

La contamination du Léman par les micropolluants

Revue de 40 ans d'études

Jean-Luc LOIZEAU¹, Patrick EDDER², Luiz Felipe DE ALENCASTRO³, Claude CORVI⁴ et Stéphan RAMSEIER GENTILE⁵

Ms. reçu le 15 août 2013, accepté le 30 septembre 2013

Abstract

Lake Geneva pollution by micropollutants – a review of 40 years of study. – Lake Geneva drains a watershed of about 8000 km², subject to anthropogenic pressures due to a large population, agriculture, and industries. Contaminants released by these activities may eventually end up in the lake water, sediments and biota. For more than 40 years, the International Commission for Lake Geneva Protection (Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman), and research institutes located around the lake, look after these contaminants by following the evolution of analytical technics.

This review particularly focuses on the evolution of the lake contamination by mercury, PCBs, pesticides, drugs and some emerging pollutants. Mercury and PCBs were the first contaminants detected in sediments in the 1970s. These contaminants were particularly targeted because of their propensity to bioaccumulate in organisms and biomagnify in the food chain, and because of their high ecotoxicity. If the contamination of fish by mercury seems controlled with values ~10 times lower than the legal limits, PCBs still pose problems for fatty fish such as Arctic char (*Salvinus alpinus*). Improved techniques for analyzing organic products revealed the presence in the waters of more than one hundred pesticides and thirty pharmaceuticals. In addition, contamination of Foramsulfuron in 2005, from industry, has almost reached the legal limit for drinking water. This review shows that the contamination of the lake over the last 40 years has evolved with the growing presence of many contaminants, either by the release of new substances or by improving analytical techniques. Monitoring of water quality is essential to act early enough to reduce inputs in the lake. And special vigilance must be maintained for both 'old' pollutants (Hg, PCBs) and emerging contaminants such as pharmaceuticals, microplastics, and products of industrial synthesis.

Keywords: Lake Geneva, micropollutants, mercury, PCBs, emerging contaminants, pesticides, pharmaceuticals

Résumé

Le Léman draine un bassin versant de près de 8000 km², soumis à une pression anthropique liée à une large population, à l'agriculture et aux industries. Les contaminants émis par ces différents acteurs peuvent se retrouver dans la colonne d'eau, les sédiments et les organismes du lac. Depuis plus de 40 ans la Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman, ainsi que les institutions de recherche sises autour du lac, traquent ces contaminations en suivant l'évolution des techniques analytiques. La présente revue s'intéresse particulièrement à l'évolution de la contamination du lac par le mercure, les PCB, les pesticides, les médicaments et certains polluants émergents.

Le mercure et les PCB sont les premiers contaminants décelés dans les sédiments dans les années 1970. Ces contaminants sont particulièrement ciblés de par leur propension de bioaccumulation dans les organismes et de bioamplification dans la chaîne trophique, et leur écotoxicité élevée. Si la contamination des poissons par le mercure semble maîtrisée avec des valeurs 10 fois inférieures aux limites légales, les PCB posent encore des problèmes pour les poissons gras tels l'omble chevalier (*Salvinus alpinus*).

¹ Corresponding author. Institut F.-A. Forel, Section des sciences de la Terre et de l'environnement, Faculté des sciences, Université de Genève, CH-1290 Versoix; et Institut des sciences de l'environnement, Université de Genève.

² Service de la Consommation et des Affaires Vétérinaires, CH-1211 Genève.

³ Laboratoire Central Environnemental (GR-CEL), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL / ENAC / IIE / GR-CEL, station 2, CH-1015 Lausanne.

⁴ Service de la Consommation et des Affaires Vétérinaires, CH-1211 Genève 4.
Adresse actuelle: 243, ch. des Volandes, F-74380 Cranves-Sales.

⁵ Services industriels de Genève, Pôle Environnement, CH-1211 Genève 2.

L'amélioration des techniques d'analyse des produits organiques a mis en évidence la présence dans les eaux de plus d'une centaine de pesticides et d'une trentaine de produits pharmaceutiques, dont on ne connaît généralement pas les effets écotoxiques sur l'écosystème lacustre. De plus, une contamination en 2005 par du Foramsulfuron, d'origine industrielle, a presque atteint la limite légale pour les eaux de boisson.

Cette revue montre que la contamination du lac au cours des 40 dernières années a évolué avec la présence grandissante du nombre de contaminants, soit par l'émission de nouvelles substances, soit par l'amélioration des techniques analytiques. La surveillance de la qualité des eaux est primordiale pour agir suffisamment tôt afin de réduire les immissions dans le lac. Ainsi une vigilance particulière doit être maintenue, autant pour les polluants «anciens» (Hg, PCB) que pour les contaminants émergents tels que les médicaments, les microplastiques et les produits de synthèse industrielle.

Mots-clés : Léman, micropolluants, historique, mercure, PCB, polluants émergents, pesticides, médicaments

1. Introduction

Toutes les substances chimiques utilisées par l'homme peuvent se retrouver potentiellement dans l'environnement, que ce soit sous leur forme initiale ou transformée lors de processus de dégradation ou de métabolisation par les organismes vivants. Les micropolluants sont des substances inorganiques (p.ex. métaux et métalloïdes), organiques (PCB, produits phytosanitaires, médicaments), ou organométalliques (organoétain) présentes en très faibles concentrations dans l'environnement (de l'ordre du microgramme par litre ou microgramme par kilogramme de matière), mais ayant des effets nocifs pour les organismes vivants. Les progrès analytiques permettent de les identifier et de les mesurer à des concentrations très faibles dans notre environnement. La plupart d'entre eux sont probablement présents depuis longtemps, mais leur présence dans l'eau, les sédiments ou les poissons n'avait pas été décelée auparavant par manque de sensibilité analytique.

Le Léman (Fig. 1) est la plus grande réserve d'eau douce d'Europe occidentale avec un volume total de 89 km³ et une surface de 580,1 km². Il forme une frontière naturelle entre la Suisse (cantons du Valais, de Vaud et de Genève) et la France (département de Haute-Savoie). Il est formé de deux bassins, le Grand-lac à l'est (86 km³) et le Petit-lac à l'ouest (3 km³). Son affluent principal est le Rhône avec un débit annuel moyen de 182 m³/s (73% des apports) entrant à l'extrémité orientale et ressortant à l'extrémité occidentale du lac avec un débit de 250 m³/s. Le temps de résidence moyen des eaux est de 11,3 ans. La population permanente du bassin versant est d'environ 1 million d'habitants, à laquelle s'ajoute une capacité d'accueil touristique de plus de 600 000 personnes (CIPEL 2012a). En plus de sa vocation de milieu naturel et lieu d'activités récréatives, le lac est source d'eau potable après traitement simple avec environ 80 millions de m³ prélevés par année par 10 stations de traitement (pour alimenter essentiellement les villes de Genève et Lausanne (CIPEL 2012b)). Certaines stations ont toutefois recours à des

traitements plus sophistiqués tel que l'ozonation et le passage sur charbon actif pour assurer la qualité des eaux (Ramseier et al. 2013, ce volume). Finalement il reste un lieu de forte activité piscicole (Rapin et Gerdeaux 2013, ce volume).

Les micropolluants décrits dans cette revue sont le mercure, les PCB, les pesticides, les médicaments et autres polluants dits «émergents», substances nouvellement mises en évidence dans les eaux ces dernières années grâce à l'évolution des performances analytiques, essentiellement le développement de la chromatographie en phase liquide et la détection par spectrométrie de masse (Ramseier et al. 2013, ce volume). Après une brève description de leurs propriétés chimiques et écotoxicologiques, une synthèse de l'évolution des concentrations dans les eaux, les sédiments et les organismes le cas échéant, est présentée pour chaque type de polluant. Cette revue se base principalement sur les résultats des mesures effectuées par la CIPEL depuis 1962 dans le cadre de la surveillance de la qualité des eaux du lac.

2. Micropolluant inorganique : le mercure

Le mercure (Hg) est un polluant global, c'est-à-dire se retrouvant à l'échelle mondiale dans tous les compartiments de l'environnement. Le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) a initié un partenariat (UNEP Global Mercury Partnership) visant à protéger les humains et l'environnement des rejets de mercure et d'éliminer à terme les sources anthropiques de ce métal dans l'atmosphère, les eaux et les sols (<http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/>). Il est considéré comme un polluant prioritaire par l'Union européenne (Directive cadre sur l'eau 2008/105/EC) de par la toxicité de sa forme organique (le méthylmercure, MeHg) vis-à-vis des organismes et des risques potentiels pour la santé humaine. C'est un métal naturellement présent dans l'environnement, à des concentrations moyennes dans la croûte terrestre de 0,06 mg/kg (Wedepohl 1995) et 0,08 mg/kg dans les roches ignées (Turekian

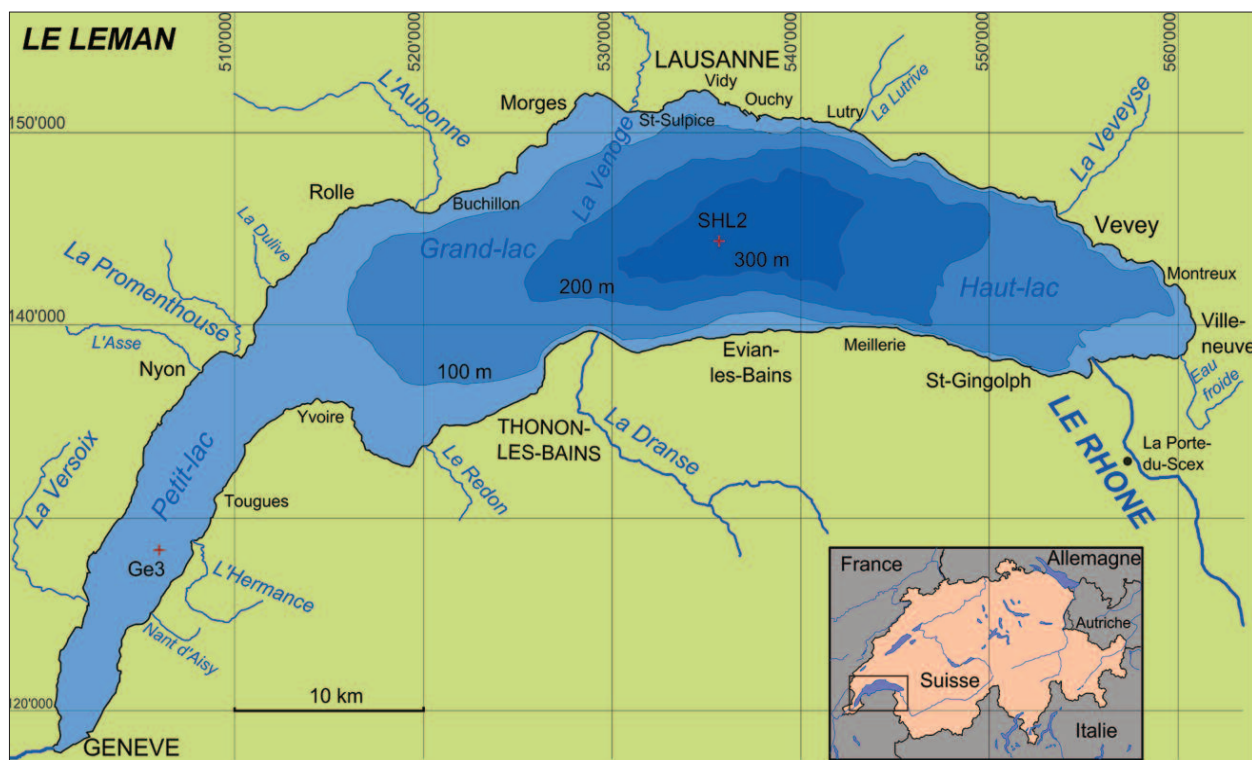


Fig. 1: Carte du Léman et de ses principaux affluents. Le point SHL2 correspond au site de surveillance de la CIPEL, le point Ge3 à celui surveillé par le canton de Genève.

Fig. 1: Map of Lake Geneva with majors tributaries. Red crosses indicate sites monitored by CIPEL (SHL2) and Canton of Geneva (Ge3).

et Wedepohl 1961). Cependant les activités humaines telles que la combustion des hydrocarbures fossiles, les activités minières, l'incinération des ordures ménagères ou les industries (usine de chlore-alcali) mettent en circulation une quantité importante de mercure. Ainsi le cycle naturel du mercure est largement perturbé avec une augmentation des émissions dans l'atmosphère d'un facteur 3 (GESAMP 2011). Une revue du cycle biogéochimique du Hg est présentée par Selin (2009). Ce cycle, dans le milieu aquatique, peut être résumé de manière simplifiée: le mercure est introduit dans le milieu aquatique sous forme inorganique (Hg^{2+}) soit par déposition atmosphérique, soit apporté par les rivières, essentiellement adsorbé à la surface des particules et des colloïdes (Morel et al. 1998). Dans la colonne d'eau, il peut être réduit sous forme élémentaire Hg^0 , volatile et réémis dans l'atmosphère. D'autre part il peut être méthylé (CH_3Hg^+) par l'activité bactérienne. Par sédimentation de ces particules, il est rapidement incorporé aux sédiments, qui constituent le réservoir principal de Hg dans ces systèmes. La méthylation du mercure se déroule en grande partie dans les sédiments. Le Hg entre dans la chaîne alimentaire sous forme de MeHg par l'intermédiaire du plancton, des poissons herbivores puis carnivores, avec des facteurs d'amplification pouvant atteindre 10 millions entre les concentrations dans l'eau et dans les poissons carnivores (USEPA 1997).

