

MICROPOLLUANTS ORGANIQUES & MERCURE DANS LES POISSONS DU LEMAN

ORGANIC CONTAMINANTS AND MERCURY IN FISH FROM LAKE GENEVA

CAMPAGNE 2020

**Marc BABUT (1), Jean-Luc LOIZEAU (2), Benoit FERRARI (3), Jean-Claude RAYMOND (4),
Franck CATTANEO (5), Anaïs VENISSEAU (6), Bruno VEYRAND (6), Philippe MARCHAND (6)**

(1) INRAE, UNITÉ DE RECHERCHES RIVERLY, 5 RUE DE LA DOUA, CS 20244, 69625 VILLEURBANNE CEDEX (FR)

(2) DÉPARTEMENT F.-A. FOREL DES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT ET DE L'EAU, ET INSTITUT DES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT, UNIVERSITÉ DE GENÈVE, UNI CARL VOGT, BD CARL-VOGT 66, 1211 GENÈVE (CH)

(3) CENTRE ECOTOX/OEKOTOXZENTRUM, EPFL-ENAC-IIE-GE, STATION 2 (GR B0392), 1015 LAUSANNE (CH)

(4) OFFICE FRANÇAIS DE LA BIODIVERSITÉ, DÉLÉGATION RÉGIONALE AUVERGNE-RHÔNE-ALPES, UNITÉ SPÉCIALISÉE MILIEUX LACUSTRES, 13 QUAI DE RIVES, 74200 THONON-LES-BAINS (FR)

(5) HEPIA, INSTITUT TERRE-NATURE-ENVIRONNEMENT, GROUPE ECOLOGIE ET INGÉNIERIE DES SYSTÈMES AQUATIQUES, RTE DE PRESINGE 150, 1254 JUSSY (CH)

(6) LABERCA, ONIRIS, 101 ROUTE DE GACHET, 44307 NANTES (FR)

RÉSUMÉ

Cette campagne visait d'une part à préciser les tendances temporelles de la contamination des poissons pour le mercure, les polychlorobiphényles (PCB), les substances perfluoro-alkylées dont particulièrement le perfluorooctane sulfonate (PFOS), d'autre part à évaluer la présence de retardateurs de flamme halogénés (déchloranes et décabromodiphényl-éthane - DBDPE) et organophosphorés. Les analyses ont été réalisées sur des poissons entiers (broyés), soit 29 gardons, 19 lotes et 26 perches provenant de quatre zones du Léman.

Tous les échantillons dépassent la concentration en mercure de 20 ng/g (poids frais), au-delà duquel les prédateurs de ces poissons (p. ex. brochets, hérons) pourraient encourir des effets néfastes. L'analyse des tendances temporelles chez la lote et la perche, pour lesquelles les données temporelles sont plus fiables, ne montrent pas d'évolution significative depuis 2000. Dans la gamme des substances perfluoro-alkylées analysées, le PFOS apparaît comme prédominant, avec des concentrations d'au moins un ordre de grandeur supérieure à celles des autres substances perfluoroalkylées. Environ la moitié des échantillons dépassent le critère d'empoisonnement secondaire, fixé à 33 ng/g (poids frais), indiquant donc un risque potentiel pour les prédateurs des poissons du Léman. Cependant, ce type de contamination a notablement diminué depuis la période 2008-2012 où l'on a commencé à surveiller le PFOS et les substances perfluoro-alkyles dans la chair des poissons du Léman. Pour les PCB dits ND1 (qui n'ont pas d'effet de type dioxine), les concentrations mesurées restent très inférieures au critère d'empoisonnement secondaire. En termes de tendances temporelle, on ne peut conclure avec certitude; une augmentation éventuelle des concentrations chez la lote ou la perche paraît néanmoins peu probable. Les mesures des retardateurs de flamme halogénés DDC-CO (un déchlorane) et DBDPE faites en 2020 sont comparables à celles de 2018; parmi les retardateurs de flamme organophosphorés, le tributyl-phosphate était mesurable dans 70 à 84 % des échantillons, selon l'espèce, tandis que les deux autres substances recherchées de cette famille n'étaient que peu ou pas détectées. Les retardateurs de flamme halogénés alternatifs présentent encore des concentrations inférieures aux retardateurs de flamme historiques (polybromodiphényl-éthers, PBDE) chez la lote et le gardon, tandis que les organophosphorés se situent à un niveau similaire à celui des PBDE chez le gardon, et supérieur chez la lote.

ABSTRACT

Two goals were assigned to this study: first, to improve our understanding of the temporal trends of fish contamination for mercury, polychlorinated biphenyls (PCBs), and perfluorinated alkyl substances, in particular the perfluorooctane sulfonate (PFOS); second, to assess the fish contamination by halogenated (dechloranes and decabromodiphenyl-ethane, DBDPE) as well as organophosphate flame retardants. Analyses were realized on whole fish, and targeted 29 roach, 19 burbot and 26 perch specimens, which were captured in four different areas of the lake.

All samples exceeded the threshold concentration for mercury, i.e. 20 ng/g wet weight (ww), a concentration above which adverse effects may occur in fish predators, such as pike or heron. No change was observed since 2000 in perch and burbot, the species for which long reliable data series are available. PFOS was predominant among the perfluorinated alkyl-substances that were analyzed, with concentrations about one order of magnitude above the other perfluorinated alkyl substances. Nearly half of the samples exceeded the threshold for PFOS (33 ng/g ww), indicating a potential risk to fish predators. Nevertheless, this kind of contamination has clearly decreased since 2008-2012, when their survey began in Lake Geneva fish. For non-dioxin-like PCBs (NDL-PCBs), measured concentrations remained way below the threshold for secondary poisoning. It was not possible to reliably draw a conclusion for temporal trends, however an increase of concentrations in perch and burbot seems unlikely. Concentrations of DBDPE and of the dechlorane DDC-CO were comparable to those of the previous study in 2018. Among organophosphate flame retardants, tributyl-phosphate was measured on 70 to 84% of the samples, depending of the species, whereas the two other compounds were rarely or not detected at all. Halogenated flame retardants displayed lower concentrations than polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in burbot and roach; organophosphate concentrations were similar to PBDEs in roach, and above them in burbot.

1. INTRODUCTION

Les poissons, qui occupent des positions généralement plus élevées dans les chaînes alimentaires que le zooplancton ou les invertébrés benthiques, peuvent accumuler dans leurs organes certains micropolluants (p. ex. mercure, substances de synthèse). Dans un écosystème de bonne qualité, les teneurs de ces micropolluants devraient donc être suffisamment basses pour éviter des effets néfastes sur la faune piscicole et piscivore, et assurer une bonne qualité alimentaire du poisson.

Depuis 1975, la CIPEL entreprend périodiquement des campagnes de mesure de micropolluants dans les poissons du lac, afin de compléter l'évaluation de la contamination de l'écosystème en ciblant des substances bioaccumulables. Ces campagnes ont pour objectif général de s'assurer que les concentrations en micropolluants mesurées dans les poissons tendent vers les niveaux les plus faibles possibles, et qu'elles ne dépassent pas des niveaux de concentration néfastes pour l'homme et les espèces aquatiques. Par ailleurs, la CIPEL entend développer une veille sur la présence de substances peu surveillées jusqu'à présent.

La dernière campagne de ce type a été réalisée en 2018, en privilégiant un objectif environnemental (protection des espèces aquatiques). Elle a notamment permis de mettre en évidence pour la première fois de faibles niveaux de contamination par des composés retardateurs de flamme halogénés alternatifs aux polybromodiphényl-éthers (PBDE), à l'exception d'un composé, le décabromodiphényl éthane (DBDPE). En revanche, pour plusieurs substances, en particulier le mercure, les polychlorobiphényles (PCB) et le perfluorooctane sulfonate (PFOS), les tendances temporelles de la contamination n'avaient pu être établies (Babut et al. 2019).

La campagne 2020 visait à (i) consolider les données sur les tendances temporelles pour le mercure, les PCB et le PFOS, et (ii) poursuivre l'acquisition de données sur la contamination de la faune piscicole par des composés d'intérêt émergent. Dans cette perspective, le programme 2020 incluait les retardateurs de flamme alternatifs halogénés les plus détectés dans la campagne 2018, et des retardateurs de flamme organophosphorés. Ce groupe de substances représentait en 2017 20 à 30% du marché global des retardateurs de flamme (2.25 à 2.53 millions de tonnes) (Wang et al. 2020; Beard 2021), et constituerait la catégorie prédominante dans ce marché, au-dessus des composés bromés (Rauert et al. 2018). De nombreux effets toxiques (cancer, neurotoxicité, développement, reproduction) leurs sont attribués (Wang et al. 2020).

L'élaboration de ce programme a tenu compte du cadre stratégique de la surveillance de l'état chimique dans le biote dans les Etats membres de l'Union Européenne, en application de la directive 2013/39/UE (E. C 2014) : les données obtenues dans le cadre de ce programme seront aussi valorisables dans le cadre du rapportage au titre de la directive 2000/60 (DCE), ou, dans une certaine mesure, utilisables par les autorités sanitaires françaises et suisses.

2. METHODES

2.1 SUBSTANCES ANALYSEES

Le choix des contaminants à surveiller de façon pérenne s'est appuyé sur l'expérience acquise lors des campagnes précédentes, en particulier celle de 2018, et dans une moindre mesure sur la directive 2013/039/UE qui fixe une liste de substances prioritaires au titre de l'état chimique des eaux à surveiller dans le biote en application de la directive 2000/60 pour l'eau (DCE).

Ainsi, trois substances pour lesquelles les tendances n'étaient pas suffisamment claires, à savoir le mercure (Hg), les polychlorobiphényles (PCB) et le perfluorooctane sulfonate (PFOS), ont été recherchées. Dans le cas des PCB, l'analyse a été restreinte aux PCB « non dioxin-like » (PCB-NDL), qu'il paraît suffisant de rechercher en raison des corrélations connues entre ces composés et l'ensemble des PCB (Bhavsar, Fletcher, et al. 2007; Babut et al. 2009). Un certain nombre de substances perfluorées ont pu être analysées simultanément au PFOS. Les retardateurs de flamme halogénés alternatifs analysés en 2018 ont été repris, pour constituer la base à l'analyse ultérieure des tendances temporelles. Enfin, une autre catégorie de retardateurs de flamme, en l'occurrence des organophosphorés, a été introduite pour la première fois. La catégorie des retardateurs de flamme, qui recouvre une gamme étendue de substances (Bergman et al. 2012), est importante à surveiller : largement utilisés dans de nombreux équipements et matériaux de construction, ils sont appelés à être disséminés dans l'environnement, alors que ces usages paraissent essentiels, notamment dans le contexte de l'adaptation au changement climatique. Le Tableau 6 résume la liste des substances retenues pour la campagne 2020.

Tableau 6 : Liste des substances et groupes analysés en 2020

Table 1: Substances and groups analyzed in 2020

N°g	Désignation
21	Mercure (Hg)
35	Perfluorooctane sulfonate (PFOS)
	Autres substances perfluorées : acides perfluoro-alkyl sulfoniques de C4 à C10, acides perfluoro-alkyl carboxyliques de C4 à C14 (liste détaillée en 0)
	PCB NDL (congénères 28, 52, 101, 138, 153, et 180)
	Retardateurs de flamme halogénés alternatifs
	- DDC-CO ; CAS 13560-89-9
	- DDC-Ant ; CAS 13560-92-4
	- DBDPE ; CAS 84852-53-9
	Retardateurs de flamme organophosphorés
	- tributyl phosphate (TBP) : CAS 126-73-8
	- tris(chloroéthyl)-phosphate (TCEP) : CAS 115-96-8
	- Isodécyldiphenyl phosphate (IDPP) : CAS 68937-41-7

2.2 PROGRAMME D'ECHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE

Choix des espèces :

Compte tenu de l'objectif environnemental visé pour cette campagne, les espèces de poissons fortement consommées ou à fort potentiel commercial ont été exclues, à l'exception de la perche, dont la chair est analysée depuis les années 1970 pour de nombreuses substances, et qui présente donc un grand intérêt pour déterminer les tendances temporelles. Deux espèces représentatives respectivement de l'épilimnion et de l'hypolimnion et dotées de régimes alimentaires différents ont été retenues, à savoir le gardon (*Rutilus rutilus*), omnivore et consommateur de zooplancton, et la lote (*Lota lota*), plutôt carnivore (œufs de poissons, poissons).

^g Les numéros font référence à la liste des substances prioritaires au titre de la directive cadre pour l'eau de l'UE.

Type d'échantillons, effectifs :

Un nombre de cinq (minimum) à sept (optimum) individus de chaque espèce était ciblé dans quatre secteurs du lac (Figure 3) : dans le Petit Lac (secteur A), au droit de Thonon-les-Bains (secteur B), au droit de Lausanne (secteur C) et dans le secteur de Saint-Gingolph-Montreux (secteur D).

