

MÉTAUX ET MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES POISSONS ET LES MOULES DU LÉMAN

Campagne 2000

PAR

Claude CORVI, Sophal KHIM-HEANG et Pierre ZIMMERLI

SERVICE DE PROTECTION DE LA CONSOMMATION, CP 166, CH - 1211 GENÈVE 4

RÉSUMÉ

*Le suivi de la contamination du Léman par les polluants métalliques et les polychlorobiphényles (PCB) est assuré par le dosage de ces derniers ainsi que du mercure dans la chair de poissons et la détermination de divers métaux lourds (plomb, cadmium, chrome, cuivre, nickel et zinc) et des composés organostanniques (dibutylétain, tributylétain et triphénylétain) dans la chair de moules (*Dreissena polymorpha*), provenant de douze sites répartis sur l'ensemble des côtes.*

L'amélioration observée ces dernières années pour la contamination mercurielle se confirme.

La teneur en PCB des ombles chevaliers est nettement supérieure à celle des lottes et des perches. Elle semble plus faible ces dernières années en regard de la contamination antérieure.

L'intérêt du suivi de la contamination métallique des moules s'affirme et les résultats des études antérieures sont comparés à ceux de cette campagne :

- les teneurs en nickel sont en diminution sur l'ensemble des sites,*
- les teneurs de cadmium et de chrome confirment, en général, l'amélioration observée lors des campagnes précédentes,*
- les valeurs du plomb sont globalement plus faibles que lors des campagnes précédentes,*
- les composés organostanniques présentent à nouveau une concentration relativement élevée au Bouveret.*

Dans le cas des poissons, les concentrations en mercure et PCB sont parfaitement acceptables en regard de la législation suisse ou européen sur les denrées alimentaires.

1. INTRODUCTION

Le programme de surveillance des eaux du Léman adopté par la CIPEL prévoit le suivi des teneurs en mercure et polychlorobiphényles (PCB) de diverses espèces piscicoles ainsi que celui de divers polluants métalliques dans les moules.

L'intérêt économique des espèces piscicoles nobles est manifeste comme le montrent les tonnages des pêches effectuées dans les eaux lémaniques (GERDEAUX et al., 1989; CRETENOY et al., 1996).

Les études antérieures (CORVI et al., 1994, 1995, 1998) ont mis en évidence une contamination de la chair des ombles chevaliers par les PCB nettement plus élevée que celle des lottes ou des perches.

La moule d'eau douce a, par ailleurs, été utilisée comme bioindicateur de l'accumulation des composés organostanniques (BECKER, 1992, 1994, 1995, 1998) et d'autres études plus récentes (GERDEAUX et al. 1995; CORVI et al., 1996) ont permis de confirmer l'intérêt de cet organisme dans le suivi de certains types de pollution. Les propriétés bioaccumulatrices se traduisent par des concentrations dans la chair, supérieures à celles des poissons pour certains métaux - cadmium, cuivre, plomb, zinc - et du même ordre de grandeur pour les PCB et les organo-étains.

L'introduction d'un suivi de certains de ces paramètres dans les moules et les poissons permet d'assurer la surveillance sanitaire de la production piscicole et la surveillance écologique des eaux du lac.

2. ÉCHANTILLONNAGE

Les perches (*Perca fluviatilis*) ont été pêchées en septembre 2000 dans la région de Thonon-les-Bains. Les analyses portent sur 19 mâles et 28 femelles de 1 à 2 ans.

Les 10 ombles chevaliers (*Salvelinus alpinus*) analysés ont été pêchés en décembre 2000 le long de la rive française du lac. Il s'agit de mâles matures âgés de 3 ans.

De même, 30 lottes (*Lota lota*) de la même zone capturées en février ou mars 2000 ont été soumises à examen. L'effectif est composé de 24 individus femelles et 6 mâles, pour la plupart matures et âgés de 2 ans et plus.

Les moules (*Dreissena polymorpha*) proviennent de 12 lieux retenus pour leur intérêt géographique (couverture des différentes zones côtières) ou presque reconnus comme zones réputées polluées ou, inversement presque considérées comme propres. Les sites ont été choisis afin de surveiller les affluents. A cet effet, les échantillons ont été prélevés dans le lac, le plus près possible des embouchures.

La situation des points de prélèvement apparaît sur la figure 1 et leur localisation plus précise a été décrite antérieurement (CORVI et al., 1996).

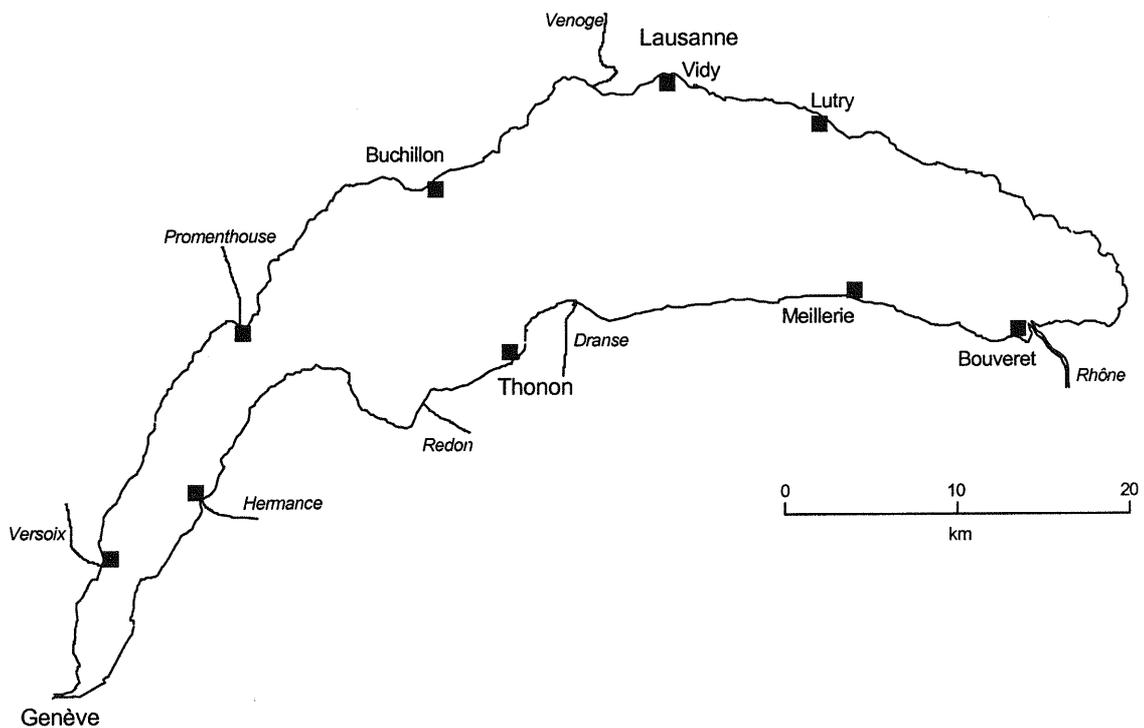


Figure 1 : Situation des points de prélèvements pour les moules

3. MÉTHODOLOGIE

3.1 Poissons

Les paramètres suivants ont été déterminés : taille, poids, poids des viscères, sexe, âge et concentrations en polychlorobiphényles, pp'DDE - métabolite du DDT - et mercure.

