dans le cadre d'un travail de Master en collaboration avec la DGE-VD.

Arve - Passy (n°42) : En 2018, ce site présentait une des concentrations en iPCBs les plus élevées parmi les sites étudiés (105 pg/L pour la somme des iPCBs dissous) et une charge en iPCBs dissous qui atteignait 140 mg/jour. En 2019, les concentrations sont nettement plus basses sans que cela puisse être expliqué par une différence de débit du cours d'eau (voir Tableau 4), ceci conduisant donc également à des charges beaucoup plus faibles qu'en 2018. Un suivi est donc nécessaire pour disposer d'un nombre de résultats plus important et permettre de mettre en évidence des tendances temporelles. (Q) Si le suivi révèle qu'une investigation de sources de PCBs est nécessaire, il serait judicieux de déployer des capteurs en amont et aval des rejets de stations hydroélectriques présentes dans la région (Passy, Montvauthier, Servoz, Chedde et la Motte). Plusieurs d'entre elles ont effectivement été construites entre les années 50 et 70 (SAGE Arve, 2014) lorsque le caoutchouc chloré (contenant des PCBs) était utilisé comme revêtement anticorrosion (entre autres pour les conduites forcées, voir Tableau 5). Le profil de iPCB obtenu dans l'Arve (dominance des PCBs 101, 138 et 153, voir Figure 7) étant compatible avec les mélanges commerciaux de PCBs fortement chlorés (type « Clophen A 60 ») utilisés dans les peintures anticorrosives, les conduites forcées représentent une source potentielle. Notons que le profil dans l'Arve est très proche de celui observé dans le Rhône (site Evionnaz) où les peintures anticorrosives d'aménagements hydroélectriques sont suspectées de relâcher des PCBs par abrasion (voir ci-dessus).

ERRATUM concernant le rapport de la campagne 2018

Deux sites proches de Passy (une usine de produits graphite et un incinérateur) avaient été évoqués comme sources potentielles de PCBs dans le rapport de la précédente campagne. Après la publication du rapport 2018, les auteurs ont eu connaissance de résultats d'analyses (par l'intermédiaire du groupe de travail « Pollutions industrielles » de la CIPEL) permettant de déterminer qu'il est extrêmement peu probable que ces deux sites contribuent de façon significative à la pollution de l'Arve par les PCBs. Les éventuelles très faibles émissions de PCBs de ces industries ne peuvent en effet aucunement expliquer les charges observées dans l'Arve.

⁸ Pour une teneur de iPCBs de 1 g/kg, il peut être estimé qu'un système de revêtement couramment utilisé (1 : couche de galvanisation, 2 : couche de caoutchouc chloré avec poussière de zinc, 3 : couche de caoutchouc chloré avec du minium (plomb)) contient environ 0.9 g iPCB/m² (Stolz, 2000). Pour 1000 m de conduite de diamètre de 4 m, cela correspond à environ 10 kg de iPCBs. L'ensemble des conduites représente donc un très grand « stock » de PCBs qui peuvent être relâchés par abrasion et qui peuvent donc expliquer l'augmentation de charge de l'ordre de 800 mg/jour en PCBs dissous observée dans le Rhône. A noter que cette charge représente probablement quelque g/jour en PCBs totaux car pour les PCBs 101, 138 et 153 (majoritaires dans le Rhône), la fraction particulaire peut être 5 à 10x plus grande que la fraction dissoute (voir chapitre 3.4.2).

Sites nécessitant un suivi régulier (p.ex 1x/an) :

Rhône - Porte du Scex (n°33), Rhône GE (site à définir) et Arve - La Jonction (n°11) : Un suivi régulier au site Rhône - Porte du Scex (n°33) est essentiel car il permet de déterminer la charge de iPCBs dissous déversée au Léman par le Rhône. Cette charge (environ 600 mg/jour en 2018 et 2019) représentait 76% de la charge amenée par les affluents étudiés en 2019 et 95% en 2018.

Un suivi dans le Rhône en aval du Léman permet de comparer les charges de polluants dissous à la sortie du lac avec celles arrivant au lac par l'intermédiaire du Rhône VS et des autres affluents. Bien que d'autres apports de PCBs existent (p.ex. les apports atmosphériques ou les STEP rejetant leurs effluents directement au lac (Bogdal et al. (2010)), une telle comparaison est intéressante pour évaluer si le lac a tendance à retenir les PCBs (adsorption aux sédiments) ou si au contraire les eaux s'enrichissent en PCBs (p.ex. à cause des rejets de STEP, des dépositions atmosphériques ou d'une éventuelle désorption des PCBs à partir des sédiments du lac). La charge mesurée dans le Rhône au Lignon retranchée de celle mesurée dans l'Arve à la Jonction (environ 470 mg/jour en 2019 et 280 mg/jour en 2018)⁹ est plus petite que celle mesurée dans le Rhône à la Porte du Scex (environ 600 mg/jour pour les deux campagnes). Ceci tendrait à indiquer qu'une partie des PCBs est retenue par le lac (adsorption aux sédiments) comme cela a été observé par exemple pour le lac de Thoun (Bogdal et al., 2010). A noter que le site du Lignon n'est pas optimal pour faire ce bilan de charge car il est situé en aval de la STEP d'Aire qui potentiellement peut rejeter des PCBs. Un site en amont de la jonction avec l'Arve serait plus approprié.

Enfin, un suivi dans l'Arve (La Jonction) au niveau de Genève est également important pour déterminer la contribution de ce cours d'eau à la pollution du Rhône en PCBs. Lors des deux campagnes (2018 et 2019), la charge en PCBs de l'Arve représentait 33 % de celle du Rhône mesurée au Lignon.

⁹ Le débit du Rhône GE varie au cours de l'année afin de réguler le niveau du lac (371.6 m de mars à avril, 372.3 m de juin à décembre). Le débit plus élevé au printemps peut donc expliquer une partie de l'augmentation de charge de PCBs entre les deux campagnes.

Sites nécessitant un suivi effectué à fréquence moins élevée (p.ex. tous les 5 ans) :

Canal Stockalper (n°39) : Les concentrations mesurées en automne 2018 (31 pg/L) et au printemps 2019 (28 pg/L) confirment que la concentration en iPCBs a largement diminué depuis 2016, année à laquelle Grelot (2016) avait mesuré une concentration presque 16 fois plus élevée (493 pg/L). Ces résultats confirment également ceux obtenus par Coudret et al. (2018) au printemps 2018 (32 pg/L). Cette diminution depuis 2016 s'explique probablement par des travaux d'assainissement (en 2014) des berges d'un affluent du Stockalper (le Canal des Mangettes) pouvant conduire à une diminution progressive du relargage des PCBs dans le Stockalper. De nouvelles mesures pourraient être réalisées dans quelques années pour confirmer la diminution progressive de la concentration en PCBs.

Eau Froide de Roche (n°20) : Diminution de la concentration de l'ensemble des iPCBs entre les deux campagnes s'expliquant probablement par une augmentation du débit (voir Tableau 4). La signature chimique est très stable entre les deux campagnes et, comme mentionné dans le rapport de 2018, le profil pourrait indiquer que la contamination de ce cours d'eau est davantage due à des sédiments contaminés historiquement qu'à un rejet actuel. Les résultats des deux campagnes révèlent une diminution de la concentration par rapport à ce que Grelot (2016) avait mesuré en 2016 (170 pg/L). De nouvelles mesures pourraient être réalisées dans quelques années pour confirmer cette diminution.

Dranse (n°46) et Aubonne (n°16) : Les concentrations sont du même ordre de grandeur en 2018 et 2019 (< 15 pg/L). Elles confirment une nette diminution par rapport aux concentrations mesurées par Grelot (2016) (environ 100 pg/L). De nouvelles mesures pourraient être réalisées dans quelques années en déplaçant légèrement les sites en aval pour confirmer qu'aucune source majeure n'est présente sur les tronçons de quelques kilomètres séparant l'embouchure des emplacements actuels.

Tableau 4 : Rapport des concentrations en iPCB entre 2019 et 2018 pour les cours d'eau présentant les plus grandes concentrations de ces polluants. Le rapport des débits de ces cours d'eau entre les deux campagnes est également donné.

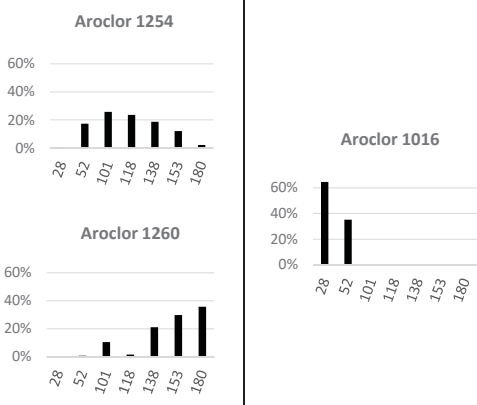
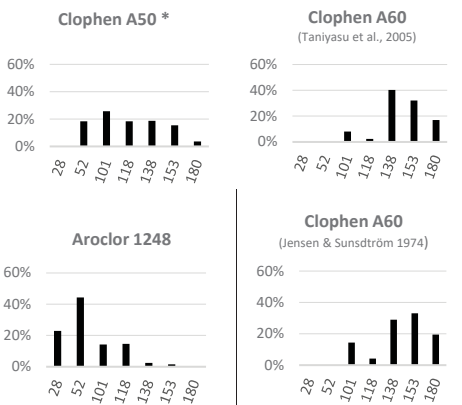
Table 4: Ratio of iPCB concentration in 2019 and 2018 for the streams with the highest concentration of those pollutants. The ratio of the flow rates between the two surveys is also given.

	Concentration iPCB 2019 / concentration iPCB 2018								Débit 2019 / débit 2018
	28	52	101	118	138	153	180	Σ iPCBs	
Nant d'Avril (n°44)	7.2	0.7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.0	1.8
Vengeron (n°38)	2.8	1.5	7.3	3.4	14.4	18.0	21.9	6.7	4.0
Venoge (n°25)	2.9	1.1	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	1.5	10
Rhône - Evionnaz (n°31)	1.7	1.2	1.3	1.4	1.5	1.4	1.5	1.4	0.7
Eau Froide de Roche (n°20)	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	6.4
Chamberonne (n°18)	0.9	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	1.4
Arve - Passy (n°42)	0.6	0.6	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3	1.0

Comme discuté pour certains cours d'eau ci-dessus, les profils de iPCBs peuvent fournir de précieuses informations pour comprendre le transport des PCBs dans les différents compartiments environnementaux et faire des hypothèses sur les sources de pollution. La Figure 7 illustre le profil de trois cours d'eau présentant de grandes différences entre les deux campagnes (Nant d'Avril, Vengeron et Venoge) et celui de trois cours d'eau où il est stable entre les deux campagnes (Rhône-Evionnaz, Chamberonne et Arve à Passy). Il est intéressant de noter que le profil des trois rivières présentant les plus grandes concentrations en 2019 a beaucoup varié entre les deux campagnes. Cela pourrait soutenir l'hypothèse que des phénomènes dynamiques (p.ex. lessivage/entraînement des PCBs par la pluie, décharges de déversoirs d'orage, etc.) sont à l'origine de la pollution de ces cours d'eau. De futurs suivis et investigations des sources de PCBs devraient permettre d'améliorer la compréhension de ces phénomènes et permettre ainsi de cibler certains types de sources et proposer les actions les plus appropriées.

Tableau 5 : Principales catégories d'utilisation des PCBs (en Suisse) et données utiles à des fins d'investigations de sources de pollution.

Table 5: Main categories of PCB usage (in Switzerland) and data useful for pollution source investigation.

	Transformateurs ^a	Condensateurs grands (>1kg) et petits (<1 kg) ^b	Masse d'étanchéité de joints ^c	Peintures anticorrosives ^d
Fonction des PCBs et teneurs	Liquide diélectrique (huiles « Askarel ») (inflammabilité, résistance diélectrique élevée, stabilité chimique)		Plastifiant (flexibilité et durabilité des polymères)	
	> 300 g/kg	Grands : > 750 g/kg Petits : jusqu'à 250 g/kg (pour ballasts de lampes fluorescentes)	Jusqu'à 550 g/kg (> 10 g/kg dans 1/3 des bâtiments construits entre 1966 et 1971)	Ponts : jusqu'à 77 g/kg Conduites forcées : jusqu'à 43 g/kg
Interdiction de mise sur le marché	1986 (élimination appareils > 1 kg au 31 août 1998 si teneur > 50 mg/kg) (élimination des appareils < 1 kg d'ici à 2028 si teneur > 50 mg/kg)		1972 (système ouvert)	
Estimation des quantités de PCBs utilisées	1800 - 2700 t (entre 1975 à 1985)	Grands : 800 t Petits : 1000 t (dont 540 t dans les ballasts entre 1950 et 1983)	100 - 300 t (entre 1955 à 1975)	150 - 300 t (entre 1950 à 1974)
Quantités PCBs restantes estimées (2017) ^e	33 t	Grands : 9 t Petits : 3 t	86 t	86 t
	42 t dans le sol (en 2000), 300 t dans les décharges			
Profil des iPCBs dans les principaux mélanges commerciaux utilisés pour ces applications ^f				
Contamination de l'environnement	La majorité des transformateurs ont été éliminés mais certains sont encore retrouvés dans des bâtiments (élimination dans l'année lorsque c'est le cas). Des fuites d'huiles Askarels provenant de ces appareils peuvent conduire à la contamination de l'environnement.	Les petits condensateurs (p.ex. ballasts de lampes) sont démantelés des structures métalliques lorsqu'ils dépassent la taille de 2.5 cm (pour être éliminés comme déchets spéciaux). Toutefois, à cause de leur forme compacte, certains seraient encore réduits en morceaux avec la ferraille dans des installations de broyage et les PCB disséminés dans l'environnement.	Emission diffusive par (i) volatilisation dans l'air, (ii) contamination des sols environnants par pertes de particules des joints vieillissant et lavage par les précipitations, (iii) mauvaises éliminations de ces matériaux.	PCBs progressivement libérés par (i) vaporisation, (ii) abrasion mécanique, (iii) altération ou (iv) lors de la rénovation des objets protégés contre la corrosion.

* Aroclor 1254 également utilisé majoritairement dans les masses d'étanchéité des joints. Profil très similaire au Clophen A50.

