

MÉTAUX ET MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX DU LÉMAN

METALS AND ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN GENEVA LAKE WATERS

CAMPAGNE 2014

PAR

Stéphan RAMSEIER GENTILE

SERVICES INDUSTRIELS DE GENÈVE, PÔLE ENVIRONNEMENT, CP 2777, CH - 1211 GENÈVE 2

Audrey KLEIN

SECRÉTARIAT DE LA COMMISSION INTERNATIONALE POUR LA PROTECTION DES EAUX DU LÉMAN

ACW - Changins - Bâtiment DC, CP 1080, CH - 1260 NYON 1

Agnès BOUCHEZ

Station d'hydrobiologie lacustre (INRA-UMR/CARRETEL), BP 511, FR – 74203 Thonon les Bains Cedex

RÉSUMÉ

Le programme de surveillance de base des eaux du Léman confirme les résultats des années précédentes. Les teneurs en métaux lourds demeurent stables et relativement faibles. Celles-ci satisfont pleinement aux exigences requises pour les eaux de boisson ainsi que pour les milieux aquatiques. Les concentrations en pesticides totaux dans le lac semblent en légère augmentation depuis 2008 et oscillent entre 0.05 et 0.30 µg/L. Pour le metalaxyl, après plusieurs années à la hausse, les teneurs sont en décroissance même si encore souvent supérieures à 0.020 µg/L. L'atrazine qui avait disparu ces dernières années peut à nouveau être mise en évidence. La famille des triazines se distingue par la présence notable de plusieurs de ses membres (simazine, terbutylazine) ainsi que de leurs métabolites respectifs. On note également des traces plus élevées d'amidosulfuron. Toutefois, les concentrations individuelles de chacun de ces pesticides ainsi que la somme de leurs concentrations sont restées inférieures à celles fixées dans la législation pour une eau de boisson (soit 0.1 µg/L par composé et 0.5 µg/L pour la totalité des substances). Concernant les produits pharmaceutiques, la présence de 4 principales molécules se confirme année après année comme la carbamazépine (anti-épileptique), le carisoprodol (relaxant musculaire) ou les anesthésiants mépivacaïne et prilocaïne. La metformine (antidiabétique) a été ajoutée en 2014 au programme de surveillance du lac. Elle se distingue des autres résidus pharmaceutiques par une concentration d'un ordre de grandeur plus élevée ce qui en fait le contaminant en plus forte concentration depuis ces dernières années.

ABSTRACT

The basic monitoring program of the waters of Lake Geneva has confirmed the results from the previous year. Heavy metal levels remain low and stable, complying entirely with regulatory requirements for drinking water as well as for aquatic environments. Total pesticide concentrations seem to be rising slightly since 2008 and fluctuate between 0.05 and 0.30 µg/L. Regarding metalaxyl, its levels are dropping albeit often above 0.020 µg/L, after having risen for several years. Atrazine and its derivatives were once again underscored, having disappeared in the past several years. The class of triazines is characterized by the notable presence of its members (simazine, terbuthylazine) as well as its respective metabolites. Of noteworthiness are also higher traces of amidosulfuron. However, individual concentrations of each of these pesticides as well as the sum of their concentrations remained below regulatory limits for drinking water (0.1 µg/L per compound and 0.5 µg/L for all substances combined). As to pharmaceutical products, the presence of 4 main molecules can be confirmed year after year: carbamazepine (anti-epileptic), carisoprodol (muscle relaxant) or the anesthetics mepivacaine and prilocaine. Metformin (antidiabetic) was added to the monitoring program of the lake in 2014. What sets this pharmaceutical substance apart from others is its higher concentration, making it the highest of all contaminants measured in these past years.

1. INTRODUCTION

La présence de micropolluants dans les eaux du bassin versant lémanique et du lac est une préoccupation majeure de la CIPEL. Une veille consacrée aux micropolluants dans les eaux brutes est nécessaire afin de garantir et pérenniser l'usage des eaux du lac pour l'alimentation en eau potable moyennant un traitement réputé simple. Chaque année, la CIPEL surveille la présence des micropolluants dans les eaux du lac grâce à un programme d'analyses qu'elle actualise régulièrement en fonction de l'évolution de sa connaissance sur la provenance de certaines substances et de leurs effets sur les milieux aquatiques ou la santé humaine.

2. ÉCHANTILLONNAGE (figure 1, tableau 1)

Pour la surveillance de base des teneurs en métaux lourds et en produits phytosanitaires, des échantillons sont prélevés deux fois par année au centre du Léman, à la station SHL2 (figure 1) à quatre profondeurs, après brassage éventuel des eaux (printemps) et en période de stratification (automne). Le prélèvement du printemps a été effectué le 14 mars 2014 et le second le 9 septembre 2014 (SAVOYE *et al*, 2015).

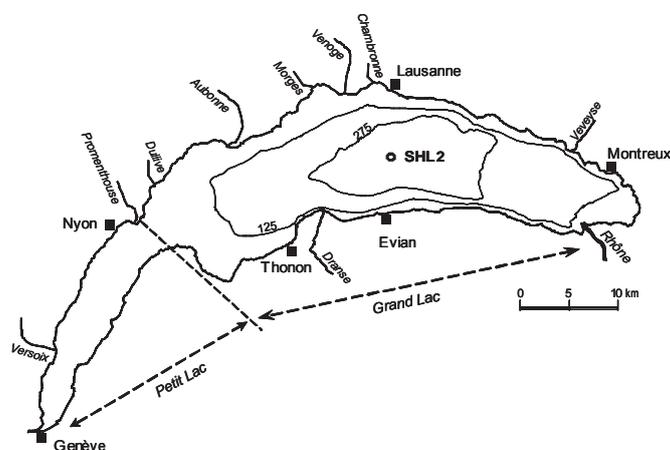


Figure 1 : Situation du point de prélèvement - station SHL2.

Figure 1 : Location of the sampling sites - SHL2 station.

