

MICROPOLLUANTS MÉTALLIQUES ET ORGANIQUES DANS LES SÉDIMENTS SUPERFICIELS DU LÉMAN

METTALIC AND ORGANIC MICROPOLLUANTS IN THE SURFACE SEDIMENTS OF LAKE GENEVA

CAMPAGNE 2015

PAR

Jean-Luc LOIZEAU, Stamatina MAKRI, Philippe ARPAGAUS

Département F.-A. Forel des sciences de l'environnement et de l'eau
Université de Genève, Uni Carl Vogt, 66 Bd Carl-Vogt, CH - 1211 Genève 4

Benoît FERRARI, Carmen CASADO-MARTINEZ, Tom BENEJAM

Centre Ecotox, EPFL ENAC IIE-GE, CH - 1015 Lausanne

Philippe MARCHAND

LUNAM Université, ONIRIS, Laboratoire d'Etude des Résidus et Contaminants dans les Aliments (LABERCA),
FR - 44307 Nantes Cedex 3

RÉSUMÉ

*La dernière évaluation globale de la contamination des sédiments superficiels du Léman (métaux et nutriments) ayant été effectuée en 1988, une nouvelle campagne de prélèvements et d'analyses était nécessaire pour évaluer l'état actuel des sédiments superficiels vis-à-vis des micropolluants métalliques et organiques. Cette étude se base sur l'analyse des paramètres sédimentologiques et des métaux trace sur 80 sites, du phosphore et de ses formes chimiques sur 50 sites, de 54 substances réparties en 12 groupes de micropolluants organiques (HAP, PCB, pesticides, ...) sur 31 sites, et de 24 substances peu documentées pour le Léman (dioxines, PFOS, retardateurs de flamme bromés, ...) sur 5 sites pour une étude exploratoire. De plus, des tests écotoxicologiques basés sur la croissance et la mortalité de l'ostracode *Heterocypris incongruens* ont été menés sur 30 sites afin de confronter les résultats avec les teneurs en micropolluants.*

La plupart des substances recherchées sur les 80 et 31 sites ont été détectées. Pour les métaux, les concentrations présentent généralement des valeurs deux à trois fois plus élevées que les teneurs naturelles, sauf pour le mercure qui est jusqu'à 20 fois plus concentré. Les teneurs en métaux sont similaires à celles mesurées en 1988, excepté le mercure qui montre une nette diminution générale des concentrations. Concernant les micropolluants organiques, la répartition de leurs teneurs suit deux tendances principales : soit une augmentation avec l'éloignement de l'embouchure du Rhône (DDT, PCB, ...), soit une répartition assez homogène sur l'ensemble du lac mais avec des teneurs parfois plus fortes près des côtes (PBDE, Endosulfan, ...). Les concentrations médianes des principaux groupes de substances sont de : Σ HAP 781 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Σ 7 PCBi 8.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Σ DDT 2.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Σ HCH 0.86 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Σ 7 PBDEi 0.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

L'étude exploratoire sur 5 sites a révélé la présence de dioxines et furanes, d'hexabromocyclo-dodécane et de composés perfluorés.

Le site de la Baie de Vidy au large de Lausanne reste le point le plus contaminé du lac, tant pour les métaux que la plupart des substances organiques, avec : Hg 2.44 µg/kg ; Cd 1.47 µg/kg ; Σ HAP 3214 µg/kg ; Σ 7 PCBi 79.07 µg/kg ; Σ 7 PBDEi 2.70 µg/kg ; Σ DDT 9.01 µg/kg ; Σ HCH 0.83 µg/kg.

Les test écotoxicologiques ont permis de classer les sites en trois catégories, avec 13 sites considérés comme présentant une bonne qualité des sédiments, 10 sites de classe moyenne et 7 de classe mauvaise.

Une première approche de la toxicité potentielle des sédiments pour les organismes benthiques à partir des données chimiques indique que les sédiments ne devraient pas induire de toxicité importante, excepté sur le site de la Baie de Vidy. Les résultats des tests sur ostracode révèlent une situation différente, dont la signification reste à explorer.

ABSTRACT

*The last global assessment of the contamination of Lake Geneva surface sediments (metals and nutrients) was carried out in 1988. A new survey was needed to assess the current state of surface sediments with respect to metallic and organic micropollutants. The present study is based on the analysis of i) sedimentological parameters and trace metals at 80 sites; ii) phosphorus and its chemical forms on 50 sites; iii) 54 substances distributed in 12 groups of organic micropollutants (PAHs, PCBs, pesticides, etc.) on 31 sites; and iv) 24 substances poorly documented for Lake Geneva (dioxins, PFOS, brominated flame retardants, ...) on 5 sites for an exploratory study. In addition, ecotoxicological tests based on the growth and mortality of ostracod *Heterocypris incongruens* were carried out at 30 sites to compare the results with the micropollutant levels.*

Most measured substances on the 80 and 31 sites were detected. For trace metals, concentrations generally have values two to three times higher than the natural background, except for mercury that is up to 20 times more concentrated. Metal concentrations are similar to those measured in 1988, with the exception of mercury, which shows a marked overall decrease in concentrations. For organic micropollutants, their distribution follows two main trends: an increase with the remoteness of the Rhone River mouth (DDT, PCB, etc.), or a quite homogeneous distribution over the whole lake but with some higher values close to the lakeshore (e.g. PBDE, Endosulfan).

The median concentrations of the main groups of organic substances are Σ PAH 781 µg/kg; Σ 7 PCBi 8.78 µg/kg; Σ DDT 2.87 µg/kg; Σ HCH 0.86 µg/kg; Σ 7 PBDEi 0.12 µg/kg.

The exploratory study at 5 sites revealed the presence of dioxins and furans, hexabromocyclododecane and perfluorinated compounds.

The site of Vidy Bay off Lausanne remains the most contaminated site of the lake, both for metals and most organic substances, with: Hg 2.44 µg/kg; Cd 1.47 µg/kg; Σ PAH 3214 µg/kg; Σ 7 PCBi 79.1 µg/kg; Σ 7 PBDEi 2.7 µg/kg; Σ DDT 9.0 µg/kg; Σ HCH 0.83 µg/kg.

The ecotoxicological tests have classified the sites into three categories, with 13 sites considered to be of good sediment quality, 10 middle quality sites and 7 poor quality sites.

A first approach to the potential toxicity of sediments to benthic organisms based on chemical data indicates that sediments are not expected to induce significant toxicity except at the Vidy Bay site. The results of the ostracod tests reveal a different situation, the significance of which remains to be explored.

1. INTRODUCTION

Les sédiments lacustres jouent le rôle de puits et/ou de source vis-à-vis des micropolluants hydrophobes dans les milieux aquatiques, en fonction des conditions biophysicochimiques du milieu. Les sédiments sont un puits car les particules en suspension, sur lesquelles sont adsorbés les micropolluants, sédimentent et s'accumulent au fond du lac pour former les sédiments, éliminant ainsi les micropolluants de la colonne d'eau. Ce processus étant continu en milieu lacustre, les particules déposées sont recouvertes par de nouvelles particules, enfouissant avec le temps les composés problématiques. Cependant des changements dans les conditions physiques (courant remettant en suspension les particules déposées, brassage thermique), chimiques (par exemple anoxie), ou biologiques (bioturbation des sédiments) peuvent remettre en circulation les micropolluants, les sédiments devenant de la sorte une source secondaire de contaminants.

Ainsi une bonne connaissance spatiale des concentrations en micropolluants dans les sédiments permet d'une part d'identifier leurs sources probables (rivière, atmosphère, effluents), l'extension actuelle de l'influence de ces sources et les dangers potentiels pour les organismes benthiques.

Les dernières analyses étendues spatialement sur l'ensemble du lac datent de 1988, et concernaient les nutriments (N, P) et les éléments trace : Hg, Cd, Zn, Pb, Cu, Ag, Be, B (Arbouille et al 1989), alors qu'une évaluation plus récente des micropolluants organiques (filtres UV, phtalates, polybromés, pesticides organochlorés) concernait 5 échantillons prélevés dans différentes régions du lac (Edder et al. 2008).

Les dernières études du zoobenthos des sédiments sur l'ensemble du lac datent de 2003 (Lods-Crozet et Reymond 2004) et les résultats comparés à ceux de 1983 (Lang et Cordey 1984) montraient une amélioration significative de la qualité des sédiments. D'autres relevés dans le Grand-Lac en 2005 et 2015, localisés dans la zone de profondeur moyenne (150 m), indiquaient également une amélioration de la qualité des sédiments (Lods-Crozet & Reymond 2006). En 2015, les prélèvements dans la zone de profondeur maximale indiquaient uniquement la survie d'espèces de vers oligochètes résistantes aux pollutions (Lods-Crozet & Chevalley 2016).

En considérant les taux d'accumulation récents, variant entre 0.3 et 1 cm/an (Loizeau et al 2012), entre 8 et 27 cm de sédiments se sont accumulés depuis les dernières mesures globales (Arbouille et al 1989). Cette épaisseur est plus importante que la zone généralement considérée comme active pour les organismes fouisseurs (Håkanson 2007). En conséquence, on ne peut plus utiliser les données de 1988 pour évaluer l'état des sédiments de surface du Léman et leur toxicité potentielle pour les organismes y vivant. Basée sur ce constat, une nouvelle évaluation de la situation des sédiments du Léman, 27 ans après la dernière étude globale de leur contamination, a été initiée en 2015.

2. ÉCHANTILLONNAGE

Les substances chimiques produites par l'Homme se comptent par centaines de milliers. Dans l'Union européenne, on dénombre environ 100'000 substances produites ou commercialisées à raison d'au moins 1 tonne par an pour chacune d'elle, dont une proportion importante peut se retrouver finalement dans l'environnement (Chèvre et Erkman 2011). D'autre part, les avancées analytiques dans la détection de ces substances permettent de mettre en évidence la présence d'un nombre croissant de ces produits dans les compartiments de l'environnement. Ainsi dans le Léman, entre les années 1990 et 2005, le nombre de substances recherchées dans les eaux est passé de 120 à 400, et celui des substances détectées de 5 à plus de 50 (Loizeau et al. 2013).