^a Arnet et al. (2011), ASTM (1997b), BUWAL (1988), Erickson and Kaley (2011), Metcalfe et al. (1988), PollDoc (2020),

^b ASTM (1997a), Erickson and Kaley (2011), Eugster et al. (2008), Kuhn and Arnet (1998), Kuhn and Arnet (2000), Savi et al. (2019), (Glüge et al., 2017)

^c Kohler et al. (2005), BUWAL (2003)

^d Stolz (2000)

^e Glüge et al. (2017)

^f Proportions des iPCBs obtenues dans Frame et al. (1996), Taniyasu et al. (2005), Jensen et Sundström (1974)

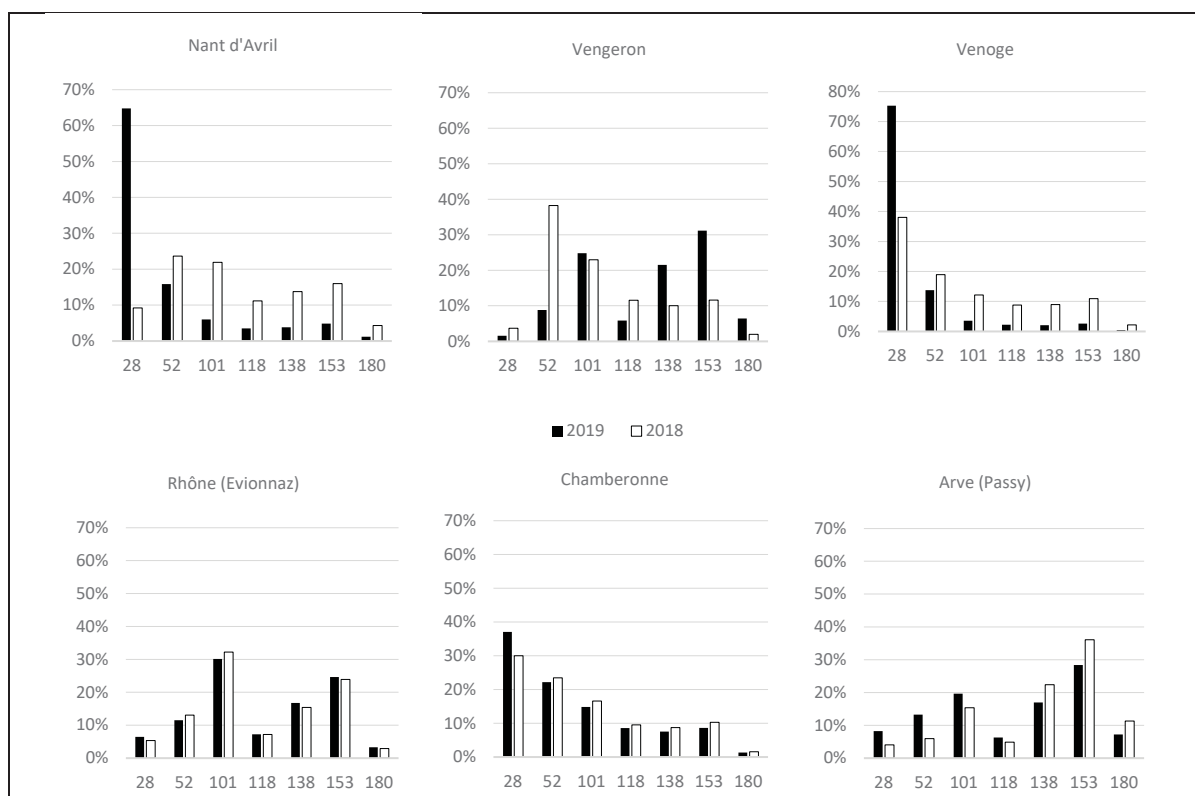


Figure 7 : Profil des iPCBs pour trois cours d'eau présentant de grandes différences entre les campagnes de 2018 et 2019 (haut) et pour trois cours d'eau présentant un profil stable entre les deux campagnes (bas).

Figure 7: Example of chemical signature of iPCBs in six streams. Upper row: Three streams with drastic changes in chemical signature between the two surveys. Lower row: Three streams with stable chemical signatures.

3.3.2. Concentrations et charges de PBDEs dissous

Comme lors de la campagne 2018, les concentrations des PBDEs 28, 153 et 154 se trouvaient sous la LOQ dans tous les cours d'eau étudiés, excepté dans le Nant d'Avril (pour le PBDE 28). Les résultats illustrés dans la Figure 8 constituent donc la somme des PBDEs 47, 99 et 100 (voire uniquement des deux premiers congénères étant donné que le PBDE 100 se trouvait en dessous de la LOQ pour seulement 5 sites)¹⁰. Les cours d'eau étudiés présentant les plus grandes concentrations de PBDEs dissous sont le **Nant d'Avril** (10.2 pg/L pour la somme des PBDEs) suivi par le **Vengeron**, l'**Eau Froide de Roche** et la **Venoge** (5 - 10 pg/L) (Figure 8).

Comme discuté ci-après, d'importantes diminutions de concentrations de PBDE entre les campagnes 2018 et 2019 sont observées et peuvent être probablement expliquées en partie par l'augmentation des débits des cours d'eau. A noter que les PBDEs sont plus hydrophobes que les PCBs (le PBDE 28 qui est le congénère étudié le moins apolaire a un log K_{sw} égal au PCB 101). Des phénomènes de lessivage des sources par la pluie - potentiellement responsables de l'augmentation des concentrations des PCBs peu chlorés dans certains cours d'eau en 2019 (voir chapitre 3.3.1) - apparaissent donc peu probables pour les PBDEs.

¹⁰ Le fait que le profil de PBDEs est largement dominé par les PBDEs 47 et 99 se reflète dans les poissons du Lac Léman dans lesquels les PBDEs 47 et 99 représentaient près de 80% des sept à dix PBDEs analysés (Cheaib et al., 2009 ; Ortelli et al., 2009 ; Edder et al., 2013).

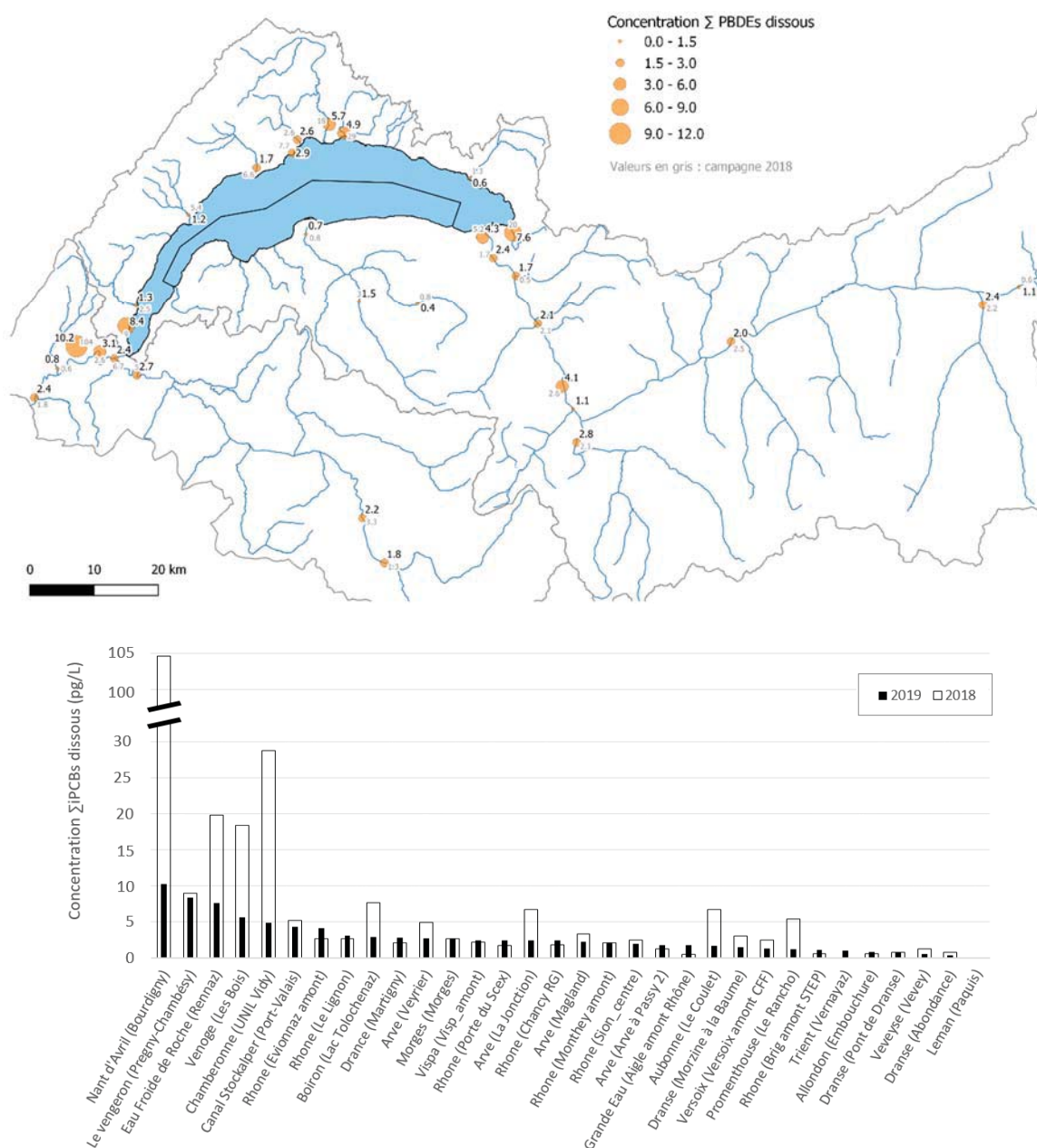


Figure 8 : Concentration de la somme des 6 PBDEs (fraction dissoute) aux différents sites d'étude (pg/L). Les concentrations des PBDEs 28, 153 et 154 étaient sous la LOQ pour tous les sites excepté le Nant d'Avril.

Figure 8: Concentration of the sum of the 6 PBDEs (dissolved fraction) at each sampling site (pg/L). Concentrations of PBDEs 28, 153 et 154 were below LOQ for all streams except in the Nant d'Avril River.

En ce qui concerne les **charges de PBDEs dissous**, les plus grandes étaient celles mesurées dans le **Rhône GE** (63 mg/jour au niveau du Lignon), le **Rhône VS** (33 mg/jour au niveau d'Evionnaz) et dans l'**Arve** (16 mg/jour au niveau de la Jonction) (Figure 9).

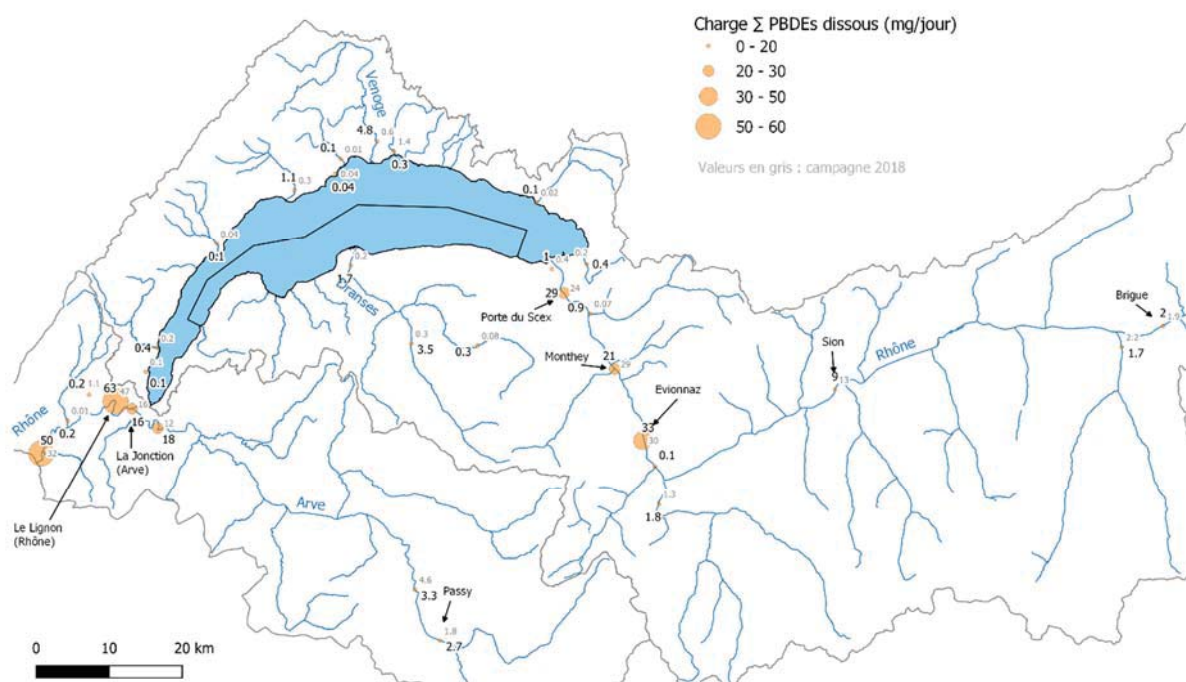


Figure 9 : Charge de la somme des 6 PBDEs (fraction dissoute) aux différents sites d'étude (mg/jour). La charge du PBDE 28 est pris en compte uniquement pour le Nant d'Avril (concentration de ce congénère < LOQ pour les autres sites).

Figure 9: Load of the sum of the 6 PBDEs (dissolved fraction) at each sampling site (mg/day). The load of PBDE 28 is taken into account only for the Nant d'Avril (concentration of this congener < LOQ for all other sites).

Site nécessitant un suivi prioritaire (p.ex. 1x/an en période sèche et 1x/an en période humide) :

La concentration des PBDEs *dissous* mesurées avec les capteurs n'a pas dépassé la NQE-CMA fixée par la DCE (140 ng/L) dans les cours d'eau suivis. En se basant sur la détermination de la fraction particulaire des PBDEs de la Chamberonne (qui en 2018 était le deuxième cours d'eau le plus pollués en PBDEs), il apparaît également très peu probable que les concentrations *totales de PBDEs* (dissous + particulaire) aient dépassé cette NQE-CMA (Estoppey et al., 2019). Un suivi prioritaire semble néanmoins nécessaire dans les cours d'eau les plus pollués. En effet, comme mentionné dans une précédente étude portant sur les poissons du Léman, la NQE biote (8.5 ng/kg) était dépassée dans tous les poissons analysés (Babut et al., 2019). Une réduction des émissions des PBDEs dans les eaux du bassin lémanique est donc nécessaire.

