

## **MÉTAUX ET MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX DU LÉMAN**

### **METALS AND ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN GENEVA LAKE WATERS**

**CAMPAGNE 2012**

PAR

**Didier ORTELLI et Patrick EDDER**

SERVICE DE LA CONSOMMATION ET DES AFFAIRES VÉTÉRINAIRES (SCAV), CP 76, CH - 1211 GENÈVE 4 Plainpalais

**Audrey KLEIN**

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

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

**Stéphan RAMSEIER GENTILE**

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

#### **RÉSUMÉ**

*Le programme de surveillance de base des eaux du Léman confirme les résultats des années précédentes. Les teneurs en métaux lourds demeurent stables et relativement faibles. Celles-ci satisfont pleinement aux exigences requises pour les eaux de boisson. Les concentrations en pesticides totaux dans le lac se stabilisent depuis 2008 et oscillent entre 0.1 et 0.2 µg/L. Seule une substance fait état de teneurs en nette augmentation depuis 2009 : le métalaxyl. Les causes de cet accroissement ainsi que l'origine de ce fongicide restent inconnues à ce jour. Toutefois, les concentrations individuelles de chaque pesticide sont restées inférieures à celles fixées dans la législation pour une eau de boisson (soit 0.1 µg/L par composé et 0.5 µg/L pour la totalité des substances).*

#### **ABSTRACT**

*The monitoring program for Lake Geneva confirms the results of previous years. The heavy metal concentrations remained stable and relatively low. They comply fully with the requirements for drinking water. Concentrations of total pesticides in the lake have stabilized since 2008, ranging between 0.1 and 0.2 µg/L. Only one substance gave surprising results: metalaxyl. Concentrations of metalaxyl have been increasing steadily since 2009 without any explanation about the source. All individual concentrations measured have remained well below those required for drinking water (0.1 µg / L per compound, and 0.5 µg/L for all compounds).*

## 1. INTRODUCTION

La présence de micropolluants dans les eaux du bassin versant lémanique et du lac est une préoccupation majeure de la CIPEL. Une veille consacrée aux micropolluants dans les eaux brutes est nécessaire afin de garantir et pérenniser l'usage des eaux du lac pour l'alimentation en eau potable moyennant un traitement simple. Chaque année, la CIPEL réalise un programme d'analyses pour la recherche de micropolluants dans le lac car ce dernier représente un milieu stable (intégrant la pollution) et adéquat pour une bonne visualisation des pollutions.

## 2. ÉCHANTILLONNAGE (FIGURE 1, TABLEAU 1)

Pour la surveillance de base des teneurs en métaux lourds et en produits phytosanitaires, des échantillons sont prélevés deux fois par année au centre du Léman, à la station SHL2 (figure 1) à différentes profondeurs, après brassage éventuel des eaux (printemps) et en période de stratification (automne). Le prélèvement du printemps a été effectué le 8 mars 2012 et celui d'automne le 11 octobre 2012 (LAZZAROTTO et KLEIN, 2012).