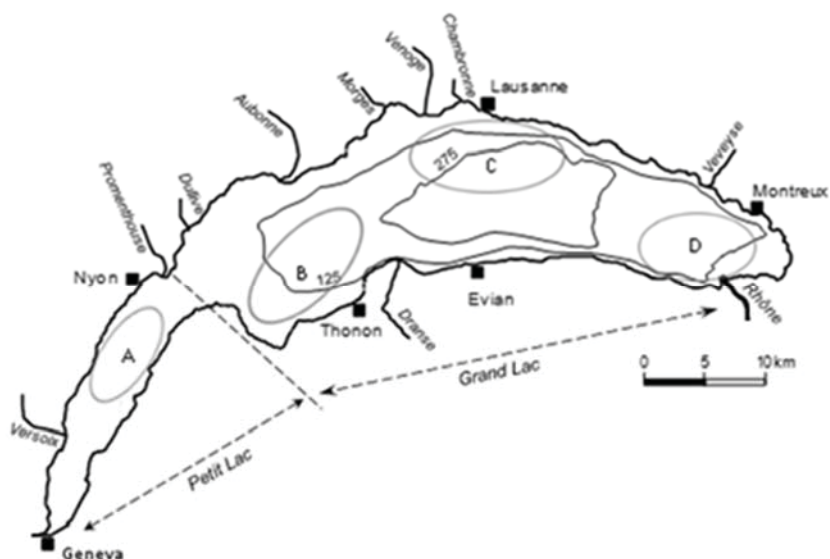


Figure 3 : Zones de pêche

Figure 1: Sampling areas

Les résultats de la collecte, effectuée durant l'été 2020, figurent au Tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7 : Effectifs analysés en 2020, par espèce

Table 2: Fish samples collected in 2020

Secteur	Gardon			Lote			Perche		
	N	Taille (mm)	Masse (g)	N	Taille (mm)	Masse (g)	N	Taille (mm)	Masse (g)
A	7	165-205	84-124	-	-	-	7	160-170	50-65
B	8	142-251	50-266	6	202-245	71-111	7	162-190	40-83
C	7	153-174	50-78	6	224-290	92-134	5	125-141	18-32
D	7	212-255	95-160	7	285-360	145-275	7	155-200	40-85
Total	29			19			26		

Analyse :

En cohérence avec l'objectif général de cette surveillance, les analyses ont été réalisées sur des poissons entiers broyés et lyophilisés. Les analyses ont été réalisées au LABERCA (Laboratoire d'Etudes des Résidus et Contaminants dans l'Alimentation) à Nantes, selon des méthodes accréditées^h ou des protocoles internes, à l'exception du mercure analysé au LEAV (Laboratoire de l'Environnement et de l'Alimentation de Vendée).

▪ **Rapports isotopiques du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$)**

Après lyophilisation les échantillons sont broyés et pulvérisés au moyen d'un broyeur lyseur avec des billes en céramique. Les échantillons sont ensuite pesés en double sur une balance de très haute précision dans des capsules en étain. La détermination de la déviation isotopique du ^{15}N et du ^{13}C est effectuée par analyseur élémentaire couplé à la spectrométrie de masse de rapport isotopique (Thermo MAT253). Le résultat correspond à la moyenne de deux déterminations.

^h En l'occurrence par le COFRAC, Comité Français d'Accréditation

▪ **Mercur**

L'échantillon est digéré avec de l'acide nitrique et du peroxyde d'hydrogène avant sa minéralisation dans un four micro-onde en système fermé soumis à une température et une pression élevée. La détermination quantitative est réalisée par spectrométrie de masse avec plasma couplé par induction (ICP-MS). Les matériaux DORM-4 (protéines de poissons) et ERM-CE278k (tissus de moules) sont utilisés en tant que matériaux de référence pour couvrir la gamme de concentrations.

Afin de comparer les résultats obtenus en 2020 sur le poisson entier avec les données précédentes (jusqu'aux années 1970), mesurées sur le muscle dorsal avec la peau, une conversion est effectuée suivant l'Équation 1, dérivée de (Peterson et al. 2005), pour estimer la concentration dans le muscle :

Équation 1

$$[Hg_{\text{filet}}] = 10^{\frac{\log_{10}[Hg_{\text{poisson entier}}] + 0.2712}{0.9005}}$$

avec $[Hg_{\text{filet}}]$ et $[Hg_{\text{poisson entier}}]$ les concentrations en mercure (exprimées en µg/g) dans le filet (muscle dorsal) et le poisson entier.

▪ **PCB-NDL**

Après extraction sous pression et température élevées avec un mélange de toluène/acétone et ajout des étalons internes, l'échantillon est purifié sur trois colonnes successives. La première colonne est une colonne de silice multicouche. La seconde colonne, constituée de Florisil®, conduit à la séparation des PCB qui sont élués avec de l'hexane. Enfin une dernière colonne de charbon/Célite assure la séparation des formes planaires (PCB-DL, non analysés en 2020) et non planaires des PCB. On ajoute enfin un étalon de récupération, qui permet de vérifier les rendements d'extraction. Les extraits sont finalement injectés en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (double secteur en géométrie inverse de type Matsuda).

▪ **Retardateurs de flamme halogénés**

La première étape consiste en l'extraction de la matière grasse contenant les pesticides organochlorés et les retardateurs de flamme (RF) halogénés alternatifs. L'échantillon est lyophilisé, broyé puis extrait sous pression à haute température. Les étalons internes RF sont ajoutés avant extraction. Les extraits sont purifiés sur une colonne de silice multicouche puis une colonne de Florisil®. La fraction contenant les RF est encore purifiée sur une colonne de charbon/célite. Les extraits sont finalement injectés en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (double secteur en géométrie inverse de type Matsuda).

▪ **Retardateurs de flamme organophosphorés**

L'échantillon est lyophilisé, broyé puis extrait par un mélange d'hexane : acétone (1/1 v/v) au micro-onde (Monowave Extra-Anton Paar) après ajout d'étalons internes marqués au ¹³C. Le tube d'extraction est ensuite centrifugé, le surnageant récupéré puis évaporé avant passage sur une colonne de Florisil®. La première fraction d'éluion contenant l'IDPP est reconcentrée puis injectée en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UHPLC-MS/MS), tandis que la seconde fraction contenant le TBP et le TCEP est analysée en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS).

▪ **Composés perfluorés (PFAA)**

La méthode mise en œuvre permet la détection et la quantification de 17 acides perfluoralkylés (PFAA : cf. 0). Après lyophilisation, une digestion alcaline à l'aide de méthanol et hydroxyde de potassium et une purification sur 2 cartouches SPE sont mises en œuvre. Les extraits obtenus sont analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-ESI-MS/MS).

La concentration de PFOS dans la partie comestible (filet) des poissons peut être estimée à partir de l'équation suivante, développée à partir des résultats de la campagne 2018 (Babut et al. 2019) :

Équation 2

$$[PFOS_{\text{poisson-entier}}] = 1.71(\pm 0.20) \times [PFOS_{\text{filet}}] + 1.96(\pm 2.37)$$

avec : $[PFOS_{\text{poisson-entier}}]$ et $[PFOS_{\text{filet}}]$ les concentrations de PFOS respectivement dans le poisson entier et le filet.

2.3 CRITERES D'INTERPRETATION

Compte-tenu des missions qui sont assignées à la Commission, le Conseil Scientifique a décidé le 13 octobre 2016 que l'évaluation de la contamination des poissons devait privilégier un objectif environnemental, de manière à évaluer l'état de contamination du système lacustre, et ses sources probables.

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

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

Pour les PCB-NDL, les valeurs de critères sont issues d'une analyse critique de la bibliographie (cf. annexe I in (Babut et al. 2019)). Les $QS_{sec-pois}$ et valeurs guide pour les autres substances sont présentées au Tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8 : Critères d'interprétation pour les substances analysées

Table 3: Quality benchmarks for the priority parameters

Désignation	Critère (ng/g poids frais - pf)
Mercure (Hg)	20
PFOS	33
PCB NDL (☐PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180)	2400 (*)

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

2.4 STATISTIQUES

Les comparaisons de lots, comme par exemple les concentrations d'un contaminant chez la lote et le gardon, ont été réalisées à l'aide du test non paramétrique de Wilcoxon-Mann-Whitney. Les comparaisons de plusieurs lots, par exemple entre les secteurs de collecte de gardons (ou de lotes) pour un contaminant ont fait l'objet de tests de Kruskal-Wallis qui permet de comparer les médianes de plusieurs groupes. Ce test étant basé sur les rangs, il peut être pratiqué en incluant des résultats <LQ sans leur assigner arbitrairement de valeur numérique. Ce test est couramment suivi du test post-hoc de Dunn. L'ajustement robuste des courbes de tendance linéaire est basé sur l'estimateur Theil-Sen et les calculs effectués sur R (package « mblm », median-based linear model), peu sensible aux valeurs extrêmes, ou Pro-UCL selon les cas.

Dans le cas des contaminants émergents, où une partie des résultats étaient inférieurs à la limite de détection (LD) ou de quantification (LQ), les indicateurs statistiques (médianes, percentiles) ont été estimés en tenant compte de ces valeurs censurées, comme dans les analyses de survie (Helsel 2012), à l'aide du programme Pro-UCL 5.1.

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

3. RÉSULTATS

3.1 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Les gardons collectés mesuraient entre 142 et 255 mm, les lotes entre 202 et 360 mm, et les perches entre 125 et 200 mm, pour des masses respectives entre 50 et 266 g, entre 71 et 275 g, et entre 18 et 85 g (Tableau 7 ; cf. également Annexe [Erreur ! Source du renvoi introuvable.](#)). Les gardons présentent des taux de lipides entre 1.72 % et 11.54 %, supérieurs aux taux de lipides des lotes et des perches (0.77 – 6.60 % et 0.73 – 5.28 % respectivement). Il existe des différences significatives sur la taille (et la masse) entre zones de capture pour chacune des trois espèces : les gardons des secteurs B et C sont plus petits que ceux des secteurs A et D. Les lotes du secteur B sont plus petites que celles de la zone C, elles-mêmes plus petites que celles capturées en zone D. Par contre, les perches de la zone C sont les plus petites, suivies par celles de zone D, tandis que les perches des secteurs A et B sont comparables. Ces différences ne semblent pas refléter de vraies différences spatiales en termes de croissance, dans la mesure où pour chaque espèce tous les individus capturés s'inscrivent dans la même relation taille/masse.

Les valeurs du rapport isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) sont assez homogènes pour la plupart des individus, entre -31 ‰ et -27 ‰ (Figure 4). Un certain nombre d'individus de perches, de lotes et de gardons, provenant principalement des zones A et C, présentent cependant des valeurs moins négatives. Les trois espèces exploitent donc majoritairement, dans les quatre zones échantillonnées, des ressources ayant globalement la même signature carbone (source d'énergie). Certains individus exploitent cependant des ressources différentes.

Les valeurs du rapport isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) indiquent que la lote occupe dans l'ensemble une position trophique plus élevée que le gardon, tandis que la perche occupe une position intermédiaire (Figure 4). On notera également que les individus de perches et de lotes présentant des valeurs élevées de $\delta^{13}\text{C}$ ont également des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ plus faibles que leurs homologues.

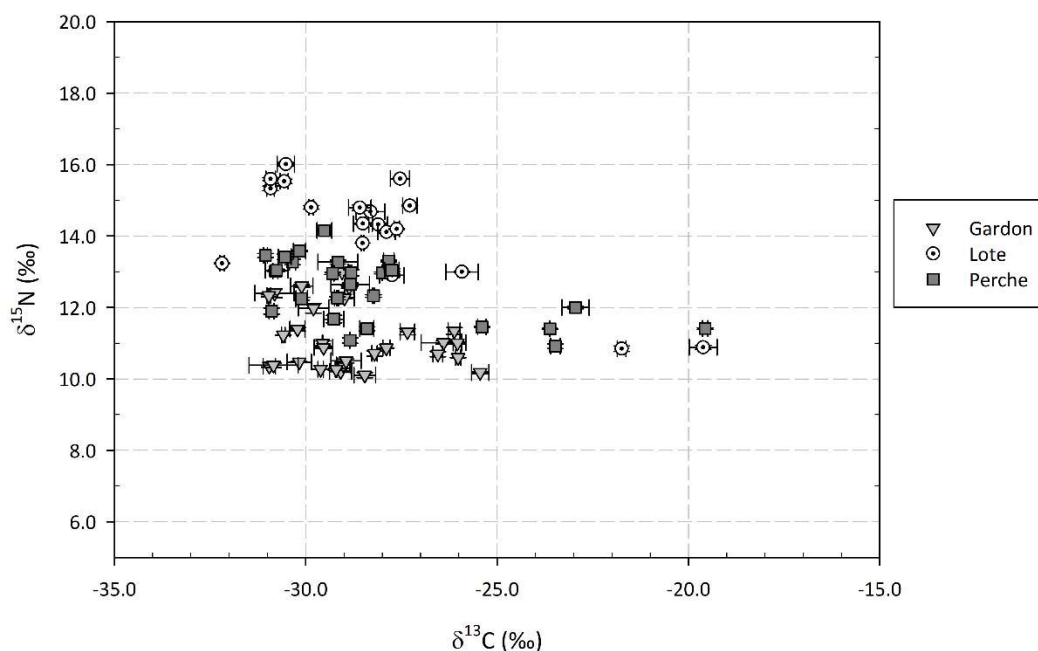


Figure 4 : Rapports isotopiques du carbone et de l'azote pour les échantillons de la campagne 2020

Figure 2: C and N isotopic ratios of the 2020 samples

3.2 CONTAMINANTS

3.2.A MERCURE

Les mesures ont été effectuées sur le poisson entier, car le critère d'interprétation (NQE) vise les prédateurs naturels comme les poissons carnivores (p.ex. brochet) et les oiseaux piscivores (p.ex. héron cendré ou milan noir).

