

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

Campagne 1997

PAR

Claude CORVI et Sophal KHIM-HEANG

SERVICE DU CHIMISTE CANTONAL, CP 166, CH - 1211 GENÈVE 4

Kristin BECKER VAN SLOOTEN, Anne-Marie STEGMUELLER et Joseph TARRADELLAS

E.P.F.L., INSTITUT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT, CH - 1015 LAUSANNE

## 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 et tributylétain) dans la chair de 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.*

*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 :*

- *pour le zinc, la baie de Vidy et l'embouchure de la Venoge n'apparaissent plus comme particulièrement contaminées,*
- *la forte teneur en nickel observée à Lutry en 1995 n'est pas relevée cette année,*
- *le cadmium et le chrome n'évoluent pas de façon significative. Divers sites de la côte sud présentent une pollution cadmique certaine,*
- *le maintien de la surveillance de certains sites s'avère nécessaire,*
- *les composés organostanniques sont détectés sur un seul site.*

*Dans le cas des poissons, les concentrations en mercure et PCB sont parfaitement acceptables en regard de la législation 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., 1993 et 1995) 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 et 1995) 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 organoétains.

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. ECHANTILLONNAGE

Les ombles chevaliers (*Salvelinus alpinus*) analysés ont été pêchés en décembre 1996 le long de la rive française du lac. Il s'agit de mâles matures âgés de 3 ou 4 ans (24 individus de 3 ans et 16 de 4 ans).

De même, 32 lottes (*Lota lota*) de la même zone capturées en janvier 1997 ont été soumises à examen. L'effectif est composé de 19 individus femelles et 13 mâles, pour la plupart matures et âgés de 1 et 2 ans.

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).

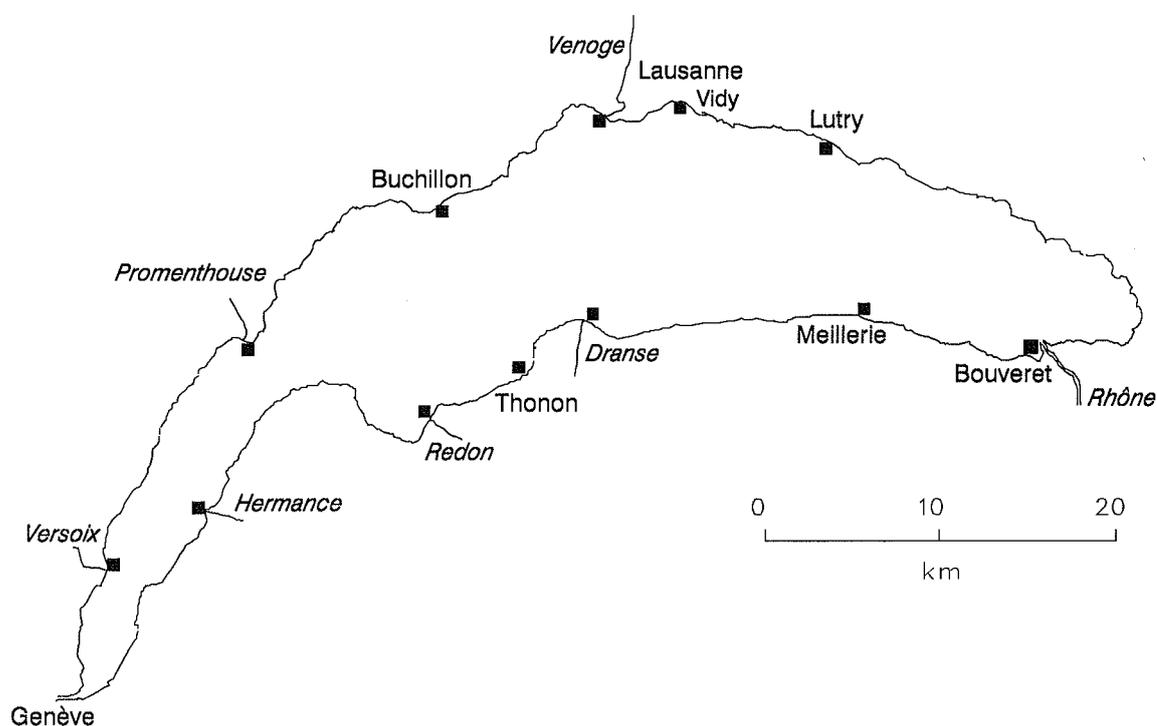


Figure 1 : Situation des points de prélèvement

### 3. MÉTHODOLOGIE

Pour les 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).

Les moules sont congelées immédiatement après le prélèvement. Dès réception au laboratoire, les paramètres morphologiques sont mesurés.

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 organoétains (dibutylétain et tributylétain) et la matière sèche.

- *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) et du tributylétain (TBT) dans le tissu des moules zébrées a été décrite 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 d'hexyl-magnésium, purification sur colonne (silicagel et florasil) et quantification sur un chromatographe en phase gazeuse, équipé d'un détecteur photométrique de flamme. Les résultats sont exprimés en  $\mu\text{g/g}$  de poids sec (PS), corrigés par le taux de récupération de la méthode, qui est de 46 % pour le dibutylétain et de 84 % pour le TBT.

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

- *Contrôles*

La qualité des résultats est assurée par la participation du laboratoire ayant effectué les analyses (Service du chimiste cantonal genevois) 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

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

Dans le cas des moules, les concentrations sont exprimées en microgrammes de polluant par gramme de matière sèche d'échantillon (chair).

Dans les graphiques, les valeurs inférieures aux limites de détection ont été prises comme égales à 80 % de celles-ci.

### 4.1 Poissons

Pour l'exploitation des résultats, les poissons sont regroupés selon l'espèce et l'âge.