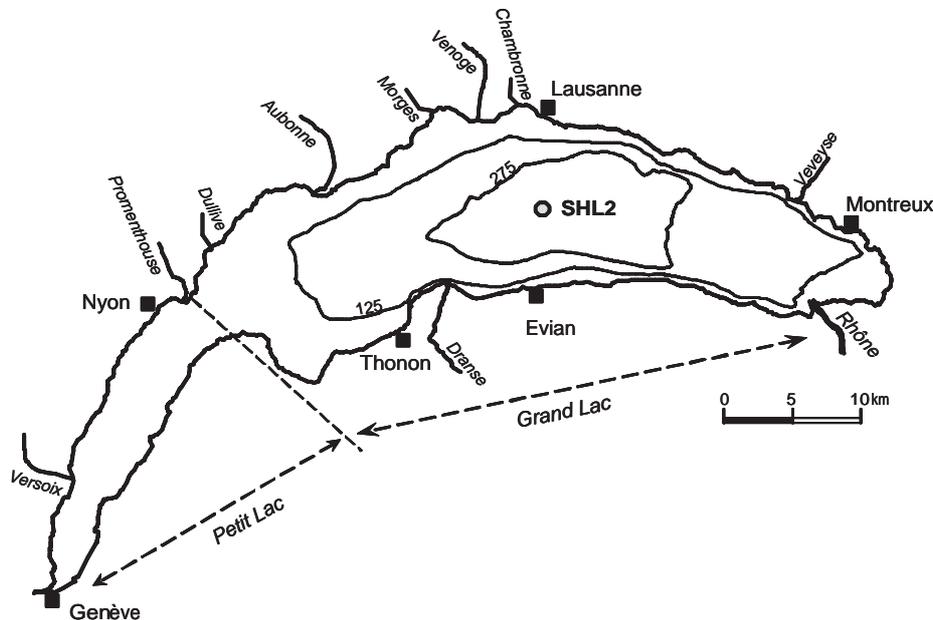


Figure 1 : Situation du point de prélèvement - station SHL2.

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

4 échantillons ont été prélevés pour analyses de métaux lourds (plomb, cadmium, chrome, cuivre et mercure) :

<b>Métaux</b> :	08.03.2012 :	mélange 1 :1 des niveaux 1 m et 30 m
<b>Métaux</b> :	08.03.2012 :	mélange 1 :1 des niveaux 200 m et 305 m
<b>Métaux</b> :	11.09.2012 :	mélange 1 :1 des niveaux 1 m et 30 m
<b>Métaux</b> :	11.09.2012 :	mélange 1 :1 des niveaux 200 m et 305 m

8 échantillons ont été prélevés pour analyses de pesticides ainsi que de quelques résidus de médicaments :

<b>Pesticides</b> :	08.03.2012	prélèvements à SHL2 à 1, 30, 100 et 305 m
<b>Pesticides</b> :	11.09.2012	prélèvements à SHL2 à 1, 30, 100 et 305 m

### 3. MÉTHODOLOGIE

#### 3.1 Analyses chimiques

##### *Métaux*

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

##### *Pesticides*

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

##### *Médicaments*

Huit principes actifs médicamenteux d'intérêt car synthétisés ou formulés sur les sites industriels situés dans le bassin versant du Rhône valaisan ont été rajouté à la méthode de dosage des pesticides.

#### 3.2 Contrôles

Le laboratoire ayant réalisé les analyses est accrédité selon les prescriptions des normes ISO/CEI 17025:2005 pour les laboratoires d'essai. Cette exigence contraint à la mise en place d'une assurance qualité, au respect des bonnes pratiques professionnelles et donc à ce que tout soit mis en œuvre pour garantir la qualité des résultats. La confiance en des mesures correctes, principalement pour les pesticides, est également assurée par la participation du laboratoire à diverses campagnes d'intercalibration dont, entre autres, celles organisées par la CIPEL. Les résultats des inter-calibrations organisées par la CIPEL en 2012 font l'objet du rapport de STRAWCZYNSKI (2013) au sein du présent document.

### 4. MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU LÉMAN

#### 4.1 Métaux (Tableaux 1 et 2)

Les concentrations mesurées en métaux lourds sont stables par rapport aux années précédentes. Les teneurs totales en éléments métalliques toxiques (mercure, plomb, cuivre, cadmium et chrome) demeurent faibles et respectent les valeurs de références pour l'eau potable ainsi que les exigences relatives à la qualité des eaux pour les lacs et cours d'eau (Ordonnance suisse sur la protection des eaux (OEaux), Directive 2008/105/CE du parlement européen et du Conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau et Circulaire 2007/23 du Ministère français de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de l'aménagement du territoire définissant des normes de qualité environnementales provisoires des 41 substances chimiques impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau).

Tableau 1 : Campagne du 8 mars 2012. Léman - Grand Lac (Station SHL 2).  
Table 1 : Survey done on 8 March, 2012. Lake Geneva - Grand Lac (SHL 2).