Nant d'Avril (n°44) : Confirmation qu'il représente le cours d'eau étudié avec les concentrations les plus élevées en PBDEs. La concentration a toutefois fortement diminué entre les deux campagnes (10 fois moins pour la somme des PBDEs) et ceci ne peut être expliqué que très partiellement par l'augmentation du débit de ce cours d'eau (1.8 fois plus). Le fait que la concentration du PBDE 47 (log K_{ow} 6.81) ait beaucoup plus diminué que celles des PBDEs 99 et 100 (log K_{ow} 7.32 et 7.24) alors que ces derniers sont plus hydrophobes (Tableau 6) indique également que l'effet de dilution n'est pas la seule explication de la différence entre 2018 et 2019. La quantité de PBDEs émise par la (les) source(s) de pollution a donc probablement été plus faible au printemps 2019 qu'en automne 2018. Un suivi est nécessaire pour essayer de mettre en évidence une tendance temporelle. (Q) Si une investigation de sources de pollution peut être réalisée, la zone industrielle de Meyrin-Satigny et ses entreprises de traitement/recyclage de déchets devraient recevoir une attention particulière. En effet, le principal stock de PBDEs étant les mousses de polyuréthane utilisées dans les sièges de voitures et l'ameublement, le traitement de ces polymères constitue une source d'émission de PBDEs dans l'environnement (Alaee et al., 2003; Prevedouros et al., 2004).¹¹

¹¹ Les voitures traitées avec du polyuréthane contenant des PBDEs ont en général entre 14 et 18 kg de ce polymère. En considérant une teneur moyenne de 1% en masse du mélange commercial « penta-mix » dans le polyuréthane des moyens de transports, cela représente 160 g de PBDEs par voiture (UNEP, 2017).

Chamberonne (n°18) : Alors que la concentration en PBDEs mesurée en 2018 dans cette rivière était la deuxième plus élevée parmi les cours d'eau étudiés, elle a fortement diminué en 2019 (environ 6 fois moins) pour atteindre une concentration (5 pg/L) qui n'est que légèrement supérieure à celle mesurée dans la plupart des cours d'eau du bassin lémanique. Le débit de la Chamberonne n'ayant que très légèrement augmenté en 2019 (1.4 fois plus), l'effet de dilution ne peut pas être la seule explication de cette diminution de concentration (voir Tableau 6). Un suivi est nécessaire pour déterminer si et quand des concentrations plus élevées (telles que celles mesurées en 2018) sont à nouveau atteintes. (Q) L'investigation des sources débutée en février 2020 par l'ESC (en collaboration avec la DGE-VD) bien que ciblée sur les PCBs va également permettre d'acquérir davantage de connaissances sur l'évolution de la concentration en PBDEs le long de ce cours d'eau.

La Venoge (n°25) : La diminution de la concentration entre les deux campagnes étant similaire pour les différents congénères de PBDEs (3.2 à 3.4 fois moins), celle-ci s'explique très certainement par la grande augmentation du débit de cette rivière (10 fois plus en 2019). Dans le futur, un suivi devrait être réalisé en priorisant les mois de l'année pendant lesquels le débit est faible (été). (Q) Les rejets mis en évidence pour les PCBs - à savoir un bassin de décantation d'une entreprise traitant des déchets métalliques et une STEP traitant les eaux de plusieurs industries - mériteraient une attention particulière également pour les PBDEs. En effet, les PBDEs peuvent être libérées des polymères qui les contiennent (en particulier les mousses de polyuréthane) lors du traitement des déchets (Alaee et al., 2003; Prevedouros et al., 2004). Ils peuvent également être présents dans les eaux usées à des concentrations relativement élevées (suite au lessivage des matériaux contenant ces retardateurs de flamme) et malgré la présence de STEP se retrouver dans les eaux de surface (North, 2004; Law et al., 2006; Song et al., 2006).

Eau Froide de Roche (n°20) : Comme pour la Venoge, le fait que la concentration des différents congénères de PBDEs diminue de façon similaire entre les deux campagnes (2.3 à 2.7 fois moins) est explicable par la grande augmentation du débit de la rivière (6.4 fois plus en 2019). (Q) Si une investigation de sources peut être réalisée, il serait judicieux de placer des capteurs en amont et aval de la STEP de Roche (qui traite les eaux des communes de la basse plaine du Rhône ainsi que les boues des STEP de Vevey et Montreux (DGE, 2018b)). Comme le débit du cours d'eau est faible (0.1 m³/s et 0.6 m³/s lors des campagnes 2018 et 2019), si les rejets de la STEP contiennent des PBDEs ceux-ci seraient peu dilués, particulièrement lors de période sèches (la STEP traite en moyenne 0.035 m³/s (DGE, 2018a)).

Le Vengeron (n°38) : Les concentrations de PBDEs dans le Vengeron sont restées stables entre les deux campagnes malgré l'augmentation du débit du cours d'eau (4 fois plus), suggérant un apport plus élevé de PBDEs dans le cours d'eau au printemps 2019. (Q) Si une investigation de sources de PBDEs peut être réalisée, les déversoirs d'orage (en particulier du réseau unitaire de Ferney-Voltaire) peuvent être considérés comme des sources de pollution. Une attention particulière devrait également être portée aux eaux de ruissellement provenant des nombreux axes de circulation présents dans le secteur ainsi qu'au chantier de réaménagement de la jonction autoroutière du Grand-Saconnex.

Tableau 6 : Rapport des concentrations des PBDEs 47, 99 et 100 entre 2019 et 2018 pour les cours d'eau présentant les plus grandes concentrations de ces polluants. Le rapport des débits entre 2019 et 2018 de ces cours d'eau est également donné.

Table 6: Ratio of PBDE concentration in 2019 and 2018 for the streams with the highest concentration of those pollutants. The ratio of the flow rates between the two surveys is also given.

	Concentration PBDEs 2019 / concentration PBDEs 2018				Débit 2019 / débit 2018
	47	99	100	Σ PBDEs	
Nant d'Avril (n°44)	0.07	0.18	0.16	0.10	1.8
Venoge (n°25)	0.31	0.29	0.31	0.31	10
Eau Froide de Roche (n°20)	0.39	0.37	0.44	0.38	6.4
Vengeron (n°38)	1.08	0.84	-	0.93	4.0
Chamberonne (n°18)	0.23	0.10	-	0.17	1.4

Sites nécessitant suivi régulier (p.ex. 1x/an) :

Rhône - Porte du Scex (n°33), Rhône GE (site à définir) et Arve - La Jonction (n°11) : Un suivi régulier au site Rhône - Porte du Scex (n°33) paraît important puisqu'il permet de déterminer la charge de PBDEs dissous déversée au Léman par le Rhône. Cette charge (un peu moins de 30 mg/jour) représentait 77% de la charge amenée par les affluents étudiés en 2019 (88% en 2018).

Un suivi dans le Rhône GE permet de comparer la charge de PBDEs sortant du lac avec celle entrant dans le Léman par l'intermédiaire des affluents (en particulier le Rhône). Lors des deux campagnes, la charge mesurée dans le Rhône au Lignon retranchée de celle mesurée dans l'Arve à la Jonction (environ 45 mg/jour en 2019 et 30 mg/jour en 2018)¹² était légèrement plus élevée que celle mesurée dans le Rhône à la Porte du Scex (environ 30 mg/jour en 2019 et 25 mg/jour en 2018) et que celle de l'ensemble des affluents étudiés (38 mg/jour en 2019, 28 mg/jour en 2018). Ceci indiquerait qu'un apport de PBDEs a probablement lieu au niveau du Léman (p.ex. rejets de STEP ou dépositions atmosphériques¹³) ou au niveau du Rhône GE en amont du Lignon (p.ex. STEP Aïre). Comme mentionné précédemment, un site dans le Rhône en amont de la confluence avec l'Arve (évitant ainsi l'influence de la STEP d'Aïre) serait plus approprié pour réaliser un tel bilan de charges.

Un suivi dans l'Arve (La Jonction) au niveau de Genève est également important pour déterminer la contribution de ce cours d'eau à la pollution du Rhône en PBDEs. En 2019, la charge de l'Arve représentait 25% de celle du Rhône (35% en 2018).

¹² Comme pour les PCBs, l'augmentation de charge de PBDEs entre les deux campagnes peut s'expliquer en partie par le fait que débit du Rhône GE est plus élevé au printemps à cause de la régulation du niveau du lac (371.6 m de mars à avril, 372.3 m de juin à décembre).

¹³ Pour le lac de Thoune, Bogdal et al. (2010) ont montré que la charge des PBDEs provenant des dépositions atmosphériques était plus grande que celle provenant des affluents.

3.3.3. Concentrations et charges des PAHs dissous

Pour les **PAHs** (dissous), les concentrations les plus élevées (cette fois-ci exprimées en ng/L) ont été retrouvées dans l'**Arve** (25 ng/L à Passy et 17 ng/L à Magland) puis dans le **Vengeron**, le **Nant d'Avril** et la **Chamberonne** (> 10 ng/L) (Figure 10).

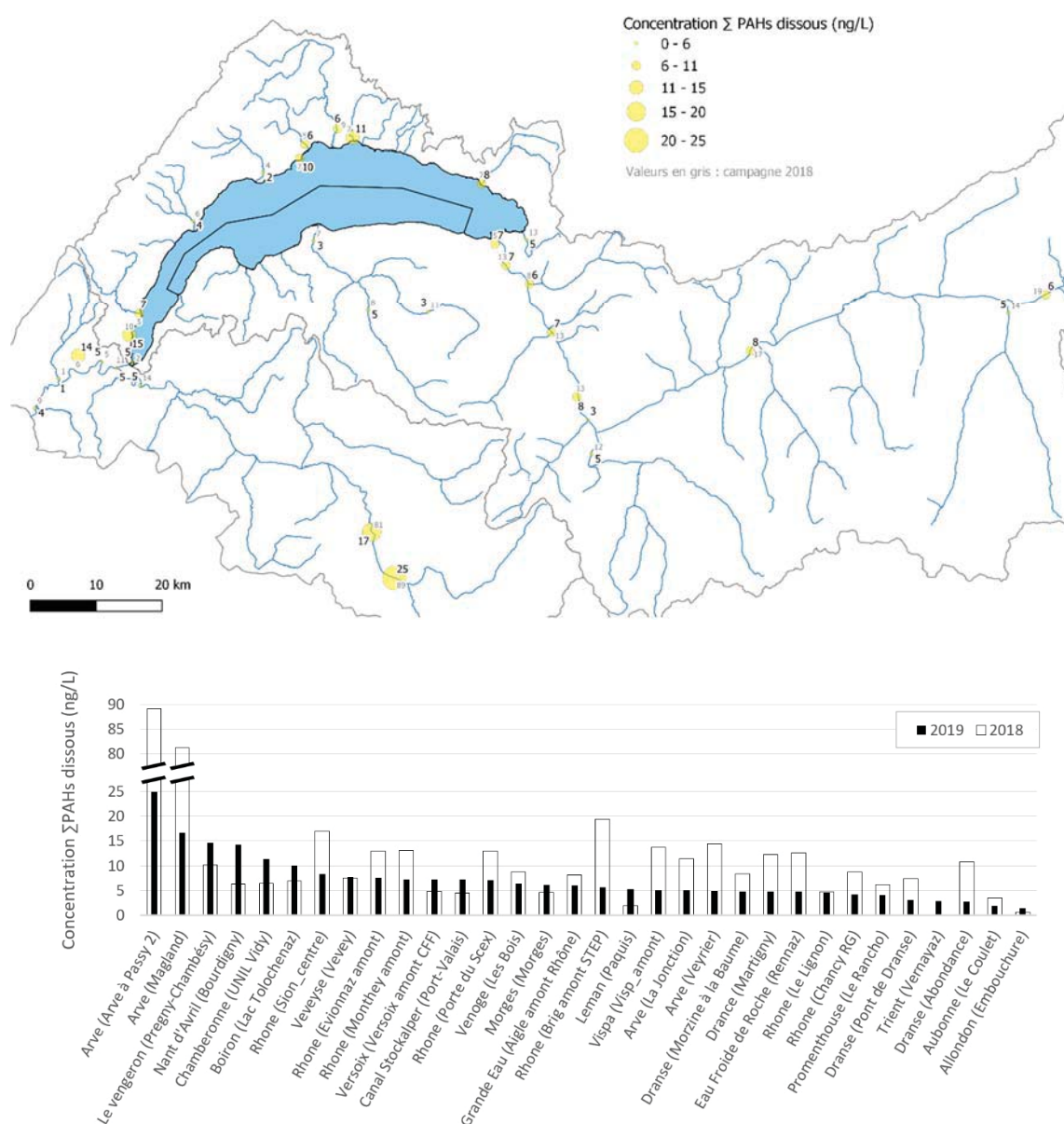


Figure 10 : Concentration de la somme des 15 PAHs (fraction dissoute) aux différents sites d'étude (ng/L). Les concentrations du triphénylène et du benzo[j]fluoranthène (co-élutions avec le CHR et le B[b]F) sont également prises en compte dans cette somme.

Figure 10 : Concentration of the sum of the 15 PAHs (dissolved fraction) at each sampling site (ng/L). Concentrations of triphenylene and benzo[j]fluoranthene (co-elution with CHR and B[b]F) are also taken into account.

En ce qui concerne les **charges de PAHs** dissous (exprimées en g/jour), les plus grandes étaient celles mesurées dans le **Rhône VS** (85 g/jour au niveau de la Porte du Scex), dans le **Rhône GE** (93 g/jour au niveau du Lignon) et dans l'**Arve** (35 g/jour au niveau de Passy) (Figure 11).

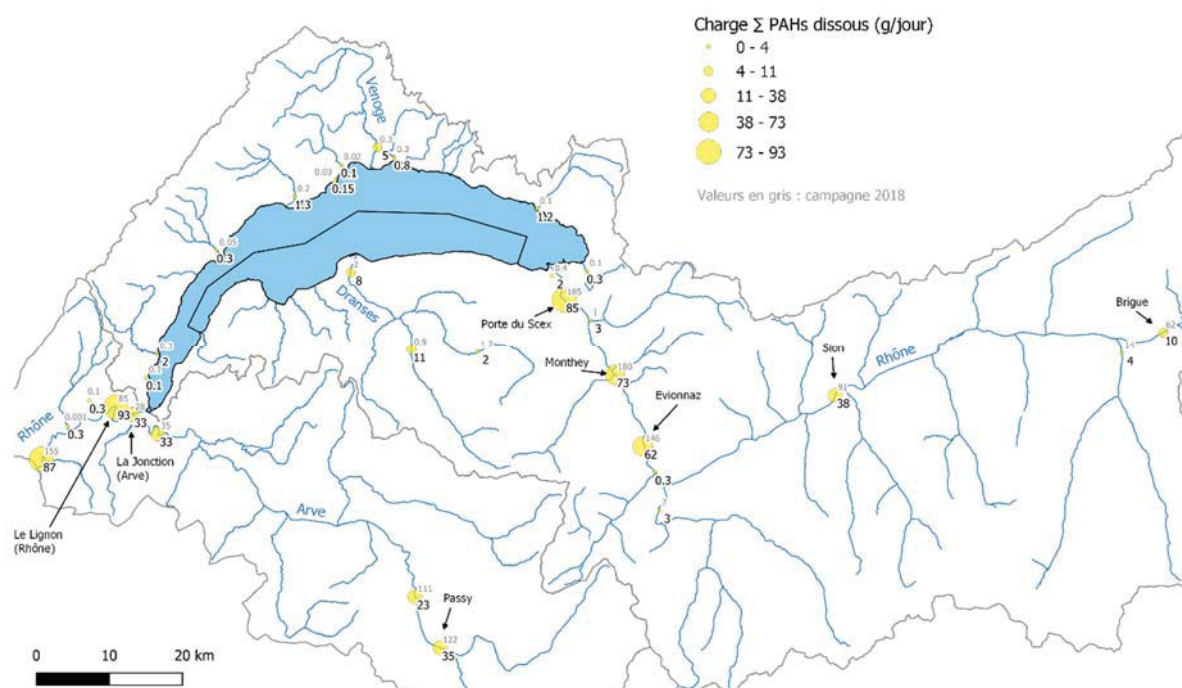


Figure 11 : Charge de la somme des 15 PAHs (fraction dissoute) dans les différents cours d'eau (mg/jour). Les charges du triphénylène et du benzo[j]fluoranthène (co-élutions avec le CHR et le B[b]F) sont également prises en compte dans cette somme.