Six échantillons ont été prélevés à SHL2 pour analyses de 6 métaux lourds totaux (plomb, cadmium, chrome, cuivre, mercure et manganèse) et de 5 métaux dissous (cadmium, chrome, cuivre, plomb et mercure):

- **Métaux** : 14.03.2014 : mélange 1 :1 des niveaux 1 m et 30 m
- **Métaux** : 14.03.2014 : mélange 1 :1 des niveaux 200 m et 305 m
- **Métaux** : 09.09.2014 : mélange 1 :1 des niveaux 1 m et 30 m
- **Métaux** : 09.09.2014 : mélange 1 :1 des niveaux 200 m et 305 m
- **Manganèse** : 14.03.2014 : niveaux 275, 300, 305 et 309 m
- **Manganèse** : 09.09.2014 : niveaux 275, 300, 305 et 309 m

Huit échantillons ont été prélevés pour analyses de 399 pesticides :

- **Pesticides** : 14.03.2014 : prélèvements à SHL2 à 1, 30, 100 et 305 m
- **Pesticides** : 09.09.2014 : prélèvements à SHL2 à 1, 30, 100 et 305 m

Six échantillons ont été prélevés pour analyses de 61 résidus de produits pharmaceutiques :

- **Médicaments** : 13.01.2014 : prélèvements à SHL2 à 15, 100 m
- **Médicaments** : 30.06.2014 : prélèvements à SHL2 à 15, 100 m
- **Médicaments** : 09.09.2014 : prélèvements à SHL2 à 15, 100 m

3. MÉTHODOLOGIE

3.1. ANALYSES CHIMIQUES

Métaux

Les analyses de métaux totaux (campagne du 9 septembre 2014) sont effectuées par le service de consommation et des affaires vétérinaires (SCAV) à Genève. Le dosage s'effectue par absorption atomique sur les échantillons d'eau brute acidifiée sans filtration préalable.

Les analyses de métaux dissous (campagne du 14 mars 2014) sont effectuées par le laboratoire de la protection des eaux et de l'environnement du service de l'écologie de l'eau du canton de Genève après filtration à 0.45 µm et acidification des échantillons. Le dosage des métaux lourds (cuivre, cadmium, chrome et plomb) s'effectue par ICP-MS (spectrométrie par torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse) et le mercure est dosé par la méthode FIMS (Spectromètre à absorption atomique en vapeur froide).

Pesticides

La recherche de pesticides a été effectuée par le SCAV de Genève. Les eaux brutes sont pré-concentrées à partir d'un échantillon de 500 mL d'eau passé sur une phase solide. Après élution à l'aide d'un solvant et concentration de ce dernier, l'extrait est analysé par chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur de spectrométrie de masse en mode tandem (HPLC-MS/MS). La liste des substances recherchées est similaire depuis 2011 et comprend 399 molécules d'intérêt : 144 herbicides, 93 fongicides, 128 insecticides, 14 acaricides, 4 régulateurs de croissance et 16 métabolites. La liste complète figure en annexe du rapport de la campagne 2011 (ORTELLI *et al.* 2012).

Médicaments

Les échantillons prélevés à la profondeur de 15 m et 100 m (13 janvier, 30 juin et 9 septembre 2014) ont été analysés par le laboratoire SCITEC (Lausanne) par HPLC MS/MS avec une palette de 61 résidus médicamenteux (voir annexe 1).

3.2. CONTRÔLES

Les laboratoires ayant réalisé les analyses sont accrédités selon les prescriptions des normes ISO/CEI 17025:2005 pour les laboratoires d'essai. Cette exigence contraint à la mise en place d'une assurance qualité, au respect des bonnes pratiques professionnelles et donc à ce que tout soit mis en œuvre pour garantir la qualité des résultats. La confiance en des mesures correctes, principalement pour les pesticides, est également assurée par la participation du laboratoire à diverses campagnes d'inter-calibration dont, entre autres, celles organisées par la CIPEL. Les résultats des inter-calibrations organisées par la CIPEL en 2014 font l'objet d'un rapport (VARGAS 2015).

4. MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU LÉMAN

4.1. MÉTAUX (tableaux 1 et 2)

Les concentrations mesurées en métaux lourds toxiques totaux (mercure, plomb, cuivre, cadmium, chrome et manganèse) demeurent faibles et respectent les valeurs de références suisse et française pour l'eau potable (OSEC 1995 et Directive européenne CE/1998/83).

Les résultats des eaux de fond pour le manganèse font état de concentrations qui varient entre 1.1 et 4.8 µg/L pour la campagne du 14 mars et entre 1.1 et 6.1 µg/L pour la campagne du 9 septembre. Ce métal n'est recherché que dans les couches profondes pour mettre en évidence un éventuel risque de relargage par les sédiments dans des conditions d'anoxie (SAVOYE et al. 2015).

En 2014, des analyses ont été effectuées sur les métaux dissous pour vérifier la conformité des teneurs aux normes qui figurent dans l'Ordonnance fédérale sur la protection des eaux (OEaux 1998). Les résultats de la campagne d'analyse du 14 mars 2014 sont conformes aux normes. Ceux de la campagne d'analyses du 9 septembre n'ont pas pu être exploités en raison d'une contamination probable liée au flaconnage ou à la filtration.

Tableau 1 : Métaux - Campagnes du 14 mars 2014 et du 09 septembre 2014.
Léman - Grand Lac (Station SHL 2).

Table 1 : Survey done on 14 March, 2014 and on 09 September 2014.
Lake Geneva - Grand Lac (SHL 2).

Date	Profondeur (m)	Plomb (µg/L)	Cadmium (µg/L)	Chrome (µg/L)	Cuivre (µg/L)	Mercure (µg/L)
14.03.2014	mélange 1 et 30 m	< 0.5	< 0.02	0.1 ± 0.02	0.7 ± 0.04	
14.03.2014	mélange 200 et	< 0.5	0.2 ± 0.03	0.1 ± 0.02	0.7 ± 0.04	
09.09.2014	mélange 1 et 30 m	< 0.5	0.3 ± 0.05	0.2 ± 0.03	1.2 ± 0.07	< 0.2
09.09.2014	mélange 200 et	< 0.5	0.4 ± 0.06	0.3 ± 0.04	0.9 ± 0.05	< 0.2

Tableau 2 : Manganèse - Campagnes du 14 mars 2014 et du 09 septembre 2014.
Léman - Grand Lac (Station SHL 2).

Table 2 : Survey done on 14 March, 2014 and on 09 September 2014.
Lake Geneva - Grand Lac (SHL 2).