Profondeur (m)	Plomb (µg/L)	Cadmium (µg/L)	Chrome (µg/L)	Cuivre (µg/L)	Mercure (µg/L)
mélange 1 et 30 m	< 0.5	< 0.02	< 0.1	0.6	< 0.1
mélange 200 et 305	< 0.5	< 0.02	< 0.1	0.6	< 0.1

Tableau 2 : Campagne du 11 septembre 2012. Léman - Grand Lac (Station SHL 2).  
 Table 2 : Survey done on 11 September 2012. Lake Geneva - Grand Lac (SHL 2).

Profondeur (m)	Plomb ( $\mu\text{/L}$ )	Cadmium ( $\mu\text{/L}$ )	Chrome ( $\mu\text{g/L}$ )	Cuivre ( $\mu\text{g/L}$ )	Mercure ( $\mu\text{g/L}$ )
mélange 1 et 30 m	< 0.5	< 0.02	0.2	1.4	< 0.1
mélange 200 et 305 m	< 0.5	< 0.02	0.2	1	< 0.1

#### 4.2 Pesticides (phytosanitaires) (figures 2 et 3)

Les valeurs en pesticides totaux mesurés dans le lac en 2012 s'inscrivent dans la continuité de ce qui est observé depuis 2008. Les concentrations totales de pesticides oscillent entre 0.1 et 0.2  $\mu\text{g/L}$  quelle que soit la profondeur de l'eau analysée (figure 2). Du point de vue de la santé publique, les valeurs mesurées sont donc inférieures aux réglementations suisse et française fixant une valeur maximale à 0.5  $\mu\text{g/L}$  de pesticides totaux pour les eaux de boisson. Il faut toutefois souligner que localement et ponctuellement, les concentrations mesurées peuvent être très largement supérieures à celles du point de prélèvement SHL2 comme le démontre le suivi des eaux du Rhône (BERNARD et al. 2013).