Les concentrations en Hg varient entre 21.3 et 88.9 ng/g (poids frais - pf), avec une médiane pour les gardons de 31.2 ng/g, pour les perches de 35.2 ng/g et de 45.2 ng/g pour les lotes. Le Tableau 9 présente l'ensemble des statistiques de distribution des concentrations en Hg suivant les trois espèces de poissons.

Tableau 9 : Distribution des concentrations en mercure dans le poisson entier (ng/g pf) en fonction des espèces analysées.

Table 4: Distribution of mercury concentrations (ng/g wet weight – ww) according to the species sampled.

	Gardons	Lotes	Perches
Effectif	29	19	26
Minimum	22.3	27.3	21.3
1^{er} quartile	24.9	32.7	31.0
Médiane	31.2	44.2	35.2
3^{ème} quartile	38.6	57.5	43.7
Maximum	51.3	83.7	88.9

Comme largement reconnu dans la littérature (Wiener et al. 2003; Gewurtz et al. 2011; Dang et Wang 2012), les concentrations en Hg sont corrélées de manière significativement positive (au seuil 5%) à la taille des poissons (

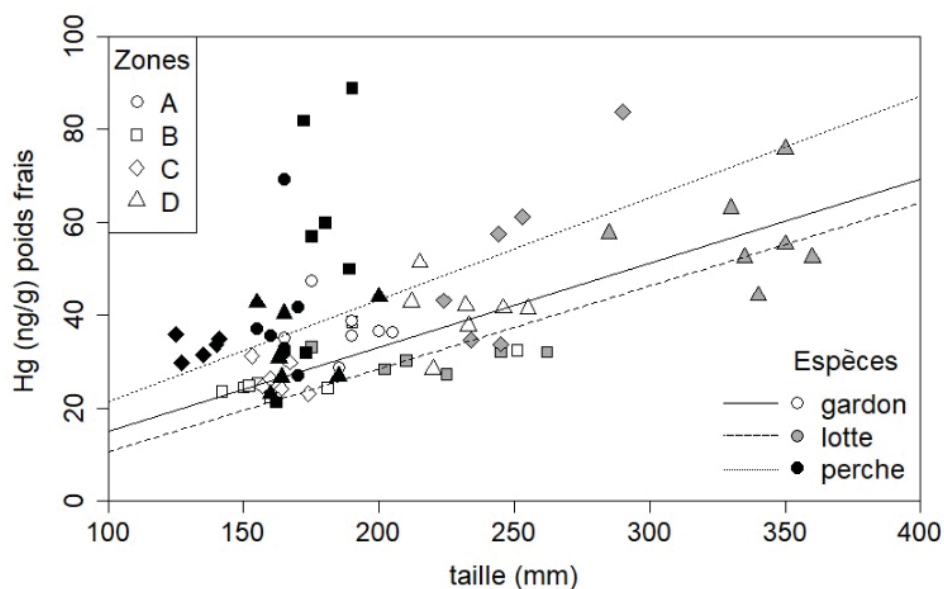


Figure 5). On observe quelques valeurs extrêmes dans les perches de la zone B et une perche de la zone A. Les lotes sont significativement plus contaminées que les gardons (Dunn post-hoc ; $p=0.0006$), alors que l'étendue plus large des concentrations en Hg dans les perches ne permet pas de mettre en évidence de différence avec les deux autres espèces. Cette contamination plus forte des lotes est notamment à mettre en relation avec la taille des poissons prélevés, significativement différentes, les lotes étant les plus grandes, suivies des gardons et finalement des perches.

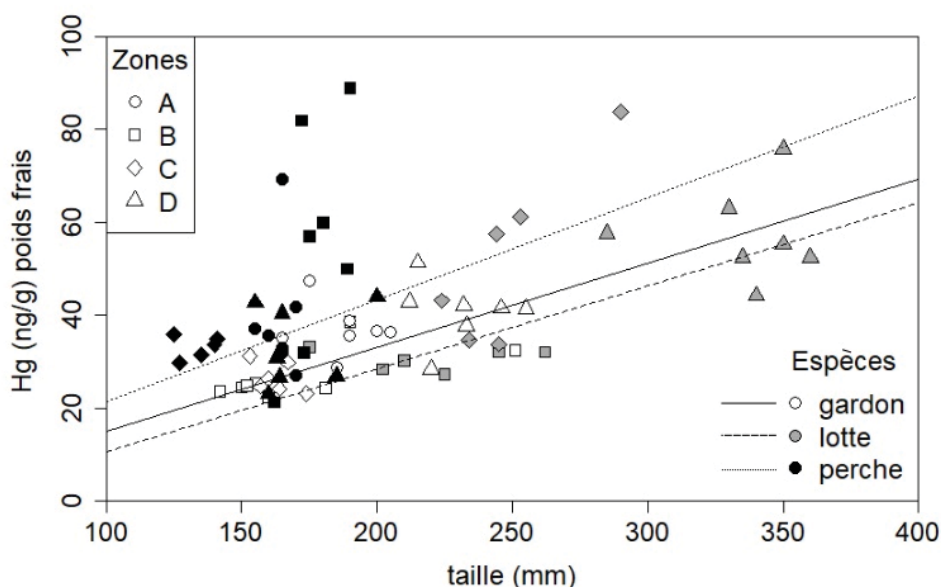


Figure 5 : Concentrations en mercure en fonction de la taille et de l'espèce dans les quatre zones de capture (les tendances linéaires sont basées sur l'estimateur non paramétrique Theil-Sen).

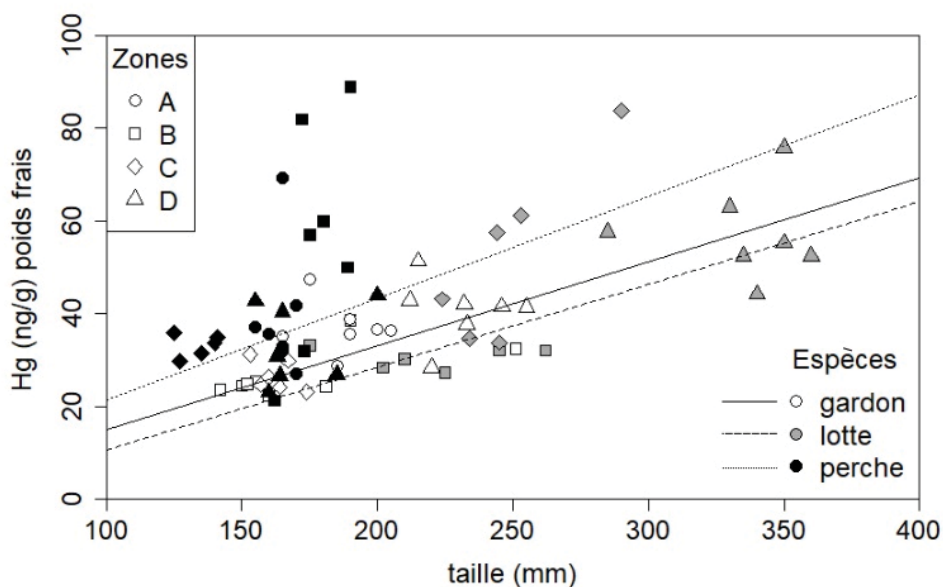


Figure 5: Mercury concentrations as a function of fish size in the four sampling areas (regression lines are based on the non-parametric Theil-Sen procedure).

L'effet de la zone de prélèvement est évalué en comparant les concentrations en Hg en fonction de leur zone de prélèvement, pour les trois espèces, mais en enlevant l'influence du facteur taille. Ainsi les comparaisons entre zones sont effectuées sur les résidus des régressions linéaires (soit la distance entre la valeur mesurée et la courbe ajustée). Aucune différence significative au seuil de 5% n'est observée entre les quatre zones de capture pour les gardons (test de Kruskal-Wallis, $p = 0.114$), les lotes ($p = 0.065$) ou les perches ($p = 0.228$). Ainsi ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence une influence de la zone de prélèvement sur la teneur en mercure des poissons.

En se basant sur le critère d'interprétation pour le mercure dans le Tableau 8, soit la norme de qualité environnementale européenne (NQE) de 20 ng/gⁱ qui cible les empoisonnements secondaires, tous les échantillons présentent des concentrations en mercure qui égalent, ou plus généralement dépassent cette valeur, jusqu'à un facteur de 4.5.

ⁱ Directive 2013/039/UE

Après la nette diminution des concentrations en Hg dans la chair des poissons depuis le milieu des années 1970 jusqu'en 2000, mise en évidence dans les études précédentes (Loizeau et al. 2013; Babut et al. 2019), une stabilisation, ou une possible tendance à l'augmentation des teneurs depuis le début du 21^e siècle est apparue (Babut et al. 2019). La Figure 6 présente l'évolution des concentrations en Hg dans la chair de poissons entre 2000 et 2020 ; la barre hachurée représente l'objectif de la CIPEL pour la concentration en Hg dans la chair des poissons (20-30 ng/g pf, teneur considérée comme « naturelle » depuis 2002 pour les poissons du Léman^j). Les concentrations de 2018 et 2020 ont été recalculées pour le muscle suivant l'Équation 1, afin de pouvoir comparer aux années précédentes. La concentration dépendant de la taille du poisson, la comparaison temporelle se base sur la moyenne des concentrations pour les classes de masse 76-100 g pour les lotes et 51-75 g pour les perches, classes pour lesquelles il existe le plus de données. Au vu du faible nombre de données et de la grande dispersion des valeurs de concentration, aucune tendance temporelle ne peut être mise en évidence. Pour les perches, le test de tendance de Mann-Kendall ne montre pas l'existence d'une évolution interannuelle des concentrations entre 2000 et 2020 (p -value = 0.308).

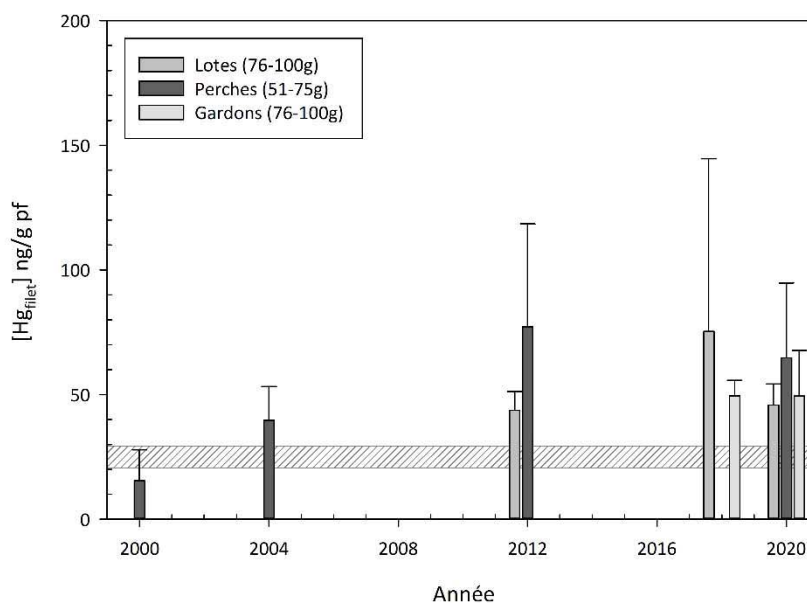


Figure 6 : Tendence interannuelle des concentrations de mercure dans les muscles des poissons du Léman 2000-2020.

Figure 6: Interannual trend (2000-2020) of mercury concentrations in Lake Geneva fish fillets.

3.2.B PFOS ET AUTRES ACIDES PERFLUORÉS

La gamme de substances analysées comprenait 17 substances perfluoro-alkylées (0) : six acides perfluoroalkyl-sulfoniques, de PFBS à PFDS, 11 acides perfluoro-carboxyliques, de PFBA à PFTeDA. L'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) présente de nombreux d'isomères, un linéaire et d'autres ramifiés, qui apparaissent en deux groupes distincts sur les chromatogrammes. Ici on considèrera sous ce terme la somme des concentrations de tous les isomères linéaire et ramifiés.

Les composés PFBS, PFBA, PFPA, PFHxA et PFHpA n'ont jamais été détectés, ce qui paraît logique, car ces composés sont plus solubles dans l'eau et plus rapidement éliminés par les organismes. Le taux de détection était également très faible (2 échantillons sur 74) pour le PFDS.

Les taux de quantification des 10 autres composés varient entre 29.7 % pour le PFOA et 100 % pour le PFOS et les acides carboxyliques à chaîne longue (PFNA à PFTeDA ; Tableau 10). La LQ est calculée pour chaque échantillon ce qui entraîne une certaine variabilité, avec des LQ parfois supérieures à des valeurs quantifiées dans d'autres échantillons. Les distributions des concentrations de ces composés (tenant compte des valeurs <LQ) sont reportées au Tableau 10 ci-dessous.

^j L'origine de cette valeur n'est cependant pas tracée.