2.1. Toxicité et impact environnemental

L'exposition humaine au mercure (sous sa forme MeHg) passe essentiellement par la consommation de poissons contaminés. Le mercure est un neurotoxique qui attaque principalement le système nerveux central. Les adultes atteints présentent des troubles de sensibilité des bras et des jambes, de la vision et pouvant conduire à une ataxie (Clarkson et al. 2003). Une intoxication prénatale réduit le développement du cerveau du fœtus en inhibant la constitution et la migration des neurones. Historiquement, deux empoisonnements à large échelle sont connus: l'un dû aux rejets industriels de méthylmercure dans la Baie de Minamata (Japon) dans les années 1950 et l'autre à la fabrication de pain à base de semences traitées au mercure en 1956 et 1972 (Bakir et al. 1973).

Pour évaluer le potentiel toxique d'un polluant sur les organismes aquatiques, une comparaison est réalisée entre la mesure effectuée dans le milieu et la concentration la plus faible pour laquelle on ne mesure aucun effet sur l'environnement: la Probable No Effect Concentration, PNEC (European Commission 2003) ou la TEC (Threshold Effect Concentration) pour les sédiments (MacDonald et al. 2000). Si la concentration mesurée dans le milieu est supérieure à la PNEC, tout risque n'est pas exclu pour l'écosystème. La PNEC du mercure inorganique indiquée par

la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2008/105/EC) de la Commission européenne est de 47 ng/L, mais ne tient pas compte des effets de bioaccumulation. Il convient alors aux autorités de gérer le risque et décider des suites à donner à cette observation. Dans les sédiments, la TEC est de 0.18 mg/kg et la PEC (Probable Effect Concentration) est de 1.06 mg/kg. Ces valeurs de TEC et PEC n'ont pas été déterminées pour le MeHg.

2.2. Evolution de la contamination du Léman

Le mercure est le premier micropolluant ayant fait l'objet d'une surveillance particulièrement intensive dans le Léman et son bassin versant. On dénombre au cours des 40 dernières années plus de 10 500 analyses d'échantillons d'eau, de sédiment et de poisson.

2.2.1. La contamination des sédiments du Léman et de ses affluents

Les premières mesures de Hg dans les sédiments du Léman et de ses affluents datent de 1970, initiées par le groupe GEOLEM, association regroupant le Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM, France) et le Laboratoire de Sédimentologie et de Limnogéologie de l'Université de Genève pour l'étude géologique du Léman. Les premiers travaux montrent une contamination importante des sédiments du Léman (max. 2,2 mg/kg) et du Rhône (max. 2,4 mg/kg, Vernet et Thomas 1972) en comparaison des teneurs naturelles de 0,03 à 0,05 mg/kg. Ces auteurs pointent le Rhône comme source de la contamination du Léman, et plus particulièrement les déversements industriels dans les zones de Viège et de Monthey, avec des valeurs mesurées dans les canaux industriels de 3,1 et 52,2 mg/kg, respectivement. Des mesures effectuées sur les matières en suspension du Rhône indiquent une nette augmentation des concentrations à la Porte-du-Scex (situé à 5 km de l'embouchure du Rhône dans le Léman) de 1964 (0,17 mg/kg) à 1971 (1,4 mg/kg). Les quantités journalières émises par les industries sont estimées à 10 kg/j, puis sont réduites à moins de 0,5 kg/j après 1974 (Berner 1976).

L'évolution de la contamination des sédiments du Rhône et de ses affluents a fait l'objet d'un suivi annuel entre 1970 et 1988. Après une nette diminution à partir de 1973, de fortes contaminations sont à nouveau observées dans la région de Viège entre 1979 et 1985, suite au curage des canaux industriels (Favarger et Vernet 1989). Des teneurs de 25 mg/kg sont observées dans cette région, mais sont fortement diluées plus en aval et les concentrations dans le Rhône à l'embouchure et dans le lac ne semblent pas être affectées par ces remises en circulation du contaminant.

Les autres affluents du Léman montrent également des contaminations importantes en Hg: la Venoge, à l'aval de Cossonay en liaison avec l'usine d'incinération de Penthaz, l'Asse à Nyon (19 mg/kg) en relation avec l'industrie pharmaceutique (Vernet et al. 1977). Suite à la mise en évidence de ces rejets, des mesures de réduction des émissions sont observées les années suivantes par la diminution des concentrations sur ces sites.

Les sédiments de surface du lac ont fait l'objet de 3 investigations générales: 1978, 1983 et 1988 (Arbouille et al. 1989), et plusieurs localisées (Jaquet et al. 1980; Viel 1982). Les valeurs les plus élevées sont observées en 1978 (moyenne de 0,75 mg/kg) puis diminuent en 1983 (0,45 mg/kg) et restent stables en 1988 (0,47 mg/kg), ce qui correspond toujours à plus de 10 fois les teneurs naturelles.

L'historique de la contamination des sédiments du Léman peut être retracé grâce à l'étude de carottes de sédiments dans les différentes régions du lac, de l'embouchure du Rhône au Petit-lac (Dominik et al. 1992; Loizeau et al. 1989). La contamination industrielle est observée dès le début du 20^e siècle avec des concentrations passant des teneurs naturelles à 0,4 mg/kg dans les années 1940. Un premier événement est alors observé, avec un pic de concentration de 0,85 mg/kg au centre du lac (SHL2), datant de 1945-1950. Un deuxième pic de concentration est observé en 1971 en relation avec les émissions industrielles de Monthey, dans la vallée du Rhône. Puis les teneurs diminuent à partir des années 1980. La diminution des quantités de Hg stockées dans les sédiments en fonction de l'éloignement au Rhône amont indique que celui-ci est la source de ces deux contaminations, en 1971 (source connue) et en 1945-1950 (source inconnue). Une évaluation des stocks sédimentaires indique un total de 2,7 et 33 tonnes de Hg apportés respectivement par les événements de 1971 et 1945-1950 (Loizeau et al. 1989).

Le site du Léman actuellement le plus contaminé par le Hg est la Baie de Vidy, recevant les effluents de la station d'épuration des eaux et des déversoirs d'orage de Lausanne. Des concentrations supérieures à 1 mg/kg sont encore mesurées dans une zone restreinte autour de l'effluent (Pote et al. 2008, Bravo et al. 2011).

2.2.2. La contamination des poissons

Des mesures dans les poissons ont été effectuées en parallèle aux mesures dans les sédiments. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et la plupart des Etats ont admis pour la consommation humaine une concentration maximale dans les poissons de 0,5 mg/kg en général, et de 1 mg/kg pour les poissons carnivores comme le requin ou le thon.

Dans le Léman, plusieurs espèces de poisson ont été analysées au cours des dernières décennies, y compris les perches, les lottes et les corégones. Dans les perches d'un poids de 51-150g, les teneurs moyennes maximales ont été mesurées en 1973 avec 0,38 mg/kg (matière fraîche, MF), et 0,45 mg/kg pour les lottes. Certains individus de perche et de brochet dépassaient les 1 mg/kg (Berner 1976). La diminution des apports dans le Rhône se traduit par une diminution des concentrations observées dans les perches et les lottes au cours de 35 dernières années (Fig. 2). Les concentrations moyennes en 2008 sont de 0,048 mg/kg pour les ombles chevaliers, de 0,038 mg/kg pour les perches, et de 0,028 mg/kg pour les corégones (Ortelli et al. 2009a), soit une diminution d'un facteur 10 par rapport aux années 70. En 2012, une étude portant sur plusieurs espèces de poisson a comparé les concentrations de Hg en fonction du site de pêche (sédiments contaminés

à la Baie de Vidy et non contaminés au large du Boiron de Morges). Les concentrations en Hg total dans le muscle des poissons varient entre 0,02 et 0,26 mg/kg, la dernière valeur provenant d'une lotte du Boiron de Morges. Cette étude n'a pas pu mettre en évidence une différence de contamination des poissons entre les sites contaminés et non-contaminés (A Porta 2013).

3. Micropolluants organiques: les Polychlorobiphényles (PCB)

Les PCBs forment une famille de substances chlorées synthétisées dans les années 50 pour les besoins de l'industrie électrique (transformateurs et condensateurs). Cependant, de par leur grande stabilité, leur résistance au feu, leur plasticité, ils ont été rapidement utilisés dans de nombreuses applications comme fluides hydrauliques, composants de peintures, plastifiants, adjuvants dans les joints pour le béton armé, etc.

Les PCBs ont pour structure de base deux cycles phényles directement liés l'un à l'autre. Les atomes d'hydrogène des noyaux biphényles peuvent être substitués par des atomes de chlore dans les posi-

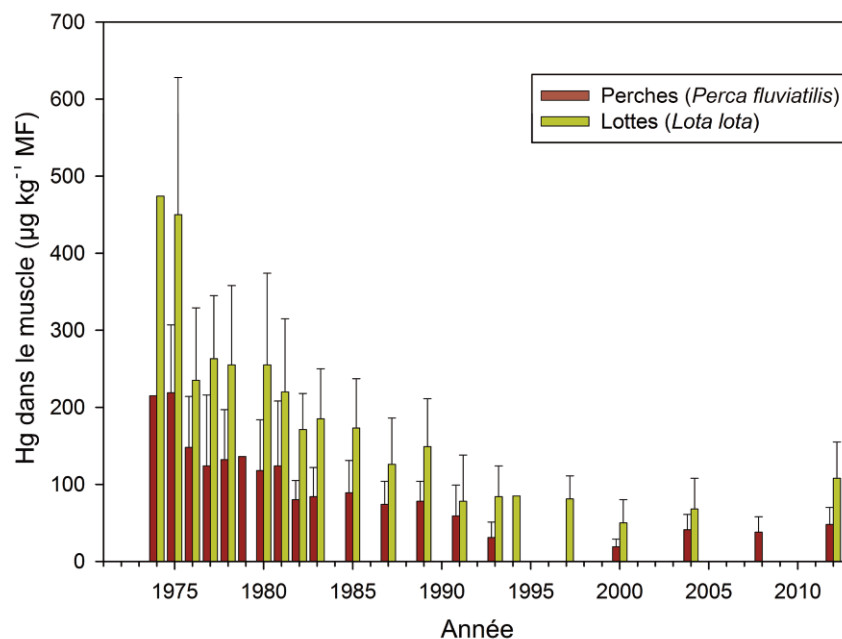


Fig. 2: Evolution de la teneur moyenne et écart-type de la distribution des concentrations en Hg dans les perches (*Perca fluviatilis*) et les lottes (*Lota lota*) du Léman entre 1975 et 2012. Les concentrations sont exprimées en µg de Hg par kg de matière fraîche (d'après données CIPEL 1976-2009 et A Porta (2013) pour les valeurs de 2012).

Fig. 2: Mean and standard deviation of Hg concentrations in perch (*Perca fluviatilis*) and burbot (*Lota lota*) in Lake Geneva between 1975 and 2012. Concentrations are expressed in µg of Hg per kg in fresh matter (data from CIPEL 1976-2009 and a Porta (2013) for 2012 data).

tions 2 à 6 et 2' à 6' (Fig. 3a). Selon le nombre d'atomes d'hydrogène substitués par des atomes de chlore, il existe 10 séries d'homologues, du monochloré jusqu'au deca-chloré. A l'intérieur de ces séries d'homologues se trouvent des congénères, molécules ayant le même nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et de chlore, se différenciant par l'emplacement de ses derniers sur le noyau benzénique (Fig. 3b). Le nombre total de composés individuels possibles est de 209. En généralisant, plus il y a de chlore dans la molécule, moins elle est soluble dans l'eau, et plus elle a tendance à s'adsorber sur les particules et à s'accumuler dans les lipides (bioaccumulation). Elle sera aussi moins dégradée.

Leurs excellentes propriétés à usage industriel font des PCB un des plus importants polluants de notre époque. Leur faible taux de dégradation, leur grande affinité pour les lipides, leur faible solubilité dans l'eau et leur forte adsorption sur les particules en suspension font que les PCB ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et ensuite s'amplifier au long des chaînes trophiques. Les PCB sont mobiles au sein des écosystèmes et l'on peut affirmer qu'aujourd'hui il ne se trouve aucun compartiment du globe terrestre qui ne soit pas contaminé par ces substances.