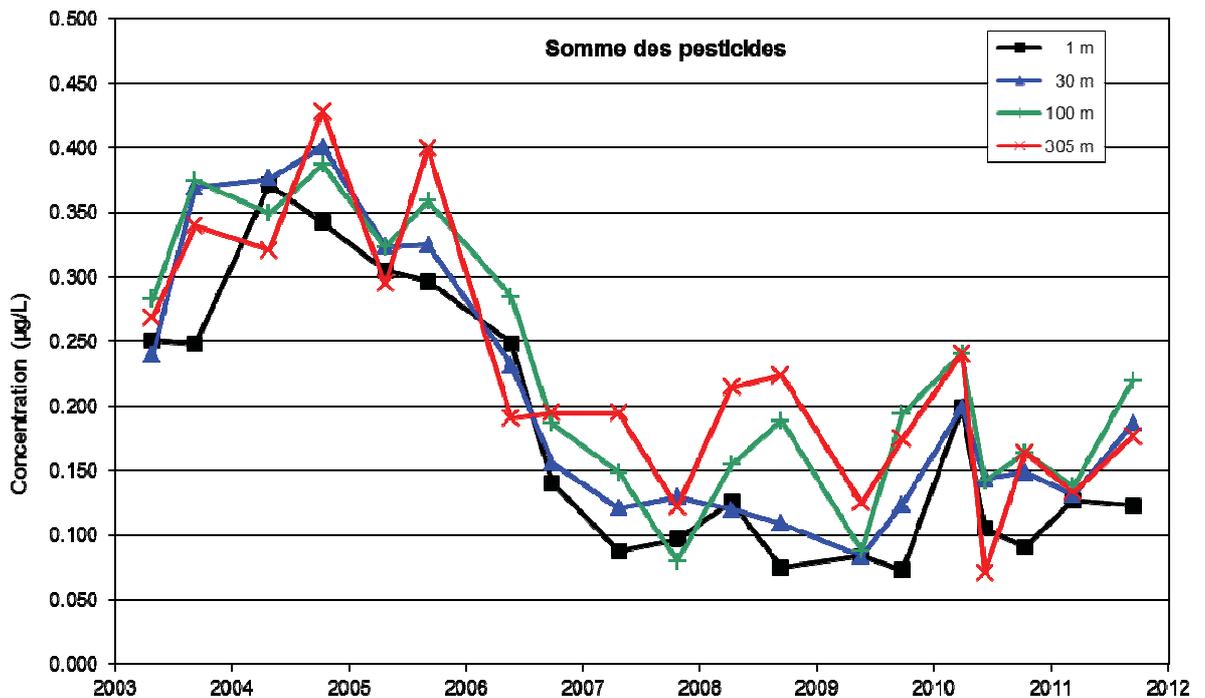


Figure 2 : Evolution des concentrations en pesticides totaux recherchés au centre du Léman (station SHL2) de 2004 à 2012 pour 4 profondeurs.

Figure 2 : Change in the total concentrations of the pesticides surveyed in the center of Lake Geneva (SHL2) between 2004 and 2012 at 4 depths.

Parmi les 399 substances recherchées, 54 substances différentes (57 en 2011) ont été détectées dans le lac au moins une fois lors des campagnes de mars et septembre. Toutes les concentrations individuelles mesurées demeurent inférieures à 0.1 µg/L qui correspond à la limite maximale autorisée dans les eaux potables pour une substance individuelle.

Sept substances ont été mesurées à des teneurs supérieures à 0.010 µg/L. Il s'agit de 3 métabolites de l'atrazine, de l'amidosulfuron, du métalaxyl, de la simazine et de la terbuthylazine. La figure 3 montre plus spécifiquement l'évolution des concentrations pour les pesticides décelés en plus fortes concentrations (> 0.010 µg/L) entre les campagnes 2004-2012. L'augmentation progressive de la concentration en métalaxyl observée depuis 2009 s'est confirmée en 2012. Malgré les investigations menées, les raisons de cette augmentation n'ont toujours pas pu être déterminées. Aussi, la surveillance spécifique de ce composé se poursuivra. Le métalaxyl a également fait l'objet d'une calibration interlaboratoires organisée par la CIPEL afin de s'assurer qu'il ne s'agissait pas d'un biais analytique. Les premiers résultats semblent montrer que ce n'est pas le cas.