Tableau 10 : Distributions des concentrations (ng/g pf) des acides perfluoro-alkyles les plus fréquemment détectés

Table 5: Concentration distributions (ng/g ww) of the most detected perfluoro-alkylated acids

	PFHXS	PFHPS	PFOS	PFOA	PFNA
Taux de quantification	75.7 %	93.2 %	100 %	29.7 %	100 %
LQ	0.031-0.104	0.017-0.042	0.010-0.029	0.031-0.049	0.013-0.033
1^{er} quartile	0.078	0.050	23.45	-	0.235
Médiane	0.178	0.076	34.91	-	0.382
3^{ème} quartile	0.409	0.099	52.26	-	0.534
90^{ème} percentile	0.630	0.130	70.06	-	0.674
Maximum	1.715	0.237	135.5	-	0.811
	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTTrDA	PFTeDA
Taux de quantification	100 %	100 %	100 %	100 %	83.8 %
LQ	0.019-0.039	0.025-0.038	0.021-0.044	0.017-0.030	0.067-0.100
1^{er} quartile	2.013	0.635	1.333	0.281	0.104
Médiane	2.845	0.929	1.803	0.457	0.188
3^{ème} quartile	4.050	1.252	2.666	0.652	0.291
90^{ème} percentile	5.195	1.856	3.873	1.015	0.559
Maximum	9.363	4.757	10.06	2.048	1.99

La somme des concentrations de l'ensemble des composés perfluoro-alkylés analysés (Σ PFAA) varie entre 17.8 ng/g pf et 285 ng/gpf (médiane 77.5 ng/g pf). A lui seul, le PFOS représente entre 34.4% et 48.1% de ce total.

La perche et le gardon sont significativement plus contaminés que la lote, aussi bien pour le PFOS que pour Σ PFAA. De même les zones (toutes espèces confondues) présentent des niveaux de contamination par PFOS ou Σ PFAA significativement différents, les poissons des secteurs A et D apparaissant plus contaminés par les PFAA que ceux des secteurs B et C. Les profils et niveaux de concentration pour les composés les plus détectés obtenus en 2020 sont similaires à ceux de 2018.

La valeur médiane des concentrations de PFOS (toutes espèces confondues) étant égale à 35 ng/g pf, le critère figurant au Tableau 8 est dépassé par environ la moitié des individus analysés. Comme on peut le voir sur la Figure 7, ce dépassement concerne surtout le gardon (17 individus sur 29) et la perche (18 individus sur 26) et reste marginal pour la lote (1 individu). Compte tenu de l'incertitude analytique (36% pour le PFOS), il serait possible de compter plus de gardons (jusqu'à + 8 individus) et de perches (+ 7 individus) en dépassement du critère pour le PFOS. Cette fréquence de dépassement indique un risque potentiel pour les prédateurs des poissons du Léman, qu'il est cependant impossible de quantifier avec les données disponibles actuellement.

Après estimation des concentrations dans la partie comestible à l'aide de l'Équation 2, entre 24 et 29 gardons, 3 et 15 lottes, et 25 perches présenteraient des concentrations dans le filet supérieures ou égales à 9.1 ng/g (pf), le niveau sans risque selon l'EFSA, l'autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA 2008), qui a servi de base à la norme de qualité environnementale (NQE) au sein de l'UE^k. L'EFSA a publié récemment une révision à la hausse de son évaluation de la toxicité du PFOS, tout en préconisant d'élargir à d'autres composés perfluoro-alkylés (EFSA CONTAM Panel 2020), ce qui conduirait à classer encore plus d'échantillons comme dépassant la valeur limite pour l'alimentation.

^k Directive 2013/039 UE.

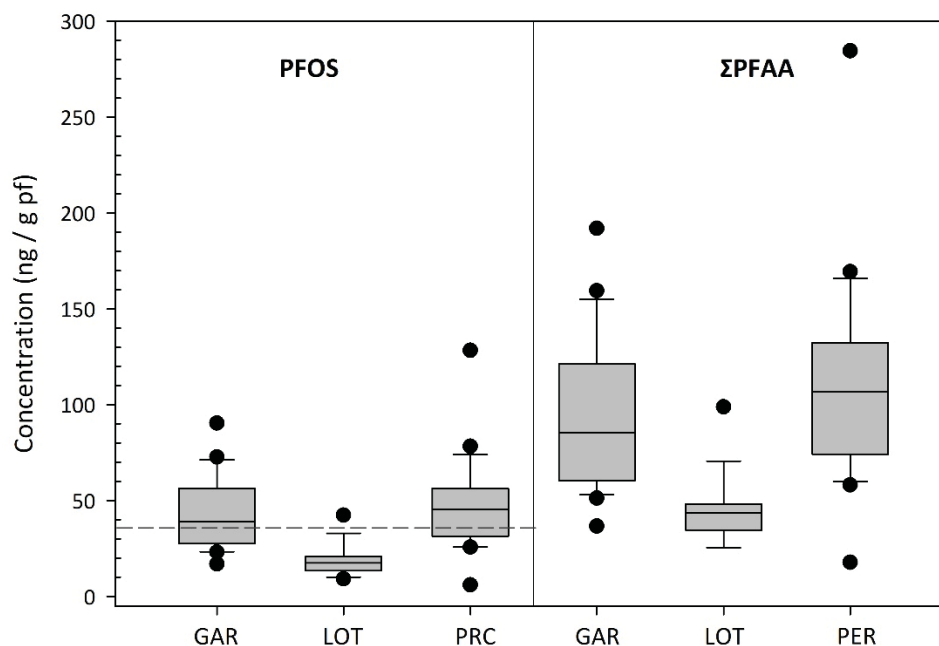


Figure 7 : Distribution des concentrations de PFOS et ΣPFAA selon l'espèce (GAR : gardon ; LOT : lote ; PER : perche ; la ligne pointillée correspond au critère de qualité retenu pour le PFOS)

Figure 7 : Distribution of PFOS and ΣPFAA concentrations in fish species (GAR: roach; LOT: burbot; PER: perch; the dashed line corresponds to the quality benchmark applied)

Evolution temporelle de la contamination par les PFAA

Les composés perfluoro-alkylés (PFAA) sont recherchés dans les poissons du Léman depuis 2008 ; il est donc temps de se poser la question de l'évolution temporelle de ces contaminants, contre laquelle des mesures de gestion ont été prises au niveau international, telles que la substitution du PFOS notamment par des composés supposés moins accumulables dans les procédés industriels (Wang et al. 2015). Les protocoles de suivi dans les poissons du lac ayant varié au cours du temps, cette analyse de l'évolution temporelle ne peut être menée actuellement que de façon qualitative.

Lors de la campagne 2008 (Ortelli et al. 2009), cinq acides sulfoniques (PFBS à PFDS, sans distinction entre les isomères du PFOS), et 11 acides carboxyliques (PFBA à PFTeDA), ainsi que le perfluorooctane sulfonamide (FOSA) ont été analysés. Les LQ obtenues à l'époque étaient plus élevées, ce qui fait que les substances quantifiées étaient essentiellement le PFOS (7.2 à 74.4 ng/g pf) et dans une moindre mesure le PFDS (<0.1 à 0.53 ng/g pf), le PFNA (<0.15 à 0.70 ng/g pf), le PFUnDA (<0.2 à 0.47 ng/g pf) et le PFDoDA (<0.15 – 0.22 ng/g pf). Quatre espèces avaient été échantillonnées (corégone, omble chevalier, perche et lote) avec des effectifs faibles (≈5 échantillons composites de plusieurs individus par espèce) ; l'analyse concernait uniquement les muscles dorsaux (filet sans peau).

En 2012 (Edder et al. 2013), le rapport ne mentionne que le PFOS dans les filets (sans peau) d'ombles chevaliers (N=20), de truites (N=2), brochets (N=5) et de corégones (N=5), ainsi que de échantillons composites de perches (N=5), de lotes (N=5). Les concentrations mesurées s'étendaient entre <LQ¹ et 140 ng/g, avec une valeur médiane égale à 35 ng/g (toutes espèces confondues).

En 2018, des gardons (N=7) et des lotes (N=7) ont été disséquées en plusieurs fractions, de façon à reconstituer la concentration dans le poisson entier (Babut et al. 2019). Des régressions entre concentration dans le filet et dans le poisson entier ont été établies pour ces deux espèces. Comme indiqué plus haut, en 2020 l'analyse a concerné des poissons entiers. Les concentrations de PFOS s'étendaient entre 5.84 et 36.8 ng/g pf chez le gardon, et entre 9.62 et 24.7 ng/g pf chez la lote.

Chez les poissons, le muscle dorsal (filet) est moins contaminé par les PFAA que d'autres fractions comme le sang, le foie ou les viscères (Houde et al. 2006; Houde et al. 2011; Vidal et al. 2019; Valsecchi et al. 2021) ; en conséquence la concentration dans le poisson entier sera plus élevée que dans le seul filet, comme d'ailleurs constaté dans la

¹ Non précisée

campagne 2018 (Babut et al. 2019). La diminution des concentrations entre 2012 (analyse dans le filet) et 2018-2020 (poisson entier) témoigne donc d'une baisse importante de la contamination par le PFOS. L'application de l'Erreur ! Source du renvoi introuvable. confirme cette conclusion pour la lote^m.

3.2.C PCB-NDL

Résultats 2020

Les six congénères de PCB ont été systématiquement quantifiés, dans tous les échantillons. Les profils de contamination étaient caractérisés par la prédominance des composés hexa-chlorés, en particulier le PCB153, indiquant des origines (sources) multiples, diffuses, éloignées dans le temps.

Toutes espèces confondues, la somme des concentrations des six congénères (Σ PCB-NDL) s'est avérée significativement plus élevée dans les zones B et D que dans les zones A et C (test de Kruskal-Wallis). Toutefois, cette comparaison des valeurs médianes par zone ne tient pas compte de l'incertitude analytique, ($\approx 25\%$), du même ordre de grandeur que l'écart entre les concentrations médianes par zone.

Par espèce (toutes zones confondues), la lote et le gardon étaient significativement plus contaminés que la perche (médianes respectives 20.5 ng/g pf, 22.5 ng/g pf et 18.9 ng/g pf (test de Kruskal-Wallis). En revanche, après ajustement au taux de lipides, la lote reste plus contaminée (809 ng/g dans les lipides - lw), suivie par la perche (492 ng/g lw) et enfin le gardon (319 ng/g lw). Ces différences ne sont donc qu'en partie dues aux taux de lipides, dans la mesure où la lote présente la plus faible valeur médiane de ce paramètre, et le gardon la plus élevée. Si l'on prend en compte l'ensemble des résultats sur les trois espèces, la position trophique relative ($\delta^{15}\text{N}$) constitue la principale variable explicative de la contamination par les PCB. La taille ou la masse expliquent également une partie de la variabilité de Σ PCB-NDL chez le gardon et la perche.

La concentration maximale dans les lipides (Σ PCB-NDL_{lip} 14420 ng/g lw) est observée chez une lote de la zone C ; au total, seules deux lotes (zone C) et une perche (zone B) excèdent la valeur de 2400 ng/g (lw) retenue comme critère de qualité (Tableau 8). On notera également que toutes les concentrations exprimées par rapport au poids frais sont inférieures à 125 ng/g, valeur limite de Σ PCB-NDL pour la commercialisation du poisson selon le règlement 1259/2011 de l'Union Européenne ; seule la lote présentant la concentration maximale de Σ PCB-NDL s'approche de cette limite. A noter toutefois qu'ici les concentrations ont été mesurées dans le poisson entier et non dans la partie comestible (filet).

Tendances temporelles

Bien que les PCB aient été analysés dans les poissons du Léman depuis plusieurs décennies (cf. tableau 4 p 200 in (Babut et al. 2019), les protocoles ont varié dans le temps : échantillonnage de pools ou d'individus, espèces ciblées, méthodes, laboratoires, expression des résultats. Depuis 2008, la lote a été ciblée à chaque campagne, et la perche trois fois sur quatre. En 2008, les résultats annexés au rapport se réfèrent à la somme des concentrations des PCB indicateurs, soit sept congénères ; le congénère supplémentaire (PCB118) par rapport aux campagnes suivantes devrait toutefois être minoritaire, compte tenu des profils de contamination habituels.

L'examen des tendances paraît toutefois plus fiable en partant de 2012 : le protocole est resté inchangé depuis, et un seul laboratoire a été en charge des analyses. Les poissons analysés présentent des tailles similaires entre les années.

Un test de Mann-Kendall prenant en compte les années 2012, 2018 et 2020 pour la lote révèle une tendance significative croissante ($p < 0.0001$). Toutefois, le nombre d'individus était réduit en 2012 ($N=5$), et tous les poissons provenaient d'une seule zone ; en 2018, le nombre d'échantillons analysés était un peu plus élevé ($N=11$), et ils provenaient de trois zones. En 2020, le nombre d'échantillons analysés ($N=19$) était aussi plus élevé, provenant également de trois zones, avec comme corollaire une augmentation de la variabilité. Néanmoins, un test de Kruskal-Wallis sur ces trois groupes annuels confirme que les concentrations médianes sont différentes entre ces années. En revanche, ces deux tests ne tiennent pas compte de l'incertitude analytique. Il n'est donc pas absolument certain qu'il y ait une tendance croissante pour cette espèce.

Pour la perche, si on écarte 2008, il ne reste que deux séries, 2012 ($N=5$) et 2020 ($N=26$) ; ces deux séries ont des valeurs médianes proches (Σ PCB-NDL 14.8 et 14.3 ng/g pf respectivement) ; le test de Wilcoxon/Mann-Whitney permet de conclure qu'il n'y a pas de différence significative entre ces deux annéesⁿ.