Le nombre extraordinaire de substances chimiques de synthèse, potentiellement présentes dans l'environnement, empêche une analyse exhaustive des contaminants dans les sédiments. Une sélection des substances à analyser est alors nécessaire, basée sur les critères suivants :

- Reconnaissance de la toxicité de ces substances pour l'Homme et l'environnement ;
- Comportement préférentiellement hydrophobe des substances (présence potentielle dans les sédiments lacustres) ;
- Substances s'accumulant dans les organismes benthiques et se bioamplifiant dans la chaîne alimentaire ;
- Présence antérieure attestée dans les sédiments du Léman ;
- Existence de méthodes analytiques reconnues et financièrement abordables.

Une première sélection des substances est basée sur la directive 2013/39/UE (12 août 2013), qui mentionne dans son annexe I partie A, 45 substances prioritaires, dont 22 dangereuses et 20 « qui ont tendance à s'accumuler dans les sédiments et/ou le biote » (substances No 2, 5, 6, 7, 12, 15 à 18, 20, 21, 26, 28, 30, 34 à 37, 43 et 44). A cette sélection s'ajoutent les substances suspectes ou en cours d'évaluation, et la liste des substances reconnues par les Pays-Bas (Hin et al. 2010).

Le comportement chimique des substances est évalué à partir du coefficient de partition octanol-eau (Kow). Une valeur élevée du Log Kow (> 5) est utilisée comme indicateur d'une adsorption préférentielle sur la matière organique (donc des sédiments), alors qu'une valeur < 3 montre une tendance à rester en solution. Les valeurs intermédiaires sont à évaluer de cas en cas (Hin et al 2010).

Finalement la recherche et la présence des substances dans les sédiments du Léman est basée sur les travaux de Arbouille et al. (1989, nutriments et métaux trace), Edder et al. (2008, substances organiques) et Poté et al (2008, métaux traces et substance organiques dans la Baie de Vidy). Si une substance a été recherchée sans succès dans ces études, il n'est pas pertinent de l'inclure dans la liste. Si elle n'a pas été encore recherchée, une analyse exploratoire sur un nombre restreint d'échantillons est effectuée pour déterminer la situation de ce contaminant.

A partir de ces considérations, un arbre de décision est construit et présenté à la Figure 1.

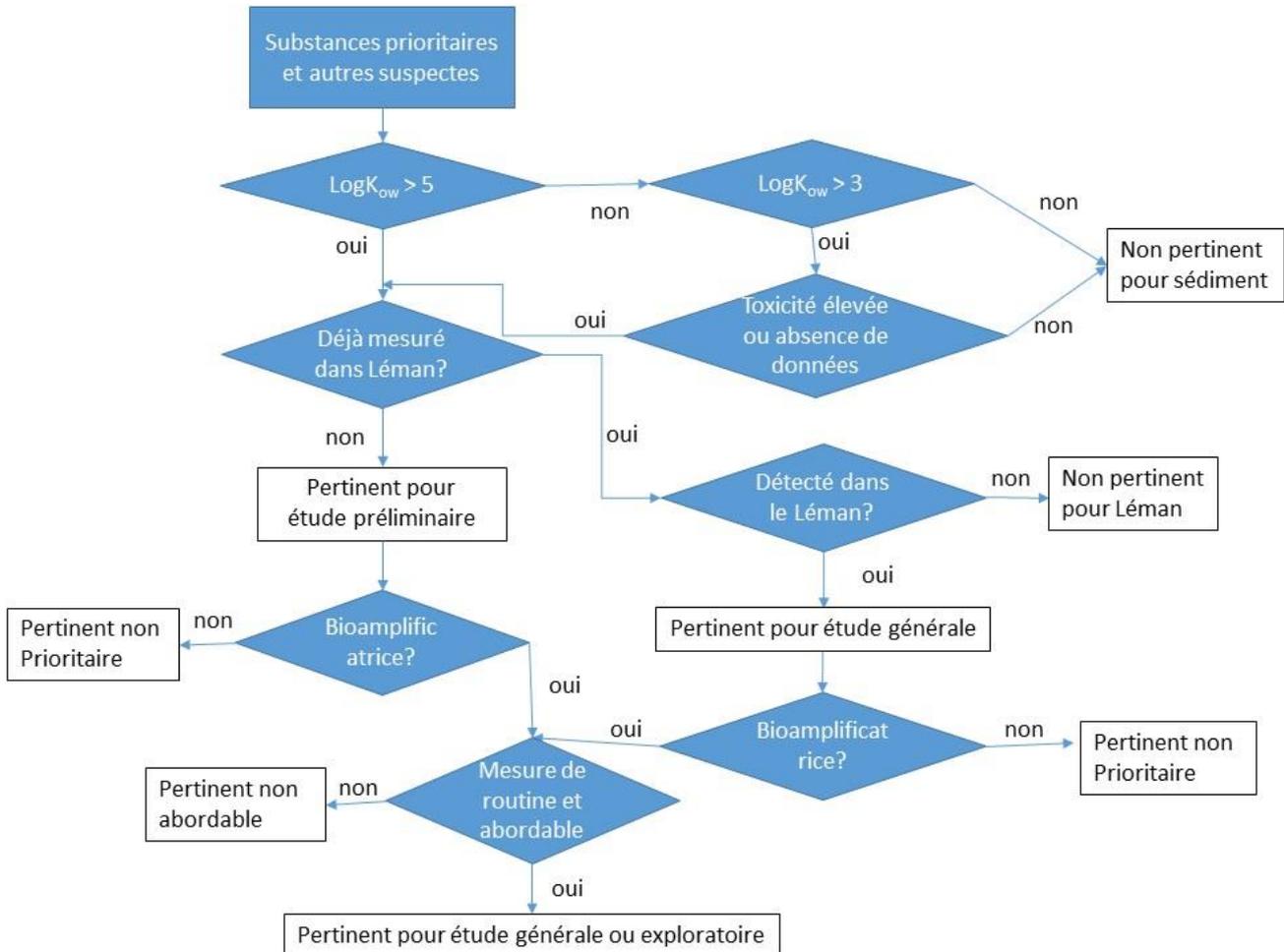


Figure 1 : Arbre de décision pour la sélection des substances à analyser dans les sédiments du Léman.

Figure 1 : Decision tree for the selection of substances to be analysed in Lake Geneva sediments.

Cette analyse mène à la sélection de 12 groupes de substances pour une étude générale (HAP, PCB, pesticides, ...), et 24 substances (dioxines, furanes, PFOS, ...) pour une étude exploratoire (Tableau 1).

De plus des analyses sédimentologiques de base ont été effectuées pour compléter l'interprétation des résultats : granulométrie, teneurs en matière organique et en carbonates et formes du phosphore.

Tableau 1 : Liste des substances sélectionnées selon les critères de l'arbre de décision. La liste exhaustive des substances analysées avec les résultats est donnée dans les tableaux A1 à A11.

Table 1 : List of selected substances following the decision tree criterions. The exhaustive list of analysed substances is given in annex A1 to A11.

| Substances pour l'étude globale | Type de substance |
|--|---|
| Métaux trace (Pb, Zn, Cu, Cd, Hg, ...) | |
| Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (20 substances dont anthracène, fluoranthène, pyrène, ...) | Sous-produits de combustion d'hydrocarbures |
| Diphényléthers bromés (PBDE) (8 congénères) | Retardateurs de flamme bromés |
| Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) | Plastifiant |
| Hexachlorobenzène (HCB) | Fongicide |
| Pentachlorobenzène | Fongicide - intermédiaire de synthèse |
| Heptachlore et époxyde d'heptachlore | Insecticide organochloré de première génération |
| DichloroDiphénylTrichloroéthane (DDTs, inclus DDE, DDD) | Insecticide |
| Polychlorobiphényles (PCBs, 8 congénères) | Nombreux usages, principalement isolant thermique dans équipements électriques (transformateurs, ...) |
| Endosulfan (2 isomères) | Insecticide organochloré |
| Hexachlorocyclohexane (HCH 4 isomères) | Insecticide : lindane (γ -HCH) |
| Hexachlorobutadiène (HCBDD) | Solvant, composant de plastique comme le PVC |
| Substances pour l'étude exploratoire | Type de substance |
| Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés (perfluoro-octanesulfonate PFOS, 14 substances) | Tensioactif fluoré |
| Polychlorodibenzo-dioxines et -furanés (7 PCDD et 10 PCDF) | Produits de combustion incomplète de substances chlorées (p.ex PCB) |
| Hexabromocyclododécane (HBCDD, 3 isomères) | Retardateurs de flamme bromé |

3. RESULTATS

3.1. PLAN D'ÉCHANTILLONNAGE

Les études précédentes des sédiments du Léman ont été effectuées sur un nombre important d'échantillons : 295 sites en 1970, 1978, et 1983, 200 sites en 1988, et 5 sites en 2007, avec un nombre réduit de sites pour les nutriments. Afin de garder une représentation spatiale réaliste de l'état des sédiments superficiels du Léman, tout en multipliant le nombre de micropolluants recherchés, 80 sites d'échantillonnage ont été sélectionnés, dont 31 ont été analysés pour tous les paramètres de l'étude générale. Parmi ces 31 sites, 5 ont été sélectionnés en fonction des résultats de l'étude générale pour l'étude exploratoire des polluants potentiellement présents (Figure 2).

Les points sont sélectionnés selon un échantillonnage régulier stratifié, la stratification dépendant des connaissances préalables du milieu : les zones littorales (< 7-10 m de profondeur) sont exclues car constituées de sédiments relativement grossiers, peu susceptibles de contenir des micropolluants; les zones côtières sont plus densément représentées afin d'identifier les sources potentielles du bassin versant.

La zone du canyon sous-lacustre du Rhône et de ses levées ont été exclues de l'échantillonnage car constituée de dépôts plus grossiers et potentiellement non représentatifs des dépôts actuels. Les apports en particules fines du Rhône sont échantillonnés dans la zone nord du Haut-lac.