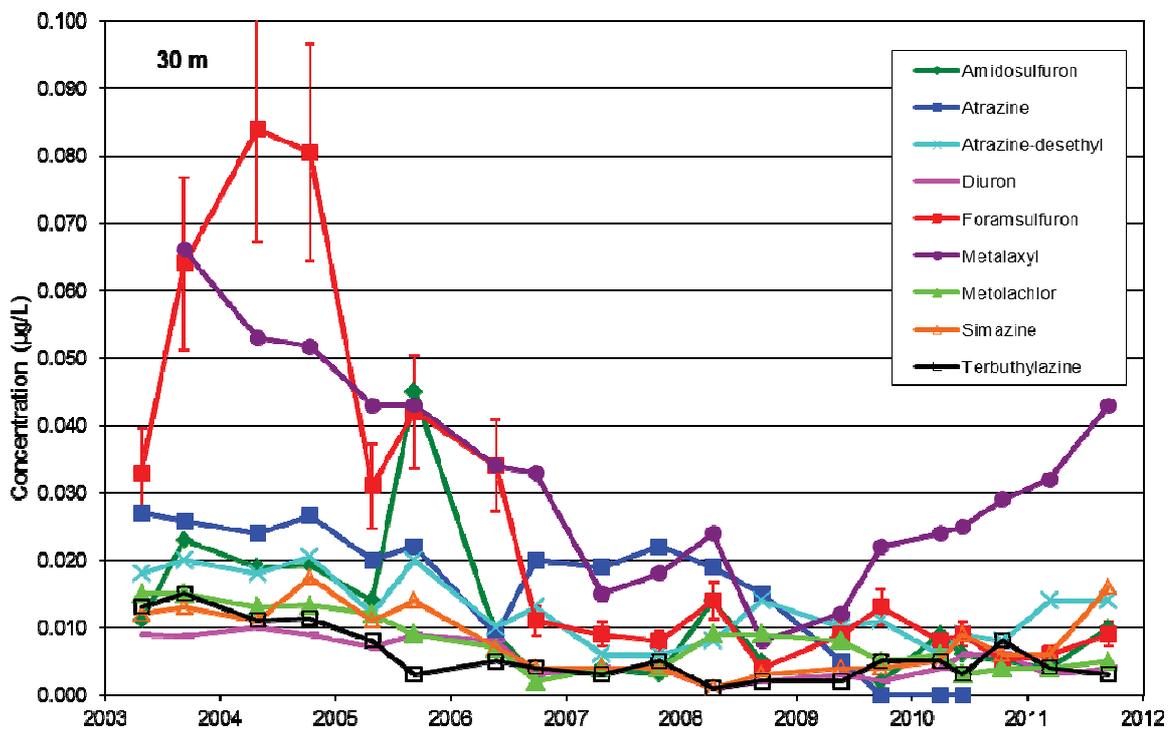


Figure 3 : Evolution des concentrations en divers pesticides au centre du Léman à 30 m (station SHL2) de 2004 à 2012.

Figure 3 : Change in the concentrations of some pesticide at 30 m in the center of Lake Geneva (SHL2) between 2004 and 2012.

Les résultats détaillés des campagnes de mesures réalisées en 2012 sont donnés dans le tableau 3. Les herbicides sont le plus représentés et plus précisément les composés (principes actifs ou métabolites) de la famille des triazines puisqu'ils représentent à eux seuls entre un tiers et la moitié de la somme des pesticides décelés.

Tableau 3 : Produits phytosanitaires décelés dans le Léman à SHL2 le 8 mars et le 11 septembre 2012  
 Table 3 : Pesticides detected in Lake Geneva samples at SHL2 of 8 March and 11 September 2012

Concentration en µg/L		08.03.2012				11.09.2012			
Pesticides	Type	1m	30m	100m	305m	1m	30m	100m	305m
Acibenzolar-S-methyl	Fongicide	0.001	0.003	0.001	0.002				
Ametryn	Herbicide	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002
Amidosulfuron	Herbicide	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	<b>0.010</b>	0.009	<b>0.011</b>
Atrazine-2-hydroxy	Herbicide	0.003	0.005	0.004	0.004	0.009	<b>0.011</b>	<b>0.013</b>	<b>0.011</b>
Atrazine-desethyl	Herbicide	<b>0.013</b>	<b>0.014</b>	<b>0.014</b>	<b>0.012</b>	<b>0.010</b>	<b>0.014</b>	<b>0.018</b>	0.009
Atrazine-desethyl-2-hydroxy	Herbicide	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001		
Atrazine-desethyl-desisopropyl	Herbicide	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
Atrazine-desisopropyl	Herbicide	0.002	0.003	0.003	0.003	0.008	0.005	<b>0.011</b>	0.005
Azoxystrobin	Fongicide	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.003	0.001	0.002
Boscalid	Fongicide			0.001					0.001
Butafenacil	Herbicide						0.001		0.002
Carbendazim	Fongicide	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001	0.001	0.001
Chlorotoluron	Herbicide	0.002	0.002	0.002	0.003	0.001	0.003	0.004	0.003
Cyclosulfamuron	Herbicide	0.002	0.001	0.002	0.001				
Cyproconazole	Fongicide	0.003	0.003	0.003	0.004	0.002	0.003	0.005	0.005
Dicyclanil	Insecticide		0.001	0.001	0.001				
Dimethachlor	Herbicide	0.001	0.001	0.002	0.001		0.001	0.002	0.001
Dimethoate	Insecticide						0.003		
Dimethomorph	Fongicide			0.001		0.001			
Diuron	Herbicide	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004	0.005	0.003
Ethoxysulfuron	Herbicide	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003
Fenarimol	Fongicide	0.001	0.001	0.002	0.002		0.001		0.002
Fensulfotion	Insecticide	0.002					0.003		
Fludioxonil	Fongicide		0.001						
Flutriafol	Fongicide	0.004	0.004	0.004	0.005				
Foramsulfuron	Herbicide	0.005	0.006	0.005	0.004	0.006	0.009	0.007	0.01
Furalaxyl	Fongicide	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002
Iodosulfuron-methyl	Herbicide	0.003	0.003	0.003	0.003		0.004	0.003	0.005
Isoproturon	Herbicide	0.001	0.001	0.002	0.002		0.002	0.002	0.002
Linuron	Herbicide	0.001		0.001	0.002		0.001		0.001
Mesotrione	Herbicide	0.001		0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002
Metalaxyl	Fongicide	<b>0.034</b>	<b>0.032</b>	<b>0.03</b>	<b>0.028</b>	<b>0.021</b>	<b>0.043</b>	<b>0.043</b>	<b>0.048</b>
Methamidophos	Insecticide	0.003	0.003	0.003	0.004			0.005	
Metobromuron	Herbicide	0.002	0.001	0.002	0.002		0.002	0.002	0.002
Metolachlor	Herbicide	0.004	0.004	0.005	0.002	0.001	0.005	0.005	0.004
Metsulfuron-methyl	Herbicide			0.001	0.001		0.001	0.001	
Oxadiargyl	Herbicide						0.002		
Penconazol	Fongicide		0.001		0.001		0.001	0.001	0.001
Penthoat							0.004		
Prometryn	Herbicide	0.002	0.001	0.003	0.002		0.001	0.002	0.001
Propiconazole	Fongicide	0.004	0.004	0.004	0.005	0.002	0.004	0.005	0.004
Propoxur	Insecticide				0.001	0.001			
Propyzamide	Herbicide		0.001		0.001		0.001		
Pymetrozine	Insecticide							0.001	
Sebuthylazine	Herbicide					0.002	0.001	0.002	
Secbumeton	Herbicide				0.001				0.001