^m Deux régressions filet-poisson entier ont été faites en 2018, pour la lote et le gardon, avec des résultats identiques. Pas de régression disponible pour la perche.

ⁿ « on ne peut pas rejeter H_0 , i.e. la série 2012 est inférieure ou égale à la série 2018 »

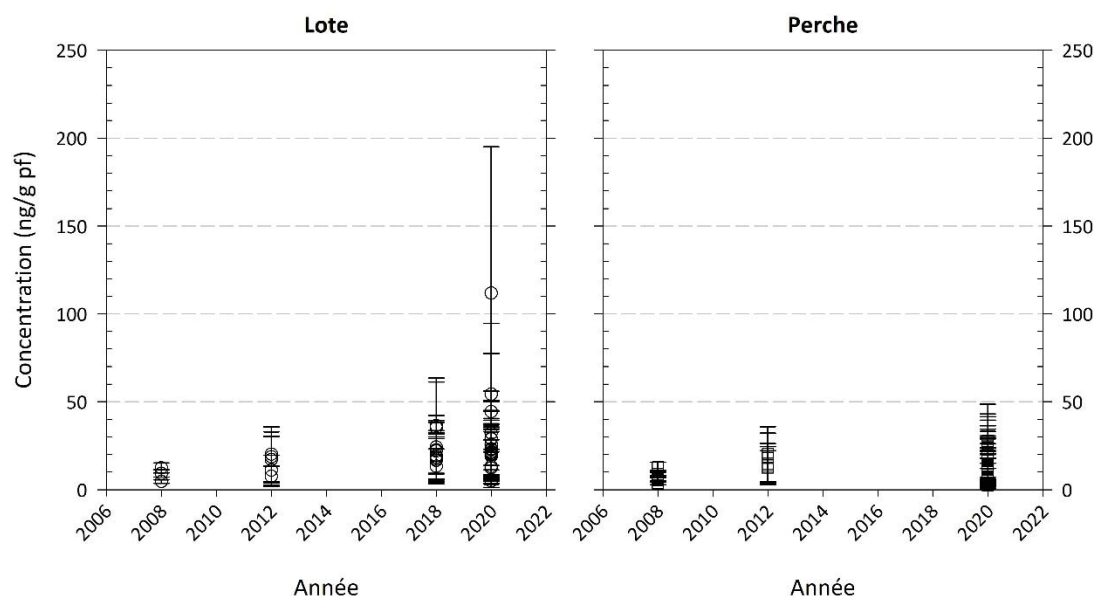


Figure 8 : Σ PCB-NDL chez la lote et la perche en 2008, 2012, 2018 et 2020.

Figure 8: Σ PCB-NDL in burbot and perch in 2008, 2012, 2018 and 2020.

Il n'y a donc en tous cas pas de diminution des concentrations de PCB-NDL entre 2012 et 2020 ni pour la perche, ni pour la lote. Pour cette dernière espèce l'augmentation des concentrations sur cette période paraît donc incertaine.

3.2.D RETARDATEURS DE FLAMME HALOGÉNÉS

Résultats 2020

Le DBDPE apparaît de nouveau comme le composé le plus fréquemment détecté, et présente des niveaux de concentrations plus élevés que les deux déchloranes recherchés. La contamination ne varie pas significativement selon l'espèce analysée, ni selon le taux de lipides.

Tableau 11 : Taux de quantification et distribution des concentrations (ng/g pf) de RF halogénés alternatifs dans les poissons du Léman

Table 6: Quantification rate and concentration distributions (ng/g ww) for selected HFRs in fish from Lake Geneva

	Gardon			Lote			Perche		
	DDC-Ant	DDC-CO	DBDPE	DDC-Ant	DDC-CO	DBDPE	DDC-Ant	DDC-CO	DBDPE
Tx quanti.	86.2%	82.8%	93.1%	42.1%	63.2%	94.7%	15.4%	75.0%	92.3%
LQ	0.002	0.005	0.02	0.002	0.005	0.02	0.002	0.005	0.02
1^{er} quartile	0.002	0.008	0.11	-	0.005	0.11	-	0.005	0.14
médiane	0.003	0.032	0.26	-	0.007	0.20	-	0.015	0.27
3^{ème} quartile	0.003	0.067	0.53	-	0.025	0.54	-	0.064	0.43
90^{ème} perc.	0.004	0.098	0.85	-	0.054	1.32	-	0.086	0.55
maximum	0.005	0.179	3.71	-	0.116	3.33	-	0.185	1.13

L'information disponible actuellement n'est pas suffisante pour développer des critères d'interprétation dans le même esprit que pour les PBDE, PCB ou mercure. Ces substances (au moins celles détectées) doivent cependant continuer d'être surveillées, puisque l'utilisation de retardateurs de flamme reste élevée. L'élaboration de critères d'interprétation serait requise en cas de tendance croissante des concentrations.

Comparaison avec la campagne 2018

Etant donné qu'il n'apparaissait pas de différence de contamination entre espèces (ni en 2018, ni en 2020), les résultats ont été regroupés, avant d'appliquer un test de Wilcoxon-Mann-Whitney, qui indique que les résultats des deux campagnes sont comparables, pour le DBDPE comme pour le DDC-CO.

Comparaison avec la contamination de lacs ou rivières de régions industrialisées

Les déchloranes (DDC-ANT et DDC-CO particulièrement) apparaissent comme composés dominants dans la région des Grands Lacs nord-américains (Widelka et al. 2016; Kurt-Karakus et al. 2019; Wu et al. 2019), ainsi que dans le fleuve St-Laurent au Canada (Houde et al. 2014). Les concentrations des HFR alternatifs rapportées dans ces études paraissent relativement faibles, avec notamment une moyenne géométrique des concentrations de DDC-CO égale à 0.35 ng/g pf dans les poissons du lac Ontario (une sorte d'aloise et truite de lac ; concentrations dans des homogénats de poissons entiers comprises entre 0.04 et 0.142 ng/g pf), soit des niveaux similaires à ceux observés dans les poissons du Léman (cf. Tableau 11). Dans ce lac les concentrations des autres HFR alternatifs étaient plus basses que celles du DDC-CO (Kurt-Karakus et al. 2019).

Une étude récente sur différents types d'échantillons (sols, matières en suspension, filets de brème ...) conservés dans l'échantillothèque de l'Agence fédérale allemande de l'environnement (<https://www.umweltprobenbank.de>) montre une présence systématique de DBDPE dans les échantillons terrestres (sols et plantes), tandis que ce composé est <LQ dans les quelques échantillons de brème analysés. Parmi les autres HFR alternatifs le DDC-CO apparaît comme peu fréquent (Dreyer et al. 2019).

Enfin en France, les déchloranes ont été analysés dans la chair musculaire de silures (N=102) capturés dans des rivières de diverses régions autour de 2010 (Abdel Malak et al. 2018). La valeur maximum de la somme des concentrations des composés de cette famille était de 0.408 ng/g pf, le DDC-CO étant inférieur au DDC-Ant, ainsi qu'à un autre déchlorane (DDC-DBF, ou Dec-602).

3.2.E RETARDATEURS DE FLAMME ORGANOPHOSPHORÉS

En fonction de leur structure chimique, les RF organophosphorés (OPFR) peuvent être inorganiques, ou organiques, dont certains sont également halogénés. Nombre d'OPFR organiques, notamment les halogénés, sont des esters phosphorés, dont la formule générique est présentée

.

Les OPFR organiques présentent des propriétés variables en termes de solubilité, d'hydrophobicité et de pression de vapeur. Les facteurs de bioconcentration (BCF), de même que l'hydrophobicité, tendent à augmenter avec la masse moléculaire des OPFR, augmentant par conséquent la probabilité de retrouver ces composés dans l'environnement.

Les composés recherchés dans la campagne 2020, à savoir un OPFR halogéné, le tris(chloroéthyl)-phosphate (TCEP, CAS 115-96-8), et deux OPFR organiques non halogénés, le tributyl phosphate (TBP, CAS 126-73-8) et l'isodécyldiphenyl phosphate (IDPP, CAS 68937-41-7), présentent des propriétés contrastées (Wang et al. 2020) :

- Le TCEP est relativement soluble dans l'eau, $\log K_{ow}$ 1.44, peu bioaccumulable (BCF 1.37) ;
- Le TBP est peu soluble, $\log K_{ow}$ 3.28, bioaccumulable ;
- L'IDPP est très peu soluble, $\log Kow$ 5.56, bioaccumulable.

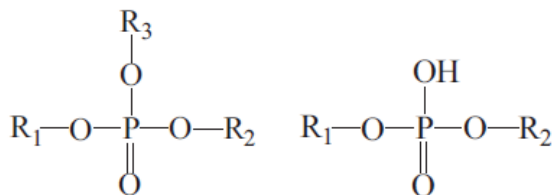


Figure 9 : Structure chimique des OPFR (à droite, di-ester, à gauche tri-ester)

En fonction de leur structure chimique, les RF organophosphorés (OPFR) peuvent être inorganiques, ou organiques, dont certains sont également halogénés. Nombre d'OPFR organiques, notamment les halogénés, sont des esters phosphorés, dont la formule générique est présentée

.

Les OPFR organiques présentent des propriétés variables en termes de solubilité, d'hydrophobicité et de pression de vapeur. Les facteurs de bioconcentration (BCF), de même que l'hydrophobicité, tendent à augmenter avec la masse moléculaire des OPFR, augmentant par conséquent la probabilité de retrouver ces composés dans l'environnement.

Les composés recherchés dans la campagne 2020, à savoir un OPFR halogéné, le tris(chloroéthyl)-phosphate (TCEP, CAS 115-96-8), et deux OPFR organiques non halogénés, le tributyl phosphate (TBP, CAS 126-73-8) et l'isodécyldiphenyl phosphate (IDPP, CAS 68937-41-7), présentent des propriétés contrastées (Wang et al. 2020) :

- Le TCEP est relativement soluble dans l'eau, log K_{ow} 1.44, peu bioaccumulable (BCF 1.37) ;
- Le TBP est peu soluble, log K_{ow} 3.28, bioaccumulable ;
- L'IDPP est très peu soluble, log K_{ow} 5.56, bioaccumulable.

: Chemical structure of organophosphate esters (left : diesters, right tri-esters)

Les effluents domestiques constituent la principale source d'OPFR, et secondairement le transport atmosphérique, parfois à longue distance. Les travaux publiés jusqu'à présent se sont plus intéressés aux compartiments abiotiques (atmosphère, sols, sédiments) qu'à l'accumulation dans le biote (Greaves and Letcher 2017).

Résultats 2020

Les trois composés recherchés ont tous été détectés, de manière cependant inégale (

Tableau 12) : le TBP est plus fréquemment détecté que le TCEP et l'IDPP, et d'autre part la lote apparaît plus contaminée par les trois composés, significativement dans le cas du TBP. Compte tenu des taux de détection inférieurs à 50%, les distributions des concentrations n'ont pu être déterminées pour TCEP et IDPP chez la lote et la perche.

Tableau 12 : Taux de quantification et distribution des concentrations (ng/g pf) d'OPFR dans les poissons du Léman

Table 7 : Quantification rate and concentration distributions (ng/g ww) for selected OPFRs in fish from Lake Geneva

	Gardon			Lote			Perche		
	TBP	TCEP	IDPP	TBP	TCEP	IDPP	TBP	TCEP	IDPP
Tx quanti.	69.0%	0.0%	0.0%	84.2%	36.8%	5.3%	76.9%	23.1%	3.8%
LQ	1.0	0.04	0.05	1.0	0.04	0.05	1.0	0.04	0.05
1^{er} quartile	1.00	-	-	1.31	-	-	1.03	-	-
médiane	1.17	-	-	1.66	-	-	1.36	-	-
3^{ème} quartile	1.47	-	-	2.25	-	-	1.51	-	-
90^{ème} percentile	1.82	-	-	2.54	-	-	1.99	-	-
maximum	3.08	-	-	4.23	-	-	3.61	-	-

Toutes espèces confondues, le taux de lipides n'influe pas sur la somme des concentrations des OPFR mesurés.

Comparaison avec la contamination de lacs ou rivières de régions industrialisées

Relativement peu de travaux ont été publiés sur l'accumulation des OPFR dans les organismes vivants, bien moins que dans les compartiments abiotiques (sédiment, matières en suspension). Parmi les études disponibles, une majorité concernent les poissons. Selon une revue publiée en 2017 par Greaves et Letcher, les espèces benthiques sont plus contaminées que les espèces pélagiques. En Europe, le principal OPFR mesuré dans le poisson entier est le tris-2-butoxyethylphosphate (TBOEP, entre 1-10 ng/g ww), suivi par le tris-2-chloroisopropylphosphate (TCIPP), ensuite le TCEP et le triphényl-phosphate (TPHP). Au Canada, le TCEP a principalement été mis en évidence dans des lacs de régions peu peuplées (Greaves et Letcher 2017). De même, le TBOEP présentait les niveaux de concentration les plus élevés dans les poissons de l'estuaire de l'Escaut (médiane jusqu'à 17 ng/g pf), devant le TCIPP (Brandsma et al. 2015).

Les OPFR ont été systématiquement retrouvés dans la chair musculaire d'anguilles jaunes provenant de 26 sites en Belgique, à des concentrations entre 7 et plus de 300 ng/g dans la fraction lipidique ; cette fois le composé dominant était le TCIPP (Malarvannan et al. 2015).