Figure 11 : Load of the sum of the 15 PAHs (dissolved fraction) at each sampling site (mg/day). Loads of triphenylene and benzo[j]fluoranthene (co-elution with CHR and B[b]F) are also taken into account in this sum.

Site nécessitant un suivi prioritaire (p.ex. 1x/an en période sèche et 1x/an en période humide) :

Arve - Passy (n°42) et Arve - Magland (n°1) : Confirmation que l'Arve (à ce niveau de la vallée) présente les concentrations les plus élevées en PAHs parmi tous les cours d'eau étudiés. Les concentrations de fluoranthène *dissous* mesurées en 2018 (15.7 ng/L à Passy, 14.2 ng/L à Magland) et en 2019 (6.4 ng/L à Passy) dépassent la NQE-MA du fluoranthène (6.3 ng/L) exprimée en concentration totale (fraction dissoute + fraction particulaire) dans la DCE. En 2019, les concentrations étaient plus basses qu'en 2018 (> 3 fois) sans que cela puisse être expliqué par une différence de débit du cours d'eau (identique lors des deux campagnes), indiquant donc une diminution des émissions de PAHs dans l'Arve. La campagne RSDE (Recherche et Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau) a mis évidence que les PAHs présents dans un rejet liquide d'une usine au niveau de Passy pouvaient expliquer une part importante des charges de PAHs mesurées dans l'Arve. Un programme de réduction est en cours. Un suivi dans le futur sera donc extrêmement intéressant pour évaluer l'impact de ce programme sur les concentrations de PAHs dans l'Arve. (Q) L'usine évoquée ci-dessus est probablement le principal contributeur à la pollution de l'Arve en PAHs à ce niveau de la vallée. Si, après le programme de réduction des rejets, le suivi devait toujours mettre en évidence des concentrations de PAHs élevées, une investigation de sources pourrait être réalisée en portant une attention aux sites industriels (production d'aluminium, industries de ferro-alliage, travail du fer et de l'acier) et aux sites générant de l'énergie (charbon, mazout, tourbe, bois, paille, chaudière industrielle). Le trafic routier devrait également être retenu comme source potentielle de PAHs au moment de l'interprétation des résultats (Baek et al., 1991; Boehm, 2006).

ERRATUM concernant le rapport de la campagne 2018

L'incinérateur au niveau de Passy a été évoqué comme source potentielle de PAHs dans le rapport de la campagne précédente. Les auteurs ont eu connaissance de résultats d'analyses réalisées par cette usine (par l'intermédiaire du groupe de travail « Pollutions industrielles » de la CIPEL) après la publication du rapport 2018. Ces mesures ont conclu à des rejets inférieurs à la LOQ et leurs éventuelles contributions à la pollution de l'Arve est donc négligeable.

Sites nécessitant un suivi régulier :

Rhône - Porte du Scex (n°33), Rhône GE (site à définir) et Arve - La Jonction (n°11)

Bien qu'au printemps 2019 les concentrations de PAHs (dissous) dans le Rhône VS aient été du même ordre de grandeur que celles dans la plupart des cours d'eau étudiés, en automne 2018, il s'agissait des concentrations les plus élevées après l'Arve. Un suivi régulier dans le Rhône au minimum au niveau de la Porte du Scex est donc nécessaire pour suivre l'évolution de ces concentrations dans le temps. De plus, comme expliqué pour les PCBs et les PBDEs, un suivi à ce site permet de déterminer la charge de PAHs dissous déversée au Léman par le Rhône. Cette charge (85 mg/jour en 2019, 185 mg/jour en 2018) représentait 86% de la charge amenée par les affluents étudiés en 2019 (et 99% en 2018).

Un suivi dans le Rhône GE permettrait de comparer la charge de PAHs en aval du lac avec les apports de PAHs provenant du Rhône VS et des autres affluents. Lors des deux campagnes, la charge mesurée dans le Rhône au Lignon retranchée de celle mesurée dans l'Arve à la Jonction (environ 60 mg/jour en 2018 et 2019) était plus faible que celle mesurée dans le Rhône à la Porte du Scex (85 mg/jour en 2019 et 185 mg/jour en 2018). Ceci tend à indiquer qu'une partie des PAHs serait donc retenus/dégradés dans le Léman.

Un suivi dans l'Arve (La Jonction) au niveau de Genève permettrait de déterminer si la contribution de l'Arve à la pollution du Rhône en PAHs suit la tendance observée en 2018 et 2019, à savoir une contribution de 35 %.

Sites nécessitant un suivi effectué à fréquence moins élevée (p.ex. tous les 5 ans)

Le **Vengeron** (n°38), le **Nant d'Avril** (n°44) et la **Chamberonne** (n°18) : Ces cours d'eau font partie de ceux qui présentent les concentrations les plus élevées en PAHs après l'Arve et le Rhône. Des augmentations des concentrations de PAHs entre les deux campagnes ont été observées et pourraient peut-être s'expliquer par le plus grand lessivage/entraînement des PAHs depuis les sources vers les rivières (plus fortes précipitations en 2019). Les concentrations de fluoranthène *dissous* mesurées en 2019 (3.0 ng/L pour le Vengeron et la Chamberonne et 3.4 ng/L pour le Nant d'Avril) sont environ deux fois plus basses que la NQE-MA du fluoranthène (6.3 ng/L). Dans la Chamberonne, ce composé est environ 2.5 fois plus présent dans la phase particulaire que dans la phase dissoute. Ainsi, les concentrations totales du fluoranthène sont du même ordre de grandeur que la NQE-MA. Ces sites faisant parties des sites à prioriser pour les PCBs, il apparaît judicieux d'y mesurer également les PAHs lors de certaines campagnes pour mettre en évidence des tendances temporelles de concentrations.

3.4. TRAPPES À MATIÈRE EN SUSPENSION (PHASE PARTICULAIRE)

Les trappes déployées dans la Chamberonne (n°18) et Venoge (n°25) ont pu être utilisées pour échantillonner les MES pendant la période d'échantillonnage des capteurs passifs. La très grande augmentation de débit de l'Aubonne (13 fois plus) entre la campagne 2018 et 2019 a rendu impossible l'utilisation de la trappe au site n°16 (Aubonne - Le Coulet).

3.4.1. Concentrations des polluants dans les MES de la Chamberonne et de la Venoge

La Figure 12 présente les concentrations des iPCBs, PBDEs et PAHs (ng/g MES) mesurées sur la matière en suspension échantillonnée par les trappes. Dans la Chamberonne, les concentrations de PCBs et PAHs sont du même ordre de grandeur entre les deux campagnes. Les concentrations de PBDEs sont quant à elles nettement plus faibles en 2019 (2 à 3 fois moins), ce qui concorde avec la nette diminution des concentrations de PBDEs dissous mesurées avec les capteurs. Pour la Venoge, deux observations sont à mettre en évidence : (i) les concentrations de l'ensemble des composés sont nettement plus faibles en 2019 qu'en 2018 (jusqu'à 8 fois moins pour les PCBs, 50 fois moins pour les PBDEs et 6 fois moins pour les PAHs) et (ii) lors des deux campagnes, la variation entre les répliques est élevée. Cela pourrait s'expliquer par une plus grande proportion de matière organique dans les MES de 2018 et par la taille très variable des MES échantillonnées dans ce cours d'eau. En effet, les composés hydrophobes s'adsorbent préférentiellement sur la matière particulaire *organique* et la *taille* des particules influence également l'adsorption (Jepsen and Lick, 1996; Butcher et al., 1998; Robinson et al., 2008). Des mesures de la fraction organique et de la granulométrie des différents échantillons de MES de 2018 et 2019 vont être réalisés, mais les résultats ne sont malheureusement pas disponibles pour ce rapport.

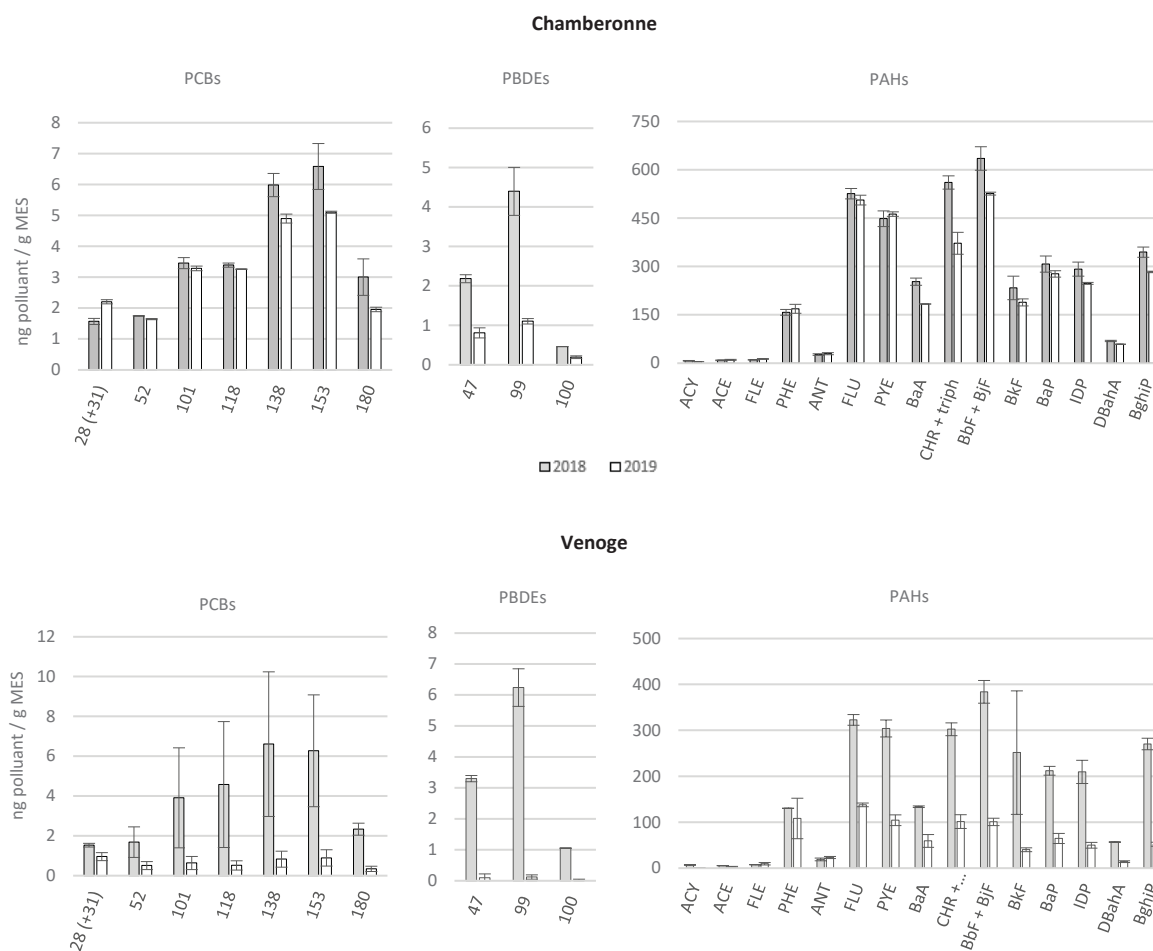


Figure 12 : Concentration de la somme des iPCBs, des PBDEs et des PAHs sur les matières en suspension (MES) échantillonnées par les trappes (ng/g MES) déployées dans la Chamberonne et la Venoge en 2018 et en 2019.

Figure 12: Concentration of the sum of iPCBs, PBDEs and PAHs on suspended matter (SM) sampled by the traps (ng/g SM) in the Chamberonne and the Venoge River in 2018 and 2019.

3.4.2. Estimation des concentrations de polluants particulaires dans la Chamberonne et relation entre les fractions dissoute et particulaire pour ce cours d'eau

Les seuils légaux étant souvent donnés en concentration totale de polluants (fraction dissoute + fraction particulaire), il est intéressant d'estimer les concentrations en polluants particulaires présents dans un litre d'eau (pg/L) à partir des concentrations en polluants présents dans un gramme de MES (ng/g MES). Pour ce faire, il est nécessaire de connaître la concentration en MES dans l'eau (C_{MES} , exprimé en mg/L). Pour la Chamberonne, C_{MES} pour la période d'échantillonnage (15.9 mg/L) a été obtenu à l'aide du modèle de Trujillo Gomez (2019). Pour la Venoge, les données de concentrations en MES sont insuffisantes pour réaliser de telles estimations. Les concentrations totales ainsi que celles des fractions dissoutes et particulaires des PCBs, PBDEs et PAHs de la Chamberonne sont données dans la Figure 13A.