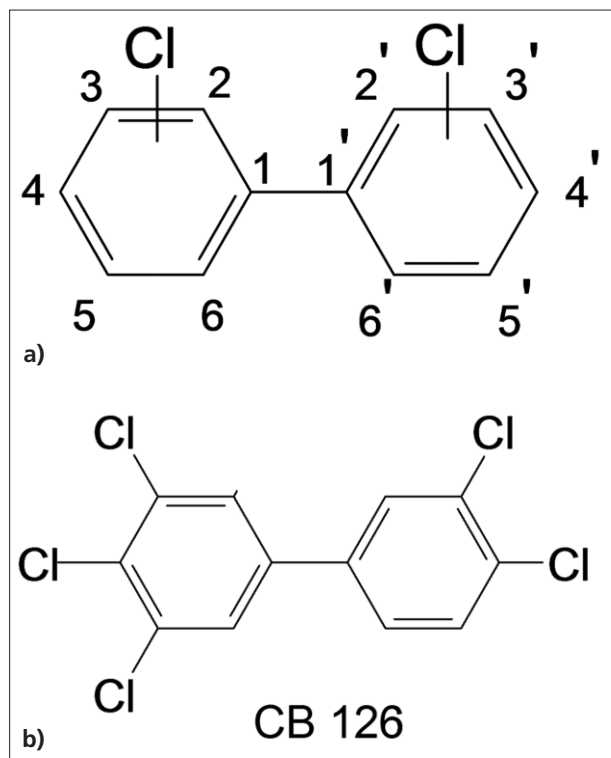


Fig. 3: a) formule générale des PCBs; b) formule du congénère coplanar 3,3',4,4',5-pentachlorobiphényle (CB-126).

Fig. 3: a) General chemical structure of PCBs; b) Coplanar congener structure of 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (CB-126).

Dans les années 70, la plupart des pays industrialisés ont arrêté la fabrication des PCB. Des mesures ont été prises pour les supprimer progressivement dans les installations existantes. On estime que plus d'un million de tonnes de PCB ont été produites à travers le monde avant l'arrêt progressif de fabrication dans les années 70 et 80, selon les pays, d'abord dans les pays occidentaux et ensuite dans l'ancien bloc de l'Est.

Cependant beaucoup de pays ont continué à les produire et ils se trouvent encore dans de nombreuses installations électriques, principalement dans les pays en voie de développement. Enfin, avec la Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POPs), entrée en vigueur en mai 2004 et ratifiée par plus de 150 pays, l'année 2025 a été fixée comme échéance pour leur élimination totale des transformateurs, condensateurs, etc. dans le monde entier.

Les principales sources d'entrée de PCB dans l'environnement sont aujourd'hui les anciennes décharges où des transformateurs et des déchets contenant des PCB ont été entreposés, les fuites dans les équipements électriques, les joints pour le béton, la recirculation par transport atmosphérique, les boues d'épuration. Etant des composés très stables, leur destruc-

tion nécessite une combustion à haute température (> 1000°C) ou une biodégradation contrôlée, techniques sophistiquées donc coûteuses.

Depuis qu'ils ont été observés pour la première fois dans des poissons de la Mer Baltique par S. Jensen en 1966 (Jensen 1966), la quantification des PCBs dans les échantillons environnementaux n'a cessé d'évoluer avec les progrès de la chimie analytique. Les premiers résultats étaient exprimés en «PCBs totaux». A partir des années 1980 il a été possible de quantifier les congénères individuellement et les concentrations ont été exprimées par rapport à l'addition des congénères les plus importants, les «congénères indicateurs» ou PCB_i (28, 52, 101, (118), 138, 153 et 180) ou en multipliant leur somme par un facteur pour estimer les teneurs en PCBs totaux. Aujourd'hui, suite aux progrès de l'écotoxicologie, les 12 congénères les plus toxiques (les DL-PCB) sont quantifiés et ensuite pondérés par un facteur de toxicité pour obtenir une valeur totale (cf. paragraphe suivant). Dans le Léman les analyses ont également suivi cette évolution.

3.1 Toxicité et impact environnemental

On considère que les PCBs n'ont pas une forte toxicité aiguë, c'est-à-dire qu'ils ne provoquent pas d'effets négatifs importants sur les populations exposées à court terme à de faibles concentrations. Certains effets, chloracnée, pigmentation de la peau, troubles respiratoires, communs à l'ingestion d'autres substances chlorées, ont été remarqués lors d'accidents avec l'ingestion accidentelle d'huiles de PCBs, comme à Yusho, au Japon en 1968 (Kuratsune et al. 1972).

Cependant les PCBs ont la propriété de se bioaccumuler et de se bioamplifier au long des chaînes trophiques et ainsi présenter un risque de toxicité chronique, c'est-à-dire au cours d'une exposition à long terme. Ils sont considérés comme responsables d'importants effets sur les espèces animales, créant principalement des perturbations au niveau du système reproducteur, pouvant mener à la disparition des espèces. Ainsi, comme pour d'autres organochlorés, les PCBs sont soupçonnés d'être responsables de la disparition de la loutre dans des écosystèmes où leur nourriture (poissons) est fortement contaminée (Gutleb 2000). Ils participeraient également dans la raréfaction des rapaces (aigles, faucons) en perturbant le système de formation de la coquille de leurs œufs au même titre que d'autres organochlorés tel le célèbre pesticide DDT (dicloro-diphényle-trichloréthane).

Les mécanismes des effets toxiques des PCBs ne sont pas tous bien connus et varient selon la structure de la molécule du congénère étudié. On leur attribue des

effets sur le système hormonal (perturbateurs endocriniens), toxicité sur les systèmes nerveux et immunitaire et certains sont considérés comme cancérigènes.

Les PCBs sont séparés en 2 groupes principaux: le premier avec les congénères les plus toxiques (12 congénères), n'ayant pas du tout d'atome de chlore en position ortho (ou position 2, 2', 6 et 6') sur les cycles benzéniques ou alors ayant seulement un atome de chlore, et un second groupe comprenant les autres congénères.

Ceux du premier groupe, aussi appelé DL-PCB ou PCBdl, pour «dioxine-like» PCB, sont capables de se lier aux mêmes récepteurs cellulaires que les dioxines. Leur mécanisme d'action étant similaire à celui des dioxines, l'OMS leur a attribué en 2005 des facteurs de toxicité (TEF), par comparaison avec la dioxine la plus toxique, la 2,3,7,8-tetra-chlorodibenzo-p-dioxine, qui a un facteur de 1. Ces facteurs varient entre 0,1 pour le congénère le plus toxique, le 3,3',4,4',5-pentachloro biphenyl (CB-126) et 0,00003 pour la plupart des autres congénères.

En général les DL-PCB se trouvent dans l'environnement en concentrations bien plus faibles que les autres congénères.

A l'exception des personnes ayant un risque d'exposition professionnelle lors de la manipulation des déchets de PCBs, la principale voie d'exposition de l'être humain est l'alimentation, à travers principalement les denrées riches en matière grasse, tels que les poissons, la viande et les produits laitiers. Chez les animaux se trouvant en haut de la chaîne trophique, c'est également l'alimentation qui est la principale source de contamination.

3.2 Evolution de la contamination dans le Léman

3.2.1 Les eaux et eaux usées

Comme mentionné précédemment, les PCBs sont très peu solubles dans l'eau et se trouvent plutôt adsorbés sur les matières en suspension (MES). En conséquence, leur concentration dans les eaux du lac est souvent inférieure aux limites de détection des méthodes analytiques usuelles des laboratoires. Cependant, dans les eaux usées, plus chargées en MES, il est possible de mesurer des traces de PCBs. Des mesures effectuées entre 1982 et 1989 indiquaient des concentrations moyennes variant entre 0,022 et 0,085 µg/L pour les effluents des stations d'épuration (STEPs) de Vidy, Nyon, Thonon et Morges (de Alencastro et Tarradellas 1983; Nicoud et al. 1988; Grandjean et al. 1990), ce qui impliquerait, en fonction des débits de ces STEP, des apports dans le

Léman variant entre 80 et 1500 g de PCBs par an. Malheureusement il manque des données actualisées pour estimer s'il y a une diminution de ces apports aujourd'hui.

3.2.2. La contamination des sédiments

En 1979, les concentrations des sédiments côtiers de 15 sites entre Villeneuve et Genève (côte suisse) variaient entre 20 à 540 µg/kg en poids sec. Les sédiments de la région lausannoise (Lausanne, St-Sulpice et Morges) ainsi que ceux de Montreux présentaient les plus fortes concentrations en PCB. Leur origine probable serait les rejets des effluents des stations d'épuration de ces agglomérations (Burgermeister et al. 1983). Ces résultats ont été confirmés par Corvi et al. (1986) quelques années plus tard avec des valeurs comprises entre 9 et 103 µg/kg, et une moyenne de 47 ± 24 µg/kg, en poids sec. Ces auteurs ont également mis en relation la contamination plus élevée du Grand Lac avec l'influence de centres urbains comme Thonon, Evian, Lausanne, Morges et Rolle.

La concentration moyenne de PCB dans 80 sédiments prélevés sur différents sites dans le Léman en 1983 était de 43 ± 28 µg/kg en poids sec. Une contamination importante au large de Tougues sur la côte française est attribuée à une pollution diffuse d'origine industrielle (Thomas et al. 1984).

Dans le cas particulier des sédiments de la Baie de Vidy, qui reçoit les eaux des déversoirs d'orage et les eaux traitées de la STEP de Lausanne, différents travaux ont montré l'influence de l'exutoire de la STEP dans leur contamination par les PCB. Ainsi, entre 1978 et 1989 des concentrations comprises entre 100 et 425 µg/kg en poids sec ont été mesurées (Burgermeister et al. 1983; Corvi et al. 1986; Grandjean et al. 1990; Thomas et al. 1984). En 2005, des concentrations entre 86 et 156 µg/kg en poids sec (n=3) ont été mesurées dans la baie, selon l'éloignement par rapport à la sortie de la canalisation de la STEP de Vidy, valeurs en diminution par rapport aux précédentes études (Poté et al. 2008).

La Fig. 4 présente les concentrations en PCB des sédiments de certains cours d'eau prélevés à leur embouchure dans le Léman et leur évolution entre 1982 et 1990. Les concentrations se situent entre 25 et plus de 200 µg/kg en poids sec. On n'observe pas beaucoup de différence entre les 2 campagnes: légère augmentation dans les sédiments de la Venoge, de la Dullive et de la Bouverette; légère amélioration pour la Chamberonne, la Lutrive, le Grand Canal, le Nant d'Aisy, le Vengeron et la Versoix; diminution pour la Veveyse et enfin, absence de variation pour les autres. L'augmentation de la contamination du Flon pourrait être expliquée par l'exutoire de la STEP de Lausanne (Corvi et al. 1991). Des investiga-

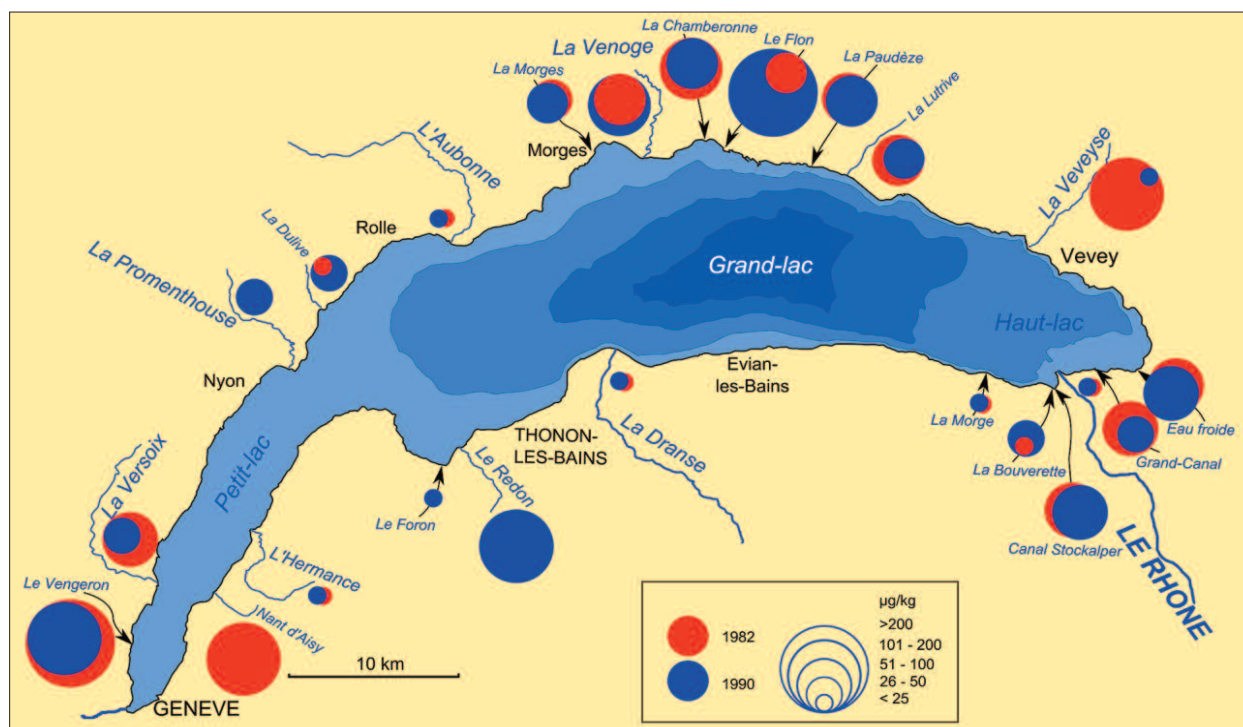


Fig. 4: Concentrations en PCB totaux en 1982 et 1990 dans les sédiments des affluents du Léman (d'après Corvi et al. 1991).