3.2. ECHANTILLONNAGE ET PREPARATIONS

L'échantillonnage a été effectué les 20 et 21 avril, et entre le 29 mai et le 10 juin 2015. Les sédiments superficiels ont été prélevés à l'aide de deux bennes de type Eckman à partir du bateau « La Licorne » du Département F.-A. Forel des sciences de l'environnement et de l'eau (anciennement Institut F.-A. Forel) de l'Université de Genève. Entre 1 à 2 cm de sédiments superficiels ont été prélevés et homogénéisés avant d'être répartis dans plusieurs récipients destinés aux différentes analyses. Les instruments et récipients pour les prélèvements étaient en plastique pour les analyses de métaux, du phosphore et les tests écotoxicologiques, et en aluminium pour les échantillons destinés aux analyses de micropolluants organiques. Pour ces dernières, les sédiments ont été placés dans des pots en verre, préalablement pyrolysés. Les sédiments n'ont pas été tamisés avant analyse. Ils ont été conservés à 4°C pendant le transport jusqu'au laboratoire. Les échantillons destinés à l'analyse des micropolluants organiques ont été envoyés congelés au laboratoire d'analyse LABERCA à Nantes.

Pour les mesures des teneurs en métaux trace, matière organique, et carbonates, les sédiments ont été lyophilisés (lyophilisateur Christ Beta1-8 K -54 °C, 6 Pa) puis broyés. Une fraction de l'échantillon est gardée humide pour l'analyse granulométrique.

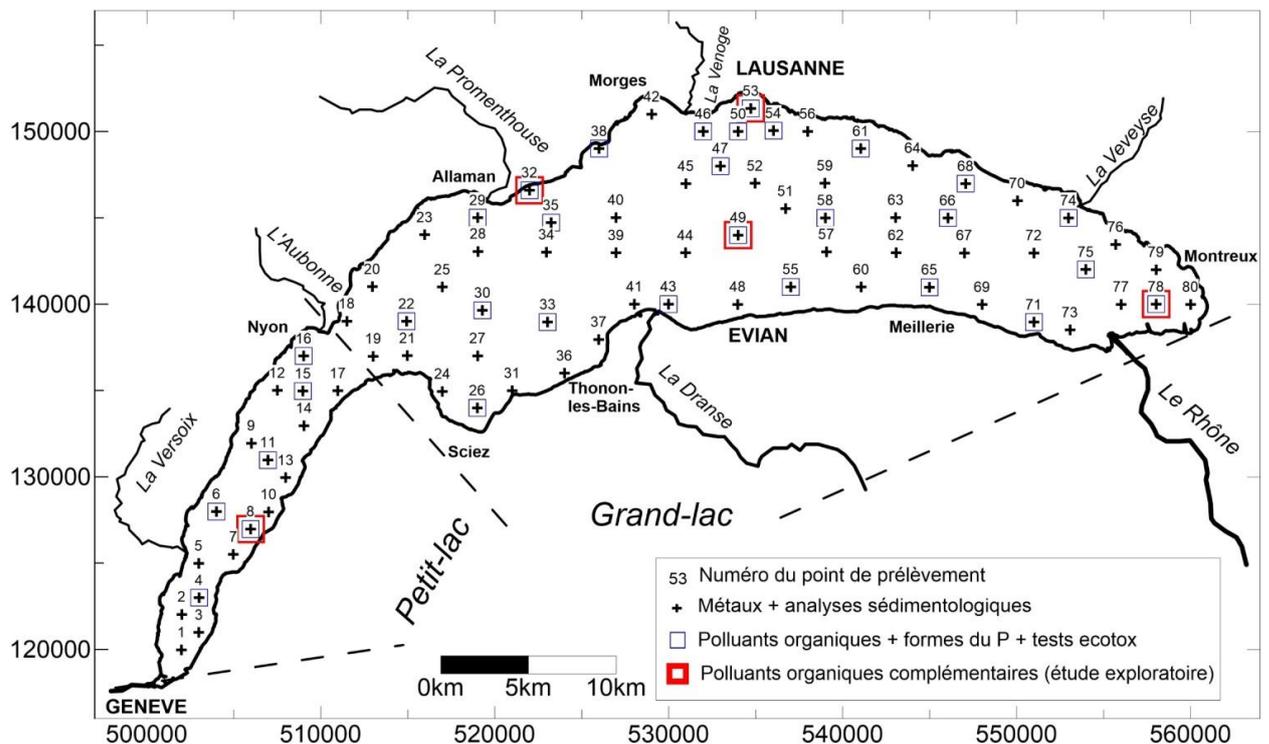


Figure 2 : Toponymie du lac et position des points de prélèvement pour les différents types d'analyses. Système de coordonnées suisses (1903).

Figure 2 : Location map of sampling sites for the various types of analysis. Swiss coordinates system (1903).

Pour l'étude écotoxicologique, 30 échantillons (voir figure 2, sauf échantillon 46) ont été transmis au Centre Ecotox EAWAG-EPFL dès le retour au laboratoire. Ces échantillons ont été ensuite conservés à 4°C et testés non tamisés au maximum dans les 5 semaines suivant le jour d'échantillonnage à l'aide du test de toxicité chronique sur la survie et la croissance des ostracodes (ISO 14371, 2012).

3.3. ANALYSES

Les analyses ont été effectuées au département F.-A. Forel des sciences de l'environnement et de l'eau de l'Université de Genève, sauf les analyses des substances organiques effectuées par le Laboratoire d'Étude des Résidus et Contaminants dans les Aliments de l'École Nationale Vétérinaire, Agroalimentaire et de l'Alimentation à Nantes (LABERCA).

3.3.1 Analyses sédimentologiques : granulométrie, perte au feu (C organique et inorganique)

La granulométrie des particules sédimentaires a été déterminée par diffraction laser (Coulter LS-100, Beckman-Coulter, USA), selon la méthode décrite par Loizeau et al. (1994). L'instrument permet de déterminer la taille des particules entre 0.4 et 900 µm. Les échantillons ayant été prélevés dans les zones exemptes de particules grossières, la gamme de mesure est suffisante pour rendre compte de l'ensemble de la distribution granulométrique.

La mesure de la perte au feu à 550°C et 1000°C pendant 30 minutes permet de déterminer les teneurs en matière organique et carbonate, respectivement (Dean et al 1974). La teneur en carbone organique total est calculée en divisant par un facteur 2 la perte au feu à 550°C. La quantité de carbonates est estimée en supposant être en présence uniquement de CaCO₃, et en multipliant la perte de masse à 1000°C par 2.2742, rapport de masse molaire entre la calcite et le dioxyde de carbone.

3.3.2 Analyses des métaux trace

Les métaux trace ont été analysés par spectrométrie de masse (ICP-MS model 7700 series, Agilent) après digestion d'un gramme de sédiment placé dans des bombes en téflon avec de l'acide nitrique 2M, et chauffé à 100°C pendant 16h, selon la méthode OSol (Ordonnance pour la protection des sols). Cette méthode de dissolution ne détruit pas toute la matière particulaire. Une solution multistandards a servi à la calibration de l'instrument et un sédiment de référence (LKSD-4 NCR Canada) d'assurer la qualité de la détermination des concentrations, y compris la procédure de digestion. Les erreurs sont généralement inférieures à 10%. Le tableau 2 donne les résultats d'analyse et les déviations relatives par rapport aux valeurs certifiées du standard, ainsi que l'efficacité de la dissolution par rapport à une attaque totale (y compris dissolution des silicates). Les résultats indiquent que l'efficacité de dissolution est comprise en 90 et 100% pour la plupart des métaux, sauf pour les éléments connus comme étant réfractaires tels le titane (34%) et le chrome (66%). La méthode de dissolution utilisée par Arbouille et al (1989) pour la campagne de 1988 étant comparable à une attaque totale (HClO₄, puis HF et HCl), les résultats des campagnes 1988 et 2015 seront directement comparés, en tenant compte de la correction de granulométrie.

Tableau 2 : Analyse du sédiment certifié LKSD-4 (NCRCan), et déviation relative des analyses par rapport aux valeurs du standard pour les principaux métaux. La comparaison avec les valeurs certifiées « attaque totale » permet d'évaluer l'efficacité de la méthode de dissolution.

Table 2 : Analysis results of certified material LKSD-4 (NCRCan), and relative deviation of the results compared to the certified values for the main metals. The comparison to the certified value "Total" element gives an estimate of the efficiency of the partial dissolution method.

| Métal | LKDS-4 valeur mesurée (mg/kg) | LKDS-4 valeur certifiée Attaque HNO ₃ – HCl dilué (mg/kg) | Déviation relative (%) | LKDS-4 valeur certifiée Attaque « totale » (mg/kg) | Efficacité de dissolution (%) |
|-------|-------------------------------|--|------------------------|--|-------------------------------|
| Cd | 1.86 | 1.9 | 2.1 | nm | - |
| Co | 10.2 | 9 | 13.4 | 11 | 93 |
| Cr | 21.7 | 21* | 3.3 | 33 | 66 |
| Cu | 29.5 | 31 | 4.8 | 31 | 95 |
| Mn | 456 | 420 | 8.7 | 500 | 92 |
| Ni | 31.5 | 30 | 4.9 | 31 | 101 |
| Pb | 93 | 91 | 2.1 | 91 | 102 |
| Ti | 778 | nm | - | 2270 | 34 |
| Zn | 195.8 | 195 | 0.4 | 194 | 101 |

* attaque par HNO₃ et HCl concentrés

Le mercure a été analysé par absorption atomique sur un analyseur de mercure DMA-80III (Mikrowellen-Systeme GmbH, Suisse) en triplicats. La justesse des analyses est vérifiée par la mesure d'un standard MESS-3 (NRC Canada). Les résultats d'analyses sont toujours dans l'incertitude de la référence (10%).