L'âge des individus est déterminé par scalimétrie.

Les dosages de contaminants sont effectués sur la partie comestible du poisson (filet et peau).

3.2 Moules

Elles sont congelées immédiatement après le prélèvement. Dès réception au laboratoire, les paramètres morphologiques sont mesurés (longueur et largeur de la coquille).

Pour l'analyse, l'échantillon décongelé est égoutté sur papier filtre. La chair est séparée de la coquille et le rapport de remplissage des individus (poids de la chair par rapport au poids total) est déterminé. La chair des individus d'un même site est homogénéisée et les analyses sont effectuées sur l'homogénat obtenu.

Les paramètres suivants ont été mesurés : les métaux lourds (plomb, cadmium, chrome, cuivre, nickel, zinc), les polychlorobiphényles, les organo-étains (dibutylétain, tributylétain et triphénylétain) et la matière sèche.

3.3 Analyses chimiques

Après minéralisation du poisson par un mélange acide-oxydant (acide sulfurique - permanganate de potassium), les teneurs en mercure sont déterminées par absorption atomique sans flamme selon le principe de la méthode décrite dans le Manuel suisse des denrées alimentaires (1994). Les autres métaux sont mesurés par absorption atomique-four graphite sur un minéralisat obtenu par digestion de l'échantillon en milieu acide nitrique concentré à chaud et selon la méthode des ajouts dosés.

Les polychlorobiphényles et autres composés organochlorés sont extraits de la chair des poissons ou des moules par un mélange de solvants (hexane/acétone); après purification, l'extrait est analysé par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons. La quantification des PCB est effectuée à l'aide d'un mélange de référence de 25 congénères purs qui sont déterminés dans l'extrait. La teneur totale en PCB des échantillons est exprimée en PCB 1254/1260 à partir d'une extrapolation des résultats des congénères purs (CORVI et al., 1988).

La méthode d'analyse du di- (DBT), du tributylétain (TBT) et du triphénylétain (TPT) dans le tissu des moules zébrées a été décrite par ailleurs (BECKER VAN SLOOTEN et TARRADELLAS, 1994). La méthode comporte les étapes suivantes : broyage du tissu, extraction avec un mélange de solvants organiques (éther/hexane 3:2), dérivation avec du chlorure de méthyl-magnésium, purification sur colonne (silicagel et florisil) et quantification sur un chromatographe en phase gazeuse, équipé d'un détecteur photométrique de flamme. Les résultats sont exprimés en µg/g de poids sec (PS), et ne sont pas corrigés par le taux de récupération de la méthode.

La matière sèche est déterminée par calcination à 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant sur une partie aliquote de l'homogénat.

3.4 Contrôles

La qualité des résultats est assurée par la participation du laboratoire ayant effectué les analyses (Service de protection de la consommation) à toutes les analyses d'intercalibration organisées par la CIPEL ou, pour les PCB, à des programmes de certification du bureau européen "Mesures et Essais" (BCR).

4. RÉSULTATS

4.1 Poissons

Les concentrations sont exprimées en microgrammes de polluant par kilogramme de poisson frais analysé (filet plus peau).

La teneur moyenne, le maximum et le minimum observés pour chaque classe d'âge et chaque espèce sont présentés dans les figures 2 à 4.

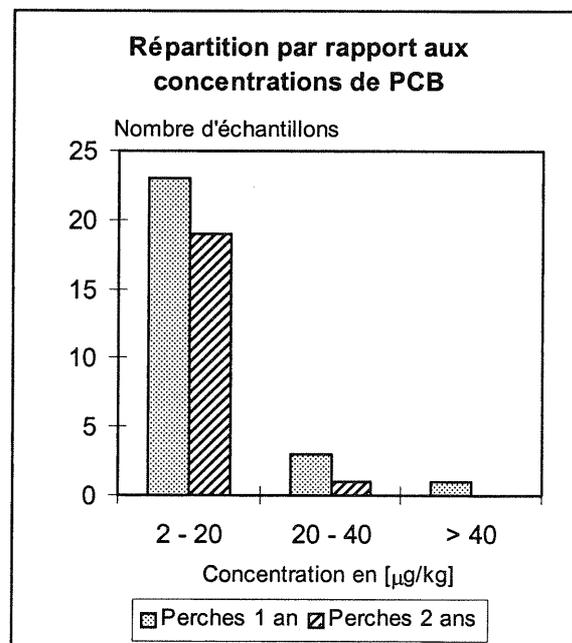
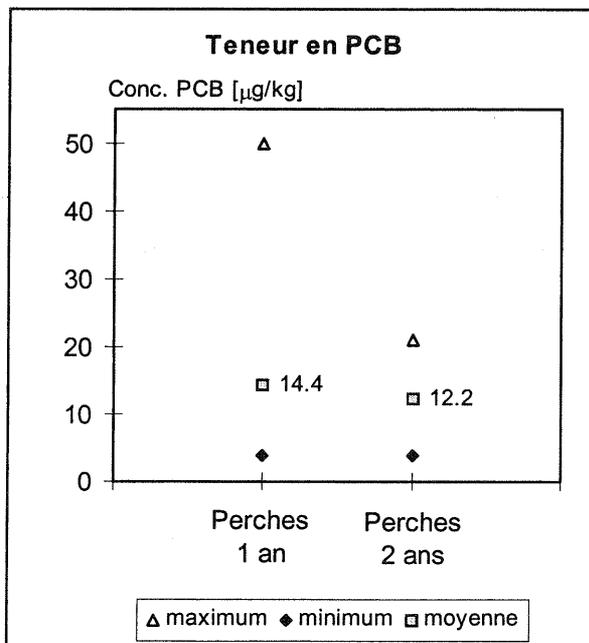
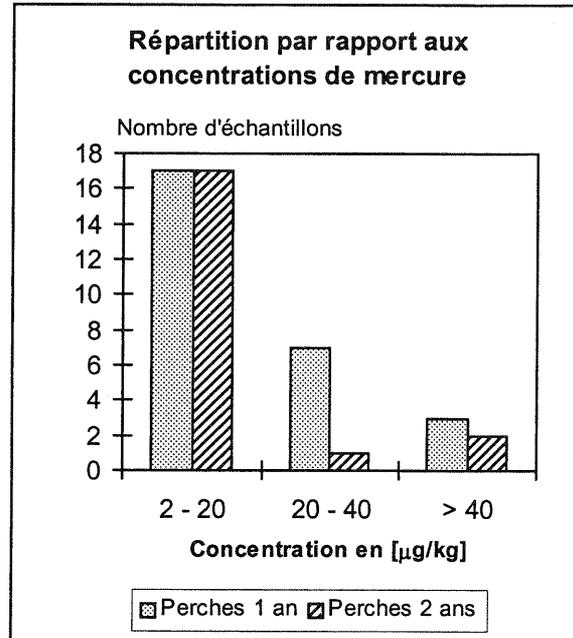
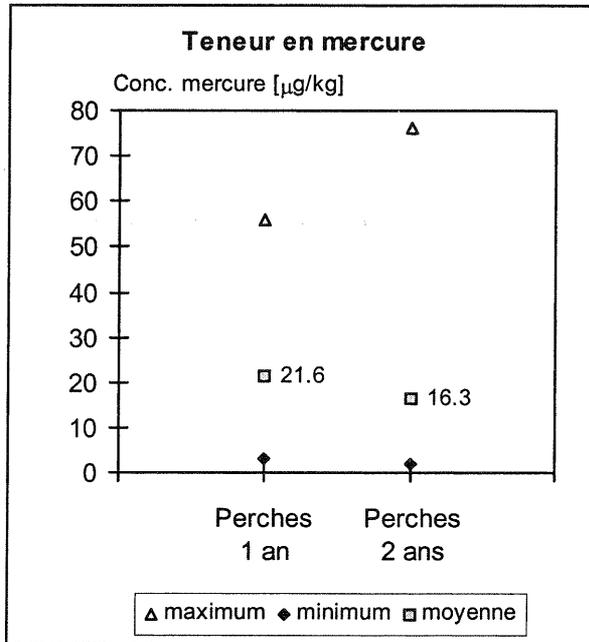