Fig. 4: Concentration of total PCB in sediment tributaries of Lake Geneva, in 1982 and 1990 (data from Corvi et al. 1991).

tions effectuées en amont de quelques cours d'eau vaudois n'ont pas démontré de contaminations importantes, les niveaux restant proches de 30 µg/kg en poids sec, à l'exception de la Venoge, où la concentration dans les sédiments en amont était plus élevée qu'à l'embouchure, avec 230 µg/kg en poids sec. Les auteurs ont attribué ce résultat à une forte densité de population et à l'industrialisation de la zone.

La contamination du Rhône et de la plupart des affluents est faible, entre 9 et 38 µg/kg en poids sec. Cependant, des concentrations bien plus élevées ont été mesurées dans le canal de Riddes à Sion, entre 77 et 282 µg/kg en poids sec. Encore une fois, les rejets de STEP et les déversoirs d'orage seraient probablement à l'origine de cette pollution. Côté français, les sédiments du Redon présentent des concentrations élevées (140 µg/kg en poids sec), au niveau de Séchex, sans qu'une explication puisse être avancée (Corvi et al. 1991).

Lors d'une campagne réalisée en 1992, des valeurs inférieures à 20 µg/kg en poids sec à l'embouchure de la Dranse, de l'Aubonne et du Rhône ont été mesurées. Les valeurs pour la Venoge étaient comprises entre 52 et 100 µg/kg en poids sec (Corvi et al. 1993).

3.2.3 La contamination des poissons

Les PCB ont été signalés la première fois en 1972 dans des truites provenant d'affluents du Léman (la

Versoix, l'Allondon, et le Chéran) et du Rhône-aval. Les filets de ces poissons avaient respectivement une concentration moyenne de 1,9, 0,25, 0,1 et 7,2 mg/kg de PCB totaux exprimés par rapport au poids frais (Corvi 1980).

Dans le cas des perches et des lottes, les valeurs les plus élevées (environ 400 µg/kg) ont été mesurées vers la fin des années 70, ce qui correspond à l'arrêt de la production et aux restrictions d'utilisation des PCB. Les concentrations ont progressivement diminué pour atteindre environ 20 µg/kg à la fin des années 90. Depuis les concentrations sont stables autour de cette valeur, ce qui pourrait représenter une sorte de contamination de fond, correspondant à la recirculation des PCB dans l'environnement.

Cependant, les ombles chevaliers, poissons plus gras que les deux précédents, sont plus riches en PCB et leurs teneurs ne baissent que très lentement, passant d'environ 300 à 230 µg/kg de MF entre les années 70 et actuellement. Enfin, les corégones, analysés seulement depuis 2004, présentent une contamination faible, inférieure à 50 µg/kg de matière fraîche (MF).

En 2008, avec le changement de la législation européenne sur les PCBs et l'introduction de la quantification des DL-PCBs, de nouvelles campagnes d'analyses ont été réalisées sur différentes espèces de poissons pêchés dans 4 zones du Léman. Les résultats

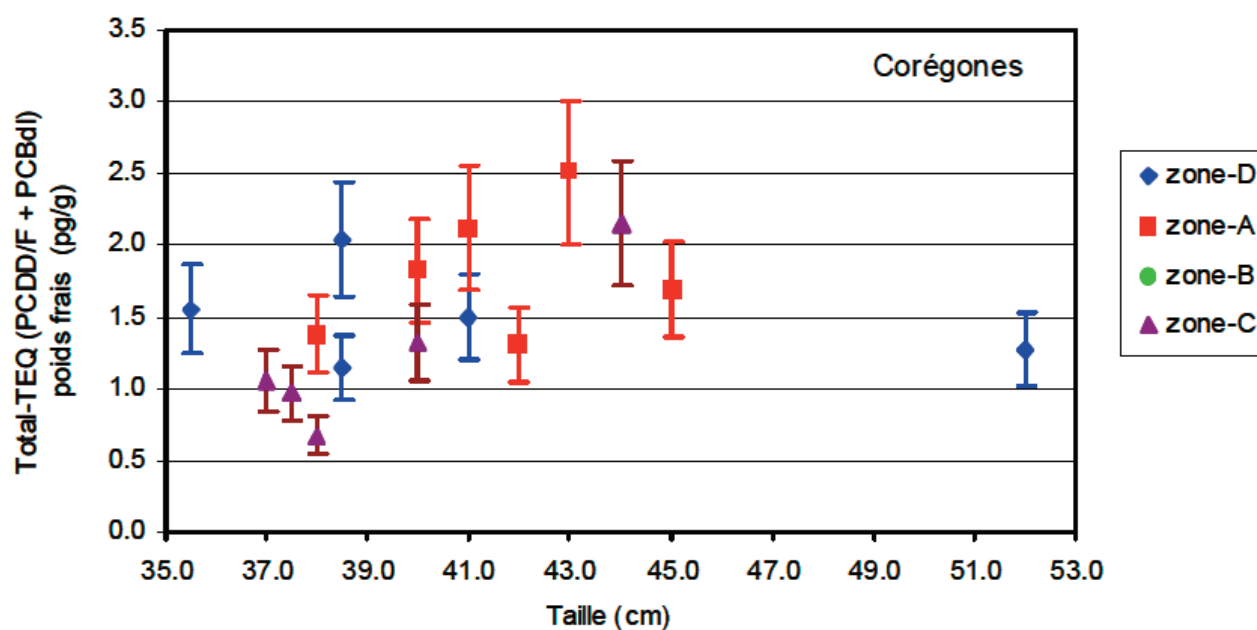


Fig. 5. Corégones (*Coregonus* sp.): Total-TEQ (PCDD/F + PCBdl) en pg TEQ_{OMS} par g de poids frais en fonction de la taille du poisson (Ortelli et al. 2009a). Les zones A-C-D correspondent respectivement à la baie de Thonon, au large de Morges-Lausanne et au milieu du Petit-lac.

Fig. 5: Lavarets (*Coregonus* sp.): Total-TEQ (PCDD/F + PCBdl) in pg TEQ_{OMS} per g of fresh weight vs. fish size (Ortelli et al. 2009a). The zones A-C-D correspond to the Bay of Thonon, to Morges-Lausanne shore and in the middle of the Petit-lac, respectively.

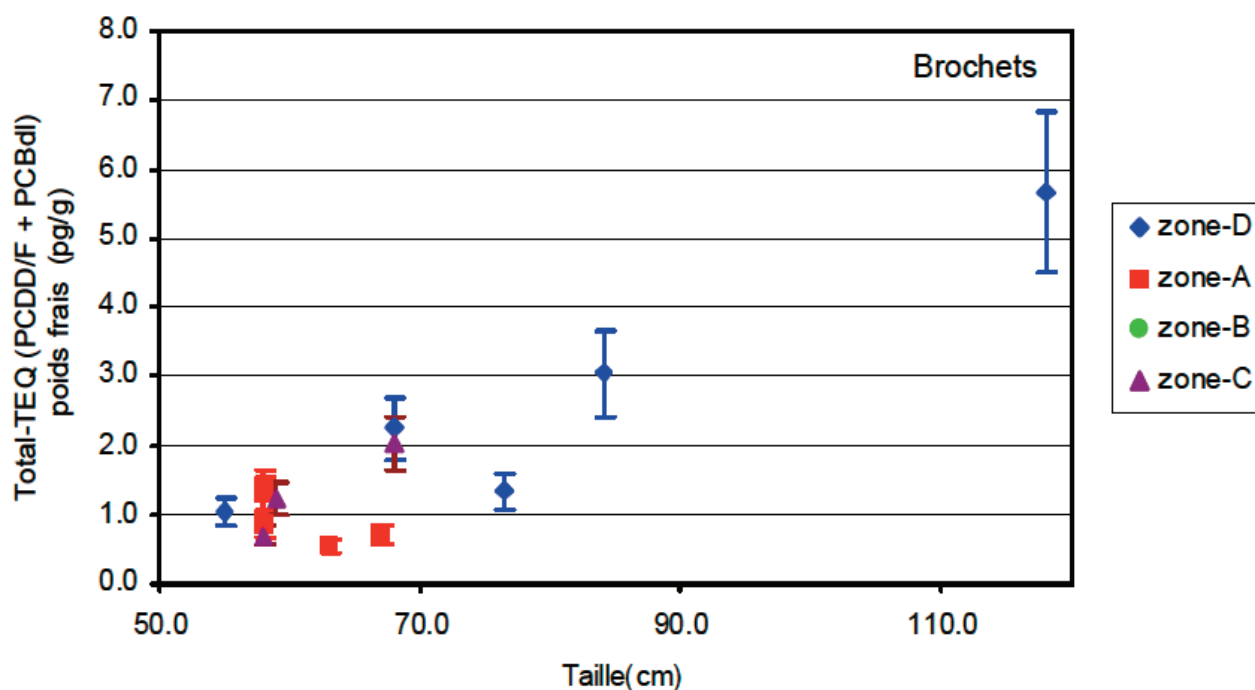


Fig. 6. Brochets (*Esox lucius*): Total-TEQ (PCDD/F + PCBdl) en pg TEQ_{OMS} par g de poids frais en fonction de la taille du poisson (Ortelli et al. 2009a). Les zones A-C-D correspondent respectivement à la baie de Thonon, au large de Morges-Lausanne et au milieu du Petit-lac.

Fig. 6: Northern Pikes (*Esox lucius*): Total-TEQ (PCDD/F + PCBdl) in pg TEQ_{OMS} per g of fresh weight vs. fish size (Ortelli et al. 2009a). The zones A-C-D correspond to the Bay of Thonon, to Morges-Lausanne shore and in the middle of the Petit-lac, respectively.

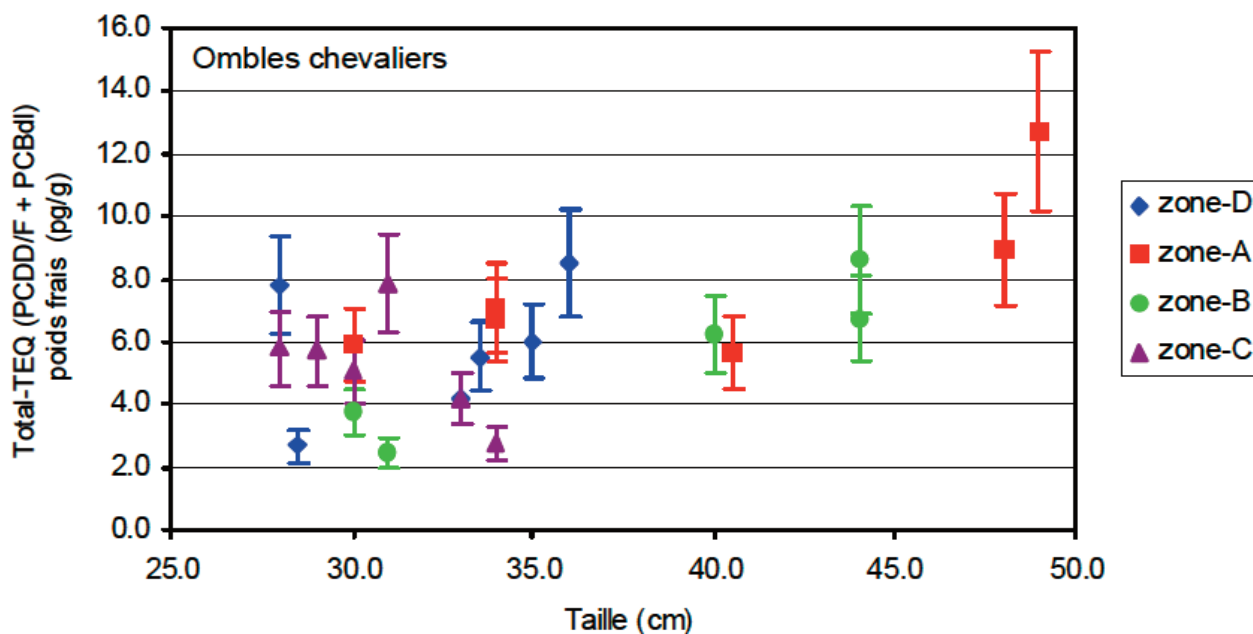


Fig. 7: Ombles chevaliers (*Salvelinus alpinus*): Total-TEQ (PCDD/F + PCBdl) en pg TEQ_{OMS} par g de poids frais en fonction de la taille du poisson (Ortelli et al. 2009a). Les zones A-B-C-D correspondent respectivement à la baie de Thonon, au Haut-lac du côté de St-Gingolph, au large de Morges-Lausanne et au milieu du Petit-lac.

Fig. 7: Arctic Charr (*Salvelinus alpinus*): Total-TEQ (PCDD/F + PCBdl) in pg TEQ_{OMS} per g of fresh weight vs. fish size (Ortelli et al. 2009a). The zones A-B-C-D correspond to the Bay of Thonon, off-shore St-Gingolph, to Morges-Lausanne shore and in the middle of the Petit-lac, respectively.

sont présentés aux Figs. 5 à 7 en équivalent toxique TEQ_{OMS} (Ortelli et al. 2009a). Les équivalents toxiques (TEQ_{OMS}) correspondent à la somme de concentrations de chaque congénère des dioxines et des PCBdl pondérées par un facteur de toxicité (TEF) défini par l'OMS (Van den Berg et al, 2006).