Profondeur (m)	14.03.2014	09.09.2014
	Teneurs en µg/L	
275 m	1.3 ± 0.2	1.1 ± 0.2
300 m	4.8 ± 0.8	3.4 ± 0.5
305 m	2.3 ± 0.4	3.9 ± 0.6
309 m	1.1 ± 0.2	6.1 ± 1

4.2. PESTICIDES (PHYTOSANITAIRES) (figures 2 et 3)

Les valeurs en pesticides totaux mesurés dans le lac en 2014 s'inscrivent dans la continuité de ce qui est observé depuis 2008 avec une diminution des substances mises en évidence et de leurs concentrations pour ce qui concerne le prélèvement automnal. Les teneurs totales de pesticides oscillent entre 0.05 et 0.3 $\mu\text{g/L}$ quelle que soit la profondeur de l'eau analysée (figure 2). On notera toutefois depuis 2008 une tendance vers l'augmentation et ce à toutes les profondeurs.

A noter que depuis 2011, le nombre de substances déterminables s'est accru notablement du fait de l'utilisation d'analyseurs modernes (ORTELLI et al. 2012). Du point de vue de la santé publique, les valeurs mesurées sont toujours inférieures aux réglementations suisse et française fixant une teneur maximale à 0.5 $\mu\text{g/L}$ de pesticides (somme) pour les eaux de boisson. Il faut toutefois souligner que localement et ponctuellement (au sein d'autres eaux superficielles comme les rivières), les concentrations mesurées peuvent être très largement supérieures à celles du point de prélèvement SHL2 comme le démontre le suivi des eaux du Rhône (BERNARD, MANGE 2015). Le prélèvement de mars 2014 fait état d'une mesure accrue de la somme de tous les pesticides ; cet effet est dû à la présence simultanée de composés de la classe des triazines (simazine, terbuthylazine) et de leurs métabolites, du diuron, du metalaxyl dont les teneurs mesurées sont, avec celle de l'amidosulfuron les plus importantes, de l'ordre de 0.03 $\mu\text{g/L}$ à plusieurs profondeurs.

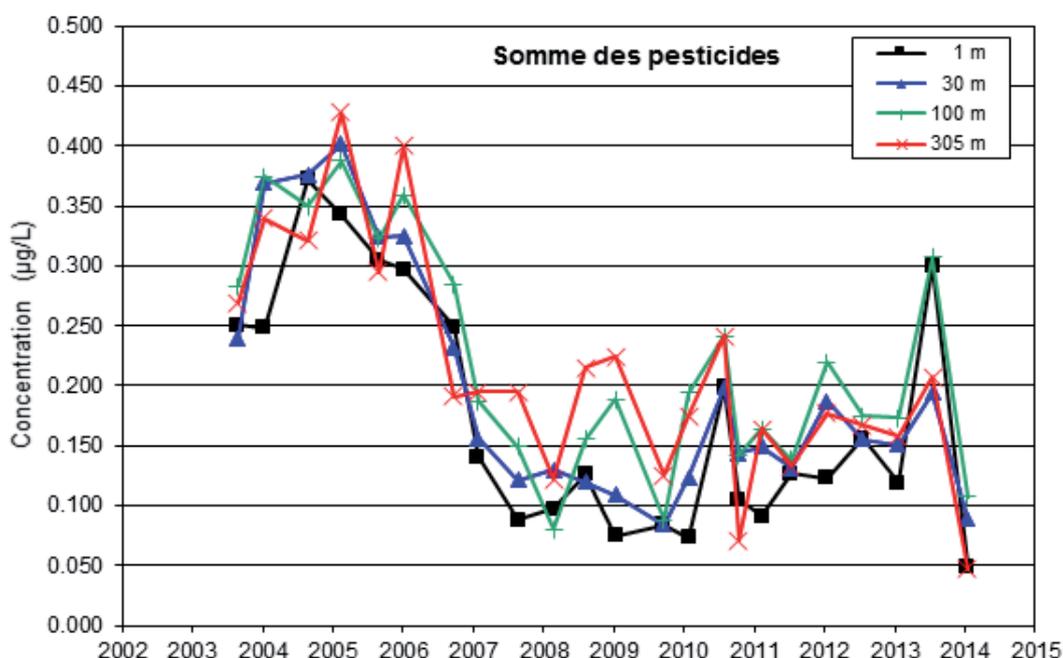


Figure 2 : Evolution des concentrations en pesticides totaux recherchés au centre du Léman (station SHL2) de 2004 à 2014 pour 4 profondeurs.

Figure 2 : Change in the total concentrations of the pesticides surveyed in the center of Lake Geneva (SHL2) between 2004 and 2014 at 4 depths.

Toutes les concentrations individuelles mesurées demeurent, et ce à toutes les profondeurs investiguées, bien inférieures à 0.100 $\mu\text{g/L}$; cette valeur correspond à la limite maximale autorisée dans les eaux potables par substance individuelle. Hormis les composés de la classe des triazines et de leurs métabolites, plusieurs substances ont été mesurées à des teneurs supérieures à 0.010 $\mu\text{g/L}$. Il s'agit : des herbicides diuron et chlortoluron, du fongicide metalaxyl ainsi que du metolachlore.

Globalement la campagne d'analyses effectuée au printemps présente des teneurs plus élevées qu'en automne, ainsi que la présence d'un plus grand nombre de substances.

A noter la présence de 2 substances spécifiques à 100 m de profondeur lors de la campagne d'automne: la spiroxamine et l'orthosulfuron ; cette dernière est un herbicide utilisée pour le riz et donc laisse supposer qu'elle soit d'origine industrielle (voir tableau 3).

La figure 3 montre plus spécifiquement l'évolution des concentrations à la profondeur de 30 m (profondeur représentative à laquelle les crépines des installations de potabilisation pompent l'eau du lac) pour les pesticides décelés aux teneurs les plus élevées lors des campagnes de 2004 à 2014 incluses. L'augmentation progressive de la concentration en metalaxyl observée depuis 2009 est heureusement arrivée à son terme en automne 2012. Cette concentration décroît en 2014 mais le metalaxyl reste - aux autres profondeurs - la substance (pesticide) qui est systématiquement en concentration la plus élevée; à celle-ci est venue s'ajouter en 2014 la présence de l'amidosulfuron distribué aussi bien en surface qu'en profondeur à des teneurs aussi importantes. L'apparition récente et conjointe de l'orthosulfuron - faisant partie de la même famille des sulfonyleurées - conforte l'hypothèse d'une origine commune. Le rapport traitant du suivi des eaux du Rhône (BERNARD et al. 2015) souligne par ailleurs que l'exigence de la ligne directrice cantonale valaisanne (soit un rejet quotidien d'un maximum de 200 g par substance) n'a pas été respectée pour l'amidosulfuron car plusieurs dépassements ont été relevés. Dès lors, il serait souhaitable d'incorporer aux analyses réalisées pour le Rhône amont, les 2 substances nouvellement détectées (voir ci-dessus).