Afin de mieux comparer les résultats obtenus cette année avec ceux de la campagne 1994, certains de ceux-ci sont rappelés dans les figures.

Les valeurs quartiles, le maximum et le minimum observés pour chaque classe d'âge et chaque espèce sont présentés dans les figures 2 et 4 selon des graphiques proposés par TUKEY (1977).

- *Paramètres biologiques*

Les paramètres biologiques moyens sont regroupés dans le tableau 1.

TABLEAU 1 - Paramètres biologiques moyens des poissons analysés

Campagne Espèce	Poids (g)			Taille (cm)		
	1993	1994	1997	1993	1994	1997
Ombles 2 ans	-	234	-	-	298	-
Ombles 3 ans	271	262	224	319	312	289
Ombles 4 ans	-	-	403	-	-	349
Lottes 1 an	229	-	225	302	-	301
Lottes 2 ans	233	-	211	306	-	301

Les ombles de 3 ans capturés en 1997 sont moins lourds que ceux pêchés antérieurement à la même saison (figure 2). De même la taille est plus faible.

Pour les lottes, nous n'observons pas de différence significative des poids et tailles moyennes entre individus pêchés en 1993 et 1997.

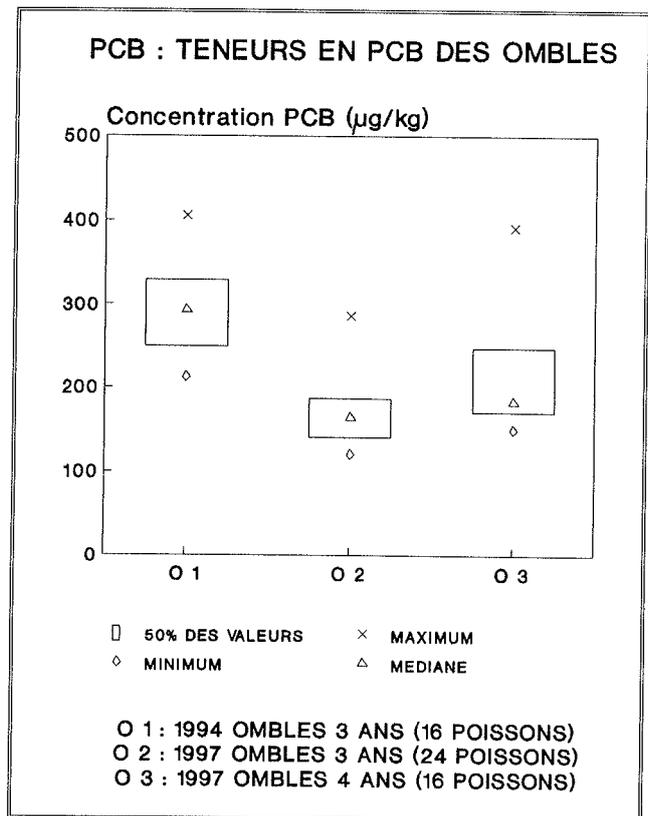
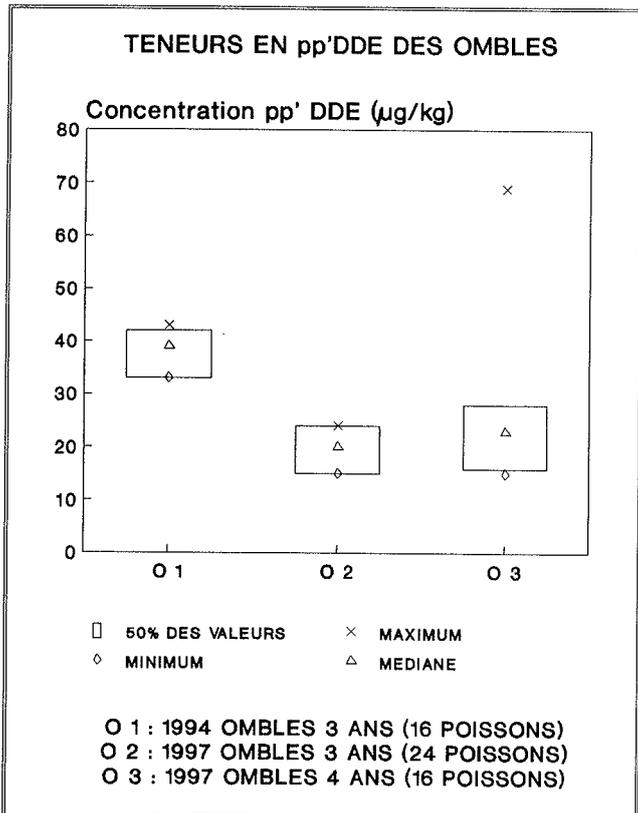
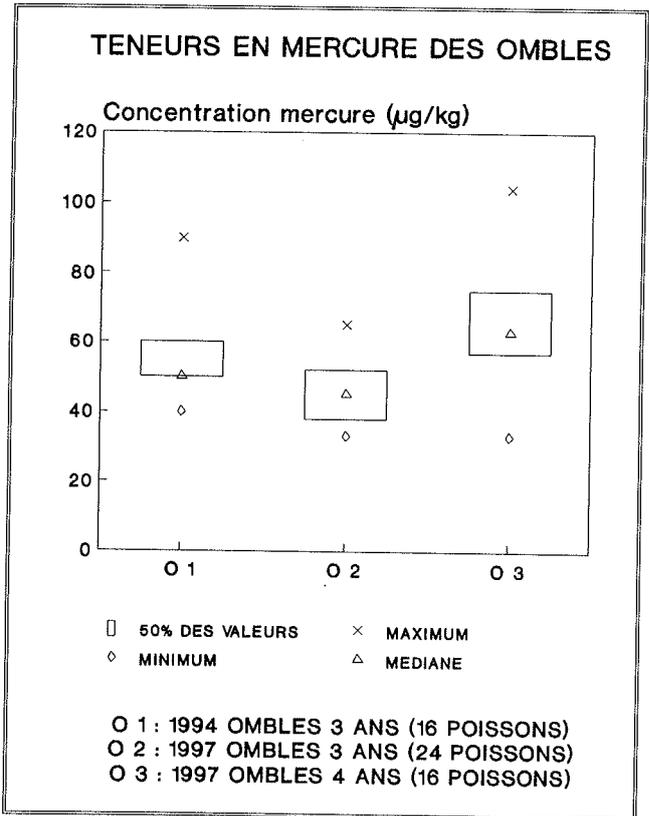
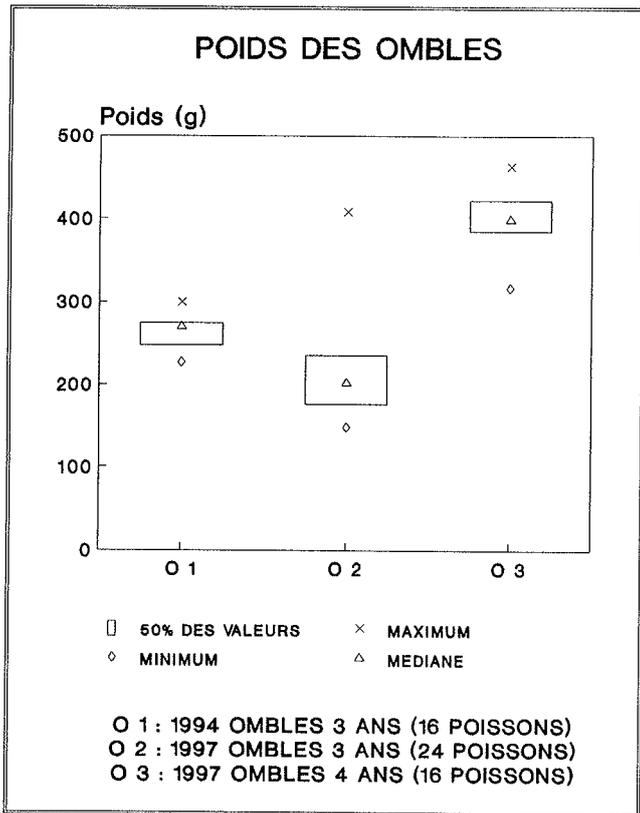