En Suède, plusieurs OPFR (tris-(chloroisopropyl) phosphate – TCPP, TPP, TBP) ont été retrouvés dans des perches de lacs « de référence » ; les mêmes composés ainsi que le TCEP ont été mis en évidence dans les perches de lacs plus proches de points d'émission (Sundkvist et al. 2010).

Six OPFR ont été détectés dans le cadre du programme de surveillance d'Environnement Canada (16 lacs, réservoirs, rivières, dont environ la moitié dans les régions plus densément peuplées / industrialisées, analyse d'individus entier de dorés jaunes et de truites de lac) : TCEP, TBP et TBOEP, et plus rarement TCIPP, TPHP. Les concentrations étaient généralement faibles, ≤ 3.5 ng/g pf (McGoldrick et al. 2014).

Ainsi, la contamination des poissons du Léman par des OPFR se situe dans une gamme de concentrations plutôt basse par rapport à l'ensemble des études citées, avec cette réserve toutefois que la gamme d'OPFR recherchés était réduite.

^o Eloignés de sources anthropiques

^p *Sander vitreus*

4. DISCUSSIONS

4.1 MERCURE

Dans leur revue de la contamination environnementale en mercure en Suisse, (Ritscher et al. 2018) indiquent qu'« ... une teneur en mercure de 20 µg/kg est à considérer comme une charge de fond ubiquitaire » (p.40) ; ces considérations se basent sur des mesures dans le muscle des poissons, ce qui correspond à environ 16 ng/g pour le poisson entier, sans cependant considérer les classes de taille des individus. Ce niveau ubiquiste peut être associé à la contamination globale de l'environnement, essentiellement due aux apports atmosphériques.

Dans le Grand-Lac, des travaux récents suggèrent que les dépositions atmosphériques contribuent entre 6 et 20% du flux de Hg vers les sédiments (Gascón Díez et al. 2018), la majorité provenant de sources dans le bassin versant. Celles-ci incluent la remobilisation des dépositions atmosphériques, les rejets domestiques, les effluents de stations d'épuration et d'industries, et l'érosion des sols. Cependant, l'évolution actuelle des teneurs en Hg dans les poissons n'est probablement plus directement liée aux apports en Hg du bassin versant et aux dépositions atmosphériques.

Dans le Léman, les concentrations en Hg dans les poissons ne montrent pas de différence significative entre les zones de prélèvement, malgré des teneurs en Hg dans les sédiments différentes (Loizeau et al. 2017). De même, les lotes de la baie de Vidy, dont les sédiments montrent des concentrations en Hg 3 à 60 fois plus élevées que dans le reste du lac, ne sont pas plus contaminées qu'à Morges (à Porta 2013).

Les concentrations mesurées sont en général faibles et comparables aux mesures effectuées dans des lacs alpins non impactés par des apports pontuels. Par exemple des truites arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) non-piscivores prélevées dans un petit lac d'altitude au Tessin présentent des concentrations dans le muscle entre 30 et 80 ng/g (Steingruber et Columbo 2011) ; de même, des ombles chevaliers (*Salvinus alpinus*) provenant de quatre lacs d'altitude des massifs de Belledune et Grandes Rousses (Alpes françaises) montrent des concentrations dans le muscle entre 30 et 300 ng/g (valeurs normalisées pour des poissons de 220 mm de longueur). Les auteurs attribuent ces faibles concentrations aux températures froides qui ralentissent les processus de méthylation, et à la chaîne trophique courte et la quasi absence de cannibalisme, qui réduit la bioamplification (Maruszczak et al. 2011).

A la suite de la réduction générale des apports anthropiques, le rôle des processus internes devient prépondérant dans la bioaccumulation et la bioamplification du mercure dans la chaîne trophique. Certaines études suggèrent même que la contamination du biote est passée d'un état déterminé par les apports externes en Hg à un état dépendant des processus biophysicochimiques se déroulant dans le milieu (Wang et al. 2010; Wang et Zhang 2013). Les études récentes, sur des sites manifestement non contaminés par une source ponctuelle évidente, décrivent clairement l'absence de corrélation systématique entre les teneurs en Hg dans le milieu et celles dans les poissons. Deux exemples récents le montrent ; en Scandinavie, une diminution des concentrations dans les perches est mesurée entre 1975 (moyenne de 460 ng/g) et 2010 (moyenne de 210 ng/g, malgré une augmentation des concentrations en Hg observée dans les sédiments pour la même période (Braaten et al. 2020). Les auteurs expliquent ce comportement antagoniste comme résultant de la diminution des apports atmosphériques en sulfate, ce qui ralentit l'activité des bactéries sulfato-réductrices responsables de la méthylation du mercure, et donc de son transfert dans la chaîne trophique. De même, une étude de quatre lacs côtiers d'Aquitaine (FR), contaminés de manière semblable par les apports atmosphériques, montre des teneurs en Hg dans les poissons très variables dans les différents lacs, en fonction de leur teneur/apport en sulfates ou de leur niveau d'eutrophisation (Gentès et al. 2021).

Le cycle biogéochimique du mercure est l'un des plus complexes parmi ceux des métaux. De multiples processus et facteurs géochimiques, climatiques, biochimiques, écologiques et physiologiques influencent le devenir environnemental et la bio-absorption du Hg et son transfert au long de la chaîne alimentaire. Ainsi une diminution des apports en Hg n'est plus garante d'une réduction des concentrations dans les poissons. En l'état des connaissances actuelles, il est hasardeux de prédire l'évolution future des concentrations en Hg dans les poissons du lac, et une surveillance régulière est recommandée au vu des modifications possibles du fonctionnement du lac induites par le changement climatique.

4.2 PCB

L'interdiction de fabrication des PCB et l'arrêt de leurs utilisations ont conduit dans un premier temps à une baisse généralisée des concentrations dans les différents compartiments de l'environnement, notamment la faune aquatique. Après cette période cependant, une stabilisation, ou des fluctuations ou des hausses de concentrations dans les poissons ont pu être observées dans certains écosystèmes lacustres (Bhavsar, Jackson, et al. 2007; Carlson et al. 2010). Ces évolutions ont pu être attribuées à des variations climatiques, telles que l'oscillation australe (« El Nino »), ainsi qu'à la modification des réseaux trophiques par des espèces invasives (French et al. 2006).

Ainsi, alors que la situation actuelle de contamination des poissons du Léman ne paraît pas inquiétante en termes d'impact environnemental, la question des tendances temporelles de cette contamination devrait être surveillée de près, le lac étant soumis conjointement au changement climatique et à la pression d'espèces invasives. Les données actuellement disponibles montrent une tendance possiblement croissante, mais encore incertaine, pour la lote, mais pas chez la perche. Dans la mesure où les niveaux de contamination évalués avant 2018 reposaient sur un nombre d'échantillons limité, l'augmentation apparente des concentrations serait plutôt de l'ordre d'une meilleure appréhension de leur variabilité. En revanche, il sera important de continuer à surveiller l'évolution de la tendance temporelle des concentrations en PCB, en maintenant l'espace entre deux campagnes à deux ou trois ans.

4.3 SUBSTANCES PERFLUOROALKYLES

Le niveau de contamination par le PFOS reste préoccupant vis-à-vis des espèces piscivores, en particulier chez le gardon et la perche ; par contre, les niveaux de concentration des autres PFAA restent comparativement bas.

Le PFOS n'est plus utilisé en tant que tel depuis le début des années 2000⁹ (Buck et al. 2011). Sa présence dans l'environnement peut être due (i) à sa persistance dans l'environnement suite à son utilisation pendant la période précédant ce retrait, et (ii) à l'utilisation de précurseurs dont la dégradation produit du PFOS (Eriksson et al. 2017; Sedlak et al. 2017). Ce dernier élément contribue à expliquer pourquoi les concentrations de PFOS n'ont pas encore suffisamment diminué.

Par ailleurs, l'Union Européenne procède actuellement à la révision de la liste des substances prioritaires au titre de la directive cadre pour l'eau, ainsi qu'à la révision de certaines NQE à la lumière des données disponibles. Cette révision concerne notamment le PFOS, substance prioritaire à surveiller dans le biote. La révision à l'étude de la NQE, suivant celle de la toxicité du PFOS et la recommandation d'inclure d'autres PFAA dans l'évaluation (EFSA CONTAM Panel 2020) justifie de poursuivre la surveillance de cette famille de substances.

4.4 RETARDATEURS DE FLAMME

En Europe, les OPFR représentaient environ 20% du marché des RF en 2006 (van der Veen et de Boer 2012). Au niveau mondial, le marché des RF était estimé à 2.2 millions de tonnes en 2017 (Beard 2021), voire 2.5 millions de tonnes, dont 30% d'OPFR et 20% de RF bromés (McWilliams, 2018 cité par (Wang et al. 2020). Les OPFR seraient actuellement en tonnage la catégorie prédominante de RF, au-dessus des bromés (Rauert et al. 2018). Ils sont utilisés dans les matières plastiques, en particulier les OPFR non halogénés, qui sont également des plastifiants. Les effluents domestiques constituent la principale source, et secondairement le transport atmosphérique à plus ou moins longue distance.

La bibliographie recueillie, notamment sur les OPFR et les HFR alternatifs, indique ainsi des variations importantes d'une région (industrialisée) à une autre, en termes de niveaux d'exposition comme de composition des mélanges de RF mesurés. Il convient donc de rester vigilant, et pas trop restrictif, en matière de choix des substances à surveiller.

Pour certains auteurs, l'utilisation croissante des OPFR, et leurs effets environnementaux, questionnent sur la pertinence du remplacement des PBDE par cette famille de composés (Blum et al. 2019). Cependant, les HFR alternatifs seraient moins bioaccumulés que les PBDE (Dreyer et al. 2019), tandis que d'autres études suggèrent que les RF halogénés sont bioamplifiés dans certains réseaux trophiques lacustres (Kurt-Karakus et al. 2019). Pour les OPFR, les résultats d'études concernant la bioamplification restent contradictoires et incertains.

La Figure 10 présente les résultats obtenus chez le gardon et la lote en 2018 et 2020 pour les différentes classes de RF : la somme des 6 congénères de PBDE est supérieure aux RF halogénés alternatifs (déchloranes et DBDPE) chez

⁹ Du moins en Europe et Amérique du Nord

les deux espèces. La somme des OPFR est supérieure à celle des PBDE chez les deux espèces, mais la différence n'est pas significative chez la lote, contrairement au gardon (test de Wilcoxon-Mann-Whitney).

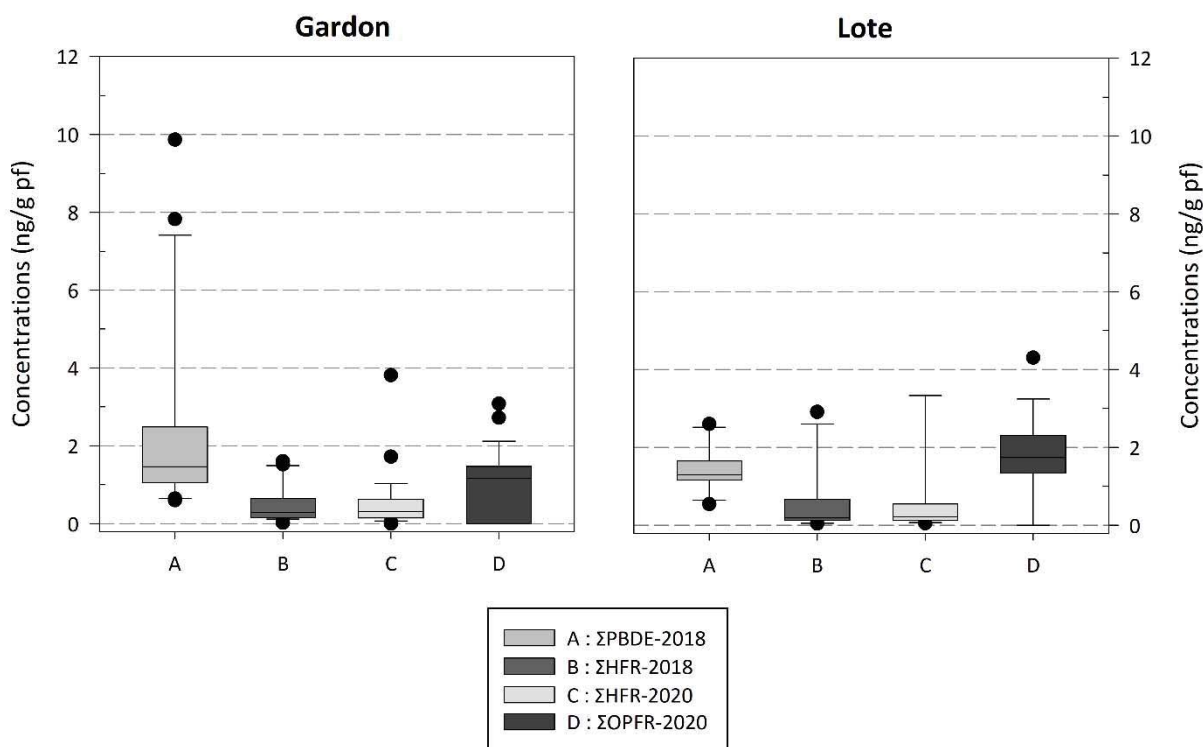


Figure 10 : Comparaison des HFR alternatifs (Σ HFR : somme de DDC-Ant, DDC-CO et DBDPE ; 2018 et 2020) avec PBDE (2018 ; somme des congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154) et OPFR (2020 ; TBP, TCEP, IDPP).