3.3.3 Analyses des formes chimiques du phosphore

Les formes du phosphore ont été déterminées selon la même méthode que celle utilisée par Arbouille et al (1989) pour la campagne de 1988. Cette spéciation distingue le phosphore apatitique (associé aux minéraux détritiques, essentiellement l'apatite), le phosphore inorganique non apatitique (PINA, essentiellement adsorbé à la surface des particules, notamment les oxy-hydroxydes de fer et manganèse) et le phosphore organique (constituent de la matière organique). La somme des trois formes constitue le phosphore total. Les trois formes sont analysées par extraction séquentielle, ainsi que le phosphore total. L'extraction séquentielle extrait 75 à 99% du phosphore (somme de formes par rapport à la mesure du phosphore total). La méthode d'extraction et d'analyse suit celle de Williams (1976) modifiée par Burrus et al (1990).

3.3.4 Analyses des substances organiques

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

La méthode d'analyse retenue repose sur une première phase d'extraction des analytes par solvant dans des conditions de pression et de température élevées (système ASE®). De la phase stationnaire de type Florisil est ajoutée directement dans les cellules d'extraction, ce qui autorise outre l'extraction des analytes, de réaliser une pré-purification. Les extraits sont ensuite évaporés avec un évaporateur rotatif puis purifiés sur colonne SPE copolymérique (styrène-divinylbenzène). Les solutions sont alors évaporées sous courant d'azote puis transférées dans un flaconnage spécifique (vials). Les extraits finaux sont injectés en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS, GC Agilent Technologies 6890 couplé à Agilent 7000 système triple quadripolaire, colonne chromatographique select PAH (30m x 0,25mm x 0,15µm)) après une ionisation par impact électronique. Deux transitions diagnostiques sont suivies pour chaque composé, permettant l'identification non ambiguë des différentes molécules. Les extraits sont quantifiés par dilution isotopique : 14 étalons internes marqués au ¹³C sont ajoutés avant l'étape d'extraction permettant la quantification des analytes avec une grande précision. Des étalons fluorés (3 HAP fluorés) sont ajoutés avant l'injection en GC-MS/MS permettant d'estimer les rendements d'extraction de chaque composé dans chaque échantillon.

PCB

La première étape d'analyse consiste en l'extraction des structures hydrophobes contenant les analytes cibles. L'extraction est adaptée aux caractéristiques physiques des échantillons. Les échantillons solides sont lyophilisés puis broyés. Les marqueurs sont ajoutés avant extraction (7 congénères ¹³C PCBs) ; cette technique de dilution isotopique permet une quantification fine des substances ciblées. La fraction hydrophobe est extraite à l'ASE® (Accelerated Solvent Extraction) sous pression et température élevées avec un mélange de toluène/acétone (70/30 ; v/v). Les solvants sont alors évaporés à l'aide d'évaporateurs rotatifs. L'extrait est enfin repris dans 25 mL d'hexane avant d'être purifié. L'extrait est purifié sur 3 colonnes successives : une colonne de silice multicouches, une colonne de Florisil® permettant de séparer les dioxines et furanes des PCBs, et enfin une colonne de charbon/Célite pour séparer les formes planaires et non planaires des PCB. On ajoute enfin un étalon de récupération pour chaque famille de composés pour calculer le rendement de chaque congénère. Les extraits sont finalement injectés en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC Agilent Technologies 6890 couplé à JEOL 700 D ou 800 D, avec colonne chromatographique HT8PCB (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) (SGE)

PBDE

La stratégie d'analyse des retardateurs de flamme bromés est comparable à celle des PCB. En effet, les échantillons solides sont lyophilisés puis broyés ; l'extraction de la fraction contenant les analytes cibles est réalisée par ASE®. Les extraits sont purifiés sur une colonne de silice multicouche. La fraction contenant les PBDE est ensuite purifiée sur une colonne de Florisil® puis une colonne de charbon/célite. Les extraits sont injectés en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution pour les PBDE (double secteur en géométrie inverse de type Matsuda, GC Agilent Technologies 6890 couplé à JEOL 800 D avec colonnes chromatographiques DB5MS 30m x 0,25 mm x 0,25 µm (Agilent technologies).

Les extraits sont quantifiés par dilution isotopique : 8 étalons internes marqués au ^{13}C sont ajoutés avant l'étape d'extraction permettant la quantification des analytes avec une grande précision. Un étalon externe est ajouté avant l'injection permettant d'estimer les rendements d'extraction de chaque composé dans chaque échantillon.

Le DecaBDE fait l'objet d'une injection sur une colonne chromatographique dédiée RTX1614 15m x 0,25 mm x 0,10 μm (Restek).

Pesticides organochlorés (POC)

Les protocoles de préparation d'échantillon et d'extraction sont identiques à ceux utilisés pour l'analyse des PCB. L'échantillon est lyophilisé, broyé puis extrait sous pression à haute température à l'aide d'un appareil ASE® (Accelerated Solvent Extraction). Les marqueurs POC sont ajoutés avant extraction (27 congénères ^{13}C POC). La dilution isotopique offre l'avantage de quantifier les analytes d'intérêt avec une grande précision. L'extrait obtenu est ensuite purifié par chromatographie par perméation de gel (GPC). Un étalon externe marqué au carbone 13 est ajouté avant injection. Il permet de calculer les rendements d'extraction de chaque analyte d'intérêt dans l'échantillon analysé. L'extrait final est injecté en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (double secteur en géométrie inverse de type Matsuda, GC Agilent Technologies 6890 couplé à JEOL 700 D ou 800 D (de type magnétique à double focalisation), avec colonne chromatographique HT8PCB (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm) (SGE)

HCB/HCBD

Après lyophilisation et broyage de l'échantillon, le sédiment subit une digestion acide (via l'ajout d'acide chlorhydrique) durant une nuit. L'extraction des analytes HCB et HCBD est ensuite réalisée en ajoutant un mélange de solvant organique. Après agitation et centrifugation, la phase organique supérieure obtenue est purifiée sur une colonne de Florisil®. L'extrait purifié est ensuite évaporé avec un évaporateur rotatif puis sous courant d'azote avant d'être transféré dans un flaconnage spécifique (vial). L'extrait final est injecté en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC-HRMS) avec une ionisation par impact électronique. Deux masses diagnostiques sont suivies pour chaque composé, permettant l'identification non ambiguë des différentes molécules. L'extrait est quantifié par dilution isotopique : 2 étalons internes marqués au ^{13}C sont ajoutés avant l'étape d'extraction permettant la quantification des analytes avec une grande précision. Un étalon externe marqué au carbone 13 (^{13}C PCB 111) est ajouté avant l'injection en GC-HRMS permettant d'estimer les rendements d'extraction de chaque composé dans l'échantillon (GC Agilent Technologies 7890A couplé à JEOL 800 D (de type magnétique à double focalisation) avec colonne chromatographique HT8PCB (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm) (SGE).

Quelle que soit la famille de contaminants quantifiée, un contrôle qualité et un blanc est ajouté à chaque série d'analyse qui est constituée de 10 échantillons de sédiments. Les limites de quantification (LOQ) sont généralement de quelques $\mu\text{g}/\text{kg}$, et les incertitudes de mesure de l'ordre de 20%. Ces valeurs sont présentées pour chaque groupe de substance dans le Tableau A1 en annexe.

3.3.5 Test de toxicité chronique sur la survie et la croissance des ostracodes

Le test Ostracode (*Heterocypris incongruens*) pour l'évaluation de l'écotoxicité des sédiments a été réalisé en utilisant le kit Ostracodtookit™ F (MicroBioTests, Gent, Belgique) en conformité avec la norme ISO 14371 (2012). En bref, avant le début des essais, des kystes d'ostracodes ont été incubés dans une boîte de Pétri contenant 10 mL d'eau douce standard modérément dure (milieu synthétique EPA) à 25 °C sous un éclairage continu. Après 48 h d'incubation, les kystes éclos ont été pré-nourris avec une solution de spiruline et incubés pendant 4 heures supplémentaires. Pendant cette période, chaque puits d'une microplaque de 6 puits a été rempli avec 2 mL d'eau douce standard et 1 mL de sédiment frais à tester. Puis 2 mL d'une suspension algale (*Scenedesmus spp.*) préparée dans le même milieu standard utilisé ont été ajoutés en guise de nourriture pendant la durée du test. Enfin, 10 ostracodes fraîchement éclos ont été transférés dans chacun des puits de la microplaque. Six réplicats (soit 6 puits) ont été testés pour chaque sédiment. Un sédiment témoin a été également testé et correspondait à du sable fin commercial de granulométrie comprise entre 0 et 2mm. Les microplaques ont été incubées à 25 °C pendant 6 jours dans l'obscurité. Au jour 0, la longueur de 10 juvéniles a été mesurée au microscope en utilisant le logiciel CellID (Olympus, Hambourg, Allemagne). A la fin de la période d'exposition, pour chacun des puits, les ostracodes ont été récupérés et transférés sur une lame de verre pour compter les survivants et mesurer

leur longueur. La croissance a ensuite été évaluée en calculant la différence entre la longueur à la fin et au début de l'exposition. Finalement, le pourcentage d'inhibition de la croissance pour chaque sédiment a été normalisé par rapport au sédiment témoin pour une même série de tests.

3.3.6 Analyses statistiques et calcul des coefficients moyen de contamination pour les métaux

Les statistiques sur les résultats d'analyse ont été effectuées sur le logiciel Sigmaplot 12.5 (Systat Software, Inc), les analyses statistiques et de clusters sur le logiciel R (package ade4, Dray et Dufour 2007), l'interpolation spatiale des résultats et les cartes de répartition avec le logiciel Surfer 13 (Golden Software, Colorado, USA).

Pour les principaux métaux trace, un coefficient moyen de contamination est déterminé pour chaque site, suivant l'équation :

$$CC = \frac{\sum \left(\frac{M_{i \text{ éch}}}{M_{i \text{ nat}}} \right)}{n}$$

Avec CC le coefficient moyen de contamination, $M_{i \text{ éch}}$ et $M_{i \text{ nat}}$ les concentrations du métal i dans l'échantillon et sa teneur naturelle (selon Arbouille et al. 1989), respectivement, et n le nombre de métaux (5 : Hg, Cd, Cu, Zn, Pb).