Figure 2 : Les ombles chevaliers

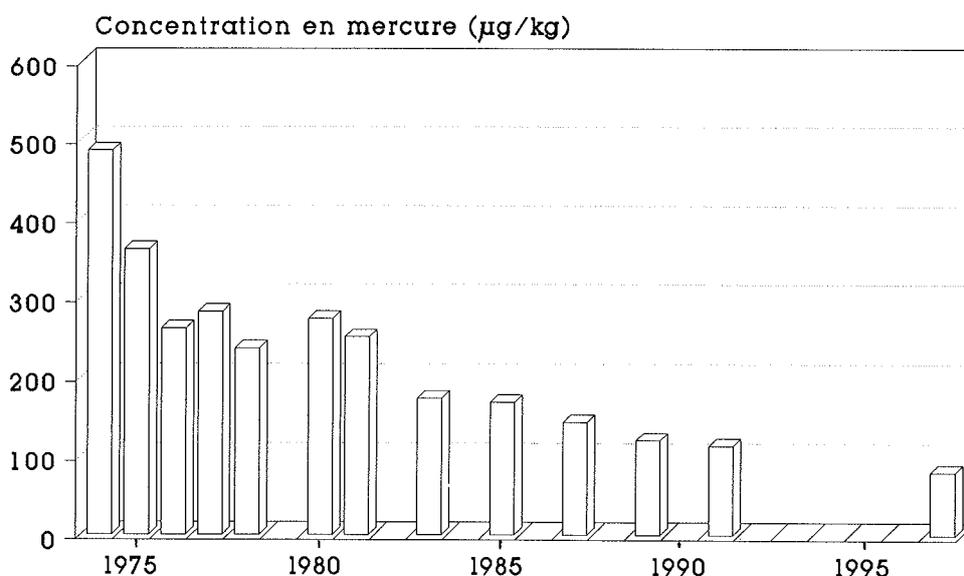
- **Mercur**

Les valeurs moyennes calculées pour les ombles de 3 et 4 ans sont respectivement de 46 et 65  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

Les valeurs quartiles, maximales et minimales observées pour les ombles du même âge analysés en 1997 sont plus faibles que celles de 1994 (figure 2).

La diminution de la teneur en mercure de la chair des poissons est illustrée par l'évolution des concentrations moyennes des lottes (figure 3). Les concentrations mercurielles sont bien inférieures aux concentrations maximales fixées par la législation (valeur limite fixée à 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

## TENEURS EN MERCURE DES LOTTES DE 51 A 100 GRAMMES.



**Figure 3 :** Evolution de la teneur en mercure des lottes (en 1997, toutes les lottes sont prises en considération pour le calcul de la teneur moyenne, quel que soit leur poids)

- **Organochlorés**

Pour les polychlorobiphényles, les observations antérieures (CORVI et al., 1988; 1995) 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 et 180,
- les ombles chevaliers sont nettement plus contaminés que les lottes.

La teneur moyenne des ombles de 3 ans est de 177  $\mu\text{g}/\text{kg}$  alors qu'elle atteignait 290  $\mu\text{g}/\text{kg}$  en 1994 et 319  $\mu\text{g}/\text{kg}$  en 1993.