La contamination des corégones est faible, inférieure à 3 pg TEQ_{OMS} par g de MF, et ceci pour des tailles de poissons comprises entre 35 et 52 cm et pour les 4 zones (Fig. 5). Les brochets avec des tailles plus grandes, entre 50 et 120 cm, présentaient aussi une faible contamination, au-dessous de 3 pg TEQ_{OMS} par g de MF, à l'exception du plus grand, avec 5.5 pg TEQ_{OMS} par g de MF (Fig. 6). Enfin, et contrairement aux cas précédents, les ombles chevaliers présentaient une contamination plus élevée et les individus plus grands dépassaient largement la limite légale européenne (8 pg/g TEQ_{OMS} en 2008, valeur abaissée à 6.5 pg/g TEQ_{OMS} en 2011, règlement UE 1259/2011). Cette situation a conduit les autorités sanitaires franco-suisse à interdire la commercialisation des ombles dépassant 39 cm (Fig. 7).

3.2.4. La contamination des moules

Les PCBs ont également été mesurés dans les moules zébrées (*Dreissena polymorpha*) prélevées dans différents sites du Léman entre 1994 et 1997 (Corvi et al. 1998; Corvi et al. 1996; Gerdeaux et al. 1995). Les moules ont été collectées dans l'embouchure des

rivières ou dans les ports à Thonon, Dranse, Venoge, Meillerie, Redon, Lutry, Ouchy, Buchillon, Versoix, Bouveret, Hermance, Vidy, et Promenthouse. Sur les 13 sites étudiés, seuls 3 sites (Venoge, Redon et Vidy) présentaient une contamination, entre 0,4 et 2,1 mg/kg de PCB (matière sèche). Ces résultats confirment la contamination par les PCB de la région entre Ouchy et la Venoge.

4 Micropolluants organiques: pesticides et médicaments

Contrairement aux micropolluants décrits ci-avant, les polluants émergents sont pratiquement innombrables. Dans l'Union européenne, on inventorie environ 100 000 substances chimiques autorisées, dont 6000 cosmétiques, 2000 médicaments, 1000 additifs alimentaires et 400 pesticides (Chèvre et Erkman 2011). En ajoutant les substances qui ne sont plus autorisées actuellement (p. ex. PCB, DDT, TBT, ...) et les produits de dégradation de ces substances, plusieurs millions de substance de synthèse peuvent potentiellement se retrouver dans l'environnement. Du fait de leur grande diversité, une description exhaustive des propriétés de ces produits est impossible dans le cadre du présent article. Les pesticides (étymologiquement de l'anglais *pest*, parasite nuisible, et du latin *-cidium*, tuer) se divisent en plusieurs classes suivant leurs organismes cible:

insecticides, herbicides, fongicides, et autres (arachnicides, ralentisseur de croissance, lutte contre les rongeurs, ...). La seule propriété commune entre toutes ces substances est leur effet sur les organismes contre lesquels elles ont été produites. Chaque produit est caractérisé par des valeurs propres de solubilité, de pression de vapeur, de taux de dégradation (la demi-vie de ces substances s'étendant de quelques heures à plusieurs années) et de mode d'élimination (sédimentation, dégradation, volatilisation) (cf. Capel et al. 2001). Les insecticides comprennent entre autres familles chimiques les organochlorés (p. ex. DDT, lindane), les organophosphorés (p. ex. fensulfothion, parathion), les carbamates (p. ex. fenobucarb, propoxur) et les benzoylurées (p. ex. lufenuron, triflumuron). Les herbicides organiques incluent les phénylurées (p. ex. diuron, monolinuron), les triazines (p. ex. atrazine, simazine), les sulfonilurées (p. ex. amidosulfuron), les phytohormones de synthèse (p. ex. mecoprop) et des dérivés de phénol (p. ex. dinoterb). Les fongicides comprennent des carbamates (p. ex. carben-dazime), et particulièrement des inhibiteurs de la synthèse des stérols (p. ex. cyproconazole, pyri-fenox).

Les effets létaux des pesticides sur les organismes cible sont très variés et incluent, pour les insecticides, l'inhibition du métabolisme, des effets neurotoxiques ou des leures hormonaux. Les herbicides agissent sur l'inhibition de processus tels que la photosynthèse, la division cellulaire, les fonctions enzymatiques, la formation des pigments, des protéines ou de l'ADN. Les fongicides agissent comme inhibiteurs du métabolisme (Barbash 2003).

Au niveau des médicaments retrouvés dans les eaux de surface, ce n'est que récemment que ces substances font l'objet d'étude dans le milieu naturel. On retrouve dans les eaux des analgésiques, antirhumatismaux, antibiotiques, hypoméliant (réducteur de graisse), antiépileptiques, bêtabloquant, et des agents de contraste. Très peu d'informations sont disponibles sur les effets de ces substances sur le milieu, toutefois des effets à long terme (tests chroniques) ont été démontrés sur des algues et des bactéries (cf. Halling-Sørensen 2000; Kümmerer et al. 2000).

4.1 Toxicité et impact environnemental des pesticides

Les pesticides sont utilisés à grande échelle depuis la Seconde Guerre Mondiale, mais leur effet sur l'homme et l'environnement n'a été dévoilé au grand public qu'en 1962 par Rachel Carson dans son livre «Silent Spring» (Carson 1962). Les effets non létaux des pesticides en exposition chronique sur les écosystèmes (incluant les êtres humains) sont innom-

brables. Plus particulièrement dans les milieux aquatiques, on observe des effets de perturbateurs endocriniens (Colborn et al. 1993), inhibition de la photosynthèse et de la reproduction des algues.

La législation suisse (Oeaux 1998), les directives européennes et l'OMS indiquent une valeur limite de 0,1 µg/L par substance et la somme des concentrations ne devrait pas dépasser 0,5 µg/L. D'un point de vue écotoxicologique, cette limite ne prend pas en compte, d'une part la toxicité spécifique de chaque substance, et, d'autre part, les effets synergétiques du grand nombre de substances présentes dans le milieu. Le manque d'information sur l'écotoxicité de nombreuses substances réduit la possibilité d'utiliser des concepts de protection basés sur des critères de qualités (cf. Chèvre et al. 2007).

Si les contaminants sont retrouvés dans l'eau de boisson ou des poissons destinés à la consommation humaine, il est nécessaire de rechercher les données toxicologiques et notamment la Dose Journalière Admissible (DJA) afin d'appréhender le danger que représente le micropolluant. Dès lors, il convient de comparer la DJA avec l'exposition du consommateur en tenant compte des habitudes de consommation. Si cette dernière est supérieure à la DJA, tout risque pour la santé n'est plus exclu. Les mesures à donner appartiennent ensuite aux autorités qui devront alors gérer la problématique. Le problème est que l'on ne dispose d'information toxicologique que pour environ 10% des 100 000 substances susceptibles de se retrouver dans l'environnement (Chèvre 2007).

4.2. Evolution de la contamination dans le Léman

4.2.1 Produits phytosanitaires dans les eaux

Les premières mesures de pesticides dans les eaux du Léman ont été effectuées en 1987. Le nombre de produits recherchés a considérablement augmenté entre les premières analyses de ce type (1 seule substance en 1987, l'Atrazine) et les 399 substances analysées actuellement (Fig. 8). Jusqu'en 2005, la liste de produits phytosanitaires recherchés était pour l'essentiel axée sur la qualité souhaitée des eaux de boisson. L'éventail des substances recherchées dans le suivi s'est ensuite élargi en étant plus proche de ce qui est utilisé dans les pratiques agricoles du bassin versant du Léman. Cette avancée a été possible grâce à un travail d'inventaire des matières actives utilisées réellement, de recensement des surfaces agricoles et de construction d'une base de données spécifique (Jouany 1995; Klein et al. 2007). Cet exercice considérable de collection de données repose sur des informations datant de 15 ans et mériterait d'être actualisé. Cependant des difficultés d'accès aux données de base ne permettent pas d'assurer cette mise à jour.

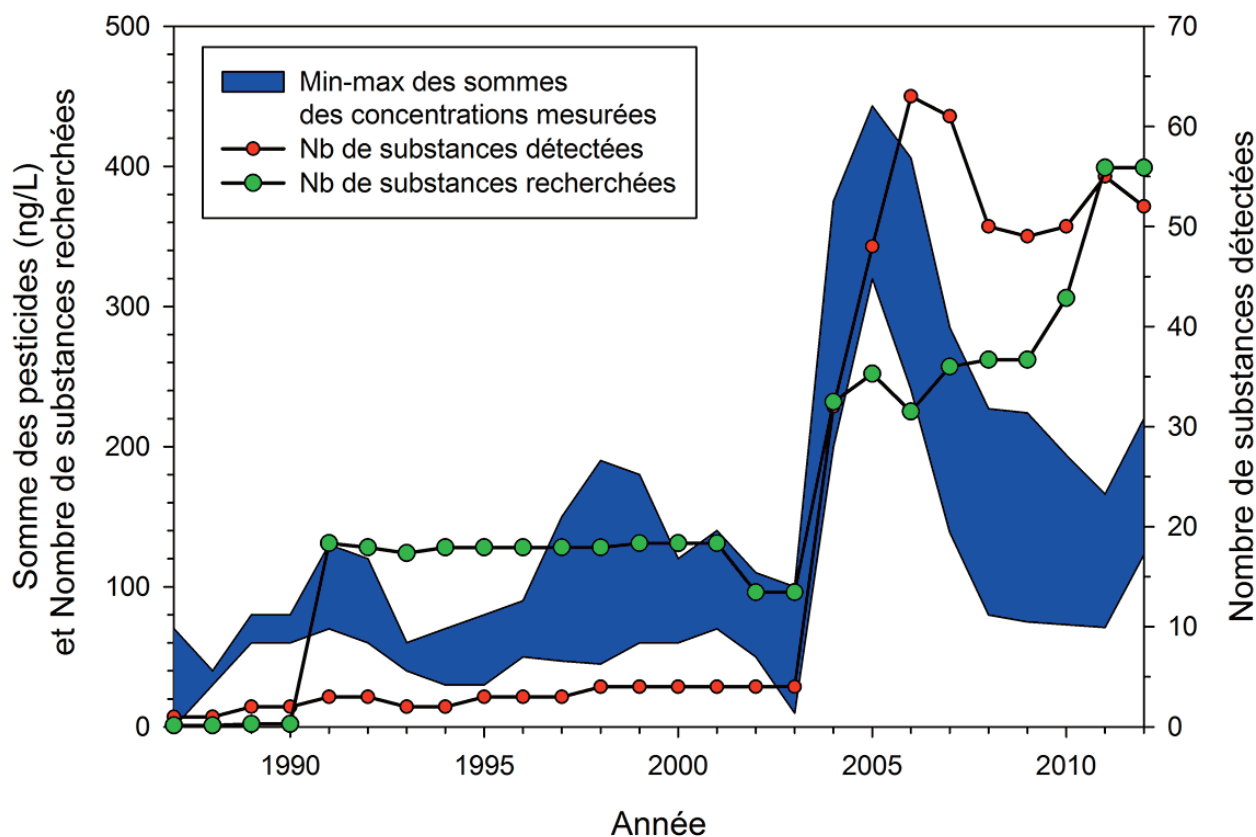


Fig. 8: Evolution entre 1987 et 2012 du nombre de pesticides recherchés et détectés, et étendue (minimum et maximum) de la somme des concentrations de ces pesticides analysés au point SHL2 (voir fig. 1) (source des données: rapports CIPEL 1988 à 2013).

Fig. 8: Evolution between 1987 and 2012 of the number of checked and detected pesticides, and range (minimum and maximum) of the sum of pesticides content at site SHL2 (see Fig. 1) (data from CIPEL reports 1988-2013).

Plusieurs dizaines de pesticides sont décelés chaque année dans les eaux du lac depuis 2004, à toutes les profondeurs (Fig. 8). Il s'agit essentiellement d'herbicides et de fongicides (Tableau 1). Les teneurs moyennes pour la somme de ces pesticides se situaient autour de 0,40 µg/L en 2004 et 2005 et ont sensiblement baissé aux alentours de 0,15 µg/L en 2008. Individuellement, la concentration en chacune des substances n'a dépassé qu'une fois 0,1 µg/L (Foramsulfuron en 2005). Les plus fortes concentrations en produits phytosanitaires observées dans les eaux du Léman s'expliquent avant tout par les apports du Rhône amont et des rejets industriels qu'il collecte. C'est en particulier le cas pour le foramsulfuron, le métalaxyl ou l'amidosulfuron (Edder et al. 2007; Edder et al. 2009).

Néanmoins, le cocktail de substances régulièrement observé lors du suivi de veille traduit le fait que le Léman reste exposé à des apports significatifs de pesticides. Il convient donc de garder une vigilance sur cette problématique et d'inviter les gestionnaires à envisager des plans de gestion ambitieux dans ce domaine.