Figure 2 : Les perches (résultats exprimés en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de matière fraîche)

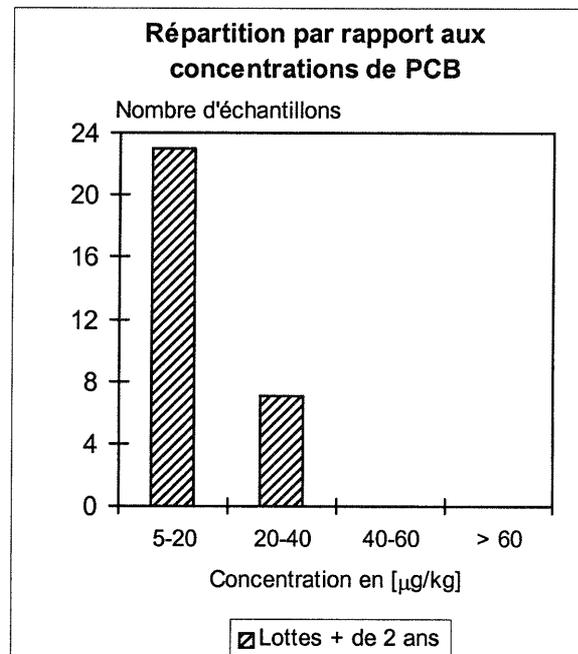
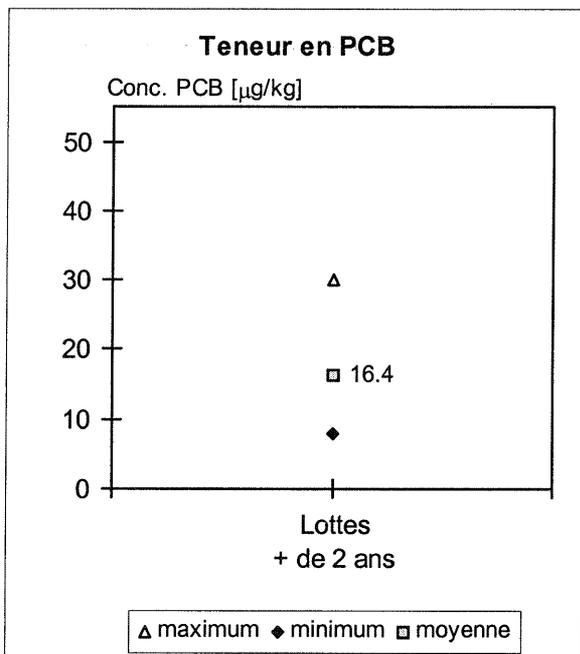
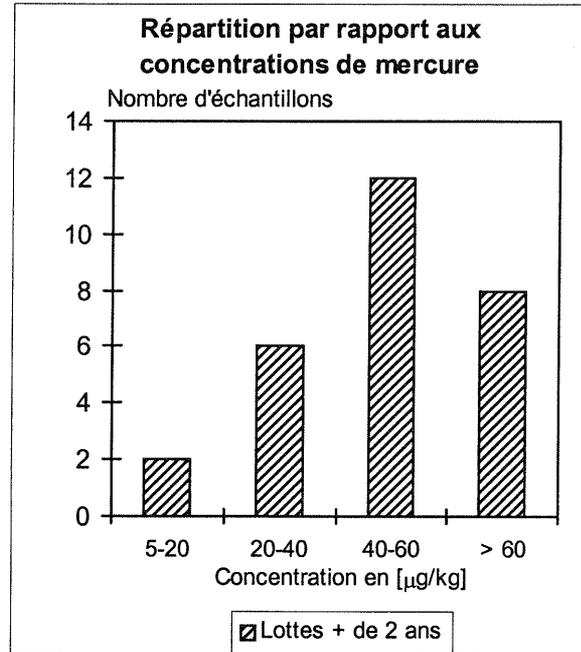
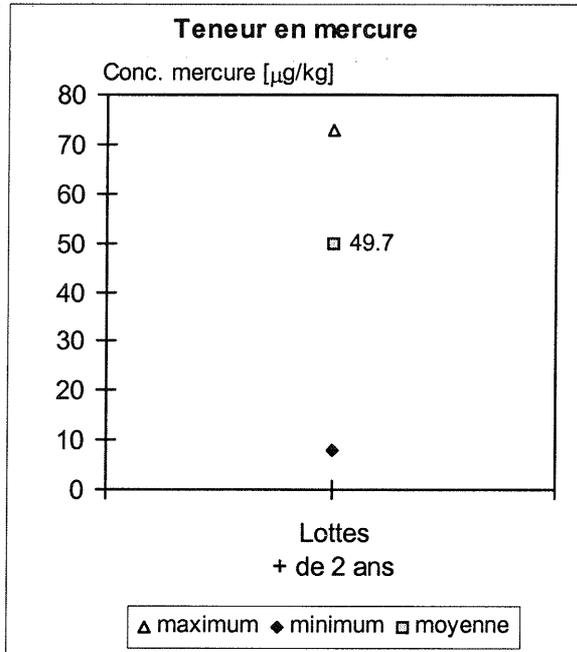


Figure 3 : Les lottes (résultats exprimés en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de matière fraîche)