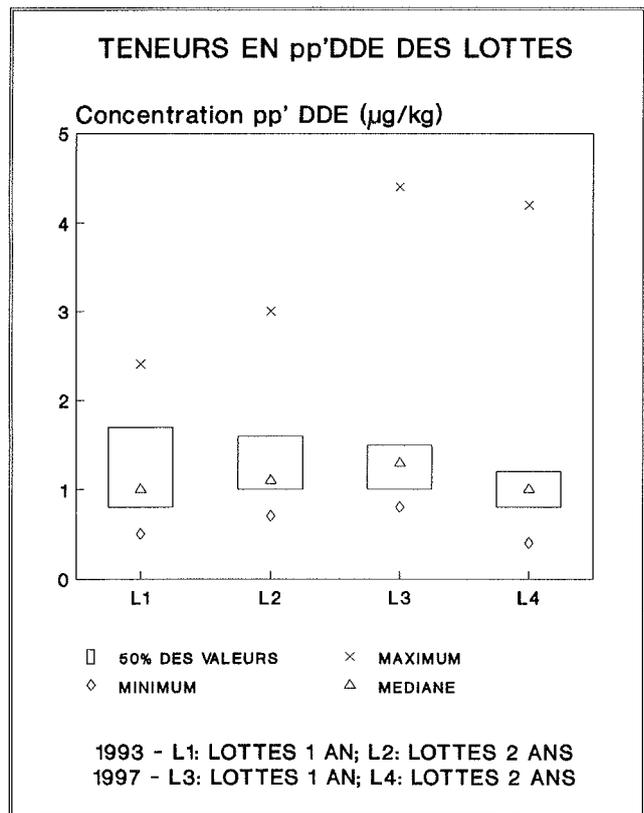
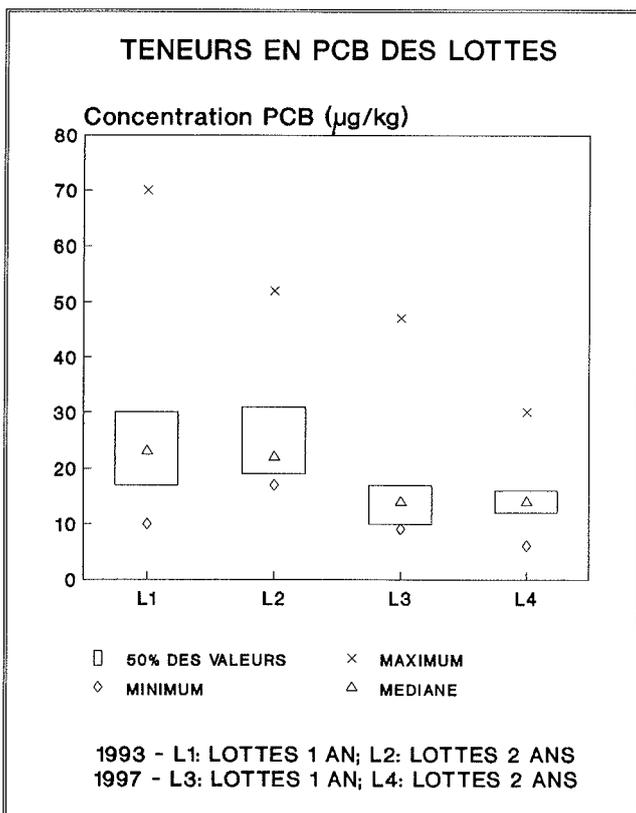
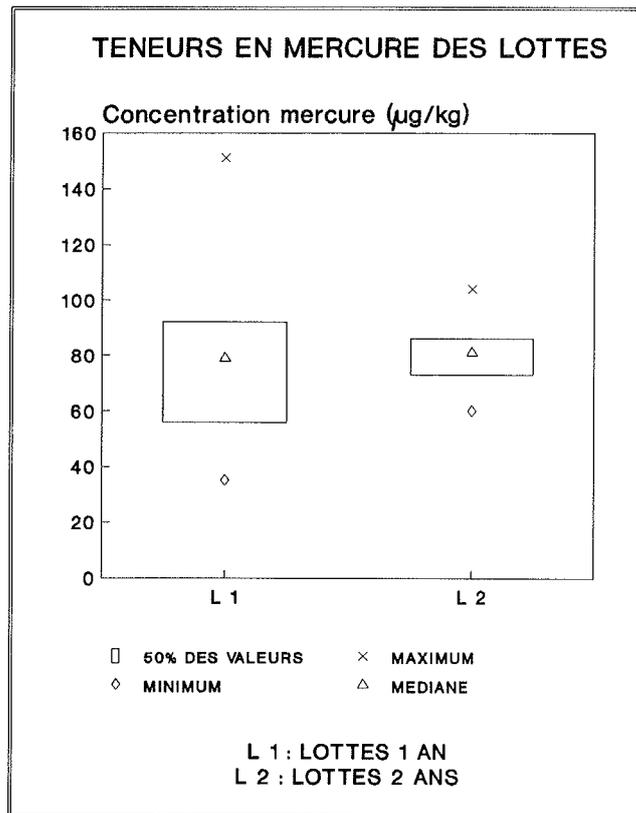