Plusieurs polluants majeurs actuellement suivis dans le Léman ont une origine industrielle. Certaines entreprises situées sur le bassin versant synthétisent ou formulent des produits phytosanitaires ou des médicaments. Les matières ainsi mises en œuvre ne sont d'ailleurs pas forcément homologuées ou utilisées en Suisse ou en France et peuvent être dédiées à des marchés étrangers. C'est un peu par hasard qu'une pollution industrielle a été mise en évidence en 2005 (Edder et al. 2007). Les concentrations de Foramsulfuron mesurées dans le lac étaient très préoccupantes car proches de la valeur maximale tolérée en Europe et en Suisse pour l'eau potable (0,1 µg/L par pesticide et 0,5 µg/L pour la somme des pesticides).

Ces dernières étaient également non cohérentes par rapport à l'utilisation connue de ce pesticide dans les exploitations agricoles et des apports extérieurs devaient être recherchés. Les mesures faites à diverses profondeurs (Fig. 9) montraient un pic de concentration dans la strate de 30-100 m qui correspond à la zone d'insertion du Rhône dans le Léman. D'autre part, c'est également à ces profon-

Tableau 1. Fréquence de détection des pesticides (115 substances au-dessus de la limite de quantification) dans les eaux du Léman à la station SHL2 et dans la Baie de Vidy/St-Sulpice. Les fréquences se basent sur les années 2004-2012 pour lesquelles les seuils de détections sont bas (sources: Rapports CIPEL 2005-2013). Les substances entre parenthèses correspondent à celles détectées uniquement dans la Baie de Vidy/St-Sulpice (Bonvin et al. 2011; Daouk et al. 2013; Morasch et al. 2010).

Fréquence de détection	Classe	Substances
Très souvent (7 à 9 fois) 39 substances	Insecticides	Pymetrozine
	Herbicides	Amidosulfuron · Atrazine Atrazine-2-hydroxy · Atrazine-desethyl · Atrazine-desethyl-2-hydroxy · Atrazine-desethyl-desisopropyl · Atrazine-desisopropyl · Dimethachlor · Chlorotoluron · Diuron · Ethoxysulfuron · Foramsulfuron · Iodosulfuronmethyl · Isoproturon · Linuron · Metobromuron · Metolachlor · Monolinuron · Monuron · Metsulfuron-methyl · Prometryn · Simazine · Simazine-2-hydroxy · Terbutometon · Terbutylazine · Terbutylazine-2-hydroxy · Terbutylazine-desethyl · Terbutryn
	Fongicides	Carbendazim · Cyproconazole · Metalaxyl · Azoxystrobin · Fenarimol · Propiconazole · Cyprodinil · Furalaxyl · Penconazole · Tebuconazole
Souvent (4 à 6 fois) 11 substances	Insecticides	Propoxur
	Herbicides	Chlorbromuron · Dinotérb · Fenuron · Propyzamide · Sebumeton · Tebutam
	Fongicides	Difenoconazole · Dimethomorph
	Régulateur de croissance	Flurprimidol
Parfois (1 à 3 fois) 65 substances	Insecticides	(Diazinon) · DDE-op' · DDE-pp' · Dicyclanil · Dimethoate · Dimétilan · Fenobucarb · Fensulfothion · Isazophos · Lufenuron · Methamidophos · Pirimicarb · Thiacloprid
	Herbicides	Triflurumuron Acetochlor Ametryn · (AMPA) · Bentazon · Bromacil · Butafenacil · Chloridazon · Cyclosulfamuron · Dichlorobenzamide-2,6 · Difenoxuron · Dimefuron · Dimethenamid · Dinoseb · Fluazifop-butyl · (Glyphosate) · (Glufosinate) · Haloxypop · (Irgarol) · Lenacil MCPA · Mecoprop · Mesotrione · Methabenzthiazuron · Metribuzin · Orthosulfamuron · Oxadiargyl · Oxadiazon · Paclobutrazole · Pretilachlor · Propazine · Pyriftalid · Sebutylazine · Triasulfuron
	Fongicides	Acibenzolar-S-methyl · Azaconazole · Boscalid · Carboxin · Fenhexamide · Fludioxonil · Flutriafol · Iprovalicarb · Mandipropamid · Mepanipyrim · Nuarimol · Oxadixyl · Pyrifénos · Pyrimethanil · Thiabendazole · Trifloxystrobine · Valifenalate

deurs que l'eau est pompée du lac pour être ensuite potabilisée au sein des multiples installations productrices. Il a suffi ensuite de remonter le cours du Rhône jusqu'à l'origine de la pollution, c'est-à-dire l'entreprise qui fabriquait ce pesticide. Dès lors, un dialogue avec les principales industries sises sur le Rhône a été mis en place sous l'égide des autorités cantonales. Les industriels ont alors fourni la liste des substances fabriquées (phytosanitaires et médicaments) et ces dernières ont été incluses dans la liste des produits à surveiller, ce qui a permis de mettre en évidence toute une série d'autres micropolluants dans les eaux du Rhône et du Léman.

Des mesures ont ensuite été prises par les autorités cantonales et les industries afin de réduire les rejets de ces substances. Les Figs. 8 et 10 illustrent de manière frappante les effets de ces mesures avec une diminution drastique des concentrations dans le Léman. Fort heureusement, ces substances n'avaient pas un potentiel trop important de persistance (période de demi-vie pour le Foramsulfuron de 128 jours, Ferenc 2001; INRA 2005).

Il est primordial que les fabrications industrielles de substances chimiques de synthèse soient déclarées à l'autorité de surveillance afin qu'elles soient incorporées aux programmes de veille et, en cas de présence dans l'environnement, de suivi régulier.

4.2.2. Les résidus de médicaments dans les eaux

Les premières analyses de résidus de médicaments dans les eaux du Léman (station SHL2) ont été effectuées en 2006 (Edder et al. 2007). Elles montrent des profils de contamination sensiblement comparables à ceux des pesticides évoqués précédemment, interprétés comme des apports très significatifs de polluants produits industriellement dans le bassin du Rhône valaisan. Les substances concernées sont en particulier la Carbamazépine (antiépileptique) avec une somme maximale des différentes formes du produit (Carbamazépine) de 146 ng/L, et la Mépivacaïne (anesthésiant, concentration maximale de 61 ng/L en 2006). Les autres médicaments retrouvés au centre du lac sont listés dans le tableau 2. De plus d'autres produits ont également été détectés dans les eaux près de l'exutoire de la

Tableau 2. Liste des produits pharmaceutiques détectés dans les eaux du Léman (source des données: rapport CIPEL 2007-2012). Les substances entre parenthèses correspondent à celles détectées uniquement dans la Baie de Vidy/St-Sulpice (Bonvin et al. 2011, Morasch et al. 2010).

Famille de produits	Substance
Analgésique / Anti-inflammatoire	Acide méfénamique · Diclofenac · (Ketoprofen) · (Naproxen) · (Paracetamol)
Anesthésiant	Bupivacaïne · Chloroprocaine · Prilocaine
Antibiotique	(Azithromycine) · (Ciprofloxacin) · (Clarithromycine) · (Clindamycine) · (Metronidazole) · (Norfloxacin) · (Ofloxacin) · Sulfamethoxazole · (Sulfadimethoxine) · (Trimethoprim)
Antidiabétique	Metformine
Antiépileptique	Carbamazepine · Gabapentine · (Primidone)
Bêta-bloquant	(Atenolol) Metoprolol · (Propranolol) · (Sotalol)
Hypoméliant	(Bezafibrate) · (Acide Clofibrique) · (Fenofibrate) · (Gemfibrozil) · (Simvastatin)
Myorelaxant	Carisoprodol*
Produit de contraste	(Diatrizoic+Iothalamic) · Iopamidol · Iopromide · Iomeprol · Iohexol

STEP de Vidy et à la station de pompage de St-Sulpice (concentration maximale de 400 ng/L de Carbamazepine, Morasch et al. 2010).

4.2.3. Autres polluants organiques dans les eaux

Aux polluants décrits dans les paragraphes précédents (PCB, pesticides, médicaments) s'ajoute une série de produits chimiques issus des activités humai-

nes se déroulant dans le bassin versant ou sur le lac lui-même. Leur impact sur le milieu est encore moins connu que pour les médicaments, mais on subodore que certains de ces composés peuvent être des perturbateurs endocriniens (p. ex. Oehlmann et al. 2008; Seeland et al. 2012). Parmi ces produits on retrouve dans le lac du Benzotriazole et du Tolytriazole (agent anticorrosion) à des concentrations de l'ordre de 45 à

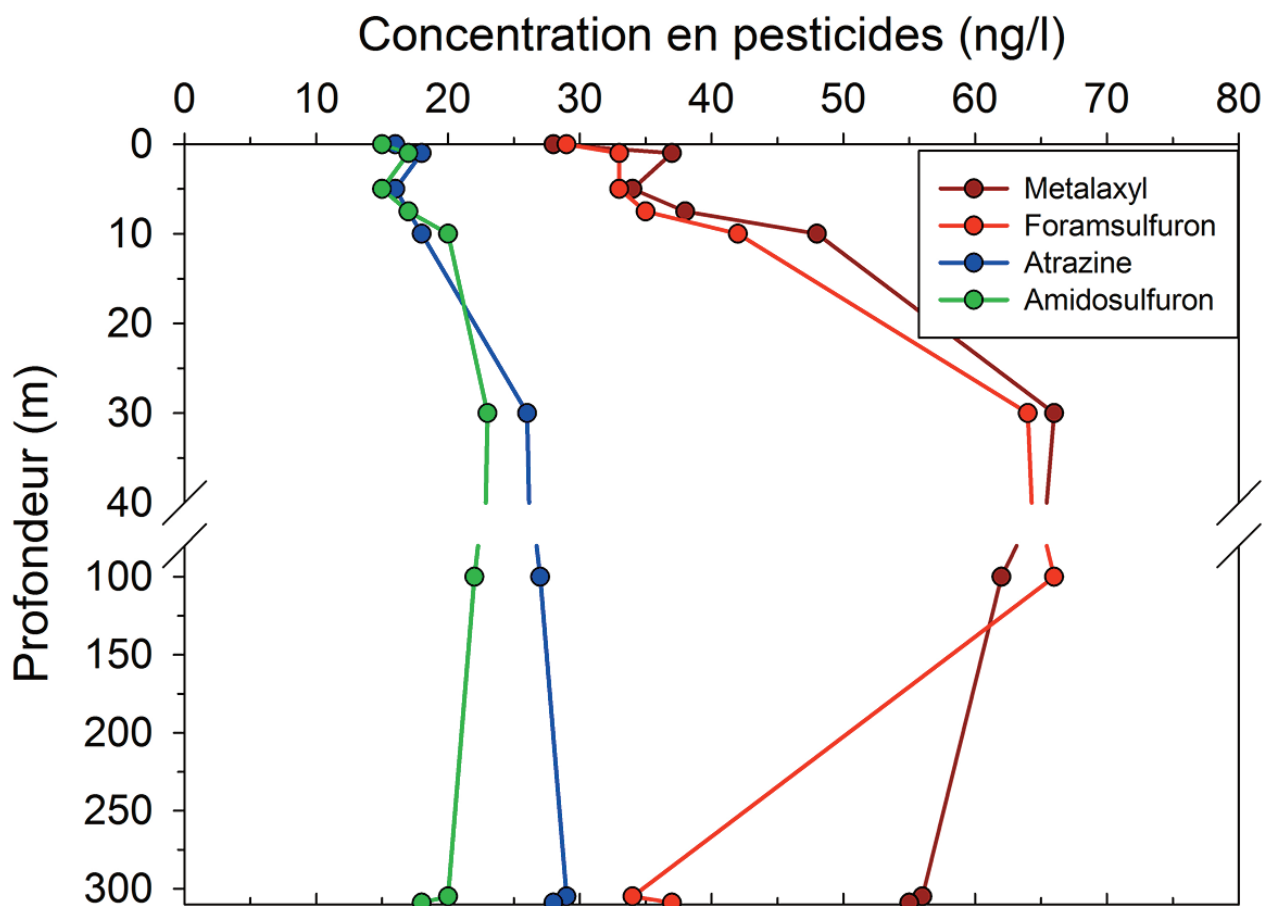


Fig. 9: Profils de concentrations en fonction de la profondeur de quelques pesticides au centre du Léman (SHL2) le 6 septembre 2004 (source des données: Corvi et al. 2005). A noter le changement d'échelle entre 40 et 100 m de profondeur.

Fig. 9: Concentration profiles with depth of selected pesticides at the centre of Lake Geneva (SHL2) September 6th, 2004 (data from Corvi et al 2005). Note the depth scale break between 40 and 100 m depth.

Tableau 3. Micropolluants dans les sédiments de 5 sites du Léman en 2007 (Edder et al. 2008)

	Les Grangettes	Centre du Grand-lac (SHL2)	Baie de Vidy	Delta de la Dranse	Petit-lac (GE3)
ΣHAP (µg/kg)	368	658	4588	632	1620
ΣPBDE (µg/kg)	1,9	4,1	127	11	2,0
Σphtalates (µg/kg)	142	587	13725	549	413
Σfiltres UV (µg/kg)	0,4	0,4	4207	4,8	n.q.