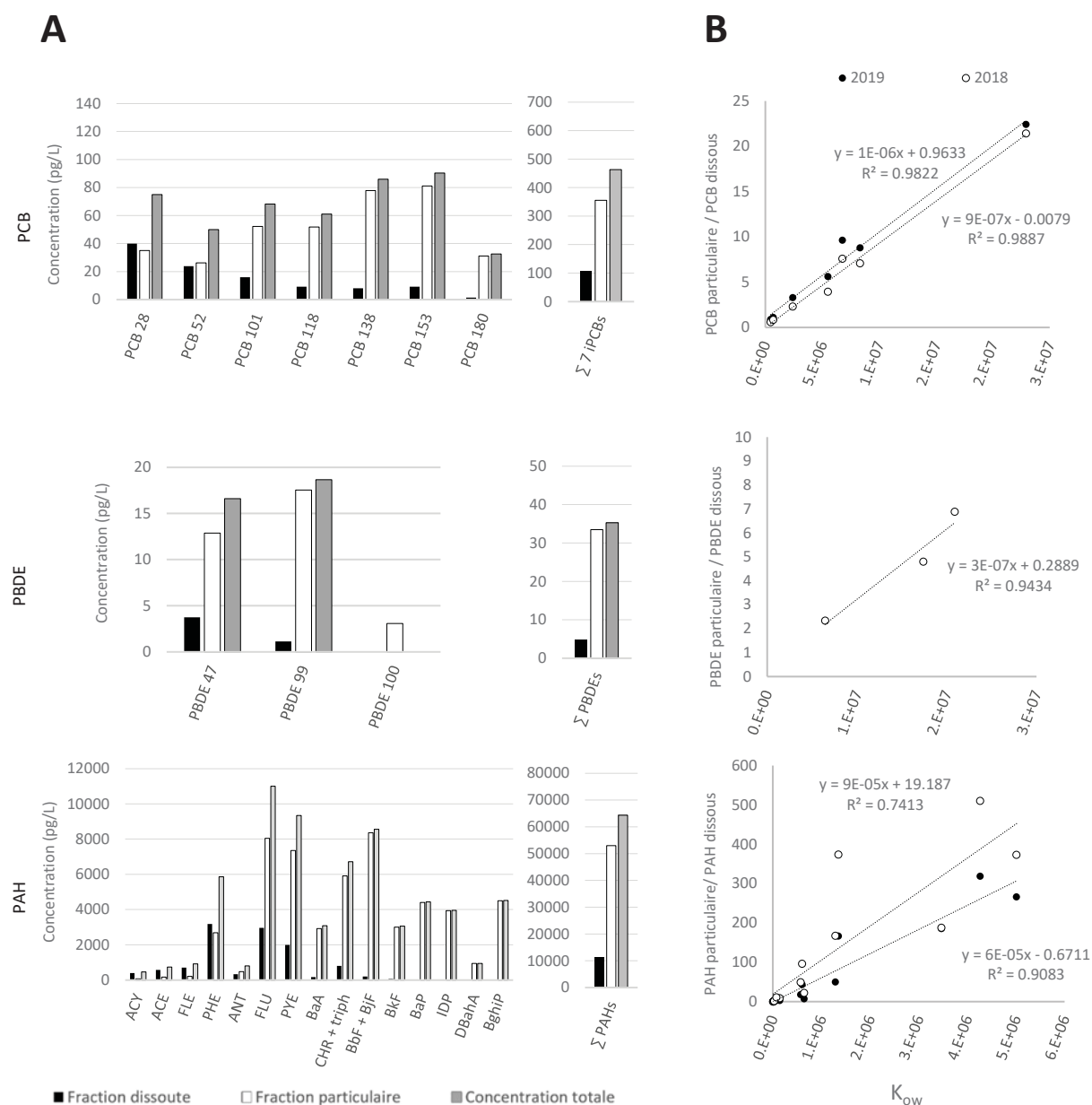


Figure 13 : (A) Concentration des iPCBs, des PBDEs et des PAHs dissous (capteurs passifs), particulaires (trappes) et totaux (dissout + particulaire) mesurés dans la Chamberonne. (B) Corrélation entre le ratio “dissout/particulaire” et le coefficient de partition octanol-eau (K_{ow}).

Figure 13 : (A) Concentration of dissolved (passives samplers), particulate (SM traps) and total (dissolved + particulate) iPCBs, PBDEs and PAHs measured in the Chamberonne River. (B) Correlation between the “dissolved/particulate” ratio and the octanol-water partition coefficient (K_{ow}).

Les proportions des polluants dissous par rapport à la concentration totale étaient respectivement de 23%, 14% et 17% pour la somme des iPCBs, des PBDEs et des PAHs en 2019, alors qu’elles étaient respectivement de 26%, 19% et 9% en 2018. Elles concordent relativement bien avec les proportions moyenne de 32% pour les PCBs et de 10% pour les PAHs retrouvées par Cailleaud et al. (2007). Pour la Chamberonne, des estimations (grossières) de la concentration totale pour la somme des PCBs, PBDEs et PAHs peuvent donc être obtenues à partir des fractions dissoutes en utilisant ces proportions (p.ex. en utilisant les moyennes respectivement de 25%, 17% et 13%). Cependant, de meilleures estimations peuvent être réalisées en utilisant les ratios entre la fraction dissoute et la fraction particulaire pour chaque composé individuel.

La Figure 13B donne des exemples de corrélation avec les données de 2018 et 2019 où K_{ow} est utilisé comme variable explicative (uniquement en 2018 pour les PBDEs car la concentration du PBDE 100 est inférieure à la LOQ en 2019). Lorsqu'un cours d'eau nécessite un suivi prioritaire, potentiellement sur le long terme, (p.ex. Nant d'Avril) une telle approche basée sur l'échantillonnage passif et les trappes à MES pourrait s'avérer précieuses pour décrire au mieux les fractions dissoutes et particulaires.

4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce deuxième suivi des micropolluants hydrophobes (PCBs, PBDEs et PAHs) dans les rivières du bassin lémanique à l'aide des capteurs passifs a permis de confirmer les avantages de cette méthode mis en évidence lors de la campagne 2018, à savoir la possibilité d'acquérir :

- (i) une vision globale de la contamination des rivières du bassin lémanique (mise en évidence des concentrations et charges les plus importantes),
- (ii) un abaissement des limites de quantification (LOQ moyennes inférieures à 0.5 pg/L pour les PCBs et les PBDEs et inférieures à 25 pg/L pour les PAHs),
- (iii) des concentrations et charges de micropolluants pondérées dans le temps pour les composés avec un $\log K_{sw} > 5$ (les concentrations des PAHs avec un $\log K_{sw} < 5$ reflétant l'état en fin de période d'échantillonnage).

Le fait que les capteurs passifs n'échantillonnent que les polluants dissous peut être vu comme le principal désavantage de cette méthode puisque les seuils légaux sont très souvent exprimés en concentrations totales (dissous + particulaire). Pour le bassin lémanique, comme de précédentes études portant sur les poissons et sédiments ont révélé des dépassements des critères d'évaluations pour certains des composés cibles (Schmid et al., 2010; Edder et al., 2013; Edder and Klein, 2015; Loizeau et al., 2015; Casado Martinez et al., 2016; Babut et al., 2019), des actions se doivent d'être prises dans les cours d'eau présentant les concentrations et charges les plus élevées. En ce sens, les capteurs passifs permettent de rapidement prioriser les sites sur l'ensemble du bassin lémanique et faire des hypothèses quant aux sources de pollution. Ceci sans avoir à recourir à des méthodes chères et fastidieuses d'échantillonnage actifs sur de grands volume d'eau. La comparaison des résultats des campagnes de 2018 et de 2019 a permis de révéler certaines tendances et de prioriser le suivi dans le futur. Un suivi prioritaire (p.ex. 1x/an en période sèche et 1x/an en période humide) est suggéré pour les cours d'eau où les concentrations de polluants *dissous* les plus élevées (et dépassant parfois les seuils légaux) ont été mesurées :

- Nant d'Avril, Vengeron, Venoge, Chamberonne, Arve (Passy) et Rhône (Evionnaz) pour les PCBs
- Nant d'Avril, Vengeron, Venoge, Chamberonne et Eau Froide de Roche pour les PBDEs
- Arve (Passy et Magland) pour les PAHs

Ces cours d'eau mériteraient de faire l'objet d'investigations en se basant sur les sources potentielles de pollution discutées dans le présent rapport. La répétition des suivis ainsi que les investigations menées devraient permettre de constamment améliorer les connaissances sur les différents types de sources et de proposer les actions les plus appropriées pour diminuer les rejets de ces micropolluants.

Un suivi effectué à fréquence moins élevée (p.ex. tous les 5 ans) devrait être réalisé, idéalement dans le maximum de cours d'eau, mais en tout cas dans ceux où des concentrations élevées (et approchant parfois les seuils légaux) ont été mesurées lors d'une des deux campagnes ou lors de précédentes études :

- Eau Froide de Roche, Canal Stockalper, Dranse et Aubonne pour les PCBs
- Vengeron, Nant d'Avril et Chamberonne pour les PAHs

Comme en 2018, il a été montré que la charge des PCBs, PBDEs et PAHs dissous arrivant au Léman est principalement due au Rhône ; ce dernier participant en 2019 à 76% des apports en PCBs, 77% en PBDEs et 86% en PAHs. Lors des deux campagnes, les charges de PCBs et PAHs dissous dans le Rhône à Genève étaient plus faibles que celles mesurées à l'embouchure du Rhône en Valais. Cela pourrait signifier que le Léman joue un rôle de « réservoir » pour certains de ces polluants (adsorption aux sédiments). En ce qui concerne les PBDEs, la charge mesurée en aval du lac était légèrement plus élevée que celle mesurée dans l'ensemble des affluents étudiés. Ceci s'explique probablement par un apport de PBDEs au niveau du lac (p.ex. STEP rejetant leurs effluents directement au lac ou dépositions atmosphériques) ou au niveau du Rhône GE en amont du site d'échantillonnage (p.ex. STEP d'Aïre). La campagne 2019 confirme que la contribution de l'Arve à la pollution du

Rhône par les PCBs, PBDEs et PAHs est conséquente puisque que les charges de ces polluants représentent respectivement 33%, 25% et 36% de celles du Rhône après leur confluence à Genève. Dans le futur, un suivi régulier (p.ex. 1x/an) dans le Rhône en amont du lac (Porte du Scex), dans le Rhône GE (site à définir) et dans l'Arve à Genève (La Jonction) mériterait donc d'être réalisé pour mesurer ces différentes charges. Un site dans le Rhône GE non influencé par la contribution de la STEP d'Aire (p.ex. en amont de la confluence avec l'Arve) serait plus approprié que le site actuel (Lignon).

Pour réaliser ces suivis en impliquant le moins de frais possible, le déploiement des capteurs pourrait être réalisé par les partenaires de la CIPEL (VS, GE, VD et France), idéalement lors de leurs tournées « habituelles » sur le terrain. Similairement à ce qui est réalisé au niveau mondial dans le projet Aqua-Gabs (Lohmann et al., 2017), les bandelettes chargées en PRCs pourraient être envoyées aux partenaires (formés lors de ces deux campagnes) par un laboratoire central (p.ex. l'ESC). Ceux-ci les déploieraient et les retireraient puis les retourneraient au laboratoire central qui réaliserait l'analyse.

Une perspective est d'étendre la surveillance aux composés polaires (tels que les pesticides ou les médicaments). Cela requière l'utilisation d'autres capteurs qui échantillonnent par adsorption ou échanges d'ions (Mills et al., 2014). La principale conséquence est que la prise en compte de l'impact de la vitesse de l'eau est rendue compliquée (l'approche avec les PRCs étant beaucoup moins robuste que pour les capteurs hydrophobes). Des recherches sont actuellement menées (en collaboration avec la DGE Vaud) pour fournir des concentrations qui soient le plus robustes possible. Une fois ces développements achevés, il sera extrêmement intéressant de combiner les déploiements des deux types de capteurs lors des tournées sur le terrain, pour acquérir des données sur un grand nombre de polluants à moindres coûts.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Cécile PLAGELLAT, Marc BERNARD et Benoit FERRARI pour leurs précieux conseils et suggestions depuis le début de ce projet, Isabelle DESSAUX, Bernard CLARY, Daniel OBRIST, Michèle LECOCQ, Mathieu COSTER et François PASQUINI pour la relecture du présent rapport, Audrey KLEIN, Adrien ORIEZ, Marc BABUT et l'ensemble du conseil scientifique de la CIPEL pour leur confiance et leur intérêt dans l'échantillonnage passif.

Ils tiennent également à remercier les partenaires pour le travail sur le terrain et leur motivation sans faille : Vincent EBENER (canton de Genève), Raffael MILICEVIC (canton du Valais), Gil MARIDOR (canton de Vaud), Bertrand COUSIN (CC-PEVA, directeur du projet Cluster Eau).

Ils expriment aussi leur reconnaissance à Birgit BECK (département UChem, Eawag) pour le prêt des trappes à MES, à Michel WILDI (Centre Ecotox) pour la formation au déploiement des trappes, à Olivier DELEMONT et Olivier RIBAU (ESC) pour leur relecture attentive du projet, à Isabelle RADGEN-MORVANT, Virginie REDOUTE MINZIERE, Fanny RUDAZ, Laëtitia GASTE, Céline WEYERMANN, Giorgia TIRABOSCHI, Fanny ALLEGRE, Saman FERNANDES, Stéfane COMMENT, Daniel ALVAREZ et Vick GLANZMANN (ESC) pour leur aide sur le terrain, ainsi qu'à Nathalie CHEVRE (IDYST, Unil), Maria TRUJILLO GOMEZ, Raphael MUTZNER et Frédéric JORDAN (Hydrique Ingénieurs) pour l'accès aux données de MES de la Chamberonne et les divers échanges.