Figure 4 : Les lottes

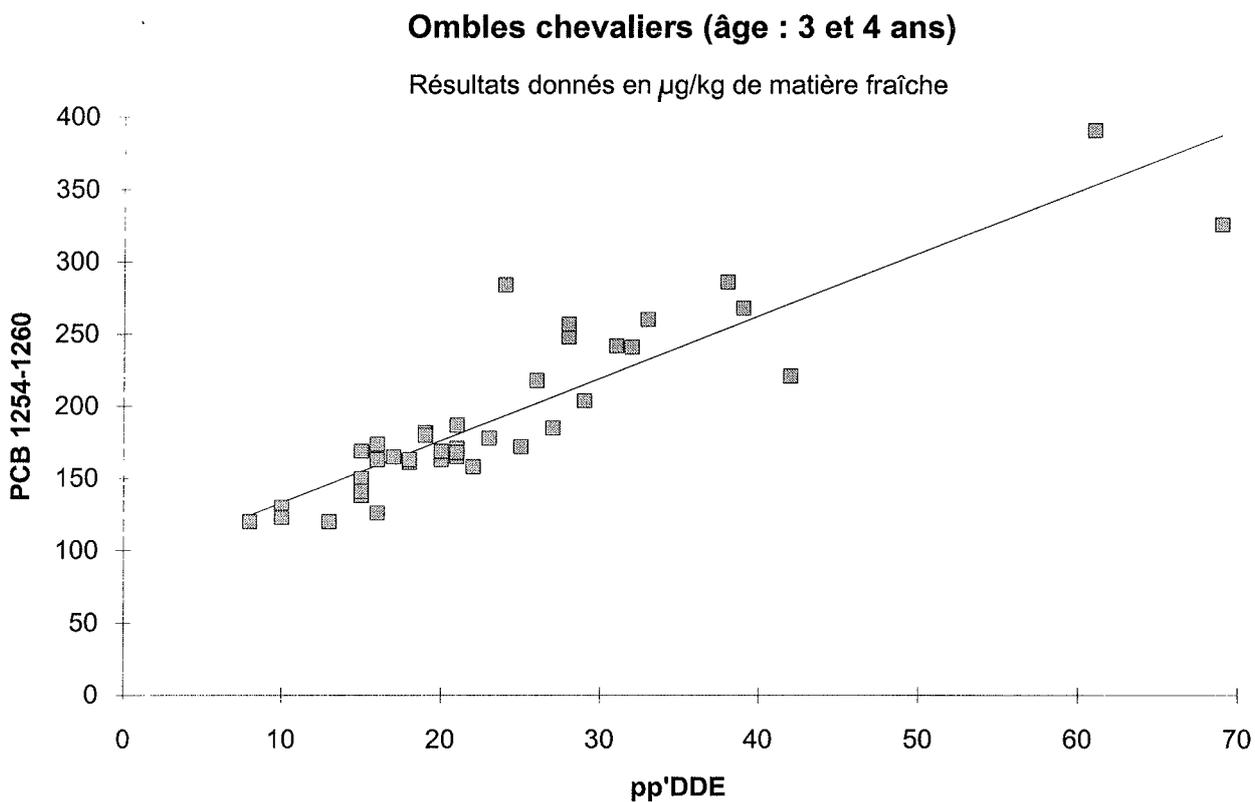
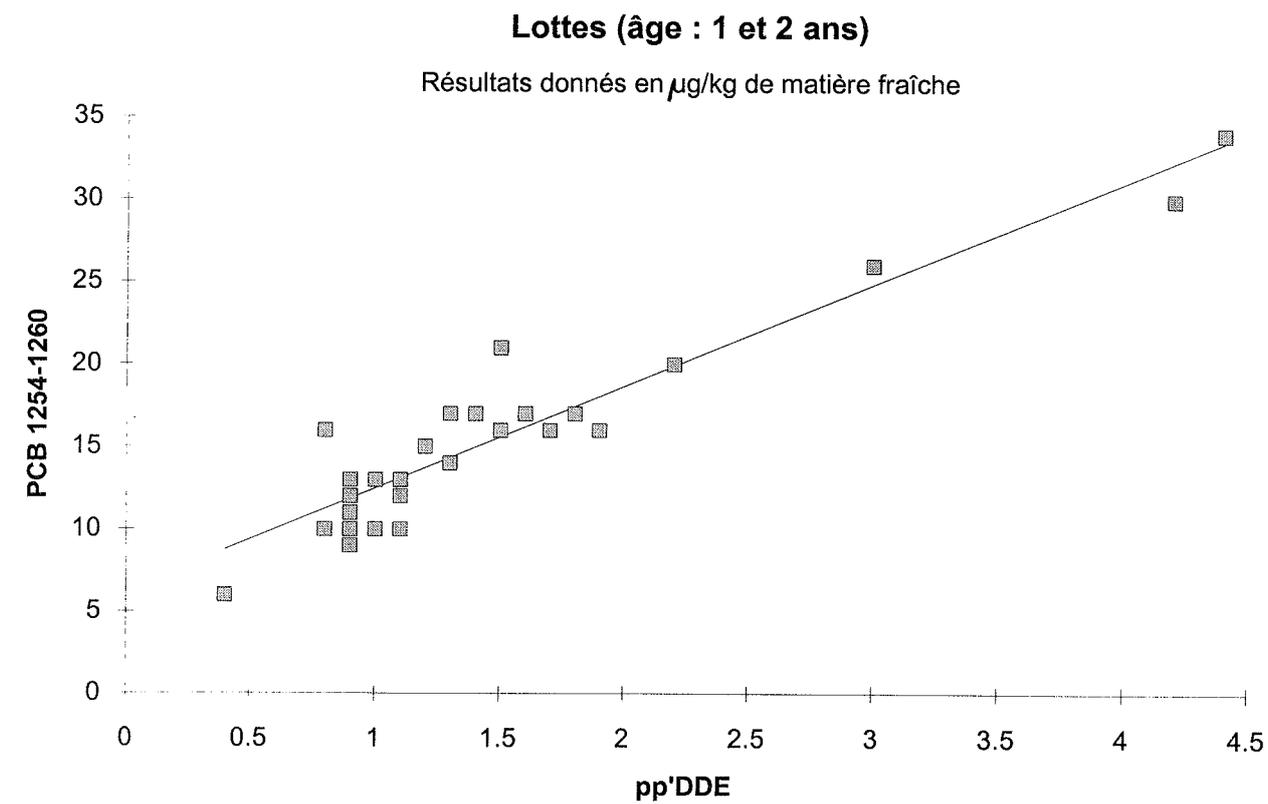