HAP: hydrocarbure aromatique polycyclique

PBDE: poly-éther diphenylique bromé (retardeurs de flamme polybromés)

Filtres UV: 4-MBC, OMC, OC, OT

n.q.: détecté mais non quantifié

221 ng/L, et 27 à 62 ng/L, respectivement (Bonvin et al 2011, Edder et al. 2007, Giger et al 2006), des muscs polycycliques (Celestolide, Galaxolide, Tonalide), des filtres UV (OMC, OC, OT), et des phalates (plastifiants) (Edder et al. 2008).

4.2.4. Pesticides et autres contaminants organiques dans les sédiments

Les premières mesures de pesticides (DDT et ses métabolites) dans les sédiments du Léman ont été effectuées en 1978 sur les sédiments (Thomas et al.

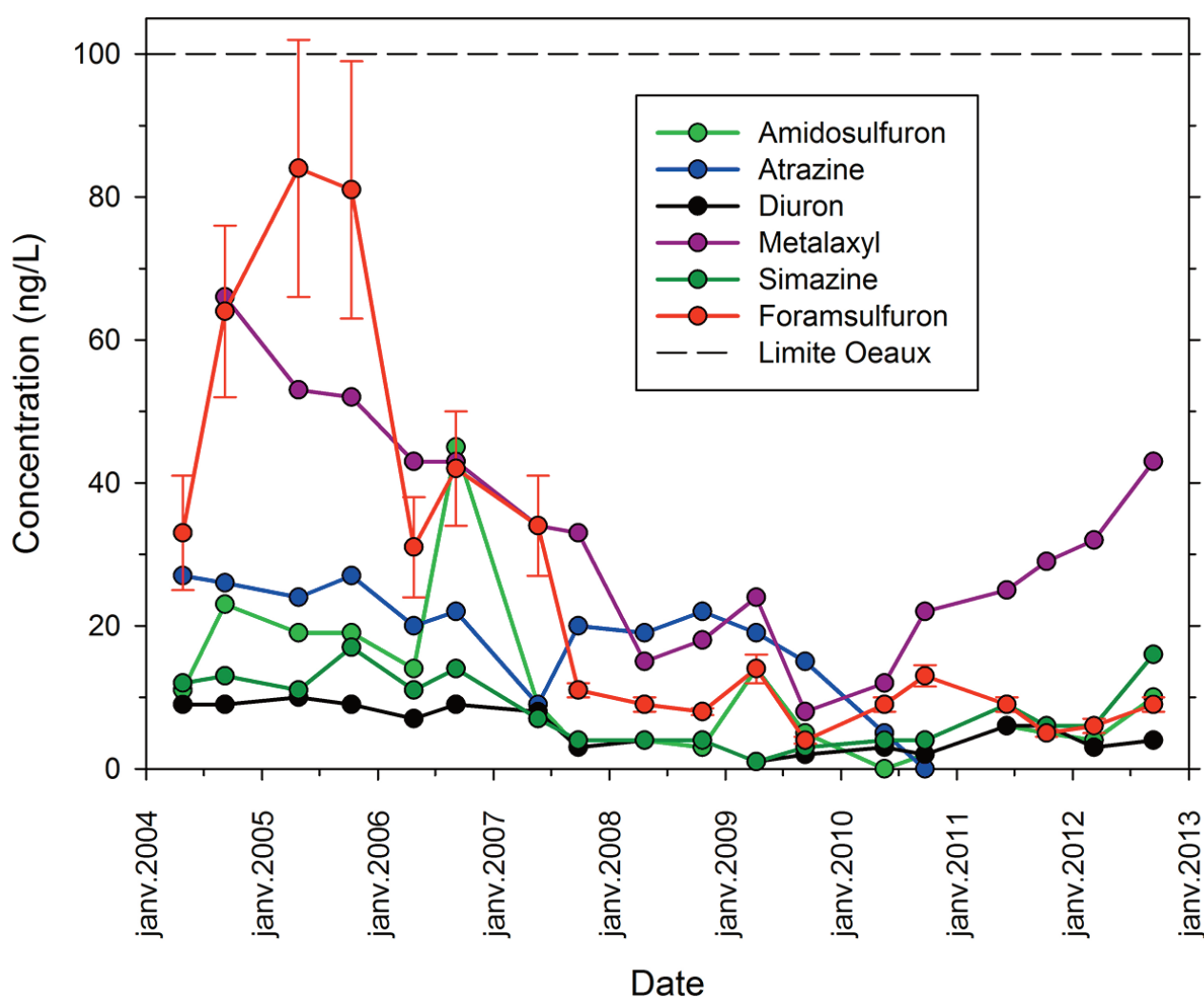


Fig. 10: Evolution des concentrations entre 2004 et 2011 en divers pesticides au centre du Léman à 30 m de profondeur à la station SHL2 (source des données: rapport CIPEL 2005-2013). La limite légale pour les eaux de boisson est de 0,1 µg/L par substance, et de 0,5 µg/L pour la somme des substances.

Fig. 10: Time evolution of selected pesticides concentrations between 2004 and 2011, at the center of Lake Geneva (30 m depth, SHL2) (data from CIPEL reports 2005-2013). The legal limit for drinking water is 0.1 µg/L per pesticide and 0.5 µg/L for the sum of pesticides.

1984). Les 80 échantillons de sédiment, provenant d'un échantillonnage régulier sur toute la surface du lac, contenaient en moyenne $9,8 \pm 5,8 \mu\text{g/kg}$ pour la somme des DDT, avec une valeur maximale de $37 \mu\text{g/kg}$. En 1990, une autre campagne d'analyses a été effectuée sur les sédiments aux embouchures de 20 rivières affluentes du lac, ne révélant généralement que des traces de pesticides organochlorés (lindane, DDT, DDE). Cependant de fortes concentrations de p,p'-DDT ($107 \mu\text{g/kg}$) et de o,p'-DDT ($31 \mu\text{g/kg}$) sont mesurées dans la Dullive (Corvi et al. 1991). Une troisième campagne de mesures sur les sédiments est effectuée en 2007, avec le prélèvement et l'analyse de sédiments provenant de 5 régions distinctes du lac, soit d'est en ouest: les Grangettes au large de Villeneuve, le centre du Grand-lac (point SHL2), la Baie de Vidy, le delta de la Dranse et le Petit-lac (point Ge3). Les analyses portent sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les phtalates, les retardateurs de flamme polybromés (PBDE), les pesticides organochlorés semi-volatils, les filtres UV (Edder et al. 2008). Aucun pesticide organochloré n'a été quantifié dans ces échantillons (les limites de quantification étant entre 10 et $50 \mu\text{g/kg}$ suivant les substances). La somme des concentrations des différents types de polluant est donnée dans le tableau 3. Il ressort de ce tableau que le site le plus contaminé est la Baie de Vidy, avec des concentrations d'un à trois ordres de grandeur plus élevées que dans le reste du lac. Ces fortes valeurs sur ce site ont également été rapportées par Poté et al. (2008) pour des échantillonnages effectués entre 2005 et 2006.

4.2.5. Pesticides et autres contaminants dans les organismes

De nombreuses études ont également été menées sur la contamination des organismes présents dans le Léman par des pesticides et autres polluants émergents. Ces mesures ont été effectuées à des fins sanitaires sur des organismes consommés par le public (poissons), ou à des fins de surveillance de l'état du milieu sur des organismes indicateurs. Les produits analysés comprennent des pesticides (DDT, pp'-DDE), des anti-fouling (DBT et TBT) et des polluants émergents comme les retardateurs de flamme (polybromodiphényléthers; PBDE), les composés tensioactifs (perfluorooctane sulphonate; PFOS) et les phtalates.

Du pp'-DDE, un produit de dégradation du DDT, est retrouvé dans les poissons, avec des valeurs entre 18 et $45 \mu\text{g/kg MF}$ dans les ombles en 1993 (Corvi et Khim-Heang 1994), valeurs confirmées les années suivantes avec des concentrations variant entre 15 et $70 \mu\text{g/kg MF}$ en 1997 (Corvi et al. 1998), et $10 \mu\text{g/kg MF}$ en moyenne dans ombles en 2008 (Ortelli et al. 2009a). Les autres espèces (perches, lottes, corégos-

nes) présentent des concentrations en pp'-DDE de 1 à 2 ordres de grandeur inférieurs. Un autre pesticide, le Lindane (insecticide organochloré), a été mesuré dans les moules zébrées (*Dreissena polymorpha*) prélevées en 1996 au large de Thonon. Les concentrations varient entre 0,9 et $970 \mu\text{g/kg MF}$ (Berny et al. 2002).

Des organoétains, produits anti-fouling, sont recherchés dans la faune piscicole en 1992 et montrent des concentrations moyennes de tributylétain (TBT) dans les ombles de $60 \mu\text{g/kg MF}$ (masse du cation par kg de matière fraîche) et de $150 \mu\text{g/kg MF}$ dans les perches et les lottes (Stegmuller et al. 1993). Gerdeaux et al (1995) démontrent l'utilité dans le Léman des analyses des moules zébrées pour une surveillance du milieu, ces organismes sédentaires intégrant la contamination (métaux, PCB, organoétains) subie par un site. A quatre reprises entre 1995 et 2004, les moules sont prélevées sur 12 sites côtiers du Léman et analysés, entre autres pour le dibutylétain (DBT) et le tributylétain (TBT). Les concentrations maximales ont été trouvées dans le port du Bouveret avec plus de $9200 \mu\text{g/kg MS}$ de TBT en 2000 (Corvi et al. 2001), confirmant la valeur de $5160 \mu\text{g/kg MS}$ mesurée en 1997 (Corvi et al. 1998). La dernière campagne d'analyse de 2004 a montré une nette diminution des concentrations avec $573 \mu\text{g/kg MS}$ sur ce site (Corvi et al. 2005). Ces produits anti-fouling sont interdits d'usage et de vente en Suisse depuis 1990 et en France depuis 1982. De ce fait ils n'ont plus été analysés dans les moules depuis 2004.

Finalement des polluants émergents (PBDE, PFOS, phtalates) ont été analysés dans 7 espèces de poissons et 2 espèces d'écrevisses prélevées en 2007 et 2008 (Ortelli et al. 2009). Comme pour les PCB, les ombles sont les plus contaminés en PBDE indicateurs (essentiellement les congénères 47 et 99) avec des valeurs variant entre 7 et $13 \mu\text{g/kg}$. Des études détaillées de PBDE dans 9 truites de lac (*Salmo trutta forma lacustris*) prélevées en 2004 (Cheaib et al. 2009) et 10 corégones (*Coregonus* sp.) (Zennegg et al. 2003) ont également montré une dominance des congénères BDE-47 et -99. Des PFOS ont également été détectés (entre 8 et $95 \mu\text{g/kg MF}$), sans pouvoir mettre en évidence une relation avec la taille, l'espèce ou le taux de lipides dans les organismes. Ces concentrations sont suffisamment élevées pour atteindre avec 200 g de poisson la dose journalière tolérable établie par les autorités européennes de sécurité des aliments (EFSA 2008, Ortelli et al. 2009).

Par contre les phtalates n'ont pas été détectés dans les organismes, peut-être en raison de la limite de détection relativement élevée ($500 \mu\text{g/kg}$) en comparaison des autres substances.

5. Conclusion

L'histoire de la contamination par les micropolluants des différents compartiments du Léman suit le développement de l'utilisation domestique, agricole et industrielle de nombreux composés. Cependant la mise en évidence de cette contamination est subordonnée à l'existence de méthodes analytiques performantes comme le montre la détection de plusieurs dizaines de micropolluants organiques grâce au spectromètre de masse tandem (MS-MS) pour la chromatographie en phase gazeuse et liquide après 2005, alors que seules quatre substances étaient détectées auparavant.

Les substances mises en évidence il y a déjà 40 ans dans les sédiments et les poissons du lac sont toujours présentes dans le milieu, certes en quantités moindres pour certains contaminants comme le mercure, mais encore préoccupantes pour d'autres comme les PCB. Les substances émises dans notre

environnement ont de fortes chances de se retrouver finalement dans le système hydrologique, avec un risque de contamination du milieu pour une longue période. Il est impératif de rester vigilant et de suivre l'évolution à la fois de ces «anciens» contaminants et des nouveaux composés produits par l'homme, qui peuvent avoir des effets négatifs sur la santé du lac, tels les produits de synthèse industrielle, les microplastiques ou les nanoparticules.