Les résultats détaillés des campagnes de mesures réalisées en 2014 sont donnés dans le tableau 3. Les herbicides sont les plus représentés et plus précisément les composés (principes actifs ou métabolites) de la famille des triazines puisqu'ils représentent toujours à eux seuls une part importante de la somme des pesticides décelés. L'atrazine n'était plus mesurable ($< 0.001 \mu\text{g/L}$) dans le lac depuis la campagne CIPEL de septembre 2010 (ORTELLI *et al.* 2011) ; cependant, la présente campagne l'a vu malheureusement réapparaître dans toutes les strates d'eau comme le laissait penser précédemment (RAMSEIER *et al.* 2014) l'évolution à la hausse de ses métabolites. En 2013, ceux-ci, convertis en « équivalents atrazine » semblaient indiquer un apport grandissant et inexpliqué d'atrazine-mère de laquelle ils sont issus. Pourtant, cette substance est interdite depuis plusieurs années dans l'Union européenne (dès 2002) ainsi qu'en Suisse (depuis 2008) et en France (dès le 1^{er} octobre 2003).

La figure 4 met en évidence, à la profondeur de 30 m, la disparition de l'atrazine dès 2011 et sa récente réapparition en mars 2014 à une teneur tout de même supérieure à $0.010 \mu\text{g/L}$. La persistance de trois de ses principaux métabolites est également évidente durant les campagnes où la molécule mère n'était plus détectée. Tous les métabolites mesurés à de faibles concentrations ne sont pas représentés sur cette figure pour des raisons de clarté. La présence d'atrazine en concentration nettement mesurable dans les eaux du lac pourrait être la conséquence d'un lessivage ponctuel (précipitations particulièrement intenses) des sols dans le bassin versant ou alors d'utilisations de vieux stocks voire encore de la production industrielle renouvelée de celle-ci. La présence simultanée de concentrations notables d'autres molécules de la famille des triazines ainsi qu'une évolution parallèle des teneurs ces 10 dernières années (voir figure 5 et 6 pour l'évolution de la simazine, respectivement de la terbuthylazine) conduit plutôt à favoriser la dernière hypothèse. En tout état de cause, le second prélèvement de la campagne 2014 relativise les valeurs mises en évidence en début d'année.

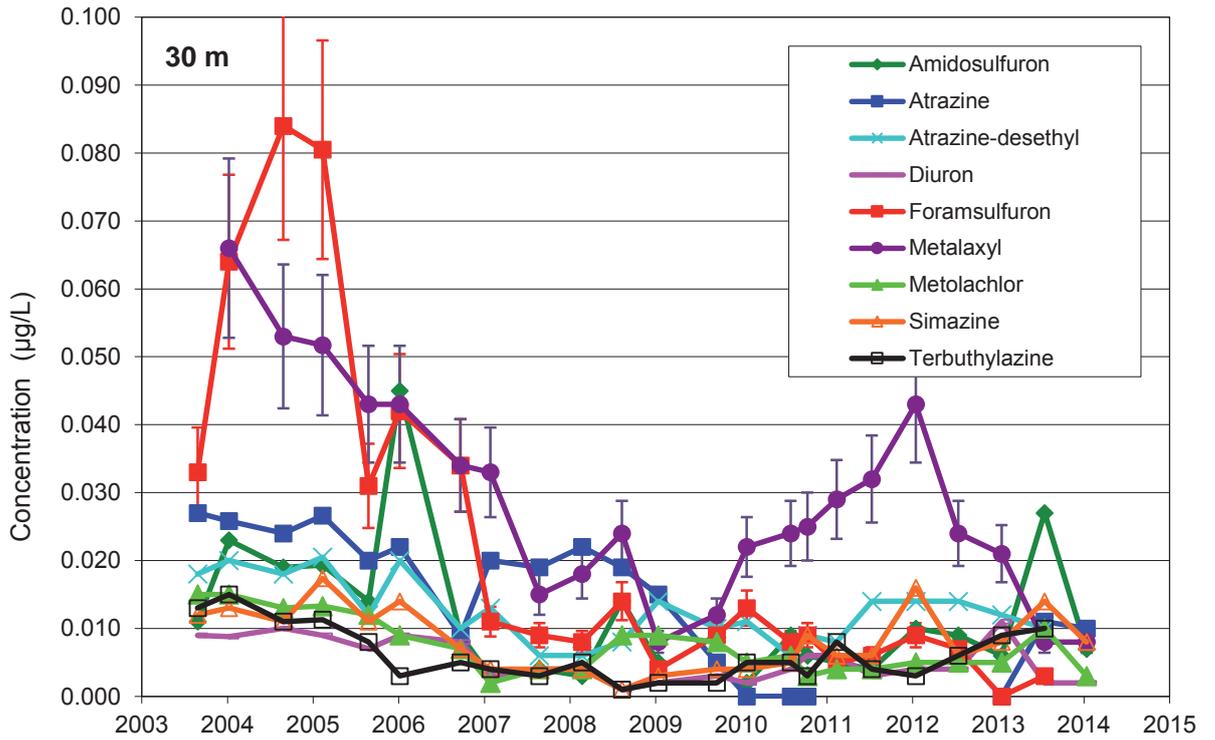


Figure 3 : Evolution des concentrations en divers pesticides au centre du Léman à 30 m (station SHL2) de 2004 à 2014.

Figure 3 : Change in the concentrations of some pesticide at 30 m in the center of Lake Geneva (SHL2) between 2004 and 2014.