BIBLIOGRAPHIE

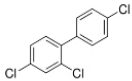
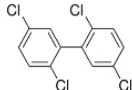
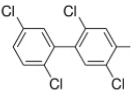
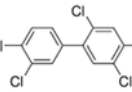
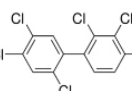
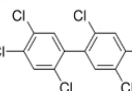
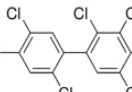
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, Å., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* 29, 683-689.
- Arnet, R., Kuhn, E., Näf, U., 2011. Répertoire des condensateurs - Identification et élimination des condensateurs contenant des PCB.
- ASTM, 1997a. D 2233 - 86 Standard Specification for Chlorinated Aromatic Hydrocarbons (Askarels) for Capacitors. ASTM International.
- ASTM, 1997b. D 2283-86 Standard Specification for Chlorinated Aromatic Hydrocarbons (Askarels) for Transformers1. ASTM International.
- Babut, M., Cattaneo, F., J.-C., R., Ferrari, B., Venisseau, A., Veyrand, B., Marchand, P., 2019. Micropolluants organiques dans les poissons du Léman. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2018*, 184-216.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution* 60, 279-300.
- Boehm, P., 2006. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). in: Morrison GM, M.B. (Ed.). *Environmental forensics: A contaminant-specific guide*. Elsevier, Amsterdam.
- Bogdal, C., Scheringer, M., Schmid, P., Bläuenstein, M., Kohler, M., Hungerbühler, K., 2010. Levels, fluxes and time trends of persistent organic pollutants in Lake Thun, Switzerland: Combining trace analysis and multimedia modeling. *Science of The Total Environment* 408, 3654-3663.
- Booij, K., Smedes, F., 2010. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 44, 6789-6794.
- Butcher, J.B., Garvey, E.A., Bierman, V.J., 1998. Equilibrium partitioning of PCB congeners in the water column: Field measurements from the Hudson River. *Chemosphere* 36, 3149-3166.
- BUWAL, 1988. Schutz vor Umweltschäden durch PCB-haltige Kondensatoren und Transformatoren. . *Schriftenreihe Umweltschutz* Nr. 90 90.
- BUWAL, 2003. PCB-haltige Fugendichtungsmassen - Stoffe / Abfall. *Vollzug Umwelt RICHTLINIE*.
- Cailleaud, K., Forget-Leray, J., Souissi, S., Hilde, D., LeMenach, K., Budzinski, H., 2007. Seasonal variations of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoida, copepoda). Part 1: PCBs and PAHs. *Chemosphere* 70, 270-280.
- Casado Martinez, M.d.C., Molano-Leno, L., Grandjean, D., De Alencastro, L.F., Werner, I., Ferrari, Dominique, B.J., 2016. Impact des sédiments sur la qualité de l'eau: surveillance écotoxicologique de la qualité de la rivière Venoge. *Aqua & Gas* 4, 56-63.
- Cheab, Z., Grandjean, D., Kupper, T., de Alencastro, L.F., 2009. Brominated Flame Retardants in Fish of Lake Geneva (Switzerland). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 82, 522-527.
- Coudret, S., Lavanchy, Y., Grandjean, D., Gaal, M., Vernez, K., Estoppey, N., De Alencastro, F., 2018. Rapport de surveillance des canaux Bras-neuf et Stockalper à l'aide de capteurs passifs.
- DETA, 2014. Schéma de protection, d'aménagement et de gestion des eaux (SPAGE), Lac - Rhône - Arve. Département de l'environnement, du transport et de l'agriculture (DETA).
- DGE, 2018a. Bilans 2018 de l'épuration vaudoise Direction générale de l'environnement (DGE) - Direction de l'environnement industriel, urbain et rural (DIREV).
- DGE, 2018b. De Sources Sûre - La qualité des cours d'eau vaudois. Direction Générale de l'Environnement (DGE) - DIREV - Protection des Eaux Etat mars 2018.
- DT, 2006. Fiche rivière n°11 - Le Nant d'Avril
- DT, CCPG, 2009. Fiche-rivière n°12 - Le marquet-Gobé-Vengeron.
- Edder, P., Klein, A., 2015. PCBs and dioxins in Lake Geneva Trout. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut. Campagne 2014*, 98-102.
- Edder, P., Ortell, D., Klein, A., 2013. Micropolluants dans plusieurs espèces de poissons du Léman, *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2012*, 70-1.
- Erickson, M.D., Kaley, R.G., 2011. Applications of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 135-151.
- Estoppey, N., 2017. Investigation des sources de pollution dans les rivières : Evaluation d'une approche forensique basée sur l'échantillonnage passif pour le cas des polychlorobiphényles. *Ecole des Sciences Criminelles. Université de Lausanne*.
- Estoppey, N., Medeiros Bozic, S., Pfeiffer, F., Benejam, T., Borel, C., 2019. Surveillance des micropolluants dans les rivières du bassin lémanique à l'aide d'échantillonneurs passifs. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2018*.

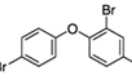
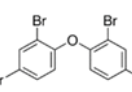
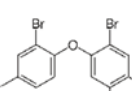
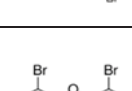
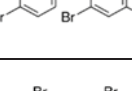
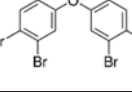
- Estoppey, N., Omlin, J., Schopfer, A., Esseiva, P., Vermeirssen, E.L.M., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2015. Low density polyethylene (LDPE) passive samplers for the investigation of polychlorinated biphenyl (PCB) point sources in rivers. *Chemosphere* 118, 268-276.
- Estoppey, N., Schopfer, A., Fong, C., Delémont, O., De Alencastro, L.F., Esseiva, P., 2016. An in-situ assessment of low-density polyethylene and silicone rubber passive samplers using methods with and without performance reference compounds in the context of investigation of polychlorinated biphenyl sources in rivers. *Science of The Total Environment* 572, 794-803.
- Estoppey, N., Schopfer, A., Omlin, J., Esseiva, P., Vermeirssen, E.L.M., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2014. Effect of water velocity on the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by silicone rubber (SR) and low-density polyethylene (LDPE) passive samplers: An assessment of the efficiency of performance reference compounds (PRCs) in river-like flow conditions. *Science of The Total Environment* 499, 319-326.
- Eugster, M., Chappot, A.-C., Kasser, U., 2008. PCB's in Small Capacitors from Waste Electrical and Electronic Equipments. in: Final report: September 2008, T.C.B.o.S.a.S. (Ed.). SENS, SWICO ans SLRS, Zürich.
- Frame, G.M., Cochran, J.W., Bøwadt, S.S., 1996. Complete PCB congener distributions for 17 aroclor mixtures determined by 3 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis. *Journal of High Resolution Chromatography* 19, 657-668.
- GESDEC, 2018. Installations de traitement de déchets de chantier autorisées par le Canton de Genève.
- Glüge, J., Steinlin, C., Schalles, S., Wegmann, L., Tremp, J., Breivik, K., Konrad, H., Bogdal, C., 2017. Import, use, and emissions of PCBs in Switzerland from 1930 to 2100. *PLoS One* 12.
- Jacquet, R., Miège, C., Smedes, F., Tixier, C., Tronczynski, J., Togola, A., Berho, C., Valor, I., Llorca, J., Barillon, B., Marchand, P., Coquery, M., 2014. Comparison of five integrative samplers in laboratory for the monitoring of indicator and dioxin-like polychlorinated biphenyls in water. *Chemosphere* 98, 18-27.
- Jensen, S., Sundström, G., 1974. Structures and levels of most chlorobiphenyls in two technical PCB products and in human adipose tissue. *Ambio* 3.
- Jepsen, R., Lick, W., 1996. Parameters Affecting the Adsorption of PCBs to Suspended Sediments from the Detroit River. *Journal of Great Lakes Research* 22, 341-353.
- Kohler, M., Tremp, J., Zennegg, M., Seiler, C., Minder-Kohler, S., Beck, M., Lienemann, P., Wegmann, L., Schmid, P., 2005. Joint Sealants: An Overlooked Diffuse Source of Polychlorinated Biphenyls in Buildings. *Environmental Science & Technology* 39, 1967-1973.
- Kuhn, E., Arnet, R., 1998. PCB in Vorschaltgeräten von Fluoreszenzlampen - eine Bilanzierung. Gesundheitsdepartement Kantonales Labor.
- Kuhn, E., Arnet, R., 2000. PCB in Fluoreszenzlampen. *Bulle. Bulletin SEV/VSE*.
- Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J., de Wit, C.A., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64, 187-208.
- Lohmann, R., Booij, K., Smedes, F., Vrana, B., 2012. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 1885-1895.
- Lohmann, R., Muir, D., 2010. Global Aquatic Passive Sampling (AQUA-GAPS): Using Passive Samplers to Monitor POPs in the Waters of the World. *Environmental Science & Technology* 44, 860-864.
- Lohmann, R., Muir, D., Zeng, E.Y., Bao, L.-J., Allan, I.J., Arinaitwe, K., Booij, K., Helm, P., Kaserzon, S., Mueller, J.F., Shibata, Y., Smedes, F., Tsapakis, M., Wong, C.S., You, J., 2017. Aquatic Global Passive Sampling (AQUA-GAPS) Revisited: First Steps toward a Network of Networks for Monitoring Organic Contaminants in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 51, 1060-1067.
- Loizeau, J.-L., Makri, S., Arpagaus, A., Ferrari, B., Casado-Martinez, C., Benejam, T., 2015. Micropolluants métalliques et organiques dans les sédiments superficiels du Léman. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2016*.
- Metcalfe, D.E., Zukovs, G., Mackay, D., Paterson, S., 1988. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Physical and Chemical Property Data. in: Crine, J.-P. (Ed.). *Hazards, Decontamination, and Replacement of PCB: A Comprehensive Guide*. Springer US, Boston, MA, pp. 3-33.
- Miège, C., Mazzella, N., Allan, I., Dulio, V., Smedes, F., Tixier, C., Vermeirssen, E., Brant, J., O'Toole, S., Budzinski, H., Ghestem, J.-P., Staub, P.-F., Lardy-Fontan, S., Gonzalez, J.-L., Coquery, M., Vrana, B., 2015. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment – Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 8, 20-26.
- Mills, G.A., Gravell, A., Vrana, B., Harman, C., Budzinski, H., Mazzella, N., Ocelka, T., 2014. Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices - an updated commentary on the current state of the art. *Environmental Science: Processes & Impacts* 16, 369-373.
- Municipalité Ecublens, 2019. Préavis n°2019/13 - Modification du raccordement des eaux usées du bassin versant « Grandes Pièces » à la STEP de l'ERM – Demande de crédit de construction.
- North, K.D., 2004. Tracking Polybrominated Diphenyl Ether Releases in a Wastewater Treatment Plant Effluent, Palo Alto, California. *Environmental Science & Technology* 38, 4484-4488.

- Ortelli, D., Edder, P., Rapin, F., 2009. Micropolluants dans les poissons et des écrevisses du Léman, Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2008, 73-83.
- Phillips, J.M., Russell, M.A., Walling, D.E., 2000. Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. *Hydrological Processes* 14, 2589-2602.
- PolluDoc, 2020. PCB dans les transformateurs, les condensateurs et les huiles PolluDoc.ch - Savoir et pratique sur les polluants du bâtiment.
- Prevedouros, K., Jones, K.C., Sweetman, A.J., 2004. Estimation of the Production, Consumption, and Atmospheric Emissions of Pentabrominated Diphenyl Ether in Europe between 1970 and 2000. *Environmental Science & Technology* 38, 3224-3231.
- Robinson, S.D., Landrum, P.F., van Hoof, P.L., Eadie, B.J., 2008. Seasonal variation of polychlorinated biphenyl congeners in surficial sediment, trapped settling material, and suspended particulate material in Lake Michigan, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 313-322.
- SAGE Arve, 2014. Etude hydroélectricité : définition d'une stratégie relative à l'hydroélectricité pour le SAGE du bassin versant de l'Arve. Enjeux actuels et futurs de l'hydroélectricité pour les milieux aquatiques et les autres usages de l'eau. Rapport de diagnostic - version finale -8 janvier 2014.
- Savi, D., Kasser, U., Widmer, R., 2019. Liquids in capacitors - Determining liquids in electrical capacitors including the definition and classification of substances of concern - Final report. SENS and SWICO, Zürich.
- Schmid, P., Zennegg, M., Holm, P., Pietsch, C., Brüscheiler, B., Kuchen, A., Staub, E., Tremp, J., 2010. Polychlorobiphenyls (PCB) in swiss waters. Data concerning the contamination of fishes and waters by PCBs and dioxins: evaluation of the situation. *Connaissance de l'environnement* n° 1002, 104 (in french).
- Smedes, F., Bakker, D., de Weert, J., 2010. The use of passive sampling in WFD monitoring. The possibilities of silicon rubber as a passive sampler. 1202337-004-BGS-0027. Deltares, p. 59.
- Smedes, F., Booij, K., 2012. Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences* 52.
- Song, M., Chu, S., Letcher, R.J., Seth, R., 2006. Fate, Partitioning, and Mass Loading of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) during the Treatment Processing of Municipal Sewage. *Environmental Science & Technology* 40, 6241-6246.
- Stolz, J., 2000. Praxishilfe, PCB-Emissionen beim Korrosionsschutz. Vollzug Umwelt. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL).
- Taniyasu, S., Falandysz, J., Świetojanska, A., Flisak, M., Horii, Y., Hanari, N., Yamashita, N., 2005. Clophen A60 Composition and Content of CBs, CNs, CDFs, and CDDs after 2D-HPLC, HRGC/LRMS, and HRGC/HRMS Separation and Quantification. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 40, 43-61.
- Trujillo Gomez, M., 2019. Quantifying fine particle transport in the Chamberonne. Travail de Master Unil.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24, 845-868.

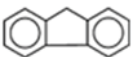
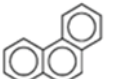
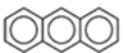
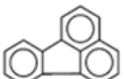
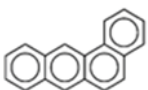
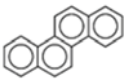
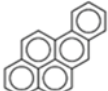
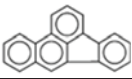
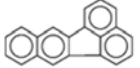
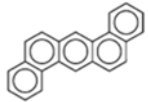
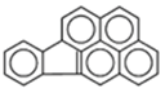
ANNEXES

Annexe 1 : Structure et caractéristiques des composés cibles

Polychlorobiphényles (PCBs)					
Congénère	Structure	Nb d'atome de chlore	Masse moléculaire	Coefficient de partition octanol-eau (log Kow) ^a	Coefficient de partition silicone-eau (log Ksw) ^b
PCB 28 2,4,4'-trichlorobiphényle		3	257.5	5.67	5.25
PCB 52 2,2',5,5'-tetrachlorobiphényle		4	292.0	5.84	5.52
PCB 101 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle		5	326.5	6.38	5.99
PCB 118 2,3',4,4',5'-pentachlorobiphényle		5	326.5	6.74	6.11
PCB 138 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle		6	361.0	6.83	6.49
PCB 153 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle		6	361.0	6.92	6.45
PCB 180 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle		7	395.5	7.36	6.76

Polybromodiphénylethers (PBDEs)					
Congénère	Structure	Nombre d'atome de brome	Masse moléculaire	Coefficient de partition octanol-eau (log Kow) ^c	Coefficient de partition silicone-eau (log Ksw) ^d
PBDE 28 2,4,4'-tribromodiphénylether		3	406.9	5.94	5.90
PBDE 47 2,2',4,4'-tetrabromodiphénylether		4	485.8	6.81	6.75
PBDE 99 2,2',4,4',5-pentabromodiphénylether		5	564.7	7.32	7.24
PBDE 100 2,2',4,4',6-pentabromodiphénylether		5	564.7	7.24	7.16
PBDE 153 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphénylether		6	643.3	7.9	7.80
PBDE 154 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphénylether		6	643.3	7.82	7.73

Annexe 1 : Structure et caractéristiques des composés cibles (suite)

Hydrocarbures polyaromatiques (PAHs)					
Composé	Structure	Nombre de cycles	Masse moléculaire	Coefficient de partition octanol-eau (log Kow) ^e	Coefficient de partition silicone-eau (log Ksw) ^b
Acénaphthène (ACE)		3	154.2	3.92	3.43
Acénaphthylène (ACY)		3	152.2	3.94	3.04
Fluorène (FLE)		3	166.2	4.18	3.56
Phénanthrène (PHE)		3	178.2	4.46	3.82
Anthracène (ANT)		3	178.2	4.45	3.91
Fluoranthène (FLU)		4	202.3	5.16	4.28
Pyrène (PYE)		4	202.3	4.88	4.39
Benzo[a]anthracène (BaA)		4	228.3	5.76	4.86
Chrysène (CHR)		4	228.0	5.81	4.84
Benzo[a]pyrène (BaP)		5	252.3	6.13	5.26
Benzo[b]fluoranthène (BbF)		5	252.0	5.78	5.33
Benzo[k]fluoranthène (BkF)		5	252.0	6.11	5.29
Benzo[ghi]perylène (BgHiP)		5	276.0	6.63	5.61
Dibenz[a,h]anthracène (DBaH)		6	278.0	6.54	5.7
Indeno[1,2,3-cd]pyrène (IDP)		6	276.0	6.70	5.6

^a tiré de Hawker et Connell (1988) ^b tiré de Smedes (2019), ^c tiré de Braekevel et al. (2003) ^d comme suggéré par Narvaez Valderrama et al. (2016), déterminé à partir du log Kow en utilisant le modèle proposé Smedes et al (2009) ^e tiré de Anyakora (2007)

Annexe 2 : Détermination des taux d'échantillonnage sur la base de la dissipation des PRCs

Les étapes ci-dessous illustrent la détermination du taux d'échantillonnage (R_s) et de la concentration moyenne pondérée dans le temps du PCB 28 au site n°4 (Dranse, Abondance).