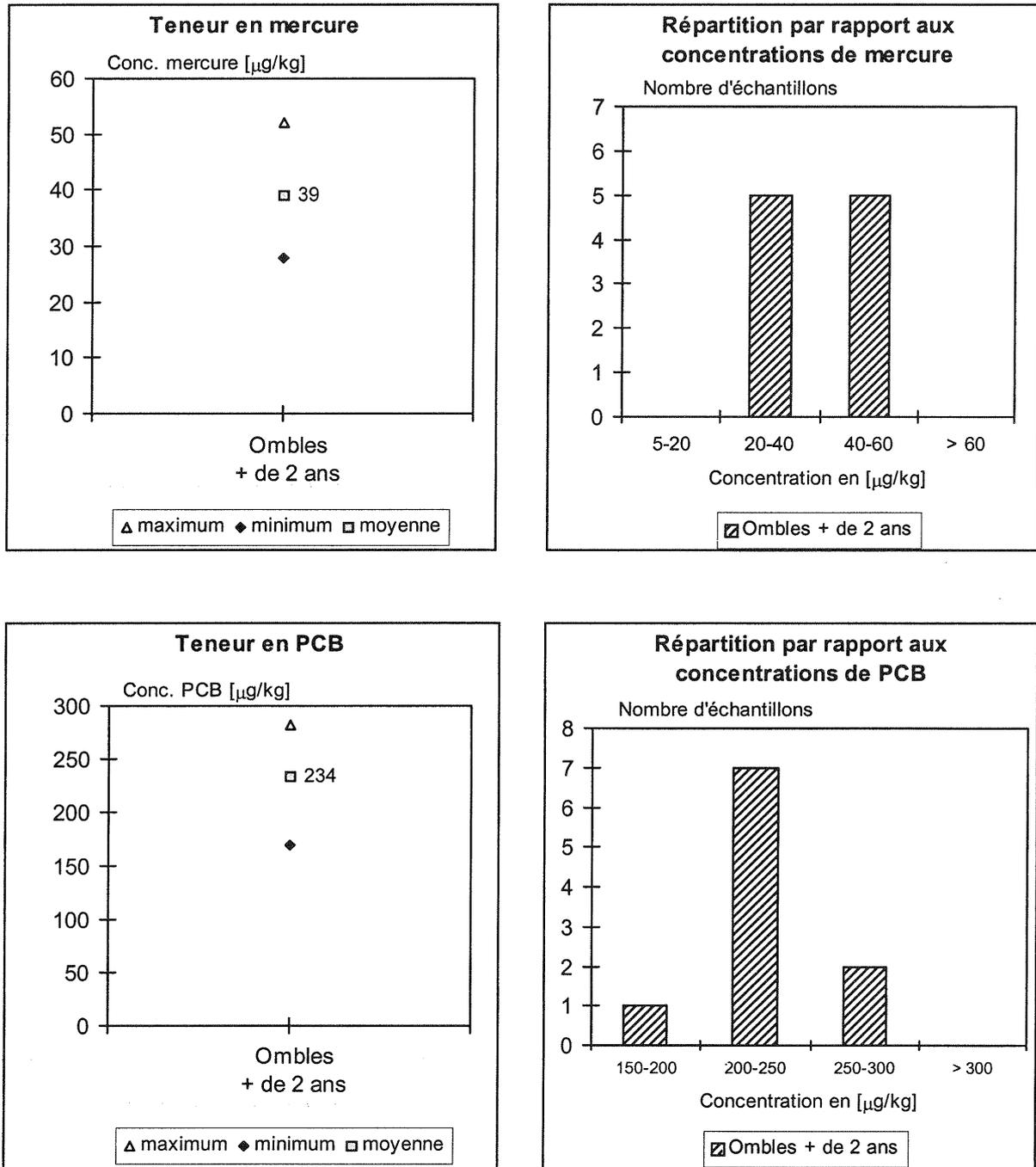


Figure 4 : Les ombles chevaliers (résultats exprimés en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de matière fraîche)

- **Paramètres biologiques**

Les paramètres biologiques sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 - Paramètres biologiques des poissons analysés

Espèce		Poids (g)	Taille (mm)
Perches (n = 47)	moyenne	69	179
	médiane	68	179
Lottes (n = 30)	moyenne	228	300
	médiane	228	300
Ombles (n = 10)	moyenne	---	377
	médiane	---	373

Les ombles de 3 ans analysés sont nettement plus grands que ceux examinés en 1997, respectivement 377 mm et 289 mm.

En revanche, pour les lottes nous n'observons pas de différence significative de poids et de tailles moyennes entre les individus pêchés en 1993, 1997 et 2000.

- **Mercurure**

La valeur moyenne calculée pour les ombles de 3 ans est de 39 µg/kg (46 µg/kg en 1997).

Les valeurs moyennes maximales et minimales observées pour les lottes analysées en 2000 sont également plus faibles que celles de 1994 et 1997.

La diminution de la teneur en mercure de la chair des poissons depuis le début des années 1970 est illustrée par l'évolution des concentrations moyennes des lottes (figure 5). Les concentrations mercurielles sont bien inférieures aux concentrations maximales fixées par la législation (valeur limite fixée à 500 µg/kg).

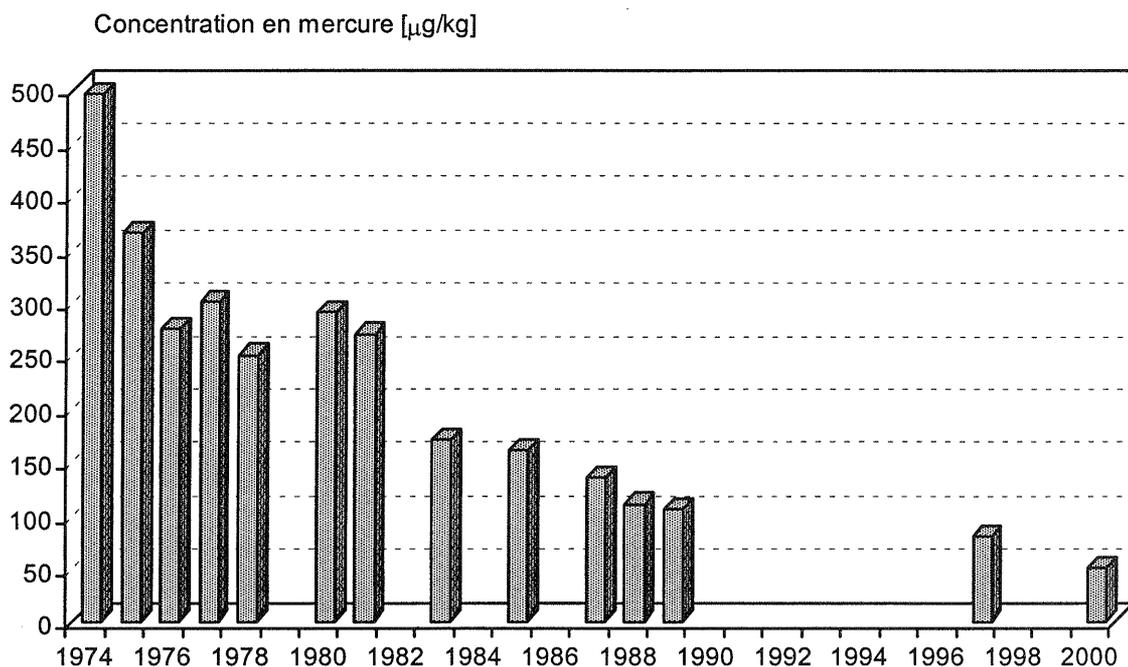


Figure 5 : Evolution de la concentration en mercure dans les lottes (résultats exprimés en µg/kg de matière fraîche)