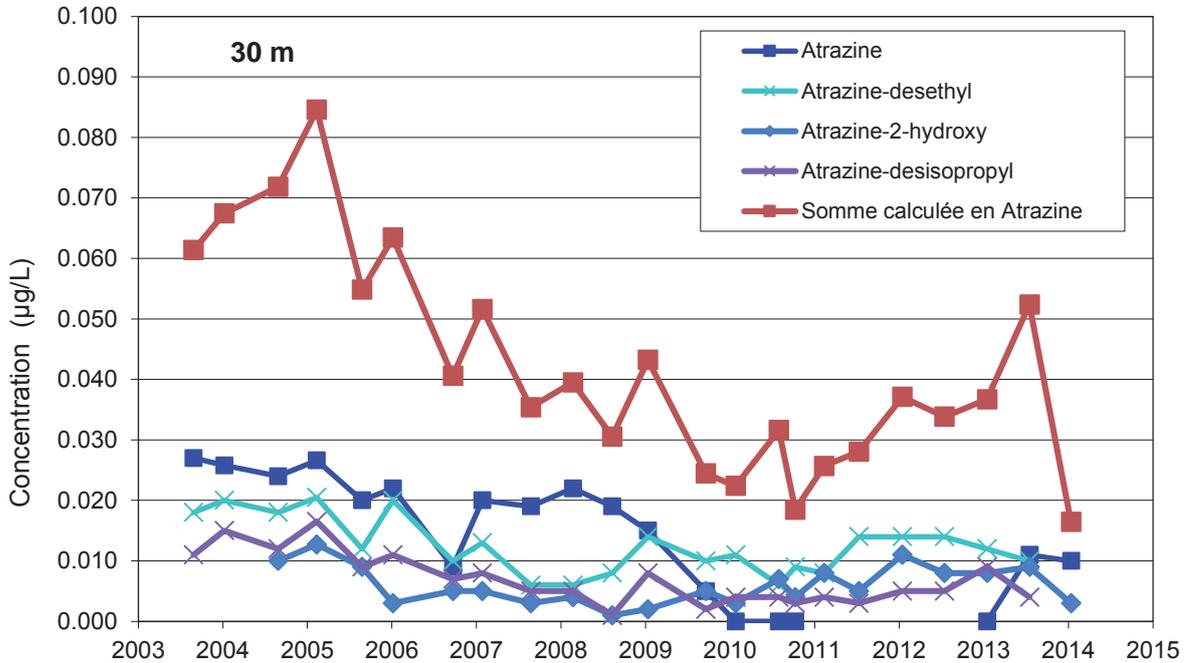


Figure 4 : Evolution des concentrations de l'atrazine et de trois de ses principaux métabolites ainsi que somme totale des teneurs en atrazine mère et de ses cinq métabolites convertis en atrazine à 30 m (station SHL2) de 2004 à 2014

Figure 4 : Change in the concentrations of atrazine and three of its main metabolites at 30 m in the center of Lake Geneva (SHL2) between 2004 and 2014 and global concentration of atrazine and its five metabolites all expressed in atrazine content at 30 m depth.

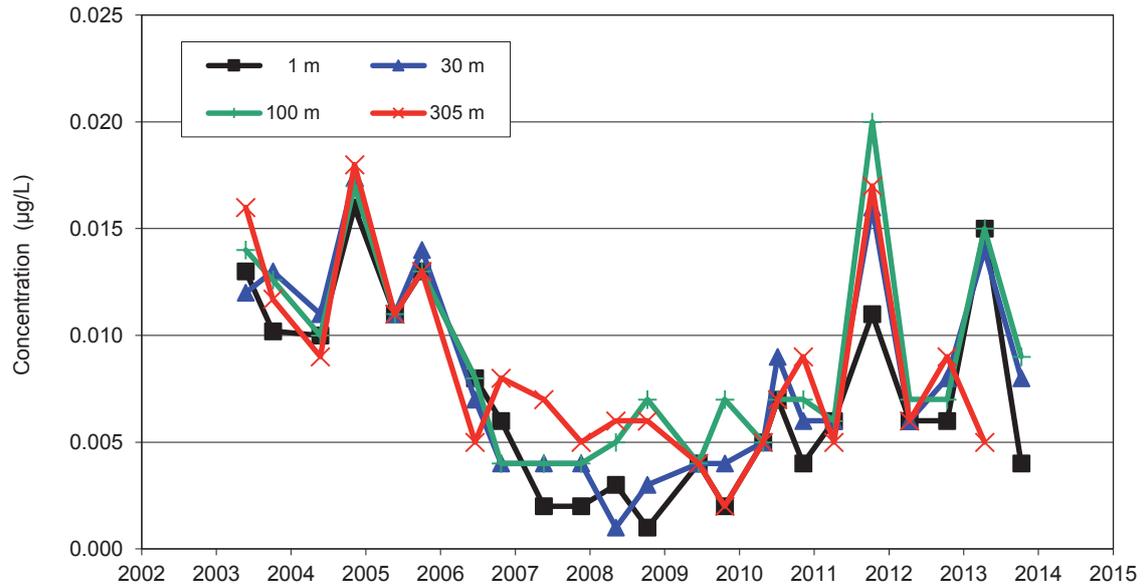


Figure 5 : Evolution des concentrations de la simazine (station SHL2) de 2004 à 2014 pour 4 profondeurs.

Figure 5 : Change in the total concentrations of the simazine surveyed in the center of Lake Geneva (SHL2) between 2004 and 2014 at 4 depths.