4. RESULTATS

L'ensemble des résultats est présenté dans les tableaux en annexe (Tableaux A2 à A10). Les cartes de distribution pour les mesures sur les 80 points (données sédimentologiques et métaux) et les 50 points (phosphore) sont produites par interpolation linéaire en fonction de l'inverse de la distance au carré. Pour toutes ces cartes, l'intensité de la couleur correspond aux quartiles des distributions de valeurs (25, 50 et 75%). Pour les polluants organiques, 31 sites ont été analysés, ce qui forme une densité spatiale trop faible pour créer des cartes d'iso-valeurs représentatives. Afin de visualiser la répartition spatiale de ces données, les résultats de chaque point ont été reportés sur une carte avec des cercles dont la surface est proportionnelle à la teneur de la substance analysée.

4.1. DONNÉES SÉDIMENTOLOGIQUES (GRANULOMÉTRIE, MATIÈRE ORGANIQUE, CARBONATES)

Les sédiments de surface sont essentiellement composés de particules de la taille des limons (entre 4 et 63 μm). La médiane des diamètres médians est de 23.7 μm . La tendance générale est une augmentation de la taille des particules avec l'éloignement du Rhône, et ponctuellement de plus fortes valeurs près des côtes (figure 3) : par exemple le diamètre moyen très élevé observé sur la côte sud (éch. 31, 64.5 μm) correspond à un échantillon prélevé à relativement faible profondeur (20m), probablement encore influencé par les sables de la baie de Sciez.

La répartition granulométrique est très semblable à celle observée en 1988 (Arbouille et al. 1989). La fraction sableuse (> 63 μm) varie entre 0 et 51 %.

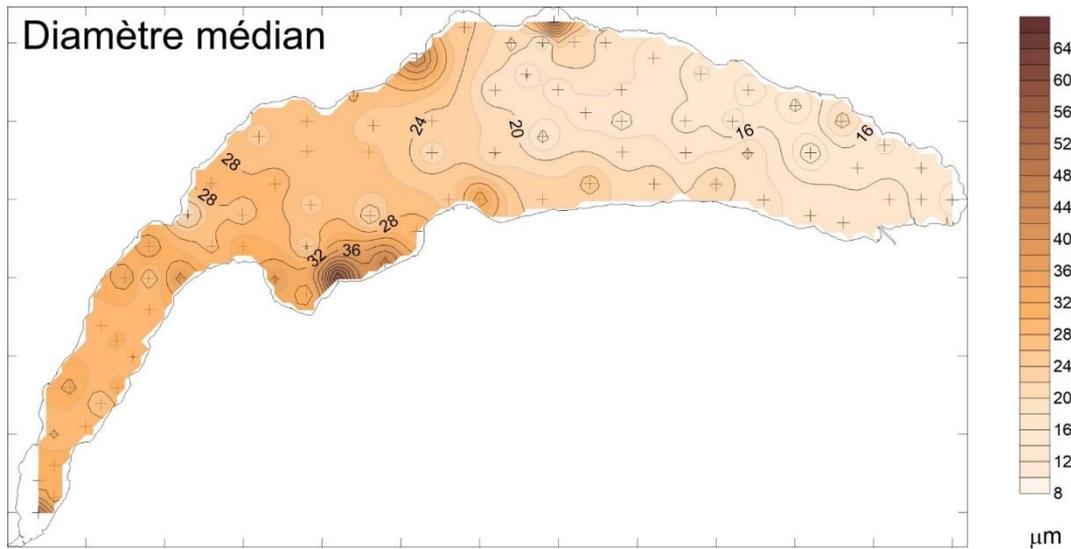


Figure 3 : Distribution spatiale des diamètres médians des sédiments superficiels du Léman.

Figure 3 : Spatial distribution of the median diameter of Lake Geneva surficial sediments.

Les teneurs en carbonates varient entre 17 et 58 % (médiane à 33%), avec une très nette variation spatiale, les teneurs augmentant régulièrement avec l'éloignement de l'embouchure du Rhône (Figure A1). Les teneurs en matières organiques (basée sur la perte au feu à 550°C) montrent une tendance similaire, avec des concentrations variant entre 3 et 11.5% (médiane à 7.7%) (Figure A2). La plus forte valeur de 11.5 % est mesurée dans l'échantillon 53, prélevé dans la baie de Vidy.

4.2. LE PHOSPHORE ET SA SPÉCIATION (P ORGANIQUE, APATITIQUE, INORGANIQUE NON-APATITIQUE)

Les répartitions spatiales du phosphore total et de ses trois formes chimiques (P organique, apatitique, inorganique non apatitique) sont présentées aux Figures A3 à A5 et Figure 4, et l'ensemble des résultats dans le Tableau A3 en annexe.

Ces mesures ont été effectuées sur les 31 sites sélectionnés pour les mesures des polluants organiques, ainsi que sur 19 sites supplémentaires localisés dans le Petit-lac et la partie ouest du Grand-lac.

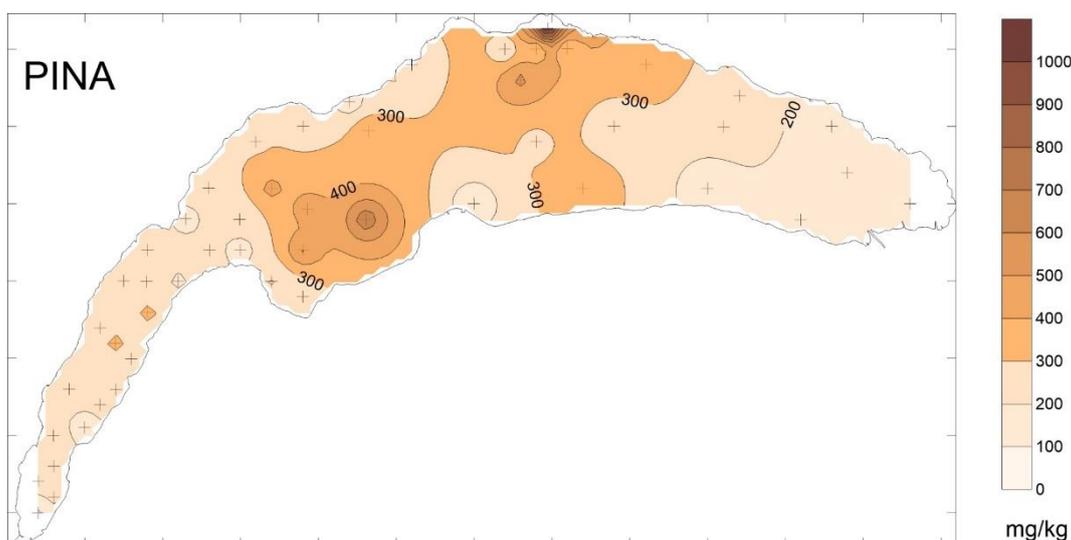


Figure 4 : Répartition spatiale du phosphore inorganique non apatitique (PINA).

Figure 4 : Spatial distribution of non apatitic inorganic phosphorus (NAIP).

Tableau 3 : Synthèse des résultats des analyses du P total et des formes du phosphore de 50 sédiments superficiels prélevés en 2015. L'échantillon 53 représente la Baie de Vidy, nettement plus concentré que le reste du lac.

Table 3 : Synthesis of analysis results of total phosphorus and of its chemical forms in 50 surface sediments sampled in 2015. Sample 53 (Fig 2) has been collected in Vidy Bay; it markedly contains more elevated concentrations than the other lake sites.

| Forme de P | Minimum (mg/kg) | Médiane (mg/kg) | Moyenne (mg/kg) | Maximum (hors éch 53) (mg/kg) | Ech. 53 (mg/kg) |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| P total | 560 | 884 | 927 | 1272 | 2828 |
| P apatitique | 218 | 336 | 365 | 521 | 1327 |
| P organique | 71 | 208 | 192 | 274 | 226 |
| PINA | 86 | 233 | 270 | 650 | 1084 |

Le phosphore apatitique est détritique et sa répartition montre l'influence des particules issues de l'érosion de bassin versant du Rhône. Le P organique est constitutif de la matière organique, et sa distribution suit celle de la matière organique (Figure A3). Le PINA est la forme de P essentiellement adsorbée à la surface de particules. Sa répartition spatiale montre des valeurs plus élevées d'une part dans la partie ouest du Grand-lac, ainsi que dans la Baie de Vidy (échantillon 53) (Figure 4). Il semble que l'extraction séquentielle des sédiments particuliers de ce site (fortes teneurs en matière organique anthropique et en fer (cf. Gascon et al. 2017) donne des résultats erronés pour le P apatitique, qui probablement est sous forme de PINA.

Les concentrations de P total et des différentes formes mesurées en 2015 sont similaires à celles observées en 1988, ainsi que leur répartition spatiale.

4.3. LES MÉTAUX TRACE

Les résultats des analyses des métaux sont présentés d'une part sous forme de valeurs brutes et d'autre part normalisées par la teneur en particules inférieures à 63 µm afin de réduire l'effet de granulométrie, les métaux étant préférentiellement adsorbés sur les particules fines. Cette représentation permet également de mieux discerner les sources éventuelles et de comparer les résultats avec les études précédentes. Les résultats bruts sont présentés en annexe (Tableau A4). Les distributions spatiales des principaux contaminants métalliques (Hg, Cd, Cu, Zn, Pb, Cr) sont présentées dans les paragraphes suivants (valeurs normalisées).

De manière générale, les concentrations en Hg, Cd, Cu, Zn, et Pb présentent des distributions très similaires (Figure 5 et A6 à A11), avec des valeurs plus faibles dans la zone est du Grand-lac, proche de l'embouchure du Rhône, et augmentant en direction de l'ouest. Ces distributions résultent de la dilution des contaminants par les forts apports sédimentaires du Rhône, les taux d'accumulation étant de 5 à 10 fois plus élevés dans l'est que dans l'ouest du Grand-lac et dans le Petit-lac (Loizeau et al. 2012). A cette distribution générale s'ajoute la Baie de Vidy (éch. 53), qui reste la zone du lac la plus contaminée vis-à-vis des métaux (tous sauf Co et Ni), et point près de l'embouchure du Rhône (éch. 77), qui montre des teneurs plus élevées que ces proches voisins pour l'ensemble des métaux, sauf pour le mercure.