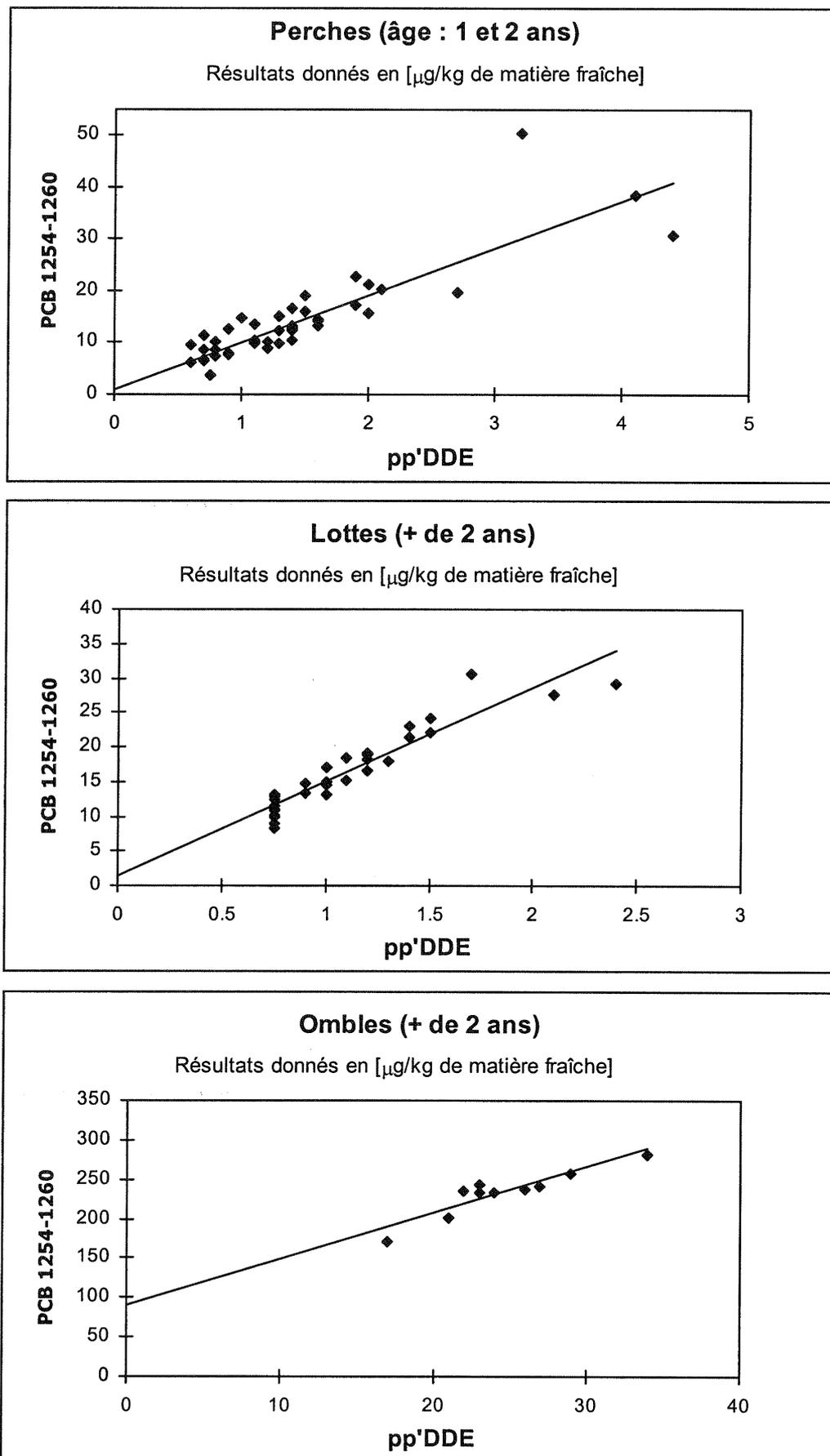


Figure 6 : Corrélation entre les PCB et pp'DDE

- **Organochlorés**

Pour les polychlorobiphényles, les observations antérieures (CORVI et al., 1988, 1995 et 1997) sont confirmées :

- l'empreinte chromatographique d'un extrait de poisson montre la présence de contaminants du type PCB 1254 et PCB 1260,
- qualitativement, dans la plupart des extraits, certains congénères sont prédominants. Il s'agit des congénères 138 et 153 selon la nomenclature normalisée, c'est-à-dire des composés lourds du type hexachlorobiphényles, et dans une moindre mesure, des congénères 101, 149, et 180.
- les ombles chevaliers (234 µg/kg) sont nettement plus contaminés que les lottes (17 µg/kg) et les perches (13 µg/kg).

La teneur moyenne des ombles de 3 ans est de 234 µg/kg alors qu'elle atteignait 177 µg/kg en 1997, 290 µg/kg en 1994 et 319 µg/kg en 1993.

En 1997, nous avons émis l'hypothèse que la relative faible teneur en PCB des ombles ne résultait pas d'une diminution de la contamination, mais qu'elle devait être en relation avec le faible poids des poissons analysés. Cette hypothèse est confirmée par les résultats de cette campagne.

Une bonne corrélation entre les concentrations de PCB et de DDE est observée dans les espèces de poissons analysées (figure 6): Les concentrations en PCB sont très largement inférieures à la tolérance législative fixée à 1'000 µg/kg.

4.2 Moules

- **Métaux lourds**

Les figures 7A à 7B illustrent les résultats obtenus pour les différents métaux analysés. Afin de pouvoir comparer l'évolution des teneurs, les résultats des campagnes précédentes sont intégrés dans ces graphiques.

Les teneurs en zinc des dreissènes varient de 110 à 564 µg/g de matière sèche. Les teneurs relevées aux stations de Buchillon, Lutry, Hermance et Thonon apparaissent anormalement élevées et sont à considérer avec prudence, des contaminations accidentelles lors des prélèvements étant fréquentes avec ce métal très répandu. Ce paramètre fera l'objet d'une surveillance accrue lors des prochaines campagnes.

Les teneurs en cuivre sont relativement homogènes sur l'ensemble des sites (de 15 à 20 µg/g). Les concentrations mesurées sont en nette régression sur tous les sites à l'exception de ceux de Buchillon et de Thonon. Elles sont, zinc mis à part, plus élevées que pour les autres métaux. Nous retrouvons dans ce sens la situation observée dans l'eau.