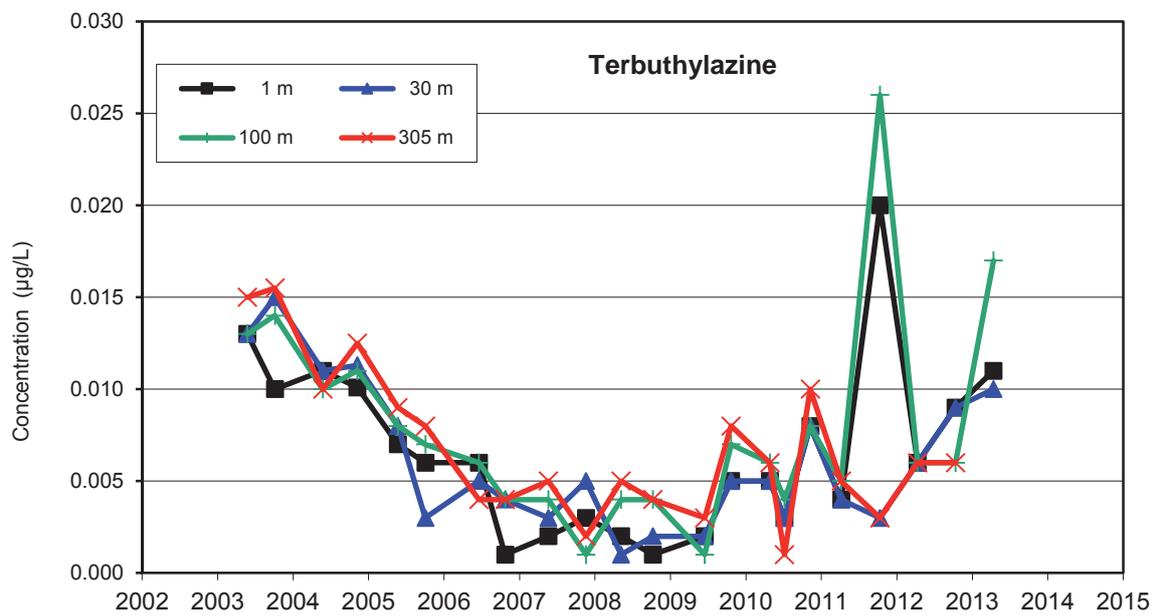


Figure 6 : Evolution des concentrations de la terbuthylazine (station SHL2) de 2004 à 2014 pour 4 profondeurs.

Figure 6 : Change in the total concentrations of the terbuthylazine surveyed in the center of Lake Geneva (SHL2) between 2004 and 2014 at 4 depths.

Tableau 3 : Produits phytosanitaires (et leurs métabolites*) décelés dans le Léman à SHL2 le 14 mars et le 9 septembre 2014 à quatre profondeurs différentes.

Table 3 : Pesticides (and their metabolites*) detected in Lake Geneva samples at SHL2 of 14 March and 9 September 2014 at four different depths.

SHL2 - campagne 2014 - conc. en µg/L	1m		30m		100m		305m	
	14.03.14	09.09.14	14.03.14	09.09.14	14.03.14	09.09.14	14.03.14	09.09.14
Amidosulfuron	0.025	0.005	0.027	0.007	0.030	0.008	0.033	0.011
Atrazine	0.011	0.005	0.011	0.010	0.012	0.010	0.008	
*Atrazine, 2-hydroxy-	0.008	0.002	0.009	0.003	0.015	0.003	0.004	
*Atrazine, Dééthyl-	0.013	0.003	0.010		0.013		0.006	
*Atrazine-desethyl-desisopropyl-2-hydroxy	0.009	0.001	0.008	0.001	0.008	0.001	0.002	
*Atrazine-desethyl-desisopropyl	0.003		0.001	0.001		0.001		
*Atrazine, Déisopropyl-	0.009		0.004		0.015		0.005	
Azoxystrobine	0.002			0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
Bendiocarbe					0.001			
Benthiavalicarb-isopropyl						0.001		
Benzamide, 2,6-Dichloro-	0.010		0.002		0.007		0.007	
Carbendazime	0.003	0.001	0.003		0.003		0.003	
Chloridazon	0.004				0.002			
Chlorotoluron	0.012	0.001	0.001	0.002	0.013	0.003	0.003	
Cyclosulfamuron				0.001				
Cycloxydime							0.001	
Cyproconazole	0.007	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.008	0.004
Cyprodinil								
Cyromazine				0.001				
Difénoconazol							0.001	
Dimefuron							0.002	
Dimethachlor				0.001		0.001		
Diméthomorphe	0.001							
Dinoterb					0.004			
Diuron	0.017	0.001	0.002	0.002	0.017	0.001	0.003	
Ethiofencarbe								
Ethoxysulfuron	0.001	0.001		0.002	0.001	0.002	0.001	0.003
Flurprimidole	0.002		0.003		0.001		0.003	
Flusilazole								0.001
Foramsulfuron	0.006		0.003		0.003		0.005	
Furalaxyl	0.004		0.003		0.004		0.005	
Iodosulfuron-méthyl	0.001		0.001		0.001		0.002	
Isoproturon	0.004		0.004	0.002	0.004	0.002	0.007	
Lénacile			0.001					
Linuron	0.003		0.006	0.001				
Metalaxyl	0.028	0.006	0.008	0.008	0.032	0.010	0.033	0.013
Métazachlore	0.001				0.001		0.001	

SHL2 - campagne 2014 - conc. en µg/L	1m		30m		100m		305m	
	14.03.14	09.09.14	14.03.14	09.09.14	14.03.14	09.09.14	14.03.14	09.09.14
Methabenzthiazuron								
Methamidophos		0.005		0.003		0.002		0.003
Methidathion								
Methoxyfenozide					0.003		0.002	
Metobromuron	0.003		0.004	0.001	0.007	0.001	0.006	
Métolachlore	0.012	0.001	0.010	0.003	0.012	0.003	0.001	
Metsulfuron-méthyl	0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.006	
Orthosulfamuron		0.001		0.011		0.017		
Penconazole	0.001	0.001	0.001		0.002	0.001	0.002	0.001
Prometryne	0.001		0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	
Propiconazole	0.007	0.003	0.008	0.004	0.006	0.003	0.008	0.007
Propoxur								
Propyzamide	0.007						0.002	
Pymetrozine		0.001			0.002		0.005	0.001
Pyriméthanil	0.001							
Sebuthylazine	0.003		0.003		0.003		0.004	
Secbumeton								
Simazine	0.015	0.004	0.014	0.008	0.015	0.009	0.005	
*Simazine, 2-Hydroxy-	0.011		0.006	0.001	0.005	0.001	0.004	
Spiroxamine						0.013		
Sulfometuron-méthyl				0.001				
Tébuconazole	0.003	0.002	0.004	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
Tébutame			0.001					
Terbumeton	0.006		0.003	0.001	0.003	0.001	0.005	
Terbuthylazine	0.011		0.010		0.017			
*Terbuthylazine-2-hydroxy	0.014	0.001	0.012	0.002	0.012	0.002	0.005	
*Terbuthylazine, Deséthyl-	0.018	0.001	0.001	0.004	0.02	0.005	0.003	
Triasulfuron				0.001				
Somme des pesticides	0.300	0.049	0.194	0.089	0.307	0.107	0.207	0.047
Concentration maximum	0.028	0.006	0.027	0.011	0.032	0.017	0.033	0.013
Nombres substances détectées	40	22	35	31	39	29	40	12