Références

- **A PORTA N.** 2013. Contamination en mercure des poissons du Léman selon le site de pêche. Master en sciences de l'environnement - Université de Genève, 110 p.
- **ARBOUILLE D, HOWA H, SPAN D, VERNET J-P.** 1989. Etude générale de la pollution par les métaux et répartition des nutriments dans les sédiments du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1988: 139-172.
- **BAKIR F, DAMLUJI SF, AMIN-ZAKI L, MURTADHA M, KHALIDI A, AL-RAWI NY, TIKRITI S, DHAMIR HI, CLARKSON TW, SMITH JC, DOHERTY RA.** 1973. Methylmercury poisoning in Iraq. Science 181: 230-241.
- **BARBASH JE.** 2003. The Geochemistry of Pesticides. In: BS Lollar (ed) Environmental Geochemistry, vol 9, Treatise on Geochemistry (eds HD Holland and KK Turekian) Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 541-577.
- **BERNER C.** 1976. Pollution mercurielle dans le bassin lémanique. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1975: 335-353.
- **BERNY PH, LACHAUX O, BURONFOSSE T, MAZALLON M, GILLET C.** 2002. Zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) as Indicators of Freshwater Contamination with Lindane. Environmental Research section A, 90: 142-151.
- **BONVIN F, RUTLER R, CHEVRE N, HALDER J, KOHN T.** 2011. Spatial and Temporal Presence of a Wastewater-Derived Micropollutant Plume in Lake Geneva. Environmental Science and Technology, 45: 4702-4709.
- **BRAVO AG, BOUCHET S, AMOUROUX D, POTÉ J, DOMINIK J.** 2011. Distribution of mercury and organic matter in particle-size classes in sediments contaminated by a waste water treatment plant: Vidy Bay, Lake Geneva, Switzerland. Journal of Environmental Monitoring, 13:974-982.
- **BURGERMEISTER G, ASWALD K, MACHADO L, MOWRER J, TARRADELLAS J.** 1983. Concentrations en PCB et DDT des sédiments superficiels de la rive suisse du Lac Léman. Schweizerische Zeitschrift Für Hydrologie, 45: 233-245.
- **CAPEL PD, LARSON SJ, WINTERSTEIN TA.** 2001. The behaviour of 39 pesticides in surface water as a function of scale. Hydrological Processes, 15:1251-1269.
- **CARSON R.** 1962. Silent Spring. Houghton-Mifflin, Boston, 368 p.
- **CHAIIEB Z, GRANDJEAN D, KUPPER T, DE ALENCASTRO LF.** 2009. Brominated Flame retardants in Fish of Lake Geneva (Switzerland). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 82: 522-527.
- **CHEVRE N.** 2007. Les micropolluants dans les eaux: quel risque pour l'homme et l'environnement? Bulletin ARPEA, 233: 8-11.
- **CHEVRE N, FENNER K, SINGER H, ESCHER B.** 2007. Pesticides dans les eaux superficielles de Suisse. Gas-Wasser-Abwasser 7: 529-539.
- **CHEVRE N, ERKMAN S.** 2011. Alerte aux micropolluants. PPUR, Lausanne, 142 p.
- **CIPEL.** 2012a. Fiche signalétique du Léman et de son bassin versant. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2011, 6-8.
- **CIPEL.** 2012b. Tableau de bord technique 2012. Plan d'action 2011-2020 en faveur du Léman, du Rhône et de leurs affluents. http://www.cipel.org/wp-content/uploads/2012/11/CIPEL_TB_2012_Vfinale_weblight.pdf (accédé le 08.08.2013)
- **CLARKSON TW, MAGOS L, MYERS GJ.** 2003. The toxicology of mercury - Current exposures and clinical manifestations. New England Journal of Medicine, 349: 1731-1737.
- **COLBORN T, VOM SAAL S, SOTO AM.** 1993. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. Environmental Health Perspectives, 101: 378-384.
- **CORVI C.** 1980. Les analyses de PCB réalisées par l'Institut d'hygiène du canton de Genève. Institut du Génie de l'Environnement, EPF-Lausanne, 8: 33-44.
- **CORVI C, KHIM-HEANG S.** 1994. Polluants métalliques et polychlorobiphényles dans la faune piscicole. Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1993: 73-82.
- **CORVI C, KHIM-HEANG S, BECKER VAN SLOOTEN K, STEGMUELLER A-M, 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, STEGMUELLER A-M, TARRADELLAS J.** 1998. Métaux et micropolluants organiques dans les poissons et les moules du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1997: 103-116.
- **CORVI C, KHIM-HEANG S, MACRI G.** 1993. Micropolluants dans les affluents: Campagnes 1991-1992. Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1992: 209-232.
- **CORVI C, MAJEUX C, VOGEL J.** 1986. Les polychlorobiphényles et le DDE dans les sédiments superficiels du Léman et de ses affluents. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1985: 207-216.
- **CORVI C, PAY R, VOGEL J.** 1991. Polychlorobiphényles, pesticides chlorés et phosphorés dans les sédiments des affluents du Léman. Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1990: 141-148.
- **CORVI C, ZIMMERLI P, ORTELLI D, KHIM-HEANG S, BECKER VAN SLOOTEN K.** 2005. Métaux lourds et micropolluants organiques dans les eaux, les moules et les poissons du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 2004: 55-78.
- **DAOUK S, GRANDJEAN D, CHEVRE N, DE ALENCASTRO LF, PFEIFER H-R.** 2013. The herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in the Lavaux vineyard area, western Switzerland: Proof of widespread export to surface waters. Part I: Method validation in different water matrices. Journal of Environmental Science and Health, part B. 48:9, 717-724
- **DE ALENCASTRO LF, TARRADELLAS J.** 1983. Etude de la concentration en PCB des eaux usées dans les stations d'épuration. Gas-Wasser-Abwasser, 3: 113-122.

- DOMINIK J, LOIZEAU J-L, SPAN D. 1992. Radioisotopic evidence of perturbations of recent sedimentary record in lakes: a word of caution for climate studies. *Climate Dynamics*, 6: 145-152.
- EDDER P, ORTELLI D, RAMSEIER S, CHÈVRE N. 2007. Métaux et micropolluants organiques. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 2006: 65-87.
- EDDER P, ORTELLI D, KLEIN A, RAMSEIER S. 2008. Métaux et micropolluants organiques dans les eaux et sédiments du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 2007: 57-84.
- EDDER P, ORTELLI D, RAPIN F, RAMSEIER S. 2009. Métaux et micropolluants organiques dans les eaux et sédiments du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 2008: 57-84.
- EFSA. 2008. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. *The EFSA Journal*, 653: 1-131.
- FAVARGER P-Y, VERNET J-P. 1989. Métaux lourds dans les sédiments du Rhône en amont du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1988: 219-228.
- FERENC SA. 2001. Impacts of low-dose, high-potency herbicides on nontarget and unintended plant species. SETAC Press, Pensacola, Fla.
- GERDEAUX D, PERRET MC, CORVI C, KHIM-HEANG S, BECKER VAN SLOOTEN K, TARRADELLAS J, RIVIÈRE J-L, 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.
- GESAMP. 2011. Mercury in the aquatic environment: sources, releases, transport and monitoring. UNEP report, Geneva: 114p.
- GIGER W, SCHAFFNER C, KOHLER H-P E. 2006. Benzotriazole and Tolytriazole as aquatic contaminants. 1. Input and occurrence in Rivers and Lakes. *Environmental Science and Technology*, 40: 7186-7192.
- GRANDJEAN D, DE ALENCASTRO LF, TARRADELLAS J. 1990. Micropolluants organiques dans les effluents des stations d'épuration, les eaux du Rhône et les eaux du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1989: 199-212.
- GUTLEB A. 2000. The role of pollutants in the decline of the otter. In: Conroy JWH, Yoxon P, Gutleb A (eds.), *Proceedings of the first Otter Toxicology Conference*, Isle of Skye, International Otter Survival Fund, pp. 29-40.
- HALLING-SØRENSEN B. 2000. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive fish farming. *Chemosphere* 40:731-739.
- INRA. 2005. Base de donnée Agritox. www.inra.fr/agritox.
- JAQUET J-M, BARDE B, CACHELIN M-F, ROCHAT G. 1980. Pollution des sédiments par les métaux lourds dans les zones de Nyon, Rolle, Morges Vidy et du Delta du Rhône en 1979. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1979: 247-264.
- JENSEN, S. 1966. Report of a new chemical hazard. *New Scientist*, 32: 612.
- JOUANY J-M. 1995. Etablissement d'une liste de substances phyto-sanitaires utilisées en agriculture à surveiller dans le bassin versant lémanique: méthodologie. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1994, 217-233.
- KLEIN A, MANCO F, CHARLES R. 2007. Pesticides d'origine agricole dans le bassin versant suisse du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 2006, 187-201.
- KÜMMERER K, AL-AHMAD A, MERSCH-SUNDERMANN V. 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of their genotoxicity and affection of waste water bacteria in a simple test. *Chemosphere*, 40:701-710.
- KURATSUNE M, YOSHIMURA T, MATSUZAKA J, YAMAGUCHI A. 1972. Epidemiologic study on Yusho, a poisoning caused by ingestion of rice oil contaminated with a commercial brand of polychlorinated biphenyls. *Environmental Health Perspectives*, 1: 119-128.
- LOIZEAU J-L, DOMINIK J, VERNET J-P. 1989. Reconstruction of major mercury pollution from sedimentary record in Lake Geneva. *Proceedings of the International Conference Heavy Metals in the Environment*, 1: 341-344.
- MACDONALD DD, INGERSOLL CG, BERGER TA. 2000. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39: 20-31.
- MORASCH B, BONVIN F, REISER H, GRANDJEAN D, DE ALENCASTRO LF, PERAZZOLO C, CHÈVRE N, KOHN T. 2010. Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland, Part II: micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29:1658-1668.
- MOREL FMM, KRAEPIEL AML, AMYOT M. 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29: 543-566.
- NICOUD S, HUMBERT B, DE ALENCASTRO LF, TARRADELLAS J. 1988. Micropolluants organiques dans les effluents des stations d'épuration, les eaux du Rhône et les eaux du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 1987, 225-234.
- OEAX, 1998. Ordonnance sur la protection des eaux, RS 814.201, Confédération Helvétique.
- OEHLMANN J, OETKEN M, SCHULTE-OEHLMANN U. 2008. A critical evaluation of the environmental risk assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption. *Environmental Research*, 108: 140-149.
- ORTELLI D, EDDER P, RAPIN F. 2009a. Micropolluants dans les poissons et écrevisses du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 2008: 73-89.
- ORTELLI D, EDDER P, RAPIN F, RAMSEIER S. 2009b. Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 2008: 59-71.
- POTE J, HALLER L, LOIZEAU J-L, BRAVO AG, SASTRE V, WILDI W. 2008. Effects of a sewage treatment plant outlet pipe extension on the distribution of contaminants in the sediments of the Bay of Vidy, Lake Geneva, Switzerland. *Bioresource Technology*, 99: 7122-7131.
- RAMSEIER S, EDDER P, LOIZEAU J-L. 2013. Polluants émergents: stratégie de surveillance de la contamination des eaux de surface et implications pour le traitement des eaux potables - cas du Léman. *Archives des sciences*, 66: 173-187.

- **RAPIN F, GERDEAUX D.** 2013. La protection du Léman, priorité à la lutte contre l'eutrophisation. *Archives des sciences*, 66: 103-116.
- **SEELAND A, OETKEN M, KISS A, FRIES E, OEHLMANN.** 2012. Acute and chronic toxicity of benzotriazoles to aquatic organisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 19: 1781-1790.
- **SELIN NE.** 2009. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. In: *Annual Review of Environment and Resources*, vol 34. Annual Review of Environment and Resources. Annual Reviews, Palo Alto, pp 43-63.
- **STEGMUELLER AM, BECKER VAN SLOOTEN K, DE ALENCASTRO LF, TARRADELLAS J.** 1993. Recherche des organoétains dans la faune piscicole du Léman. *Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut*, Campagne 1992, 69-73.
- **THOMAS RL, VERNET J-P, FRANK R.** 1984. Sigma-DDT, PCBs, and HCB in the sediments of Lake Geneva and the upper Rhone River. *Environmental Geology*, 5: 103-113.
- **TUREKIAN KK, WEDEPOHL KH.** 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72: 175-191.
- **USEPA.** 1997. Mercury study Report to Congress. US Environmental Protection Agency, EPA-452/R-97-003.
- **VAN DEN BERG M, BIRNBAUM L, DENISON M, DE VITO M, FARLAND W, FEELEY M, FIEDLER H, HAKANSSON H, HANBERG A, HAWS L, ROSE M, SAFE S, SCHRENK D, TOHYAMA C, TRISCHER A, TUOMISTO J, TYSKLIND M, WALKER N AND PETERSON RE,** 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences*, 93: 223-241.
- **VERNET J-P, SCOLARI G, DAVAUD E, RIBORDY E, JAQUET J-M, FAVARGER P-Y.** 1977. Etude de la pollution des sédiments du Léman et du bassin du Rhône. *Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut*, Campagne 1976: 247-321.
- **VERNET J-P, THOMAS RL.** 1972. Levels of mercury in the sediments of some swiss lakes including lake Geneva and the Rhone river. *Eclogae geologicae Helvetiae*, 65: 293-306.
- **VIEL M.** 1982. Pollution des sédiments du Léman par les métaux lourds dans les zones du Delta de la Dranse et au large de Thonon. *Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut*, Campagne 1981: 147-150.
- **WEDEPOHL KH.** 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1217-1232.
- **ZENNEGG M, KOHLER M, GERECKE AC, SCHMID P.** 2003. Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout. *Chemosphere*, 51: 545-553.