Les valeurs du nickel sont en diminution sur l'ensemble des sites.

Les teneurs du cadmium et le chrome confirment, en général, l'amélioration observée lors des campagnes précédentes.

Les valeurs du plomb sont globalement plus faibles que lors des campagnes précédentes.

- **Les organo-étains**

Parmi les 11 échantillons analysés, seules les moules du Bouveret contiennent des organo-étains dans des concentrations supérieures à celles mesurées lors des précédentes campagnes.

Dans la majorité des sites, les concentrations en tributylétain sont relativement faibles et ont baissé par rapport à la campagne de 1995. A Hermance, la valeur obtenue en 2000 est 3 fois plus élevée que celle obtenue en 1995, mais n'atteint pas des concentrations préoccupantes.

Cependant, une valeur inquiétante est mesurée au Bouveret, qui confirme la concentration élevée en TBT détectée lors de la campagne de 1997 (5.16 µg/g). Il est difficile de savoir si cette contamination provient d'un usage illicite d'antifouling à base d'organoétains, interdits en Suisse depuis 1990, ou d'une autre source inconnue.

En effet, le tributylétain est utilisé comme fongicide dans des systèmes de refroidissement, des peintures, des produits pour le traitement de divers matériaux, etc. (MAGUIRE, 2000, FENT, 1996). Le site d'échantillonnage au Bouveret se situe au lieu-dit "La Bretagne", près de l'embouchure du Rhône, mais à l'ouest de la digue et du site d'amarrage et de transbordement des bateaux transportant le gravier.

Il serait certainement intéressant de situer la source de contamination en analysant le tributylétain dans des moules ou dans l'eau provenant de sites proches de celui choisi en incluant le Rhône.