4.3. MÉDICAMENTS (annexe 1, figure 5 & tableau 4)

Comme lors de la campagne précédente, un éventail élargi à 61 molécules à caractères pharmaceutiques (et autres stupéfiants) a été investigué aux deux profondeurs de 15 et 100 m., la liste des substances analysées et leur limite de quantification figure dans l'annexe 1. Les résultats obtenus n'ont pas permis de mettre en évidence de nouveaux polluants (limite de quantification de l'ordre de 1 à 10 ng/L selon les substances). Les résultats confirment toujours, à ces profondeurs, la présence de certains résidus de médicaments observés régulièrement depuis quelques années et qui figurent au sein du tableau 4. La metformine, médication antidiabétique, mise en évidence lors des campagnes précédentes a pu être incluse en 2014 dans la méthode d'analyse pour le suivi du lac. Il était important de l'incorporer dans la mesure où il s'agit du composé médicamenteux dont la teneur dépasse de plus d'un ordre de grandeur celle des autres résidus rapportés à ce jour ! Hormis la metformine, les autres substances (carbamazépine, carisoprodol, mepivacaïne) ainsi que - en plus faible concentration cependant - la prilocaïne sont maintenant des composés confirmés année après année au sein du lac. Des efforts restent à produire si l'on désire limiter les concentrations de ces résidus dont la présence n'est pas souhaitable dans des eaux naturelles destinées à la production d'eau potable pour plus de 1 million de personnes.

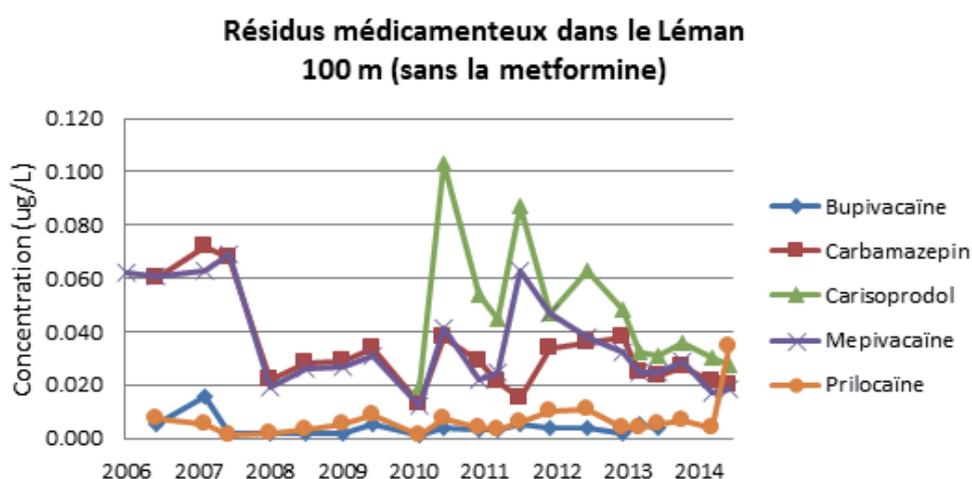


Figure 5 : Evolution des concentrations de quelques médicaments depuis 2006 au centre du Léman à 100 m (station SHL2). Pour des raisons d'échelle, la metformine n'est pas représentée sur cette figure.

Figure 5 : Change in some pharmaceutical concentrations since 2006 at 100m depth in the center of Lake Geneva (SHL2). Metformin is not represented.

Tableau 4 : Substances pharmaceutiques (ng/L) décelées dans le Léman à SHL2 les 13 janvier, 30 juin et le 9 septembre 2014 à la profondeur de 100 m.

Table 4 : Pharmaceuticals detected (ng/L) in Lake Geneva samples at SHL2 of 13 January, 30 June and 9 September 2014 at 100 m. depth.

Substance	Type	13.01.14	30.06.14	09.09.14
Carbamazépine	Anti-épileptique	26.8	21.4	19.9
Carisoprodol	Myorelaxant	35.8	30.2	27.3
Mepivacaïne	Anesthésiant	28.7	16.7	18.3
Metformine	Antidiabétique	373	782	45.5
Prilocaïne	Anesthésiant	6.7	3.7	34.6

4.4. IMPACT DES MÉLANGES D'HERBICIDES SUR LES COMMUNAUTÉS PHYTOPLANCTONIQUES DU LÉMAN

Les données CIPEL du suivi de pesticides dans le Léman des années 2004 à 2009 ont permis d'évaluer dans quelle mesure la présence d'herbicides en mélange et à faibles doses pouvait affecter l'équilibre écologique du Léman, en comparaison avec d'autres paramètres classiques comme les variations de phosphore ou de température (Gregorio *et al.* 2012, projet IMPALAC). Le gradient de toxicité du mélange des 14 herbicides régulièrement détectés dans le Léman a été modélisé et diminue constamment de 2004 à 2009. La comparaison des différentes données physico-chimiques du lac, incluant le gradient de toxicité, avec les changements d'abondances relatives des espèces phyto-planctoniques sur cette période a permis de montrer que le gradient d'herbicide explique bien une partie (6%) de ces changements. Les modifications d'assemblage de ces communautés sont également partiellement expliquées par l'évolution d'autres facteurs environnementaux tels les concentrations en nutriments, les températures, etc.

La toxicité de contaminants en mélange et à faible dose, même si elle reste difficile à apprécier en termes d'effet, peut donc bien être un facteur non négligeable pour expliquer des changements dans l'équilibre écologique du lac. Si les concentrations en pesticides dans le lac semblent se stabiliser depuis 2008, d'autres contaminants comme les médicaments sont également présents. L'effet de l'exposition chronique des organismes vivant dans le lac à de tels cocktails de molécules, toutes à faible dose, reste à ce jour très mal connu. Le monitoring à long terme des différents micropolluants par la CIPEL, associé au monitoring traditionnel physico-chimique et biologique, sont à même de fournir des éléments permettant de mieux comprendre à l'avenir l'effet de ces substances dans l'environnement.