Simazine	Herbicide	0.006	0.006	0.006	0.005	<b>0.011</b>	<b>0.016</b>	0.02	<b>0.017</b>
Simazine-2-hydroxy	Herbicide		0.001		0.001		0.001	0.001	0.001
Tebuconazole	Fongicide					0.001	0.001		
Terbumeton	Herbicide	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001	0.002	0.001
Terbuthylazine	Herbicide	0.004	0.004	0.005	0.005	<b>0.020</b>	0.003	<b>0.026</b>	0.003
Terbuthylazine-2-hydroxy	Herbicide	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.006	0.008	0.006
Terbuthylazine-desethyl	Herbicide	0.002	0.002	0.003	0.002	0.005	0.004	0.005	0.004
Terbutryn	Herbicide	0.001	0.001	0.001	0.001			0.001	
Valifenalate	Fongicide						0.001		
Somme des pesticides		0.127	0.131	0.138	0.133	0.123	0.187	0.22	0.177
Nombre de substances décelées		37	39	40	43	25	43	35	35

### 4.3 Médicaments (figure 4)

Comme les années précédentes, quelques principes actifs médicamenteux produits dans le bassin versant du Rhône ont été intégrés dans la méthode "pesticides". L'irbesartan a été ajouté à la liste mais celui-ci n'a pas été décelé dans les eaux du lac. Le carisoprodol (relaxant musculaire), la mépivacaine (anesthésique) et la carbamazépine (antiépileptique) restent à des concentrations élevées et du même ordre de grandeur que les années précédentes. Les mesures prises par les autorités valaisannes afin de limiter les rejets industriels ne semblent pas (encore) porter leurs fruits.

Tableau 4 : Médicaments décelés dans le Léman à SHL2 le 8 mars et le 11 septembre 2012.  
Table 4 : Drugs detected in the Lake Geneva sampling at SHL2 of 8 March and 11 September 2012.