1. Calcul de la fraction retenue des PRCs ($N_{t,PRC}/N_{0,PRC}$)

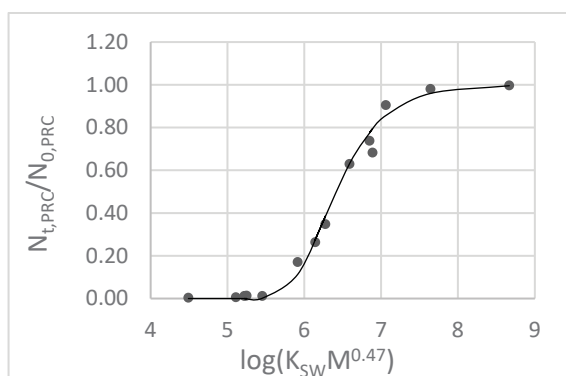
rapport entre les quantités dans les capteurs exposés ($N_{t,PRC}$) et les capteurs non-exposés ($N_{0,PRC}$) :

	PRCs													
	Biph- d10	PCB 1	PCB 2	PCB 3	PCB 10	PCB 14	PCB 21	PCB 30	PCB 50	PCB 55	PCB 78	PCB 104	PCB 145	PCB 204
Fraction retenue	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.17	0.35	0.26	0.63	0.68	0.74	0.91	0.98	1.00

2. Estimation de la constante de proportionnalité « FA » à l'aide des moindres carrés non-linéaires (NLS) en ajustant les fractions retenues des PRCs ($N_{t,PRC}/N_{0,PRC}$) comme une fonction de K_{sw} et $MW_{PRC}^{-0.47}$ (Booij and Smedes, 2010) :

$$\frac{N_{t,PRC}}{N_{0,PRC}} = \exp\left(-\frac{FA t}{K_{sw} MW_{PRC}^{0.47} m_s}\right)$$

où t est la durée d'exposition (36 jours), m_s la masse du capteur (0.01 kg), K_{sw} le coefficient de partition (L/kg) et MW la masse moléculaire (g/mol). Les valeurs de K_{sw} et MW qui ont été utilisées sont données par Smedes (2019)



→ Estimation de "FA" = 506

3. Calcul du taux d'échantillonnage du PCB 28, $R_{s,PCB 28}$ (L/jour) (Rusina et al., 2010b) :

$$R_{s,PCB 28} = \frac{FA}{MW_{PCB 28}^{0.47}} = \frac{506}{257.5^{0.47}} = 37.3 \text{ L/jour}$$

4. Calcul de la concentration aqueuse moyenne pondérée dans le temps du PCB 28, $C_{w,PCB 28}$ (ng/L) :

$$C_{w,PCB 28} = \frac{N_{t,PCB 28}}{m_s K_{sw,PCB 28} \left(1 - \exp\left(-\frac{R_{s,PCB 28} t}{K_{sw,PCB 28} m_s}\right)\right)}$$

où $N_{t,PCB 28}$ est la masse de PCB 28 dans le capteur (2.3 ng) à la fin de la période d'exposition (36 jours). Comme m_s est égale à 0.01 kg et $\log K_{sw,PCB 28}$ est égal à 5.25, la valeur de $C_{w,PCB 28}$ est donnée par:

$$C_{w,PCB 28} = \frac{2.3}{0.01 \cdot 10^{5.25} \left(1 - \exp\left(-\frac{37.3 \cdot 36}{10^{5.25} \cdot 0.01}\right)\right)} = 0.0024 \text{ ng/L} = 2.4 \text{ pg/L}$$

Annexe 3 : Débit des cours d'eau

	Cours d'eau	Lieu	x	y	n° site	Source	Calcul débit au site des capteurs	Débit (m³/s)
Valais (CH)	Canal Stockalper	Port-Valais	2555454	1137149	39	Mesures terrain	Sur site (section x vitesse)	2.7
	Drance	Martigny	2570929	1105200	28	OFEV	Station « Drance - Martigny, Pont de Rossetan 2053 »	7.4
	Rhône	Brig amont STEP	2639626	1128790	29	OFEV	Station « Rhône – Brig 2346 »	21.0
	Rhône	Evionnaz amont	2568389	1113180	31	OFEV	Station « Rhône - Branson 2024 » + Site 28 + Q _{moy} Canal de Fully + Site 47	94.5
	Rhône	Monthey amont	2564519	1122980	32	OFEV	Site 33 - Site 22 - Q _{moy} Fossau – Q _{moy} Gryonne – Q _{moy} La Vièze	116.4
	Rhône	Porte-du-Scex	2557659	1133280	33	OFEV	Station « Rhône - Porte du Scex 2009 »	137.7
	Rhône	Sion centre	2593299	1118455	35	OFEV	Station « Rhône – Sion 2011 »	52.3
	Vispa	Visp amont	2634030	1125900	37	OFEV	Station « Vispa – Visp 2351 »	8.1
Vaud (CH)	Trient	Vernayaz	2570070	1109618	47	Mesures terrain	Sur site (section x vitesse)	1.3
	Aubonne	Le Coulet	2520715	1147441	16	OFEV	Station « Aubonne – Allaman, Le Coulet 2433 »	7.5
	Boiron	Lac Tolochenaz	2526245	1149626	17	VHV	Station « Boiron-de-Morges, Tolochenaz (DGE-DIRNA-EAU) »	0.2
	Chamberonne	UNIL Vidé	2534334	1152710	18	Unil	Station Unil	0.8
	Eau Froide R.	Rennaz	2560720	1137220	20	Mesures terrain	Station « Eau-Froide, Roche (DGE-DIRNA-EAU) »	0.6
	Grande Eau	Aigle amont Rhône	2561109	1130515	22	OFEV	3.3. STATION « GRANDE EAU - AIGLE 2203 »	5.8
	Morges	Morges	2527015	1151741	23	VHV	Station « Morges, Morges (DGE-DIRNA-EAU) »	0.2
	Promenthouse	Le Rancho	2510117	1140027	24	OFEV	Station « Promenthouse – Gland, Route Suisse 2493 »	0.9
Genève (CH)	Venoge	Les Bois	2532018	1154162	25	OFEV	Station « Venoge – Ecublens, Les Bois 2432 »	3.4
	Veveyse	Vevey	2553653	1145693	26	OFEV	Station « Veveyse – Vevey, Copet 2486 »	1.7
	Allondon	Embouchure	2489628	1115190	10	OFEV	3.4. STATION « ALLONDON - DARDAGNY, LES GRANGES 2490 »	2.8
	Arve	Veyrier	2501211	1115060	2	OFEV	3.5. STATION « ARVE - GENÈVE, BOUT DU MONDE 2170 »	76.7
	Arve	La Jonction	2499438	1116815	11	OFEV	= Site 2	76.7
	Léman	Paquis	2500839	1118515	13	-	-	-
	Rhône	Chancy RG	2486148	1111415	14	OFEV	3.6. STATION « RHÔNE - CHANCY, AUX RIPES 2174 »	239.8
	Versoix	Versoix amont CFF	2501878	1125800	15	VHG	Station « La Versoix - Versoix-CFF (OCEau-GE) »	3.5
Haute-Savoie (FR)	Le Vengeron	Pregny-Chambésy	2500236	1122662	38	VHG	Station « Vengeron Aval »	0.16
	Rhône	Le Lignon	2496233	1118589	40	OFEV	Site 14 - Site 10 - Site 44	236.8
	Nant d'Avril	Bourdigny	2492585	1119301	44	VHG	Station « Le Nant d'Avril - Avril (OCEau-GE) »	0.2
	Arve	Magland	2537164	1092455	1	DREAL	3.7. STATION « L'ARVE - SALLANCHES (V0032010) »	16.2
	Arve	Arve à Passy 2	2540622	1085699	42	DREAL	Station « L'Arve - Sallanches (V0032010) »	16.2
	Dranse	Abondance	2545731	1125968	4	DREAL	3.8. STATION « LA DRANSE D'ABONDANCE - VACHERESSE (V0314020) »	9.3
	Dranse	Morzine à la Baume	2536642	1126355	5	DREAL	3.9. STATION « LA DRANSE DE MORZINE - LA BAUME [PONT DE COUVALOUP] (V0325010) »	25.8
	Dranse	Pont de Dranse	2528416	1137069	46	DREAL	3.10. STATION « LA DRANSE - REYVROZ [BIOGE] (V0334010) »	28.6

Annexe 4 : Taux d'échantillonnage (L / jour) des composés cibles aux différents sites