Les valeurs minimum, médiane, maximum (sans éch. 53) et de l'éch. 53, des concentrations en métaux trace sont présentées dans le Tableau 4. Les résultats de la présente campagne de mesure sont comparés avec les données de 1988 (Arbouille et al. 1989) et des valeurs guides (ISQG, TEC, PEC) proposées par Environnement Canada (ISQG) et MacDonald et al (2000).

Tableau 4 : Synthèse des résultats bruts et normalisés (en italique) (mg/kg) des analyses de métaux trace des sédiments superficiels prélevés en 2015. L'échantillon 53 représente la Baie de Vidy, généralement plus contaminé que le reste du lac. Les teneurs naturelles sont issues de Arbouille et al. (1989). ISQG, TEC et PEC sont donné pour comparaison avec des valeurs guides de la littérature.

Table 4 : Synthesis of raw and normalised (italic) results of trace metals in surface sediments sampled in 2015. Sample 53 (Fig 2) has been collected in Vidy Bay; it contains generally more elevated concentrations than the other lake sites. Background values are form Arbouille t al (1989). ISQG, TEC and PEC are guideline values for literature.

| Métal (mg/kg) | Teneur naturelle | Minimum | Médiane | Moyenne | Maximum (hors éch 53) | Ech. 53 | ISQG ¹ | TEC ² | PEC ³ |
|---------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|------------------|------------------|
| Hg | 0.03 | 0.04 <i>0.04</i> | 0.17 <i>0.22</i> | 0.23 <i>0.29</i> | 0.70 <i>0.89</i> | 2.44 <i>4.37</i> | 0.17 | 0.18 | 1.06 |
| Cd | 0.2 | 0.23 <i>0.25</i> | 0.50 <i>0.61</i> | 0.49 <i>0.60</i> | 0.77 <i>0.96</i> | 1.47 <i>2.64</i> | 0.6 | 0.99 | 4.98 |
| Cu | 30 | 16 <i>25</i> | 50 <i>58</i> | 49 <i>60</i> | 68 <i>84</i> | 166 <i>298</i> | 36 | 31.6 | 149 |
| Cr | 70 | 23 <i>32</i> | 59 <i>68</i> | 61 <i>71</i> | 108 <i>119</i> | 70 <i>126</i> | 37 | 43.4 | 111 |
| Pb | 30 | 11 <i>13</i> | 30 <i>35</i> | 30 <i>36</i> | 46 <i>58</i> | 73 <i>131</i> | 35 | 35.8 | 128 |
| Zn | 60 | 54 <i>62</i> | 124 <i>146</i> | 125 <i>150</i> | 182 <i>203</i> | 399 <i>715</i> | 123 | 121 | 459 |
| Ni | 50 | 28 <i>40</i> | 64 <i>76</i> | 66 <i>78</i> | 101 <i>115</i> | 52 <i>93</i> | | | |
| Co | - | 5 <i>7</i> | 14 <i>16</i> | 15 <i>17</i> | 27 <i>30</i> | 10 <i>17</i> | | | |

¹ ISQG « interim sediment quality guidelines » des « Canadian sediment quality guidelines for aquatic life » 2002

² TEC "threshold effect concentration" MacDonald et al (2000)

³ PEC "probable effect concentration" MacDonald et al (2000)

4.3.1 Le mercure (Hg)

Les concentrations en mercure varient entre 0.04 et 4.37 mg/kg, avec une médiane de 0.22 mg/kg. La répartition spatiale est semblable à celle observées en 1988, avec d'une part la zone de la baie de Vidy présentant les plus fortes concentrations, et d'autre part la partie ouest du Grand-lac qui présente quelques valeurs sensiblement plus élevées que le reste du lac avec des concentrations de plus de 0.4 mg/kg (Figure 5). On note toutefois que les concentrations moyennes normalisées ont sensiblement diminué, passant de 0.47 mg/kg en 1988 à 0.29 mg/kg en 2015. Par contre la valeur médiane des concentrations reste relativement élevée, étant 7 fois supérieure à la teneur naturelle de 0.03 mg/kg.

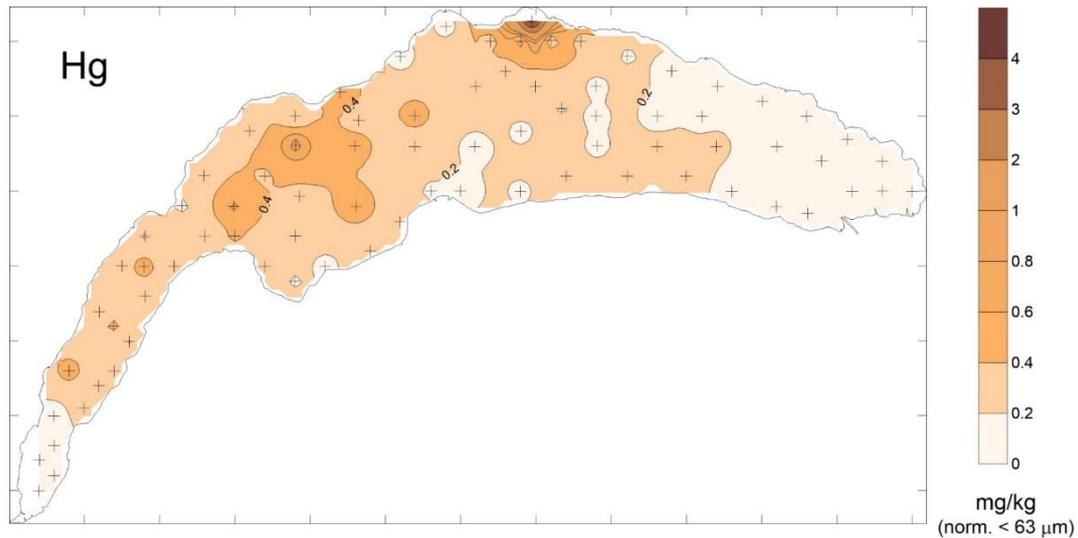


Figure 5 : Distribution spatiale des concentrations (normalisées) en mercure dans les sédiments superficiels du Léman. Les intervalles de concentrations sur l'échelle de couleur changent à 1 mg/kg pour une meilleure lisibilité.

Figure 5 : Spatial distribution of normalised mercury concentrations in Lake Geneva surface sediments. Color scale interval changes at 1 mg/kg for clarity.

4.3.2 Le cadmium (Cd), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn)

Ces trois métaux présentent des répartitions géographiques très similaires. Leur répartition spatiale est semblable à celle du mercure, avec des concentrations élevées dans la Baie de Vidy (Figures A6 à A8). La partie ouest du Grand-lac ne présente pas d'augmentation marquée, sauf sur un point (28), qui enregistre également des teneurs élevées en Hg. Un point proche de l'embouchure du Rhône (point 77) est également remarquable par les teneurs plus élevées en ces métaux, mais aussi en Pb et Cr.

Par rapport à 1988, la valeur moyenne normalisée diminue légèrement pour le Cd, passant de 0.82 à 0.60 mg/kg, elle augmente un peu pour le Cu, de 52 à 59 mg/kg, et reste stable pour le Zn (148 mg/kg en 1988 et 150 mg/kg en 2017).

4.3.3 Le plomb (Pb)

La répartition spatiale des concentrations en plomb montre des valeurs plus élevée dans la zone nord de la partie ouest du Grand-lac (Figure A9). Cette répartition est différente de celle observée en 1988, qui présentait des valeurs plus élevées dans la partie est du Grand-lac. Les concentrations moyennes montrent une légère augmentation actuellement (36 mg/kg) par rapport à la situation de 1988 (27 mg/kg).

4.3.4 Le chrome (Cr)

Comme indiqué dans la section 3.3.2, le Cr est un élément difficilement mis en solution par la méthode utilisée. La teneur moyenne de 2015 (71 mg/kg) est équivalente à la teneur naturelle (70 mg/kg) et inférieure à celle de 1988 (80 mg/kg). Aussi il ne sera pas fait de comparaison des teneurs. On remarque cependant que la distribution spatiale des concentrations (Figure A10) est très différente de celle des autres métaux, avec des valeurs fortes dans la partie nord du Grand-lac, qui diminuent en direction de la partie ouest du Grand-lac et dans le Petit-lac. Le point 77 près de l'embouchure du Rhône montre également une plus forte concentration (119 mg/kg).

Les métaux trace Co, Mo, Ni, Sn montrent également une distribution relativement semblable à celle du chrome (cf Figures A11 à A15).

4.3.5 Les coefficients de contamination

Afin d'obtenir une image synthétique de la contamination par les principaux métaux trace, un coefficient de contamination est déterminé pour chaque site d'échantillonnage (cf méthode section 3.3.6). Les coefficients varient entre 1.3 et 36, la médiane étant située à 3.1. Logiquement la distribution spatiale des

coefficients de contamination suit celle des métaux, avec une augmentation d'est en ouest, et une diminution au bout du Petit-lac (Figure 6). De plus deux zones se singularisent, avec en premier la baie de Vidy qui présente un taux de contamination de 36, essentiellement dû au mercure (coefficient de 145 pour le Hg seul, et qui s'élève « seulement » à 9.7 sans le Hg) ; en second la zone du delta de la Dranse qui présente des valeurs plus faibles, par un effet de dilution par un flux élevé de particule, processus identique à celui observé à grande échelle pour le Rhône.