Conc. en µg/L	08.03.2012				11.09.2012			
	1m	30m	100m	305m	1m	30m	100m	305m
Bupivacaïne	0.004	0.004	0.004	0.004	0.002	0.004	0.004	0.003
Carbamazépine	0.038	0.037	0.034	0.032	0.018	0.031	0.036	0.033
Carisoprodol	0.055	0.052	0.047	0.045	0.043	0.071	0.063	0.081
Chloroprocaine	-	-	-	-	-	-	-	-
Irbesartan	-	-	-	-	-	-	-	-
Mépivacaïne	0.037	0.054	0.047	0.045	0.009	0.031	0.038	0.034
Prilocaine	0.008	0.011	0.01	0.009	0.006	0.012	0.011	0.01
Ticlopidine	-	-	-	-	-	-	-	-

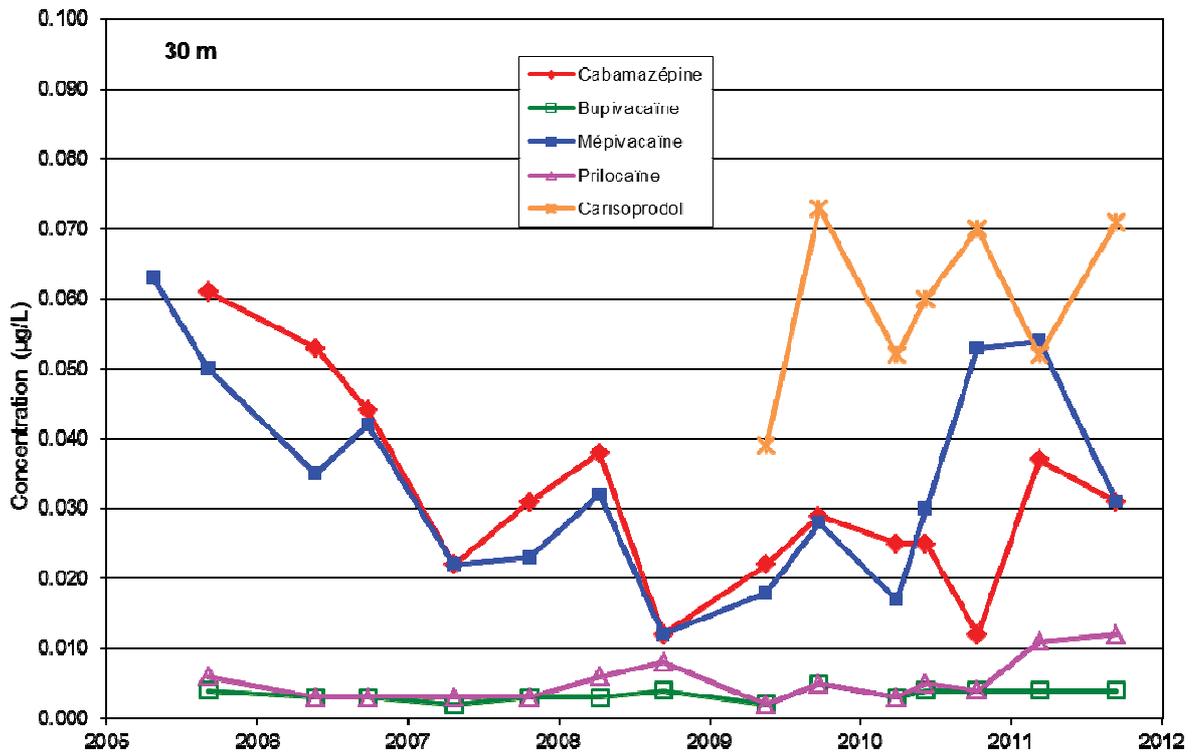


Figure 4 : Evolution des concentrations de quelques médicaments depuis 2006 au centre du Léman à 30 m (station SHL2).

Figure 4 : Change in some pharmaceutical concentration since 2006 at 30m depth in the centre of Lake Geneva (SHL2).

#### **4.4 Modélisation du flux de micropolluants issus des rejets de stations d'épuration (STEP) dans le bassin lémanique**

Le projet initié en 2011 a vu le jour concrètement cette année. La problématique n'est pas nouvelle pour la CIPEL, qui lançait pour la 1<sup>ère</sup> fois une campagne d'analyses de micropolluants dans plusieurs STEP de son territoire en 2005 et 2006 (KLEIN et RAPIN, 2007). Depuis, les services cantonaux et départementaux ont réalisé un certain nombre d'analyses de substances chimiques dans les eaux usées domestiques, attestant de leur présence à des concentrations parfois élevées (CONDAMINES, 2013).