Figure 5 : Corrélation entre les teneurs en PCB et pp'DDE

La diminution de cette concentration moyenne est en partie due au fait que les poissons analysés cette année sont de petite taille (Tableau 1). Mais elle est suffisamment importante pour traduire une amélioration quant à la contamination par les PCB. Celle-ci est d'ailleurs clairement illustrée dans le cas de la lotte par le figure 4 : toutes les concentrations de PCB observées en 1997 sont inférieures à celles de 1993. La taille des poissons, dans ce cas, ne peut être mise en cause puisqu'aucune différence significative dans les poids n'est décelable.

A l'exception de quelques valeurs maximales plus élevées, ce phénomène est également observable dans le cas du pp'DDE. Du fait de sa grande liposolubilité, ce composé s'accumule dans les poissons et, pour les ombles, la forte contamination comparée à la lotte est nettement confirmée (figures 2 et 4).

Une bonne corrélation entre les concentrations de PCB et de DDE est observée dans les deux espèces de poissons analysées (figure 5). Les concentrations en PCB des poissons analysés sont inférieures à la tolérance législative fixée à 1'000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

## 4.2 Moules

- *Métaux lourds*

Les figures 6A et 6 B illustrent les résultats obtenus pour les principaux métaux analysés.

Afin de pouvoir comparer les résultats de cette campagne à ceux de la campagne 1995 (CORVI et al., 1996), les résultats de la campagne 1995 sont intégrés dans ces figures.

Les teneurs en **zinc** des dreissènes varient de 117 à 189  $\mu\text{g}/\text{g}$  de matière sèche. Les sites de Vidy et de la Venoge qui présentaient en 1995 les teneurs les plus élevées n'apparaissent plus comme particulièrement contaminés. Par contre, la concentration observée à Meillerie est la plus élevée.

Les teneurs en **cuivre** sont relativement homogènes sur l'ensemble des sites (environ 20  $\mu\text{g}/\text{g}$ ) avec cependant, comme en 1995, une concentration plus élevée observée au large de Thonon (38.8  $\mu\text{g}/\text{g}$ ) et également de Meillerie (42  $\mu\text{g}/\text{g}$ ).

Les valeurs du **nickel** ne varient pas notablement par rapport à 1995. Cependant, la forte teneur observée à Lutry lors de la campagne précédente n'est pas relevée cette année.

Le **cadmium** et le **chrome** n'évoluent pas de façon très significative : la légère amélioration observée devra être confirmée.

Enfin le **plomb**, qui présentait lors de la campagne précédente une grande variabilité spatiale, voit ses concentrations s'homogénéiser sur l'ensemble des sites et les concentrations élevées observées antérieurement sur les prélèvements de la Venoge et de Vidy sont en nette régression.

- *Les PCB et les organoétains*

Les polychlorobiphényles ne sont observés que sur le site de Vidy (0.37  $\mu\text{g}/\text{g}$ ). La contamination marquée de la Venoge lors des campagnes précédentes ne se distingue plus. Dans tous les sites hormis Vidy, les concentrations en PCB sont inférieures à la limite de détection (0.1  $\mu\text{g}/\text{g}$ ).

Parmi les 12 échantillons analysés, seules les moules du Bouveret contiennent des organoétains (TBT et DBT), dans des concentrations supérieures à celles mesurées lors de la précédente campagne de 1995 (0.082  $\mu\text{g}/\text{g}$  TBT et 0.041  $\mu\text{g}/\text{g}$  DBT). Par manque d'échantillon, l'analyse n'a pas pu être répétée pour confirmer ces valeurs. Le TBT n'étant pas utilisé dans des produits phytosanitaires, et la vente de peintures antifouling contenant ce composé étant interdite, cette contamination reste inexplicée. Le site mérite d'être surveillé.

Dans tous les autres sites, les organoétains ne sont plus détectés.