5. CONCLUSIONS

Les conclusions du programme 2014 de surveillance de base sont sans grande surprise et confirment les résultats des années précédentes (RAMSEIER *et al.*, 2014, ORTELLI *et al.*, 2013, 2012 & 2011). Les teneurs en métaux lourds des eaux du Léman demeurent stables et faibles. Celles-ci satisfont pleinement aux exigences requises pour les eaux de boisson au sens des diverses législations franco-helvétiques. Si les concentrations pour certains pesticides sont en légère diminution, en revanche, les concentrations en pesticides totaux sont constantes; elles oscillent entre 0.050 et 0.300 µg/L. La teneur en métalaxyl régresse mais demeure – en regard des autres pesticides - la plus marquante à toutes les profondeurs. Toutefois, ces concentrations individuelles mesurées sont largement inférieures à celles fixées pour une eau de boisson (0.1 µg/L par composé) et aucun nouveau pesticide n'a été décelé en concentration significative. L'amidosulfuron a vu sa concentration augmenter et dépasser les faibles valeurs (inférieures à 10 ng/L) relevées ces dernières années. L'atrazine a refait son apparition dans les eaux à des teneurs faibles mais excédant la dizaine de ng/L. La simazine, la terbutylazine ainsi qu'une palette des métabolites respectifs de toutes ces triazines sont également présents à des concentrations qui se différencient nettement des limites de détection analytiques.

Pour les résidus de médicaments, il n'existe pas à ce jour de valeurs de référence permettant d'estimer leur impact. Leur présence dans l'environnement est devenue un vrai problème de santé publique qui a suscité l'intérêt de la Commission européenne.

En attendant l'élaboration de lignes directrices ou de normes européennes, la CIPEL continue d'intensifier son programme de surveillance qui englobe aujourd'hui pas moins d'une soixantaine de composés. La teneur en metformine dépasse (d'un ordre de grandeur) les autres molécules médicamenteuses mises en évidence à des concentrations aussi élevées que celles de certains pesticides. Quelques principes actifs, notamment le carisoprodol et la carbamazépine confirment leur présence récurrente. Le problème des rejets industriels dans le Rhône par les industries pharmaceutiques demeure donc ! Des efforts doivent être poursuivis afin de limiter ces apports et d'atteindre les objectifs pour les eaux du Léman tels ceux fixés dans le plan d'action 2011-2020.

ANNEXE I

Tableau 5 : Liste et limite de quantification des 61 substances pharmaceutiques analysées dans les eaux du lac au point SHL2 à 15 m et 100 m.

Table 5: List and quantification limit of the 61 pharmaceutical substances analyzed in the waters of the lake at the SHL2 point, at a depth of 15 m and 100 m.

Nom substance	unité	LQ
17-Alpha-ethinylestradiol	µg/L	1.0
Aténolol	ng/L	1.0
Azithromycine	ng/L	10.0
Benzonatate	ng/L	1.0
Bezafibrate	ng/L	1.0
Bupivacaine	ng/L	1.0
Carbamazepine	ng/L	1.0
Carisoprodol	ng/L	4.0
Centiofur	ng/L	4.0
Ciprofloxacin	ng/L	1.0
Clarithromycine	ng/L	10.0
Clindamycine	ng/L	4.0
Cloxacillin	ng/L	1.0
Cocaine	ng/L	1.0
Codeine	ng/L	1.0
Dexamethasone	ng/L	4.0
Diazepam	ng/L	4.0
Diclofenac	ng/L	10.0
Estriol	ng/L	1.0
Estrone	ng/L	1.0
Fenofibrate	ng/L	1.0
Furosemide	ng/L	4.0
Gemfibrozil	ng/L	4.0
Heroine	ng/L	1.0
Ibersartan	ng/L	4.0
Ibuprofen	ng/L	4.0
Ketoprofen	ng/L	4.0
Lorazepam	ng/L	1.0
Mefenamic acid	ng/L	1.0
Mepivacaine	ng/L	4.0
Metformine	ng/L	10.0
Méthadone	ng/L	4.0
Methenamine	ng/L	10.0
Metoprolol	ng/L	4.0
Metronidazole	ng/L	4.0
Mirtazapine	ng/L	4.0
Morphine	ng/L	1.0
Nadolol	ng/L	4.0
Naproxen	ng/L	1.0
Norfloxacin	ng/L	1.0
Oxazepam	ng/L	1.0
Pantoprazole	ng/L	1.0
Paracetamol	ng/L	1.0
Pravastatin	ng/L	1.0
Prilocaine	ng/L	1.0
Primidone	ng/L	4.0

Nom substance	unité	LQ
Propranolol	ng/L	1.0
Risperidone	ng/L	1.0
Sertraline	ng/L	1.0
Simvastatin	ng/L	4.0
Sulfadimethoxine	ng/L	4.0
Sulfamethazine	ng/L	1.0
Sulfamethoxazole	ng/L	4.0
Ticlopidine	ng/L	1.0
Torasemide	ng/L	1.0
Tramadol	ng/L	1.0
Trimetazidine.hydrochlorure	ng/L	1.0
Tylosin	ng/L	4.0
Venlafaxine	ng/L	4.0
Xipamide	ng/L	4.0
Zolpidem	ng/L	1.0

BIBLIOGRAPHIE

- BERNARD, M. et MANGE, P. (2015) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2014, 144-162.
- DIRECTIVE CE/98/83 du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine - Journal officiel des Communautés européennes du 05.12.1998.
- GREGORIO, V., BUCHI, L., ANNEVILLE, O., RIMET, F., BOUCHEZ, A., CHEVRE, N. (2012) : Risk of herbicide mixtures as a key parameter to explain phytoplankton fluctuation in a great lake: the case of Lake Geneva, Switzerland. *Ecotoxicology* 21:2306–2318.
- OEaux (1998) : Ordonnance du 28 octobre 1998 sur la protection des Eaux (état au 1er janv. 2008) (Suisse).
- OSEC (1995) Ordonnance du DFI sur les substances étrangères et les composants dans les denrées alimentaires du 26 juin 1995 (Etat le 1er janvier 2009)
- ORTELLI, D., EDDER, P., RAPIN, F. et RAMSEIER GENTILE, S. (2011) : Métaux et micropolluants organiques dans les rivières et les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2010, 65-86.
- ORTELLI, D., EDDER, P., RAPIN, F. et RAMSEIER GENTILE, S. (2012) : Métaux et micropolluants organiques dans les rivières et les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2011, 51-66.
- ORTELLI, D., EDDER, P., KLEIN, A. et RAMSEIER GENTILE, S. (2013) : Métaux et micropolluants organiques dans les rivières et les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2012, 60-69.
- RAMSEIER S., EDDER, P. ORTELLI D., KLEIN, A. (2014) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2013, 69-82.
- SAVOYE, L., QUETIN, P., et KLEIN A. (2015) : Evolution physico-chimique des eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2014, 21-51.
- VARGAS, S. (2015) : Analyses comparatives interlaboratoires. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2014, 246-258.