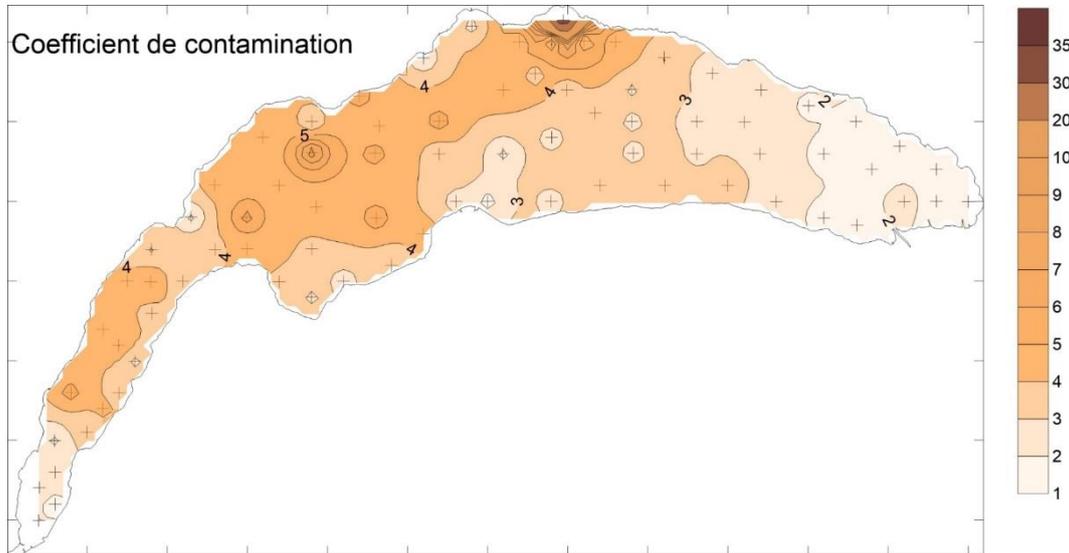


Figure 6 : Distribution spatiale des coefficients de contamination dans les sédiments superficiels du Léman. Les intervalles de valeurs de coefficient sur l'échelle de couleur changent à 10 pour une meilleure lisibilité.

Figure 6 : Spatial distribution of contamination coefficient in Lake Geneva surface sediments. Color scale interval changes at 10 for clarity.

Les résultats sur l'ensemble du lac montrent que généralement la médiane des concentrations en métaux trace est proche des valeurs ISCG ou TEC (Tableau 4), indiquant que la moitié des sites analysés présentent des concentrations qui peuvent potentiellement avoir un effet négatif sur les organismes benthiques. Seul le site de Vidy montre des concentrations brutes en Hg et Cu plus élevées que la PEC (probable effect concentration) selon MacDonald et al (2000).

4.4. LES POLLUANTS ORGANIQUES

Les résultats des différentes substances organiques analysées sont présentés ci-après par classe de produit pour les substances de l'étude globale.

4.4.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Les HAP sont généralement produits lors de la combustion incomplète du bois, des hydrocarbures fossiles (diesel, essence, mazout) ou de l'incinération des ordures ménagères. Certains HAP, comme le fluoranthène, sont produits industriellement. Les HAP se retrouvent dans les sédiments par déposition atmosphérique et lessivage des surfaces imperméables et des sols.

Au total 20 HAP ont été analysés (cf. Tableau 5 pour la liste exhaustive, et Tableau A5 en annexe pour l'ensemble des résultats), et 17 présentent des concentrations supérieures aux limites de quantification (entre 0.8 et 20 µg/kg selon les HAP). Le Tableau 5 synthétise les résultats (valeurs minimale, médiane, maximale (hors échantillon 53) et de l'échantillon 53). Les concentrations médianes des HAP se situent entre 5 µg/kg (Benzo[c]fluorène) et 106 µg/kg (Pyrène). Les concentrations dans la Baie de Vidy sont pour la plupart des HAP le double de la valeur maximale enregistrée dans le reste du lac.

Tableau 5 : Synthèse des résultats d'analyse de HAP des sédiments superficiels prélevés en 2015. L'échantillon 53 représente la Baie de Vidy, généralement plus contaminé que le reste du lac.

Table 5 : Synthesis of PAH results in surface sediments sampled in 2015. Sample 53 (Fig 2) has been collected in Vidy Bay; it contains generally more elevated concentrations than the other lake sites.

| HAP | Minimum (µg/kg) | Médiane (µg/kg) | Maximum (hors éch. 53) (µg/kg) | Echantillon 53 (µg/kg) | ISQG ¹ (µg/kg) | TEC ² | PEC ² |
|------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------|------------------|
| Benzo(a)pyrène | 22 | 77 | 167 | 337 | 31.9 | 150 | 1450 |
| Benzo[a]anthracène | 18 | 58 | 131 | 230 | 31.7 | 108 | 1050 |
| Chrysène | 20 | 67 | 147 | 295 | 57.1 | 166 | 1290 |
| Benzo[b]fluoranthène | 17 | 79 | 173 | 350 | | | |
| Benzo[c]fluorène | 2 | 5 | 14 | 15 | | 77.4 | 536 |
| Cyclopenta[cd]pyrène | 13 | 33 | 113 | 92 | | | |
| 5-Methylchrysène | < 0.8 | | < 2.3 | < 1.8 | | | |
| Benzo[j]fluoranthène | 8 | 30 | 81 | 148 | | | |
| Benzo[k]fluoranthène | 10 | 47 | 117 | 225 | | | |
| Indeno[1,2,3-cd]pyrène | 14 | 75 | 169 | 257 | | | |
| Dibenzo[a,h]anthracène | 4 | 18 | 52 | 92 | 6.2 | | |
| Benzo[ghi]perylène | 16 | 71 | 150 | 282 | | | |
| Dibenz[a,l]pyrène | < 2.0 | | < 4.6 | < 3.6 | | | |
| Dibenzo[a,e]pyrène | 3 | 27 | 60 | 93 | | | |
| Dibenzo[a,i]pyrène | < 8.3 | | < 22.7 | < 17.9 | | | |
| Dibenzo[a,h]pyrène | 8 | 19 | 23 | 18 | | | |
| Phenanthrène | 28 | 54 | 114 | 141 | 41.9 | 204 | 1170 |
| Anthracène | 5 | 13 | 26 | 52 | 46.6 | 57.2 | 845 |
| Fluoranthène | 31 | 91 | 211 | 379 | 111 | 423 | 2230 |
| Pyrène | 54 | 106 | 212 | 350 | 53 | 195 | 1520 |
| Σ HAP | 299 | 781 | 1743 | 3214 | | 1610 | 22800 |

¹ ISQG « interim sediment quality guidelines » les « Canadian sediment quality guidelines for aquatic life » 2002

² TEC "threshold effect concentration", PEC "probable effect concentration" MacDonald et al (2000)

La carte de répartition de la somme des teneurs (Figure A16) montre une augmentation des concentrations de l'est vers l'ouest (semblable à la distribution de la plupart des métaux), mais également, dans le Grand-lac, des teneurs plus élevées sur les sites proches des côtes. Cette distribution spatiale se retrouve dans les substances individuelles, sauf i) pour le cyclopenta[cd]pyrène dont la concentration la plus élevée (113 µg/kg) est mesurée dans l'échantillon 65 au large de Meillerie sur la côte sud du lac ; ii) pour le dibenzo[a,h]pyrene dont les concentrations sont très homogènes (entre 17 et 23 µg/kg) sur l'ensemble du lac sauf pour les deux échantillons près de l'embouchure du Rhône (8 µg/kg).

Hormis la Baie de Vidy, deux zones présentent des valeurs plus élevées, la première près de la côte entre Morges et Rolle, et la seconde au centre du Petit-lac.

Sur l'ensemble des HAP, les teneurs sont généralement en-dessous de la TEC (Tableau 5), sauf pour le site de la Baie de Vidy qui se situe pour certains composés au-dessus, mais reste inférieur à la PEC.

4.4.2 Les Polychlorobiphényles (PCB)

Les PCB sont des substances chlorées produites dans les années 30 à 80 (et même 1993 en Russie) (Breivik et al 2002), dont les propriétés chimiques remarquables (stabilité, résistance à la chaleur, plasticité) ont mené les industries à les utiliser dans de nombreuses applications (transformateurs, condensateurs, fluides hydrauliques, peintures, ...). Les formulations commerciales étaient des mélanges des différents congénères dont les plus courantes sont les « Aroclors » 1242, 1248, 1254 et 1260.

Parmi les 209 congénères, 7 PCBs ont été sélectionnés par le Bureau Communautaire de Référence de la Commission Européenne (Bruxelles) comme étant les composés à rechercher en priorité du fait de leur persistance et de leur abondance dans l'environnement ainsi que de leurs propriétés toxicologiques. Ces « PCB indicateurs » représentent près de 80 % des PCB totaux : le plus souvent les 118, 138, 153 et 180 mais aussi les 28, 52 et 101 (tous sauf le PCB 118 sont des PCB-NDL, non-dioxine like) (INRS, 2007).

Les PCB sont inscrits sur la liste des polluants organiques persistants (POP) de la convention de Stockholm et interdits depuis 1986 en Suisse et 1987 en France.

L'historique des recherches sur les PCB dans le Léman a été publiée dans le cadre du volume spécial des Archives des Sciences consacré à la CIPEL (Loizeau et al. 2013).

Les sept PCB indicateurs ont été analysés, et leur somme varie entre 1.23 µg/kg et 17.58 µg/kg, hormis l'échantillon 53 qui montre en valeur maximum de 79.07 µg/kg (Tableau 6, et Tableau A6 en annexe pour l'ensemble des résultats). La répartition spatiale est semblable à celle des HAP et des métaux avec des concentrations augmentant d'est en ouest, mais sans influence notable de l'éloignement à la côte (Figure 7). Des deux zones présentant des concentrations en HAP élevées (cf § 4.4.1), seul le milieu du Petit-lac montre des concentrations également légèrement plus élevées en PCB.

De manière générale, les concentrations mesurées en 2015 sont nettement inférieures aux valeurs reportées précédemment. Par exemple Corvi et al. (1986) mesurent dans les sédiments côtiers des valeurs comprises entre 9 et 103 µg/kg, avec une moyenne de 47± 24 µg/kg.