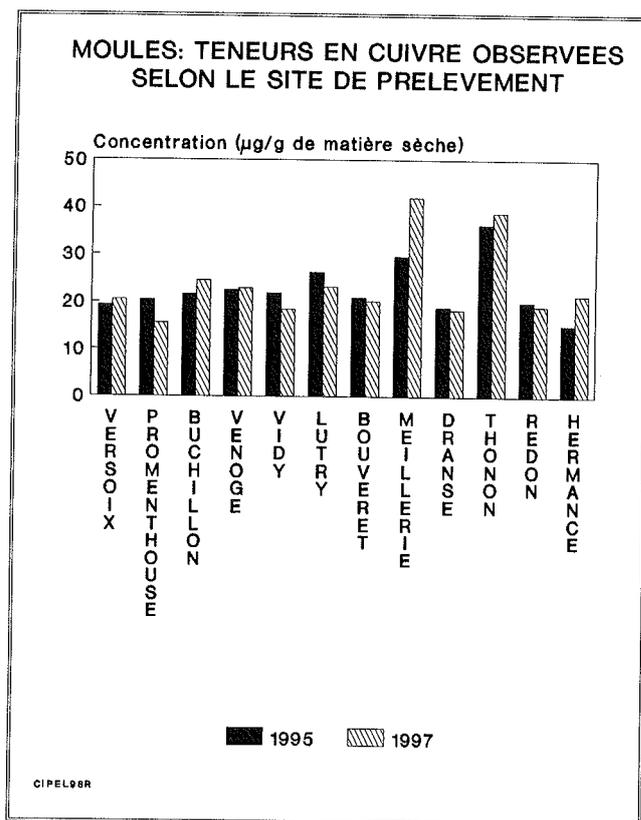
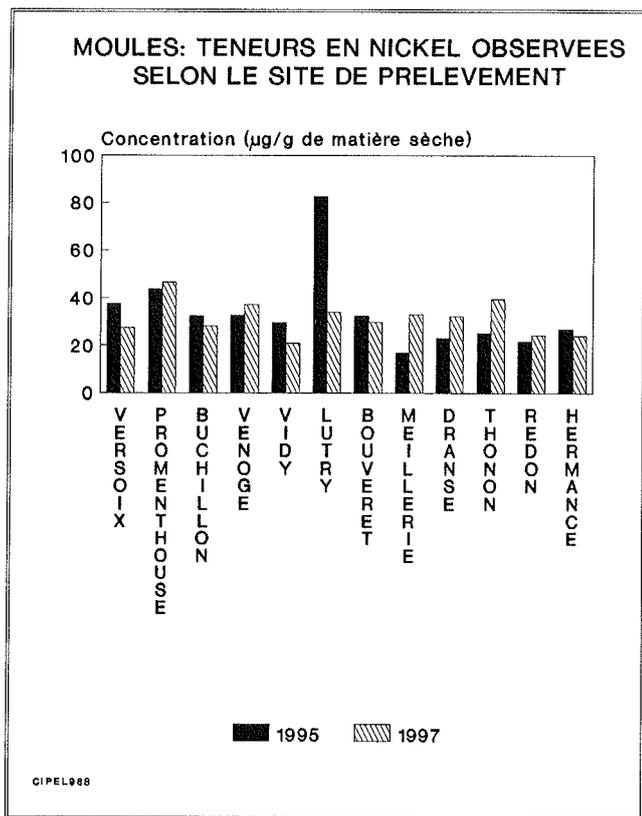
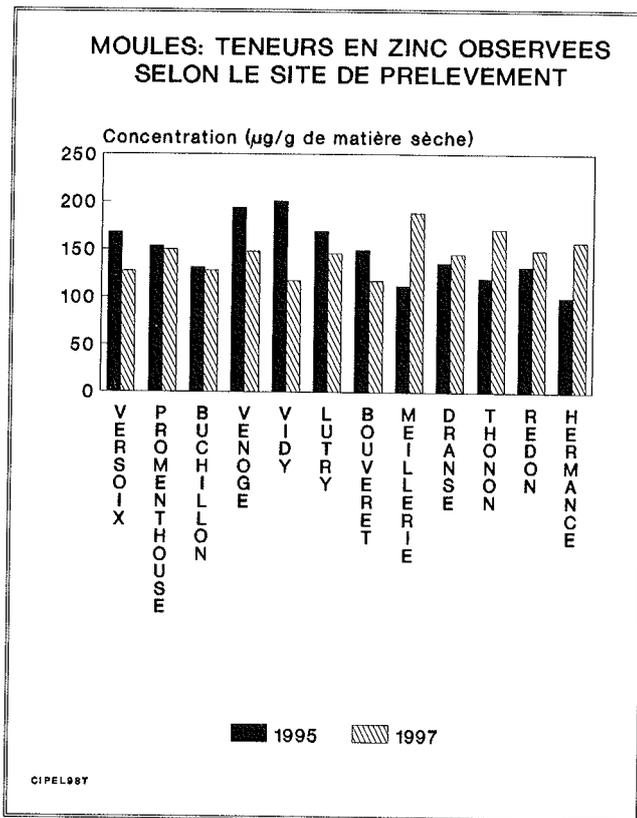


Figure 6A : Teneurs métalliques de *Dreissena polymorpha* pour les différents sites étudiés