Figure 10 : Comparison of alternative halogenated flame retardants (Σ HFR: sum of DDC-Ant, DDC-CO and DBDPE ; 2018 and 2020) with PBDEs (2018; sum of congeners 28, 47, 99, 100, 153 and 154) and OPFRs (2020; TBP, TCEP, IDPP).

Des niveaux de contamination des poissons par les OPFR comparables ou supérieurs à ceux des PBDE ont été démontrés dans trois bassins fluviaux européens (Giulivo et al. 2017), dans les mollusques le long des côtes françaises (C. Munsch, comm. personnelle), tandis que les anguilles jaunes de l'estuaire de l'Escaut montraient au contraire des concentrations d'OPFR inférieures aux PBDE (Malarvannan et al. 2015), de même qu'en d'autres régions du monde (Iqbal et al. 2017).

Les données écotoxicologiques disponibles sur les OPFR, passées en revue par (Wang et al. 2020), sont encore partielles ; dans certains cas, comme le TCEP, elles sont suffisantes pour déterminer une concentration probablement sans effet (PNEC) fiable pour l'eau, voire le sédiment. Dans d'autre cas, elles sont par contre peu nombreuses, ce qui conduirait à une forte incertitude sur la PNEC. Il est a fortiori encore moins possible d'établir des valeurs limites dans les poissons.

Selon le système de classification du danger et d'étiquetage de l'Union Européenne, le TCEP est considéré comme toxique à long terme pour la vie aquatique ; il est reprotoxique et suspecté d'être cancérigène^r. Selon REACH et OChim, le TCEP est donc une substance très préoccupante (SVHC) soumise à autorisation avant utilisation. Le TBP en revanche semble moins problématique, selon les données disponibles actuellement.

^r <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.003.744>

5. CONCLUSIONS & RECOMMANDATIONS

Sur la base des données de contamination de trois espèces de poissons issues de cette campagne, le Léman s'avère de qualité médiocre pour le PFOS ; les poissons dépassent également systématiquement le critère de qualité retenu pour le mercure, et les concentrations restent supérieures à l'objectif assigné jusqu'à présent par la CIPEL. La qualité apparaît satisfaisante pour les PCB-NDL, et les niveaux de contamination relevés pour les acides perfluoroalkyles (PFAA) apparaissent faibles, comparativement au PFOS. Il manque toutefois encore un critère de qualité approprié pour confirmer cette évaluation.

La recherche ciblée de quelques retardateurs de flamme halogénés ou organophosphorés a confirmé la présence quasi-systématique de DBDPE, ainsi que d'un déchlorane (DDC-CO) à des concentrations plus faibles. Parmi les organophosphorés, le TBP est détecté très fréquemment ; le plus dangereux des composés OPFR recherchés en 2020, le TCEP, n'est retrouvé qu'à l'état résiduel.

En termes de tendances temporelles, les résultats 2020 confirment une stabilisation du niveau de contamination par le mercure et par les PCB pour la perche, la tendance pour la lote restant incertaine, tandis que le PFOS, sinon les PFAA, a diminué depuis 2008, lorsque les mesures ont débuté pour ce composé.

6. BIBLIOGRAPHIE

- Abdel Malak I, Cariou R, Vénisseau A, Dervilly-Pinel G, Jaber F, Babut M, Le Bizec B. 2018. Occurrence of Dechlorane Plus and related compounds in catfish (*Silurus spp.*) from rivers in France. *Chemosphere*. 207:413–420. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.101>.
- Babut M, Cattaneo F, Raymon J-C, Ferrari B, Venisseau A, Veyrand B, Marchand P. 2019. Micropolluants organiques dans les poissons du Léman. Changins, Nyon (CH): CIPEL Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman, Campagne 2018. <https://www.cipel.org/le-leman/rapport-scientifique/>.
- Babut M, Miegé C, Villeneuve B, Abarnou A, Duchemin J, Marchand P, Narbonne JF. 2009. Correlations between dioxin-like and indicators PCBs: potential consequences for environmental studies involving fish or sediment. *Environ Pollut*. 157:3451–3456.
- Beard A. 2021. The flame retardants market. *Flameretardants-Online*. [accessed 2021 Feb 19]. <https://flameretardants-online.com/flame-retardants/market>.
- Bergman Å, Rydén A, Law RJ, de Boer J, Covaci A, Alaee M, Birnbaum L, Petreas M, Rose M, Sakai S, et al. 2012. A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environ Int*. 49(0):57–82.
- Bhavsar SP, Fletcher R, Hayton A, Reiner EJ, Jackson DA. 2007. Composition of Dioxin-like PCBs in Fish: An Application for Risk Assessment. *Environ Sci Technol*. 41:3096–3102.
- Bhavsar SP, Jackson DA, Hayton A, Reiner EJ, Chen T, Bodnar J. 2007. Are PCB levels in fish from the Canadian Great Lakes still declining? *J Gt Lakes Res*. 33(3):592–605.
- Blum A, Behl M, Birnbaum LS, Diamond ML, Phillips A, Singla V, Sipes NS, Stapleton HM, Venier M. 2019. Organophosphate Ester Flame Retardants: Are They a Regrettable Substitution for Polybrominated Diphenyl Ethers? *Environ Sci Technol Lett*. 6(11):638–649. doi:10.1021/acs.estlett.9b00582.
- Braaten HFV, Lindholm M, de Wit HA. 2020. Five decades of declining methylmercury concentrations in boreal foodwebs suggest pivotal role for sulphate deposition. *Sci Total Environ*. 714:136774. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.136774. [accessed 2021 Mar 30]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969720302849>.
- Brandsma SH, Leonards PEG, Leslie HA, de Boer J. 2015. Tracing organophosphorus and brominated flame retardants and plasticizers in an estuarine food web. *Sci Total Environ*. 505:22–31. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.072.
- Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, de Voogt P, Jensen AA, Kannan K, Mabury SA, van Leeuwen SPJ. 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag*. 7(4):513–541. doi:10.1002/ieam.258.
- Carlson DL, Vault DSD, Swackhamer DL. 2010. On the Rate of Decline of Persistent Organic Contaminants in Lake Trout (*Salvelinus namaycush*) from the Great Lakes, 1970-2003. *Environ Sci Technol*. 44(6):2004–2010. doi:<http://dx.doi.org/10.1021/es903191u>.
- Dang F, Wang W-X. 2012. Why mercury concentration increases with fish size? Biokinetic explanation. *Environ Pollut*. 163(0):192–198.
- Dreyer A, Neugebauer F, Lohmann N, Rüdél H, Teubner D, Grotti M, Rauert C, Koschorreck J. 2019. Recent findings of halogenated flame retardants (HFR) in the German and Polar environment. *Environ Pollut*. 253:850–863. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.070>.

- E. C. 2011. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document n° 27 - Technical Guidance for deriving Environmental Quality Standards. Report No.: Technical Report-2011-055.
- E. C. 2014. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document No. 32 on Biota monitoring (The implementation of EQSBIOTA) under the Water Framework Directive. European Union.
- Edder P, Ortelli D, Klein A. 2013. Micropolluants dans plusieurs espèces de poissons du Léman. Changins (Nyon, CH): Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut.
- EFSA. 2008. Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. EFSA J. 6(7):653. doi:10.2903/j.efsa.2008.653.
- EFSA CONTAM Panel. 2020. Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. EFSA J. 18(9). doi:10.2903/j.efsa.2020.6223. [accessed 2021 Apr 6]. <https://data.europa.eu/doi/10.2903/j.efsa.2020.6223>.
- Eriksson U, Haglund P, Kärrman A. 2017. Contribution of precursor compounds to the release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from waste water treatment plants (WWTPs). J Environ Sci. 61:80–90. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.05.004>.
- French TD, Campbell LM, Jackson DA, Casselman JM, Scheider WA, Hayton A. 2006. Long-term changes in legacy trace organic contaminants and mercury in Lake Ontario salmon in relation to source controls, trophodynamics, and climatic variability. Limnol Oceanogr. 51(6):2794–2807.
- Gascón Díez E, Graham ND, Loizeau J-L. 2018. Total and methyl-mercury seasonal particulate fluxes in the water column of a large lake (Lake Geneva, Switzerland). Environ Sci Pollut Res. 25(21):21086–21096. doi:10.1007/s11356-018-2252-3. [accessed 2021 Mar 30]. <http://link.springer.com/10.1007/s11356-018-2252-3>.
- Gentès S, Löhner B, Legeay A, Mazel AF, Anschutz P, Charbonnier C, Tessier E, Maury-Brachet R. 2021. Drivers of variability in mercury and methylmercury bioaccumulation and biomagnification in temperate freshwater lakes. Chemosphere. 267:128890. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128890. [accessed 2021 Mar 30]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653520330885>.
- Gewurtz SB, Bhavsar SP, Fletcher R. 2011. Influence of fish size and sex on mercury/PCB concentration: Importance for fish consumption advisories. Environ Int. 37(2):425–434.
- Giulivo M, Capri E, Kalogianni E, Milacic R, Majone B, Ferrari F, Eljarrat E, Barceló D. 2017. Occurrence of halogenated and organophosphate flame retardants in sediment and fish samples from three European river basins. Sci Total Environ. 586:782–791. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.056>.
- Greaves AK, Letcher RJ. 2017. A Review of Organophosphate Esters in the Environment from Biological Effects to Distribution and Fate. Bull Environ Contam Toxicol. 98(1):2–7. doi:10.1007/s00128-016-1898-0.
- Helsel DR. 2012. Statistics for censored environmental data using Minitab (R) and R (2nd edition). Hoboken (NJ): John Wiley & sons (Statistics in practice).
- Houde M, Berryman D, de Lafontaine Y, Verreault J. 2014. Novel brominated flame retardants and dechloranes in three fish species from the St. Lawrence River, Canada. Sci Total Environ. 479–480(1):48–56. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.01.105.
- Houde M, De Silva AO, Muir DCG, Letcher RJ. 2011. Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review. Environ Sci Technol. 45(19):7962–7973. doi:10.1021/es104326w.
- Houde M, Martin JW, Letcher RJ, Solomon KR, Muir DCG. 2006. Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: A review. Environ Sci Technol. 40(11):3463–3473.
- Iqbal M, Syed JH, Katsoyiannis A, Malik RN, Farooqi A, Butt A, Li J, Zhang G, Cincinelli A, Jones KC. 2017. Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review. Environ Res. 152:26–42. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2016.09.024>.
- Kurt-Karakus PB, Muir DC, de Jourdan B, Teixeira C, Martindale JE, Embers H, Wang X, Keir M, Backus S. 2019. Bioaccumulation of selected halogenated organic flame retardants in Lake Ontario. Environ Toxicol Chem. 38(6):1198–1210. doi:10.1002/etc.4413.
- Loizeau JL, Edder P, De Alencastro LF, Corvi C, Ramseier Gentile S. 2013. Lake Geneva pollution by micropollutants - A review of 40 years of study. Arch Sci. 66(2):117–136.
- Loizeau J-L, Makri S, Arpagaus P, Ferrari B, Casado-Martinez C, Benejam T, Marchand P. 2017. Micropolluants métalliques et organiques dans les sédiments superficiels du Léman. Changins (Nyon, CH): Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman (CIPEL) Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut.
- Malarvannan G, Belpaire C, Geeraerts C, Eulaers I, Neels H, Covaci A. 2015. Organophosphorus flame retardants in the European eel in Flanders, Belgium: Occurrence, fate and human health risk. Environ Res. 140(0):604–610. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2015.05.021>.