L'analyse chimique des micropolluants étant complexe et coûteuse, elle ne peut être envisagée pour chacune des 219 STEP du bassin lémanique ni même des quelques 5'000 km de cours d'eau principaux qui couvrent le territoire de la CIPEL. La modélisation des flux de micropolluants est une approche alternative et complémentaire qui permettra de réaliser un bilan de flux des substances issues des rejets de STEP dans les milieux naturels (cours d'eau et lac) et ainsi de pouvoir modéliser l'évolution des teneurs en micropolluants dans le bassin lémanique selon différentes stratégies de réduction visant à améliorer la qualité générale des eaux. Les conclusions de ce travail devraient aider à l'exécution de la nouvelle ordonnance sur la protection des eaux (OEaux) dans le cadre de l'élimination des micropolluants provenant des eaux usées.

### **5. CONCLUSIONS**

Les conclusions du programme 2012 de surveillance de base sont sans surprise et confirment les résultats des années précédentes. Les teneurs en métaux lourds des eaux du Léman demeurent stables et relativement faibles. Celles-ci satisfont pleinement aux exigences requises pour les eaux de boisson au sens des diverses législations.

Les concentrations en pesticides totaux se stabilisent depuis 2008 et oscillent entre 0.1 et 0.2 µg/L. L'augmentation régulière de métalaxyl, sans néanmoins en trouver l'origine, reste préoccupante. Toutefois, les concentrations individuelles mesurées sont largement inférieures à celles fixées pour une eau de boisson (0.1 µg/L par composé) et aucun nouveau pesticide n'a été décelé en concentration significative.

Pour les médicaments, on constate toujours des concentrations très élevées (comparativement aux pesticides) de certains principes actifs. Le problème des rejets industriels dans le Rhône par les industries pharmaceutiques n'est donc toujours pas résolu.

Des efforts doivent être poursuivis afin d'atteindre les objectifs pour les eaux du lac fixés dans le plan d'action 2011-2020. Pour une meilleure connaissance et veille par rapport aux résidus médicamenteux, la CIPEL va dès 2013 renforcer son suivi de ces substances dans les eaux du lac.

## BIBLIOGRAPHIE

- BERNARD, M., ARNOLD, C. et MANGE, P. (2013) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2012, 66-77.
- Circulaire 2007/23 du 7 mai 2007 du Ministère français de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de l'aménagement du territoire définissant des normes de qualité environnementales provisoires des 41 substances chimiques impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau
- CONDAMINES, M. (2013) : Contrôle des stations d'épuration (STEP). Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2012, 164-182.
- DIRECTIVE CE/98/83 du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine - Journal officiel des Communautés européennes du 05.12.1998.
- DIRECTIVE 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau - Journal officiel des Communautés européennes du 24.12.2008.
- KLEIN, A. et RAPIN, F. (2007) : Contrôle des stations d'épuration (STEP). Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2006, 205-223.
- LAZZAROTTO, J. et KLEIN A. (2013) : Evolution physico-chimique des eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2012, 16-46.
- OEaux (1998) : Ordonnance du 28 octobre 1998 sur la protection des Eaux (état au 1er janv. 2008) (Suisse).
- OMS (2006) : "Guidelines for Drinking-water Quality", first addendum to third edition", 3rd edition. Organisation Mondiale de la Santé, Geneva.
- OSEC (1995) Ordonnance du DFI sur les substances étrangères et les composants dans les denrées alimentaires du 26 juin 1995 (Etat le 1er janvier 2009)
- ORTELLI, D., EDDER, P., RAPIN, F. et RAMSEIER GENTILE, S. (2012) : Métaux et micropolluants organiques dans les rivières et les eaux du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2011, 51-66.
- STRAWCZYNSKI, A. (2013) : Analyses comparatives interlaboratoires. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2012, 183-192.