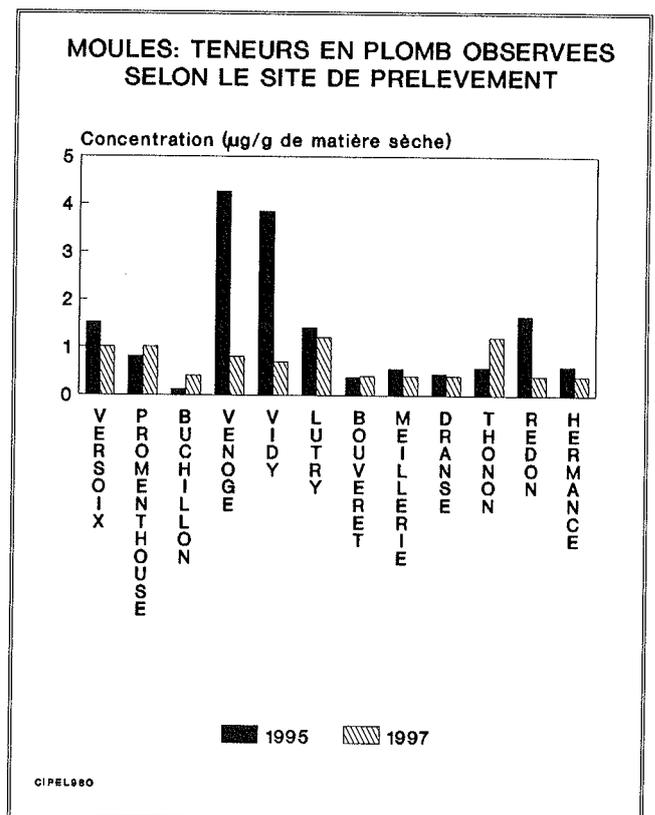
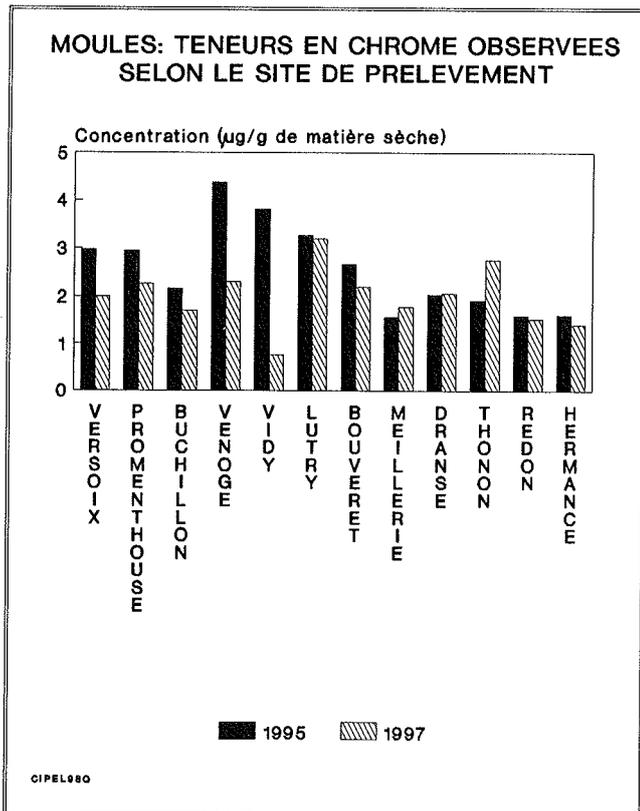
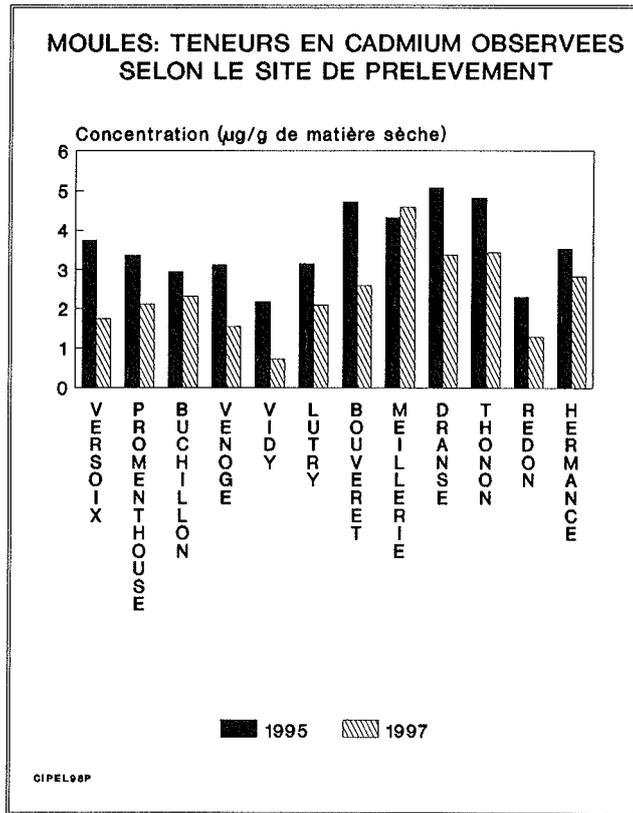


Figure 6B : Teneurs métalliques de *Dreissena polymorpha* pour les différents sites étudiés

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

Echantillons	TBT	DBT	% poids sec
Bouveret	5.16	0.88	5
Buchillon	nd	nd	6.7
Dranse	nd	nd	6.5
Hermance	nd	nd	6.6
Lutry	nd	nd	6.4
Meillerie	nd	nd	5
Promenthouse	nd	nd	4.8
Redon	nd	nd	6.8
Thonon	nd	nd	4.3
Venoge	nd	nd	6.3
Vidy	nq	nq	8.4
Versoix	nd	nd	7.2

TBT : tributylétain

nd : non détecté

DBT : dibutylétain

nq : non quantifiable

La limite de quantification (10 fois la valeur du bruit de fond) est de :

- 0.27  $\mu\text{g/g}$  TBT
- 0.19  $\mu\text{g/g}$  DBT

La limite de détection (3 fois la valeur du bruit de fond) est de :

- 0.08  $\mu\text{g/g}$  TBT
- 0.06  $\mu\text{g/g}$  DBT.

Les différences de ces limites par rapport à celles de la campagne 1995, sont dues à un changement d'appareillage.

## 5. CONCLUSIONS

Les teneurs en mercure de la chair des ombles chevaliers demeurent basses et 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.

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.

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

- **cadmium** : pollution certaine pour le Bouveret, la Dranse, Thonon, Meillerie et l'Hermance,
- **chrome, cuivre, zinc et nickel** : situation intermédiaire sur l'ensemble des sites avec quelques points proches de la classification "pollution certaine" et méritant, pour cela, une surveillance accrue (Meillerie et Thonon pour le cuivre et la Promenthouse pour le nickel),
- **plomb** : situation intermédiaire pour la Versoix, la Promenthouse, la Venoge, Vidy, Lutry et Thonon et absence de pollution pour les autres sites.

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

## ANNEXE

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

Métaux	Classe de qualité *			
	1	2	3	4
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

- \* Classe 1 : absence de pollution  
 Classe 2 : situation intermédiaire  
 Classe 3 : pollution certaine  
 Classe 4 : pollution importante.

**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, Cl. 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, Cl. 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.
- CRETENOY, L., GERDEAUX, D., ANGELI et 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.
- 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.
- 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.
- TUKEY, J.W. (1977) : *Exploratory data analysis.* Addison-Wesley Publishing Co, Reading, 688 p.