- Maruszczak N, Larose C, Dommergue A, Paquet S, Beaulne JS, Maury-Brachet R, Lucotte M, Nedjai R, Ferrari CP. 2011. Mercury and methylmercury concentrations in high altitude lakes and fish (Arctic charr) from the French Alps related to watershed characteristics. *Sci Total Environ.* 409(10):1909–1915. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.02.015.
- McGoldrick DJ, Letcher RJ, Barresi E, Keir MJ, Small J, Clark MG, Sverko E, Backus SM. 2014. Organophosphate flame retardants and organosiloxanes in predatory freshwater fish from locations across Canada. *Environ Pollut.* 193:254–261. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.024.
- Ortelli D, Edder P, Rapin F. 2009. Micropolluants dans les poissons et écrevisses du Léman (campagne 2008). Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman Rapport de la Commission Internationale de Protection des Eaux du Léman.
- Peterson SA, Van Sickle J, Hughes RM, Schacher JA, Echols SF. 2005. A biopsy procedure for determining filet and predicting whole-fish mercury concentration. *Arch Environ Contam Toxicol.* 48(1):99–107. doi:10.1007/s00244-004-0260-4.
- à Porta N. 2013. Contamination en mercure des poissons du Léman selon le site de pêche [Master]. Geneva.
- Rauert C, Schuster JK, Eng A, Harner T. 2018. Global Atmospheric Concentrations of Brominated and Chlorinated Flame Retardants and Organophosphate Esters. *Environ Sci Technol.* 52(5):2777–2789. doi:10.1021/acs.est.7b06239. [accessed 2021 Feb 25]. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b06239>.
- Ritscher A, von Arx U, Bouchex-Bellomie H, Buser A. 2018. Mercure – utilisation, élimination et rejet dans l’environnement - Aperçu de la situation en Suisse. Office Fédéral de l’Environnement (OFEV) Etat de l’Environnement.
- Sedlak MD, Benskin JP, Wong A, Grace R, Greig DJ. 2017. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in San Francisco Bay wildlife: Temporal trends, exposure pathways, and notable presence of precursor compounds. *Chemosphere.* 185:1217–1226. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.096.
- Steingruber S, Columbo L. 2011. . Results from the participation of Switzerland to the International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring Effects of Air Pollution on Rivers and Lakes (ICP Waters). Annual Report 2011. Bellinzona (CH): Ufficio dell’Aria, del Clima e delle Energie Rinnovabili, Repubblica e Cantone Ticino.
- Sundkvist AM, Olofsson U, Haglund P. 2010. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk. *J Environ Monit.* 12(4):943–951. doi:10.1039/b921910b.
- Valsecchi S, Babut M, Mazzoni M, Pascariello S, Ferrario C, De Felice B, Bettinetti R, Veyrand B, Marchand P, Polesello S. 2021. Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Fish from European Lakes: Current Contamination Status, Sources, and Perspectives for Monitoring. *Environ Toxicol Chem.* 40(3):658–676. doi:10.1002/etc.4815. [accessed 2021 Feb 26]. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.4815>.
- Vidal A, Garric J, Babut M, Beaudouin R. 2019. Elucidating the fate of perfluorooctane sulfonate using a rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) physiologically-based toxicokinetic model. *Sci Total Environ.* 691:1297–1309.
- Wang F, Macdonald RW, Stern GA, Outridge PM. 2010. When noise becomes the signal: Chemical contamination of aquatic ecosystems under a changing climate. *Mar Pollut Bull.* 60(10):1633–1635. doi:10.1016/j.marpolbul.2010.05.018. [accessed 2021 Mar 30]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X10002195>.
- Wang F, Zhang J. 2013. Mercury contamination in aquatic ecosystems under a changing environment: Implications for the Three Gorges Reservoir. *Chin Sci Bull.* 58(2):141–149. doi:10.1007/s11434-012-5490-7. [accessed 2021 Mar 30]. <http://link.springer.com/10.1007/s11434-012-5490-7>.
- Wang X, Zhu Q, Yan X, Wang Y, Liao C, Jiang G. 2020. A review of organophosphate flame retardants and plasticizers in the environment: Analysis, occurrence and risk assessment. *Sci Total Environ.* 731:139071. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139071. [accessed 2021 Feb 24]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969720325882>.
- Wang Z, Cousins IT, Scheringer M, Hungerbuehler K. 2015. Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions. *Environ Int.* 75(0):172–179. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.11.013.
- Widelka M, Lydy MJ, Wu Y, Chen D. 2016. Statewide surveillance of halogenated flame retardants in fish in Illinois, USA. *Environ Pollut.* 214:627–634. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.063.
- Wiener JG, Krabbenhoft DP, Heinz GH, Scheuhammer AM. 2003. Ecotoxicology of Mercury. In: Handbook of ecotoxicology (2nd ed.). D. J. Hoffman, B. A. Rattner, G. A. Burton, Jr., J. Cairns, Jr. Boca Raton (FL, USA): Lewis Publishers. p. 409–463.
- Wu Y, Tan H, Zhou C, Crimmins BS, Holsen TM, Pagano JJ, Chen D. 2019. Spatial and Temporal Trends (2004 – 2016) of Selected Alternative Flame Retardants in Fish of the Laurentian Great Lakes. *Environ Sci Technol.* 53(4):1786–1796. doi:10.1021/acs.est.8b05300.

7. ANNEXES

ANNEXE I : Composés perfluorés

Acronyme	Substance	N°CAS	Nombre d'atomes de carbone
<i>Acides perfluoro-alkyl sulfoniques</i>			
PFBS	Acide perfluoro-butane sulfonique	375-73-5	4
PFHxS	Acide perfluoro-hexane sulfonique	355-46-4	6
PFHpS	Acide perfluoro-heptane sulfonique	375-92-8	7
PFOS	Acide perfluoro-octane sulfonique	1763-23-1	8
PFDS	Acide perfluoro-décane sulfonique	335-77-3	10
<i>Acides perfluoro-alkyl carboxyliques</i>			
PFBA	Acide perfluoro-butanoïque	45048-62-2	4
PFPA	Acide perfluoro-pentanoïque	45167-47-3	5
PFHxA	Acide perfluoro-hexanoïque	92612-52-7	6
PFHpA	Acide perfluoro-heptanoïque	120885-29-2	7
PFOA	Acide perfluoro-octanoïque	45285-51-6	8
PFNA	Acide perfluoro-nonanoïque	72007-68-2	9
PFDA	Acide perfluoro-décanoïque	73829-36-4	10
PFUnDA	Acide perfluoro-undécanoïque	196859-54-8	11
PFDoDA	Acide perfluoro-dodécanoïque	171978-95-3	12
PFTTrDA	Acide perfluoro-tridécanoïque	862374-87-6	13
PFTeDA	Acide perfluoro-tétradécanoïque	365971-87-5	14

ANNEXE II : Caractéristiques des poissons analysés en 2020

Les effectifs de gardon et de perche sont caractérisés par une proportion élevée d'individus immatures (12/29 et 16/26 respectivement) ; les sexe ratios ne sont pas équilibrés, pour aucune des trois espèces échantillonnées. Rapports isotopiques : moyennes/écart-types de deux mesures.

Zone de capture	Espèce	Référence	Taille (mm)	Masse (g)	Sexe	% Matière sèche	% MG	$\delta^{13}\text{C}$ [‰] moy	écart-type $\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰] moy	écart-type $\delta^{15}\text{N}$ [‰]
A	gardon	GEG01	190	110	?	32.52	11.54	-30.957	0.161	10.350	0.024
	gardon	GEG02	165	90	M	29.33	8.74	-30.173	0.315	10.471	0.019
	gardon	GEG03	185	110	?	30.40	9.83	-30.846	0.639	10.382	0.064
	gardon	GEG04	200	118	?	30.43	7.22	-29.092	0.290	10.203	0.025
	gardon	GEG05	175	84	?	27.89	7.67	-29.562	0.007	10.998	0.066
	gardon	GEG06	205	124	?	30.24	8.81	-28.460	0.287	10.104	0.071
	gardon	GEG07	190	102	M	27.79	6.11	-29.023	0.176	10.383	0.090
	perche	GEP01	165	65	?	26.68	2.77	-28.405	0.185	11.403	0.058
	perche	GEP02	160	60	?	27.34	4.51	-28.848	0.002	11.073	0.079
	perche	GEP03	170	65	?	26.12	2.57	-23.618	0.004	11.398	0.013
	perche	GEP04	165	65	?	26.64	2.92	-19.561	0.069	11.408	0.018
	perche	GEP05	165	60	?	27.52	3.83	-29.267	0.262	11.676	0.100
	perche	GEP06	155	50	?	26.43	1.71	-23.477	0.126	10.913	0.069
	perche	GEP07	170	65	?	26.99	4.32	-30.898	0.064	11.902	0.087
B	gardon	FRG01	251	266	F	34.14	6.93	-30.817	0.516	12.399	0.115
	gardon	FRG02	181	76	M	27.12	3.53	-26.124	0.157	11.341	0.094
	gardon	FRG03	160	61	M	23.99	4.96	-30.589	0.044	11.223	0.004
	gardon	FRG04	190	129	M	27.57	8.44	-30.110	0.291	12.603	0.042
	gardon	FRG05	155	50	M	29.65	7.86	-29.615	0.071	10.266	0.005
	gardon	FRG06	150	53	M?	28.85	11.00	-30.219	0.197	11.393	0.053
	gardon	FRG07	142	50	M?	24.55	2.33	-27.900	0.092	10.863	0.004
	gardon	FRG08	152	52	F	26.18	3.89	-29.209	0.023	10.264	0.031
	lote	FRL01	225	80	F	22.71	3.97	-30.523	0.228	16.011	0.042
	lote	FRL02	210	85	F	23.30	4.64	-30.924	0.100	15.335	0.064
	lote	FRL03	245	77	M	20.13	1.20	-28.518	0.037	13.806	0.001
	lote	FRL04	262	87	F	26.71	3.87	-27.752	0.322	12.900	0.039
	lote	FRL05	202	71	?	23.72	4.74	-30.922	0.124	15.596	0.037
	lote	FRL06	175	71	?	23.68	3.27	-30.567	0.107	15.532	0.062
	perche	FRP01	190	82	?	25.91	2.74	-29.174	0.025	12.260	0.039
	perche	FRP02	189	83	M	23.39	2.33	-22.951	0.356	12.002	0.034
	perche	FRP03	172	56	?	24.98	3.00	-28.003	0.003	12.970	0.024
	perche	FRP04	180	61	?	19.03	0.94	-29.517	0.194	14.155	0.027
	perche	FRP05	173	56	?	24.98	0.75	-30.350	0.081	13.275	0.080
	perche	FRP06	162	40	?	24.55	3.68	-30.109	0.152	12.248	0.041
	perche	FRP07	245	111	?	27.34	5.28	-30.796	0.066	13.016	0.008
C	gardon	VDG01	160	62	?	26.84	5.86	-28.949	0.392	10.503	0.054
	gardon	VDG02	157	60	?	25.99	4.68	-25.445	0.226	10.174	0.033
	gardon	VDG03	160	62	?	26.36	5.01	-28.205	0.070	10.709	0.069
	gardon	VDG04	167	74	F?	27.14	5.77	-26.403	0.582	11.012	0.045
	gardon	VDG05	174	78	M?	27.56	5.87	-29.539	0.243	10.879	0.028
	gardon	VDG06	164	76	?	27.20	5.90	-26.020	0.062	10.594	0.004
	gardon	VDG07	153	50	?	26.02	4.27	-26.550	0.127	10.691	0.072
	lote	VDL01	224	92	F	23.99	6.60	-21.744	0.115	10.842	0.075
	lote	VDL02	244	106	F	19.84	2.25	-28.108	0.247	14.325	0.040
	lote	VDL03	253	106	M?	20.40	1.92	-27.893	0.231	14.115	0.026
	lote	VDL04	290	134	M?	19.47	0.77	-28.313	0.375	14.682	0.020

Zone de capture	Espèce	Référence	Taille (mm)	Masse (g)	Sexe	% Matière sèche	% MG	$\delta^{13}\text{C}$ [‰] moy	écart-type $\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰] moy	écart-type $\delta^{15}\text{N}$ [‰]
C	lote	VDL05	245	116	F	24.14	4.22	-19.614	0.363	10.884	0.059
	lote	VDL06	234	96	M?	20.36	2.52	-25.921	0.423	13.000	0.019
	perche	VDP01	127	26	?	21.25	1.17	-28.234	0.023	12.325	0.035
	perche	VDP02	141	26	?	23.29	1.41	-28.820	0.022	12.975	0.085
	perche	VDP03	125	18	F?	21.08	2.49	-25.397	0.108	11.458	0.008
	perche	VDP04	140	26	F	20.99	0.73	-28.839	0.503	12.645	0.051
	perche	VDP05	135	32	F	20.96	1.36	-29.162	0.520	13.275	0.058
D	gardon	VSG01	255	160	M	25.88	3.62	-29.801	0.396	11.982	0.135
	gardon	VSG02	232	106	M	26.29	4.12	-29.055	0.155	12.997	0.037
	gardon	VSG03	233	120	M	25.10	3.12	-28.871	0.119	12.569	0.026
	gardon	VSG04	246	150	M	27.70	4.99	-28.989	0.260	12.268	0.020
	gardon	VSG05	215	95	?	24.45	1.72	-27.347	0.185	11.317	0.088
	gardon	VSG06	212	95	M	25.18	3.21	-26.037	0.110	11.004	0.018
	gardon	VSG07	220	125	F	28.90	5.92	-30.965	0.047	12.329	0.033
	perche	VSP01	185	70	F	24.43	2.53	-30.165	0.158	13.579	0.016
	perche	VSP02	200	85	?	27.47	4.12	-27.833	0.139	13.305	0.023
	perche	VSP03	155	40	F	21.39	1.77	-27.754	0.191	13.047	0.038
	perche	VSP04	165	45	M	26.94	4.47	-30.763	0.298	13.039	0.035
	perche	VSP05	164	45	F	24.24	3.64	-30.551	0.164	13.419	0.081
	perche	VSP06	163	40	F	22.00	1.33	-29.300	0.035	12.956	0.031
	perche	VSP07	160	45	F	24.35	4.42	-31.058	0.057	13.458	0.057
	lote	VSL01	340	275	M?	22.09	2.84	-27.627	0.069	14.198	0.010
	lote	VSL02	350	265	M	21.26	2.46	-27.283	0.186	14.850	0.013
	lote	VSL03	285	145	M?	22.13	3.42	-29.862	0.059	14.803	0.050
lote	VSL04	330	246	F	18.54	1.58	-32.189	0.058	13.233	0.013	
lote	VSL05	360	200	M	20.17	0.89	-27.540	0.252	15.604	0.009	
lote	VSL06	335	250	F	20.17	1.97	-28.511	0.246	14.349	0.016	
lote	VSL07	350	225	F	20.49	2.24	-28.592	0.296	14.794	0.083	