Taux d'échantillonnage (L / jour)																															
Cours d'eau	Lieu	PCBs								PBDEs								PAHs													
		28	52	101	118	138	153	180		28	47	99	100	153	154	ACY	ACE	FLE	PHE	ANT	FLU	PYE	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IDP	DBahA	BghiP	
Canal Stockalper	Port-Valais	26,3	24,8	23,5	23,5	22,4	22,4	21,5		21,2	19,5	18,2	18,2	17,1	17,1	33,7	33,5	32,3	31,2	31,2	29,4	29,4	27,8	27,8	26,6	26,6	26,5	25,4	25,4	25,4	25,4
	Drance	28,1	26,5	25,1	25,1	24,0	24,0	23,0		22,7	20,9	19,4	19,4	18,3	18,3	36,0	35,8	34,5	33,4	33,4	31,5	31,5	29,7	29,8	28,4	28,4	28,4	27,2	27,1	27,2	27,2
	Rhône	50,2	47,3	44,9	44,9	42,8	42,8	41,0		40,5	37,2	34,7	34,7	32,6	32,6	64,3	63,9	61,7	59,7	59,7	56,2	56,2	53,1	53,2	50,7	50,7	50,7	48,6	48,4	48,6	48,6
	Rhône	11,8	11,1	10,6	10,6	10,1	10,1	9,6		9,5	8,8	8,2	8,2	7,7	7,7	15,1	15,0	14,5	14,0	14,0	13,2	13,2	12,5	12,5	11,9	11,9	11,9	11,4	11,4	11,4	11,4
	Rhône	47,0	44,3	42,1	42,1	40,1	40,1	38,4		37,9	34,9	32,5	32,5	30,6	30,6	60,2	59,8	57,8	55,9	55,9	52,7	52,7	49,8	49,8	47,5	47,5	47,5	45,4	45,4	45,5	45,5
Canal Stockalper	Porte-du-Sceux	28,3	26,6	25,3	25,3	24,1	24,1	23,1		22,8	21,0	19,5	19,5	18,4	18,4	36,2	35,9	34,7	33,6	33,6	31,6	31,6	29,9	29,9	28,5	28,5	28,5	27,3	27,3	27,3	27,3
	Rhône	56,4	53,2	50,5	50,5	48,1	48,1	46,1		45,5	41,9	39,0	39,0	36,7	36,7	72,2	71,8	69,3	67,1	67,1	63,2	63,2	59,7	59,7	57,0	57,0	57,0	54,6	54,4	54,6	54,6
	Trient	36,5	34,4	32,6	32,6	31,1	31,1	29,8		29,4	27,1	25,2	25,2	23,7	23,7	46,7	46,4	44,8	43,4	43,4	40,8	40,8	38,6	38,6	36,8	36,8	36,8	35,3	35,2	35,3	35,3
	Vispa	17,5	16,5	15,6	15,6	14,9	14,9	14,3		14,1	13,0	12,1	12,1	11,4	11,4	22,4	22,2	21,5	20,8	20,8	19,6	19,6	18,5	18,5	17,7	17,7	17,7	16,9	16,9	16,9	16,9
	Aubonne	Le Coulet	39,6	37,4	35,5	35,5	33,8	33,8	32,4		32,0	29,4	27,4	27,4	25,8	25,8	50,8	50,4	48,7	47,1	47,1	44,4	44,4	41,9	42,0	40,0	40,0	40,0	38,4	38,2	38,4
Chamberonne	Boiron	18,7	17,6	16,7	16,7	15,9	15,9	15,2		15,0	13,8	12,9	12,9	12,1	12,1	23,9	23,7	22,9	22,2	22,2	20,9	20,9	19,7	19,7	18,8	18,8	18,8	18,1	18,0	18,1	18,1
	UNIL Vidy	26,1	24,6	23,3	23,3	22,3	22,3	21,3		21,0	19,4	18,0	18,0	17,0	17,0	33,4	33,2	32,0	31,0	31,0	29,2	29,2	27,6	27,6	26,4	26,4	26,3	25,3	25,2	25,3	25,3
	Eau Froide Roche	26,1	24,6	23,4	23,4	22,3	22,3	21,3		21,1	19,4	18,1	18,1	17,0	17,0	33,4	33,2	32,1	31,0	31,0	29,3	29,3	27,6	27,7	26,4	26,4	26,4	25,3	25,2	25,3	25,3
	Grande Eau	56,1	52,9	50,2	50,2	47,9	47,9	45,9		45,3	41,7	38,8	38,8	36,5	36,5	71,9	71,4	69,0	66,7	66,7	62,9	62,9	59,4	59,4	56,7	56,7	56,7	54,3	54,2	54,3	54,3
	Morges	28,5	26,8	25,5	25,5	24,3	24,3	23,3		23,0	21,1	19,7	19,7	18,5	18,5	36,4	36,2	35,0	33,8	33,8	31,9	31,9	30,1	30,1	28,8	28,8	28,7	27,6	27,5	27,6	27,6
Promenthouse	Le Rancho	55,7	52,5	49,8	49,8	47,6	47,6	45,6		44,9	41,4	38,5	38,5	36,2	36,2	71,4	70,9	68,5	66,3	66,3	62,4	62,4	59,0	59,0	56,3	56,3	56,3	53,9	53,8	53,9	53,9
	Venoge	32,7	30,8	29,2	29,2	27,9	27,9	26,7		26,3	24,2	22,6	22,6	21,2	21,2	41,8	41,6	40,1	38,8	38,8	36,6	36,6	34,6	34,6	33,0	33,0	33,0	31,6	31,5	31,6	31,6
	Veveyse	77,9	73,5	69,7	69,7	66,5	66,5	63,7		62,8	57,8	53,9	53,9	50,7	50,7	99,8	99,2	95,7	92,7	92,7	87,3	87,3	82,5	82,5	78,7	78,7	78,7	75,4	75,2	75,4	75,4
	Allondon	56,5	53,3	50,5	50,5	48,2	48,2	46,2		45,6	41,9	39,1	39,1	36,7	36,7	72,3	71,9	69,4	67,2	67,2	63,3	63,3	59,8	59,8	57,1	57,1	57,0	54,5	54,7	54,7	54,7
	Arve	45,4	42,8	40,6	40,6	38,7	38,7	37,1		36,6	33,7	31,4	31,4	29,5	29,5	58,1	57,7	55,7	53,9	53,9	50,8	50,8	48,0	48,0	45,8	45,8	45,8	43,9	43,8	43,9	43,9
Versoix	Jonction	40,6	38,3	36,3	36,3	34,6	34,6	33,2		32,7	30,1	28,1	28,1	26,4	26,4	52,0	51,7	49,9	48,3	48,3	45,5	45,5	43,0	43,0	41,0	41,0	41,0	39,3	39,2	39,3	39,3
	Léman	20,9	19,7	18,7	18,7	17,8	17,8	17,0		16,8	15,5	14,4	14,4	13,6	13,6	26,7	26,5	25,6	24,8	24,8	23,4	23,4	22,1	22,1	21,1	21,1	21,1	20,2	20,1	20,2	20,2
	Rhône	36,5	34,4	32,7	32,7	31,2	31,2	29,8		29,4	27,1	25,2	25,2	23,7	23,7	46,8	46,5	44,9	43,4	43,4	40,9	40,9	38,6	38,7	36,9	36,9	36,9	35,3	35,2	35,3	35,3
	Versoix	46,3	43,7	41,4	41,4	39,5	39,5	37,9		37,3	34,4	32,0	32,0	30,1	30,1	59,3	58,9	56,9	55,1	55,1	51,9	51,9	49,0	49,0	46,8	46,8	46,8	44,8	44,7	44,8	44,8
	Pregny-Chambésy	13,2	12,5	11,8	11,8	11,3	11,3	10,8		10,7	9,8	9,1	9,1	8,6	8,6	16,9	16,8	16,2	15,7	15,7	14,8	14,8	14,0	14,0	13,3	13,3	13,3	12,8	12,7	12,8	12,8
Nant d'Avril	Le Lignon	25,9	24,5	23,2	23,2	22,1	22,1	21,2		20,9	19,3	17,9	17,9	16,9	16,9	33,2	33,0	31,9	30,8	30,8	29,1	29,1	27,5	27,5	26,2	26,2	26,2	25,1	25,0	25,1	25,1
	Bourdigny	35,2	33,1	31,5	31,5	30,0	30,0	28,7		28,4	26,1	24,3	24,3	22,9	22,9	45,0	44,7	43,2	41,8	41,8	39,4	39,4	37,2	37,2	35,5	35,5	35,5	34,0	33,9	34,0	34,0
	Arve	20,7	19,5	18,5	18,5	17,6	17,6	16,9		16,7	15,3	14,3	14,3	13,4	13,4	26,5	26,3	25,4	24,6	24,6	23,2	23,2	21,9	21,9	20,9	20,9	20,9	20,0	19,9	20,0	20,0
	Arve	16,1	15,1	14,4	14,4	13,7	13,7	13,1		13,0	11,9	11,1	11,1	10,4	10,4	20,6	20,4	19,7	19,1	19,1	18,0	18,0	17,0	17,0	16,2	16,2	16,2	15,6	15,5	15,6	15,6
	Dranse	37,3	35,1	33,3	33,3	31,8	31,8	30,5		30,1	27,7	25,8	25,8	24,2	24,2	47,7	47,4	45,8	44,3	44,3	41,8	41,8	39,5	39,5	37,7	37,7	37,6	36,1	36,0	36,1	36,1
Dranse	Morzine à la Baume	74,4	70,1	66,5	66,5	63,5	63,5	60,8		60,0	55,2	51,4	51,4	48,4	48,4	95,2	94,6	91,4	88,4	88,4	83,3	83,3	78,7	78,8	75,1	75,1	75,1	72,0	71,7	72,0	72,0
	Pont de Dranse	58,8	55,4	52,6	52,6	50,2	50,2	48,1		47,4	43,6	40,7	40,7	38,2	38,2	75,3	74,8	72,3	69,9	69,9	65,9	65,9	62,2	62,3	59,4	59,4	59,4	56,9	56,7	56,9	56,9
	Moyenne	36,9	35,1	33,3	33,3	31,8	31,8	30,4		30,0	27,6	25,7	25,7	24,2	24,2	47,7	47,4	45,7	44,3	44,3	41,7	41,7	39,4	39,4	37,6	37,6	37,6	36,0	35,9	36,0	36,0

Annexe 5 : Concentrations aqueuses des composés cibles aux différents sites

Cours d'eau		Concentration pollutant dissous (pg / L)																											
		PCBs										PBDEs					PAHs												
		28 (+31)	52	101	118	138	153	180	28	47	99	100	153	154	ACY	ACE	FLE	PHE	ANT	FLU	PYE	BaA	CHR (+triph)	BbF (+BjF)	BkF	BaP	IDP	DBaA	BghiP
Canal Stockalper	Port-Valais	4.4	5.0	5.7	2.7	4.1	5.3	1.0	<0.3	3.1	0.9	0.3	<0.3	<0.3	577	1204	1171	1899	421	974	629	55.5	189	49	15	7.5	4.7	1.5	4.4
Drance	Martigny	2.0	6.3	8.2	3.4	6.3	8.5	1.6	<0.3	1.9	0.9	<0.4	<0.4	<0.4	633	329	858	2323	195	267	156	7.6	48	7.5	2.1	0.6	1.0	<0.9	0.9
Rhône	Brig amont STEP	1.6	2.4	3.7	1.2	2.6	3.8	0.7	<0.2	0.8	0.3	<0.2	<0.2	<0.2	222	862	809	2512	78	828	224	13.9	94	23	5.2	0.8	1.9	<0.5	0.6
Rhône	Evionnaz amont	7.5	13	35	8.4	19	29	3.8	<0.8	2.4	1.7	<0.9	<0.9	<0.9	1062	564	781	2303	172	1311	1176	58.8	157	34	10	10	4.6	<1.9	5.6
Rhône	Monthey amont	5.6	7.3	14	3.3	6.7	9.8	1.2	<0.2	1.3	0.8	<0.2	<0.2	<0.2	1652	660	801	1985	135	1048	799	51.4	128	21	6.9	5.4	1.3	<0.5	1.8
Rhône	Porte-du-Scex	7.3	10	14	3.6	6.6	9.6	1.4	<0.3	1.6	0.8	<0.3	<0.3	<0.3	991	689	902	2068	178	1163	911	58.2	142	27	8.3	7.2	2.5	0.9	3.0
Rhône	Sion centre	8.4	4.8	5.0	2.2	3.5	4.4	0.8	<0.2	1.4	0.6	<0.2	<0.2	<0.2	1176	542	940	2617	169	1753	798	59.5	202	33	8.6	3.0	2.6	0.6	1.5
Trient	Vernavaz	1.1	2.2	7.8	3.2	11	13	2.6	<0.3	0.7	0.4	<0.3	<0.3	<0.3	196	363	440	1214	48	413	131	3.3	23	4.7	1.3	0.5	<0.7	0.7	0.7
Vispa	Visp amont	2.5	4.1	5.9	2.0	4.1	5.5	1.0	<0.5	1.7	0.7	<0.6	<0.6	<0.6	423	388	669	2239	56	900	169	16.2	185	27	6.8	1.6	3.0	<1.3	1.8
Aubonne	Le Coulet	0.8	1.0	1.4	1.2	1.6	2.0	0.4	<0.2	1.2	0.6	<0.3	<0.3	<0.3	472	89	176	423	33	426	165	16	120	32	8.8	2.3	2.7	1.0	1.6
Boiron	Lac Tolochenaz	2.3	2.4	2.8	1.8	2.4	2.7	0.7	<0.5	2.0	0.9	<0.6	<0.6	<0.6	312	420	692	3151	171	3170	1097	101	654	158	51	18	17	5.1	10
Chamberonne	UNIL Vidy	40	24	16	9.2	8.1	9.2	1.4	<0.4	3.7	1.1	<0.4	<0.4	<0.4	395	570	705	3179	327	2959	1990	165	802	192	60	26	15	5.0	14
Eau Froide Roche	Rennaz	4.7	8.8	7.4	4.0	4.0	5.3	0.9	<0.4	4.7	2.3	0.6	<0.4	<0.4	435	1097	645	1008	97	758	460	45	175	60	18	6.9	5.5	2.3	4.9
Grande Eau	Alpille amont Rhône	1.7	3.9	3.3	1.6	1.6	2.2	0.3	<0.2	1.4	0.4	<0.2	<0.2	<0.2	269	402	501	1800	93	1975	474	77	375	71	17	2.4	4.5	1.2	0.9
Rhône	Morges	1.8	2.6	3.0	1.9	2.5	3.0	0.7	<0.3	1.9	0.6	<0.4	<0.4	<0.4	315	320	581	2119	166	1575	502	34	347	97	25	7.4	1.1	2.5	5.9
Promenthouse	Le Rancho	1.1	1.6	2.3	1.6	1.8	2.2	0.4	<0.2	0.9	0.3	<0.2	<0.2	<0.2	394	295	329	872	99	1037	584	66	291	77	22	12	6.1	1.7	6.9
Venoge	Les Bois	140	26	6.7	4.2	3.9	4.8	0.9	<0.3	3.5	1.7	0.4	<0.3	<0.3	391	528	647	1829	207	1517	731	66	366	86	25	7.6	8.5	2.6	6.0
Veveyse	Vevey	1.8	9.3	4.4	1.5	1.1	1.5	0.2	<0.1	0.3	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	370	515	679	2497	187	1897	1101	86	340	57	16	11	4.1	1.2	5.5
Allondon	Embouchure	2.2	3.1	2.4	1.5	2.2	2.9	0.7	<0.2	0.7	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	162	117	162	413	69	280	123	8.9	76	22	4.5	1.0	2.3	0.5	0.9
Arve	Veyrier	6.9	7.7	5.9	2.5	3.7	5.6	1.3	<0.2	1.8	0.7	0.2	<0.2	<0.2	519	745	679	1306	212	744	487	39	128	32	7.4	5.1	2.3	0.8	2.5
Arve	Jonction	6.7	8.3	6.0	2.7	3.8	5.9	1.4	<0.2	1.8	0.6	<0.2	<0.3	<0.3	566	720	747	1289	252	777	481	35	125	31	7.6	3.9	2.4	0.9	2.2
Léman	Paquis	2.4	6.0	4.8	1.9	2.7	3.7	0.7	<0.4	<0.4	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1507	219	831	1719	53	826	65	8.0	75	20	5.2	0.9	3.5	<1.1	<1.1
Rhône	Chancy RG	6.6	7.7	6.0	2.7	3.5	5.3	1.1	<0.2	1.7	0.7	<0.3	<0.3	<0.3	536	410	654	1326	113	771	232	18	114	25	6.8	1.2	1.9	<0.6	0.9
Versoix	Versoir amont CFF	2.0	3.3	3.4	2.3	2.3	3.0	0.5	<0.2	1.0	0.3	<0.2	<0.2	<0.2	641	388	1219	2910	722	587	570	40	143	44	10	4.9	3.8	0.9	3.6
Le Vengeron	Pregny-Chambésy	9.6	55	155	36	134	194	40	<0.7	6.2	2.2	<0.8	<0.8	<0.8	779	1806	1830	3132	963	3026	2065	138	646	127	41	12	14	3.7	10
Rhône	Le Lignon	5.7	8.2	6.3	2.9	4.1	5.8	1.2	<0.3	2.2	0.9	<0.4	<0.4	<0.4	610	398	686	1476	104	842	234	23	121	33	8.9	2.1	3.1	1.0	1.5
Nant d'Avril	Bourdigny	763	187	71	41	45	57	14	0.3	5.1	3.9	0.9	<0.3	<0.3	1194	836	1110	2674	723	3371	2881	280	785	217	71	51	28	7.6	44
Arve	Magland	2.5	4.7	5.2	1.9	4.5	6.6	1.8	<0.4	1.6	0.8	<0.5	<0.5	<0.5	1236	3877	1456	3860	334	3486	1811	138	325	104	25	18	11	3.3	9.1
Arve	Arve à Passy 2	2.5	4.0	5.9	1.9	5.1	8.6	2.2	<0.6	1.3	0.6	<0.6	<0.7	<0.7	1748	5609	2148	5745	415	6431	1956	189	547	173	43	14	18	4.4	5.9
Dranse	Abondance	2.4	1.3	0.8	0.4	0.5	0.8	<0.3	<0.2	0.4	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	317	262	544	799	153	387	185	13	111	25	7.3	0.9	2.5	<0.6	0.9
Dranse	Morzine à la Baume	1.4	2.1	1.5	0.7	0.8	1.3	0.3	<0.1	1.1	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	777	581	798	1784	100	502	152	14	94	21	4.7	1.0	2.0	0.4	0.6
Dranse	Pont de Dranse	2.8	3.6	2.6	1.1	1.4	2.1	0.4	<0.1	0.4	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	181	501	476	914	102	473	277	23	95	24	5.3	3.5	2.2	0.6	2.2

Annexe 6 : Concentrations et charges des composés cibles dans le Rhône en Valais (fraction dissoute)