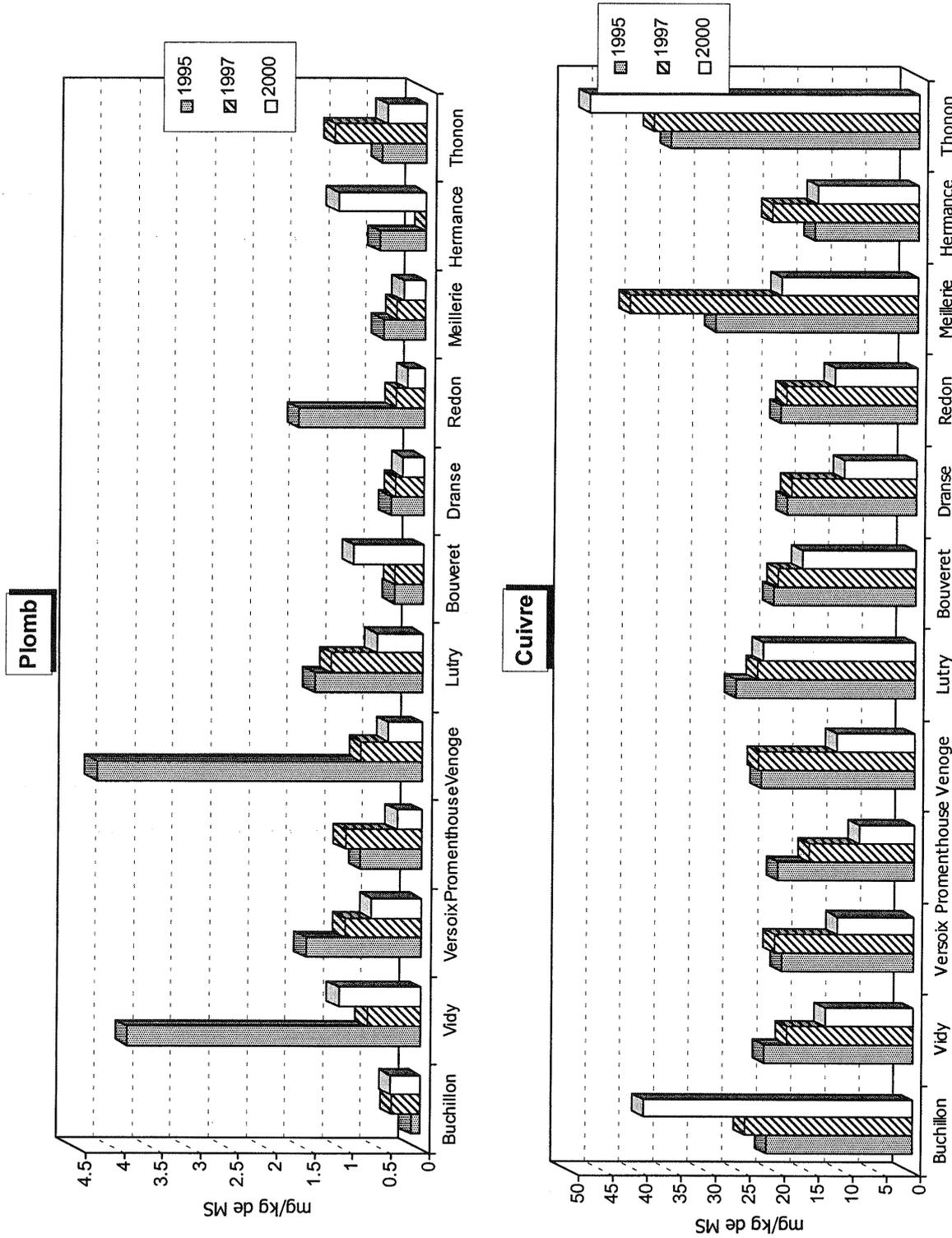


Figure 7A : Teneurs métalliques des moules pour les différents sites étudiés

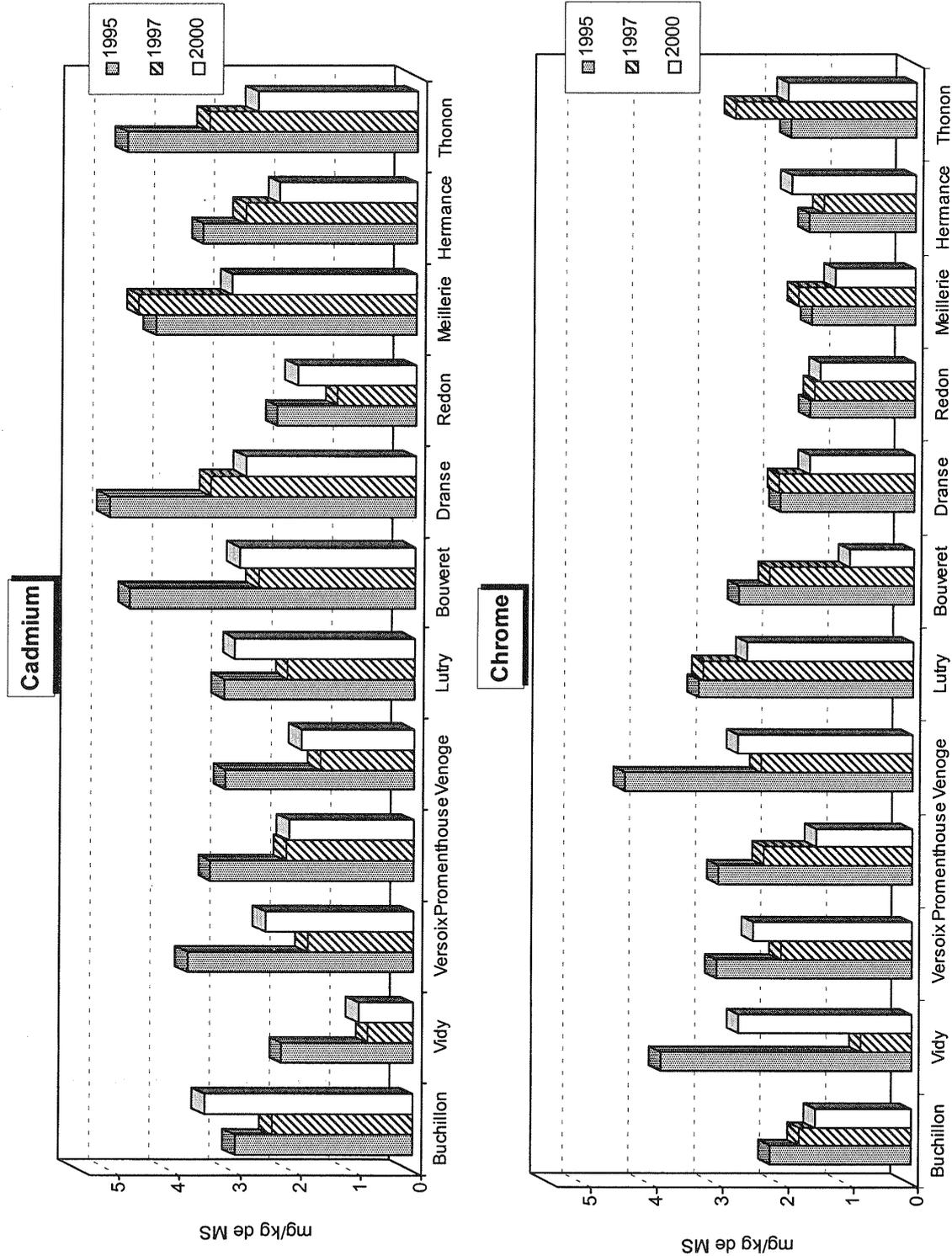


Figure 7B : Teneurs métalliques des moules pour les différents sites étudiés

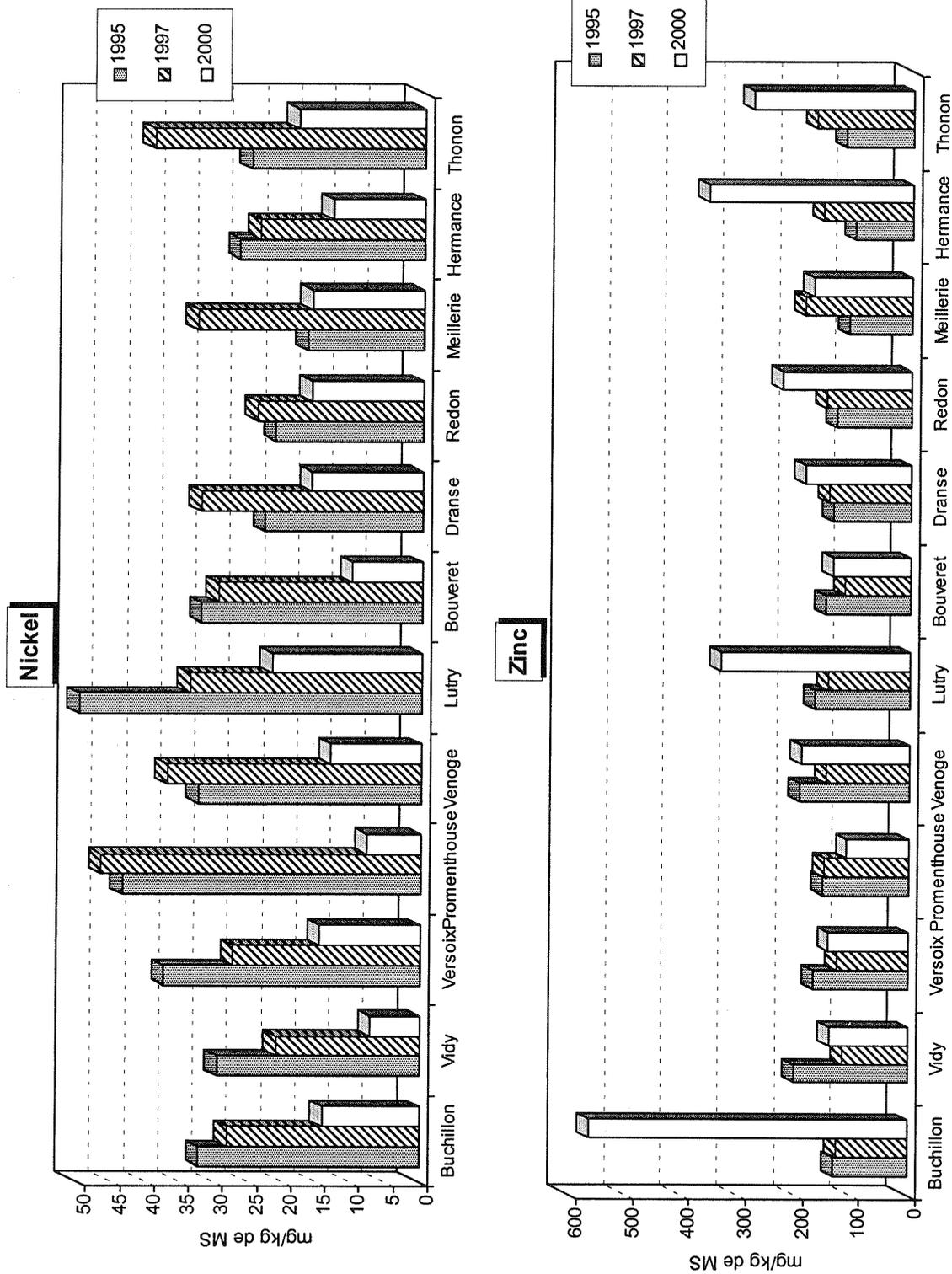


Figure 7C : Teneurs métalliques des moules pour les différents sites étudiés

Les concentrations en dibutylétain (produit de dégradation du TBT) et du triphénylétain sont faibles et généralement en-dessous de celles du TBT.

Tableau 2 - Résultats des organo-étains exprimés en $\mu\text{g/g}$ du cation par g de poids sec

Echantillons	DBT	TBT	TPT
Bouveret	0.062	9.287	0.034
Dranse	0.053	0.111	0.010
Excenevex	0.125	0.044	nd
Hermance	nd	0.156	0.012
Lutry	0.009	0.094	0.041
Meillerie	nd	nd	nd
Promenthouse	0.034	0.037	0.010
Thonon	0.017	nd	0.026
Venoge	0.006	0.074	0.027
Vidy	0.014	0.092	0.052
Versoix	nd	0.047	0.017
LD*	0.005	0.008	0.007

* Limite de détection (3 fois la valeur du bruit de fond de la méthode d'analyse)

5. CONCLUSIONS

Les teneurs en mercure de la chair des poissons du Léman demeurent basses et bien inférieures aux exigences requises pour les denrées alimentaires.

Résultat des efforts consentis pour l'assainissement, l'amélioration observée ces dernières années, quant à la pollution mercurielle, se confirme.

L'omble chevalier présente une contamination plus élevée en PCB et DDE que les lottes et les teneurs observées ne varient pas significativement par rapport à celles des dernières campagnes.

Les efforts entrepris pour l'épuration et la protection des eaux ainsi que la limitation d'emploi des PCB dès 1972 en Suisse et 1975 en France, puis leur interdiction de mise sur le marché dès 1986 en Suisse et 1987 en France, ont certainement permis de limiter l'importance de la pollution par ces composés. Mais leur stabilité et la présence d'apports diffus contribuent à leur persistance dans l'écosystème lémanique. Leur présence doit être déplorée.

Sur la base de la grille de qualité proposée par MERSCH (1993) (voir annexe) pour l'appréciation des concentrations métalliques observées chez les dreissènes, nous pouvons relever les principaux points suivants :

- **cadmium** : Les sites de Buchillon, Lutry, Bouveret, Dranse, Meillerie et Thonon demeurent classés en "pollution certaine", mais sont en fait proches de la classe inférieure moins contaminée,
- **chrome** : tous les sites sont en situation intermédiaire,
- **cuiivre** : la valeur plus élevée de cuivre observée précédemment à Thonon se confirme, mais pas celle de Meillerie. La plupart des sites entrent dans la catégorie "non pollué",
- **nickel** : comme pour le cuivre, plusieurs sites peuvent prétendre à l'appellation "non pollué" ou s'en rapprochent,
- **plomb** : tous les sites sont à considérer comme non pollués (Buchillon, Promenthouse, Venoge, Dranse, Redon, Meillerie, Thonon) ou en situation intermédiaire (Vidy, Versoix, Lutry, Le Bouveret et Hermance).

Les résultats de cette étude confirment la complémentarité de cette approche poissons/moules par rapport aux autres indicateurs.

Les contaminations côtières en zinc, en cadmium et en composés de l'étain nécessitent une surveillance rapprochée.

BIBLIOGRAPHIE

- BECKER, K., MERLINI, L., De BERTRAND, N., De ALENCASTRO, L.F. et TARRADELLAS, J. (1992) : Elevated levels of organotins in lake Geneva : bivalves as sentinel organism. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 48 (1), 37-44.
- BECKER VAN SLOOTEN, K. et TARRADELLAS, J. (1994) : Accumulation, depuration and growth effects of tributyltin in the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha* under field conditions. Environ. Toxicol. Chem., 13, 755-762.
- BECKER VAN SLOOTEN, K. et TARRADELLAS, J. (1995) : Organotins in Swiss lakes after their ban : Assessment of water, sediment, and *Dreissena polymorpha* contamination over a four-year period. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 29, 384-392.
- CORVI, C., MACRI, G. et VOGEL, J. (1988) : Les polychlorobiphényles dans les poissons du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1987, 119-132.
- CORVI, C. et KHIM-HEANG, S. (1994) : Polluants métalliques et polychlorobiphényles dans la faune piscicole. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1993, 73-82.
- CORVI, C. et KHIM-HEANG, S. (1995) : Polychlorobiphényles et mercure dans les ombles chevaliers. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1994, 79-85.
- CORVI, C., KHIM-HEANG, S., BECKER VAN SLOOTEN, K., STEGMULLER, A.-M. et TARRADELLAS, J. (1996) : Métaux et micropolluants organiques dans les Dreissènes. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1995, 187-197.
- CORVI, C., KHIM-HEANG, S., BECKER VAN SLOOTEN, K., STEGMULLER, A.-M. et TARRADELLAS, J. (1998) : Métaux et micropolluants organiques dans les Dreissènes. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1997, 103-116.
- CRETENOY, L., GERDEAUX, D., ANGELI et N. CARANHAC, F. (1996) : Eléments pour la prise en compte des populations piscicoles dans le fonctionnement trophique du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1996. 173-185.
- FENT, K. (1996) : Ecotoxicology of organotin compounds. Crit. Rev. Toxicol., 26 (1), 1-117.
- GERDEAUX, D., BUTTIKER, B. et PATTAY, D. (1989) : La pêche et les recherches piscicoles en 1988 sur le Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1988, 79-87.
- GERDEAUX, D., PERRET, M.-C., CORVI, C., KHIM-HEANG, S., BECKER VAN SLOOTEN, K., TARRADELLAS, J., RIVIERE, J.L. et LARBAIGT, G. (1995) : Caractéristiques des populations de Dreissènes du Léman, évaluation de leur intérêt comme bioindicateur de la qualité des eaux du lac. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1994, 135-165.
- MAGUIRE, R.J. (2000) : Review of the persistence, bioaccumulation and toxicity of tributyltin in aquatic environments in relation to Canada's toxic substances management policy. Water Qual. Res. J. Canada, 35 (4), 633-679.
- MANUEL SUISSE DES DENREES ALIMENTAIRES (1994) : Dosage du mercure, Chapitre 45. Ed. Off. féd. de la Santé Berne.
- MERSCH, J. (1993) : Modalités d'utilisation de la moule zébrée *Dreissena polymorpha* en tant qu'indicateur biologique de la contamination des écosystèmes d'eau douce par les métaux lourds - comparaison avec un autre type d'organismes sentinelles, les mousses aquatiques. Thèse de doctorat, Université de Metz, 231 p.

Grille de qualité pour interpréter les concentrations métalliques (en $\mu\text{g/g}$) observées chez *Dreissena polymorpha* (MERSCH, 1993)

Métaux	Classe de qualité			
	1 (absence de pollution)	2 (situation intermédiaire)	3 (pollution certaine)	4 (pollution importante)
Cadmium	≤ 1	1 - 2.5	2.5 - 8	> 8
Chrome	≤ 1	1 - 3.5	3.5 - 10	> 10
Cuivre	≤ 12	12 - 45	45 - 80	> 80
Nickel	≤ 12	12 - 45	45 - 100	> 100
Plomb	≤ 0.5	0.5 - 4	4 - 14	> 14
Zinc	≤ 110	110 - 220	220 - 400	> 400