Sauf pour le site de Vidy, les concentrations mesurées sont inférieures à la valeur ISQG de 34.1 µg/kg et de la TEC (McDonald et al 2000) de 59.8 µg/kg. Le site de Vidy est également en dessous de la PEC (« probable effect concentration ») établie à 676 µg/kg. Cependant ces valeurs semblent élevées au regard de l'évaluation de l'impact possible sur les concentrations dans les poissons. L'étude de Mathieu et Babut (2012) proposent une valeur de 12.7 et 5.9 µg/kg dans les sédiments pour empêcher respectivement 75% et 90% des poissons d'atteindre des limites qui les rendent impropres à la consommation.

Tableau 6 : Synthèse des résultats d'analyse des PCB des sédiments superficiels prélevés en 2015, et proportion relative moyenne des différents congénères dans les sédiments. L'échantillon 53 représente la Baie de Vidy, généralement plus contaminé que le reste du lac.

Table 6 : Synthesis of PCBs results in surface sediments sampled in 2015, and relative proportions of the various congeners. Sample 53 has been collected in Vidy Bay; it contains generally more elevated concentrations than the other lake sites.

| PCB | Minimum (µg/kg) | Médiane (µg/kg) | Maximum (hors éch. 53) (µg/kg) | Echantillon 53 (µg/kg) | Proportion relative moyenne (%) |
|----------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| PCB-28 | 0.03 | 0.19 | 0.63 | 0.80 | 3 |
| PCB-52 | 0.08 | 0.43 | 1.09 | 2.40 | 6 |
| PCB-101 | 0.21 | 1.34 | 2.98 | 11.56 | 16 |
| PCB-118 | 0.14 | 0.91 | 2.18 | 8.61 | 11 |
| PCB-138 | 0.26 | 1.96 | 3.84 | 18.24 | 22 |
| PCB-153 | 0.33 | 2.17 | 4.39 | 20.28 | 27 |
| PCB-180 | 0.18 | 1.26 | 2.53 | 17.17 | 15 |
| Σ 7 PCB _i | 1.23 | 8.78 | 17.58 | 79.07 | 100 |

La proportion des différents congénères analysés peut indiquer des sources différentes, toutefois lors du transport, de la déposition et du stockage dans les sédiments, les congénères sont plus susceptibles d'être transformés par déchloration par l'intermédiaire de bactéries aérobies et anaérobies, modifiant ainsi les proportions des formulations originales (cf Magar et al. 2005). Dans le Léman, les proportions sont très similaires dans les différents échantillons de sédiments (Figure A17). Aucune source ponctuelle ne peut être mise en évidence (mis à part dans la Baie de Vidy) sur la base d'un profil de proportions de congénères. Les proportions de congénère sont proches de celles retrouvées dans les poissons analysés en 2012 (Edder et al 2013).

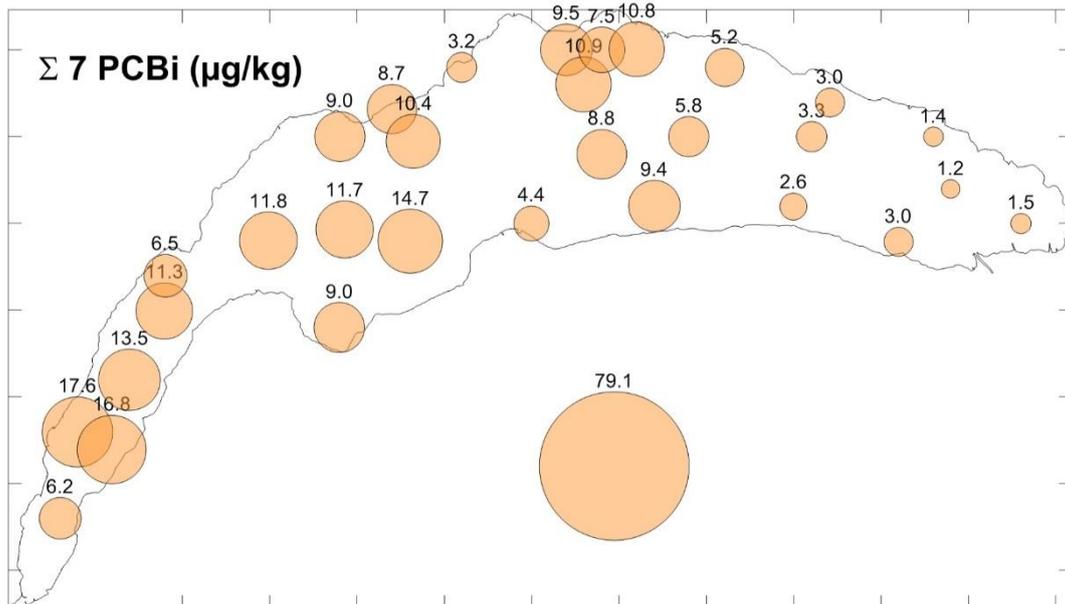


Figure 7 : Distribution spatiale des PCB dans les sédiments superficiels du Léman. Les valeurs représentent la somme de teneurs des 7 PCB indicateurs mesurés. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure 7 : Spatial distribution of the sum of the 7 PCB-indicator in Lake Geneva surface sediments. Value of sample 53 is represented outside the lake limits for clarity.

4.4.3 Les polybromodiphényléthers (PBDE)

Les PBDE sont des substances utilisées comme additifs retardateurs de flamme dans les plastiques et les textiles. Comme pour les PCB, il existe 209 congénères qui se répartissent (avec entre parenthèses les congénères mesurés dans la présente étude) en tétra- (BDE-47), penta- (BDE99 et 100), hexa- (BDE153 et 154), hepta- (BDE183), octa-, nona- et décaBDE (DeBDE ou BDE-209). Les mélanges commerciaux sont les PentaBDE, OctaBDE et DécaBDE. Le DeBDE a été le principal PBDE produit et utilisé au niveau européen (91% des PBDE utilisés) et mondial (plus de 80%).

Les formes tétra, penta, hexa et heptabromodiphényléther ont été ajoutées en 2009 à l'annexe A de la Convention de Stockholm sur les POPs (substances à éliminer de la production et de l'utilisation du fait de leur toxicité pour les organismes, leur persistance, bioaccumulation, bioamplification et transport à longue distance dans l'environnement). Le BDE-209 (ou DeBDE) n'entre pas dans cette catégorie car il semblait moins biodisponible, toxique et moins susceptible d'être transporté sur de longues distances. Cependant des études récentes montrent que ce n'est pas le cas (Vonderheide et al 2008). Les formulations penta et octa ont été bannies de l'UE en 2004 ; le BDE-209 sera soumis à de fortes restrictions d'utilisation dans l'UE dès 2019, et se trouve dans la « liste des substances extrêmement préoccupantes » de l'ordonnance suisse sur le produit chimique (OChim 2017).

Les concentrations en PBDE varient entre 0.001 $\mu\text{g/kg}$ (BDE-28) et 1.21 $\mu\text{g/kg}$ (BDE-99) pour les 7 PBDE indicateurs (Tableau 7, et Tableau A6 en annexe pour l'ensemble des résultats), et entre 0.25 $\mu\text{g/kg}$ et 71.35 $\mu\text{g/kg}$ pour le BDE-209. La prédominance du BDE-209 sur les autres congénères analysés se reflète par une concentration de 2.6 à 26.4 fois plus élevée du BDE-209 que la somme de ces derniers.

Tableau 7 : Synthèse des résultats d'analyse des PBDE des sédiments superficiels prélevés en 2015. L'échantillon 53 représente la Baie de Vidy.

Table 7 : Synthesis of PBDEs results in surface sediments sampled in 2015. Sample 53 has been collected in Vidy Bay; it contains generally more elevated concentrations than the other lake sites.

| PBDE | Minimum (µg/kg) | Médiane (µg/kg) | Maximum (hors éch. 53) (µg/kg) | Echantillon 53 (µg/kg) |
|-----------|-----------------|-----------------|--------------------------------|------------------------|
| BDE-28 | 0.001 | 0.01 | 0.02 | 0.02 |
| BDE-47 | 0.016 | 0.04 | 0.10 | 0.84 |
| BDE-99 | 0.020 | 0.04 | 0.12 | 1.21 |
| BDE-100 | 0.005 | 0.01 | 0.03 | 0.23 |
| BDE-153 | 0.002 | 0.01 | 0.02 | 0.16 |
| BDE-154 | 0.002 | 0.01 | 0.02 | 0.10 |
| BDE-183 | 0.003 | 0.01 | 0.03 | 0.15 |
| ∑ 7 PBDEi | 0.053 | 0.12 | 0.30 | 2.70 |
| BDE-209 | 0.246 | 0.68 | 3.51 | 71.35 |

La répartition spatiale de la somme des 7PBDEi montre une répartition assez homogène (Figure 8), sans nette tendance longitudinale comme celle observée pour les PCB et les métaux. Les plus fortes concentrations sont mesurées dans la Baie de Vidy (2.7 µg/kg) et à ses abords (0.19 à 0.30 µg/kg), ainsi qu'au large d'Évian (0.28 µg/kg). La répartition du DeBDE est également assez homogène, avec de fortes concentrations dans la région de la Baie de Vidy (maximum de 71.35 µg/kg), et une valeur élevée dans la Baie d'Excenevex (éch. 26, 2.91 µg/kg) (Figure A18).

Les valeurs guides canadiennes pour les sédiments (Environnement Canada, 2013) sont dépassées dans l'échantillon de la Baie de Vidy pour les congénères BDE-99 (0.4 µg/kg) et BDE-209 (19 µg/kg).

Les comparaisons avec d'anciennes mesures sont délicates à effectuer car les méthodes d'extraction et d'analyses ne sont pas exactement identiques. Toutefois on peut observer que les concentrations de 2015 des différents congénères sont en général inférieures à celle mesurées en 2007 sur 5 sites (Edder et al 2008), avec les mêmes congénères prédominants, soit dans l'ordre décroissant : BDE-209 >> BDE-99 > BDE-47 > BDE-100.

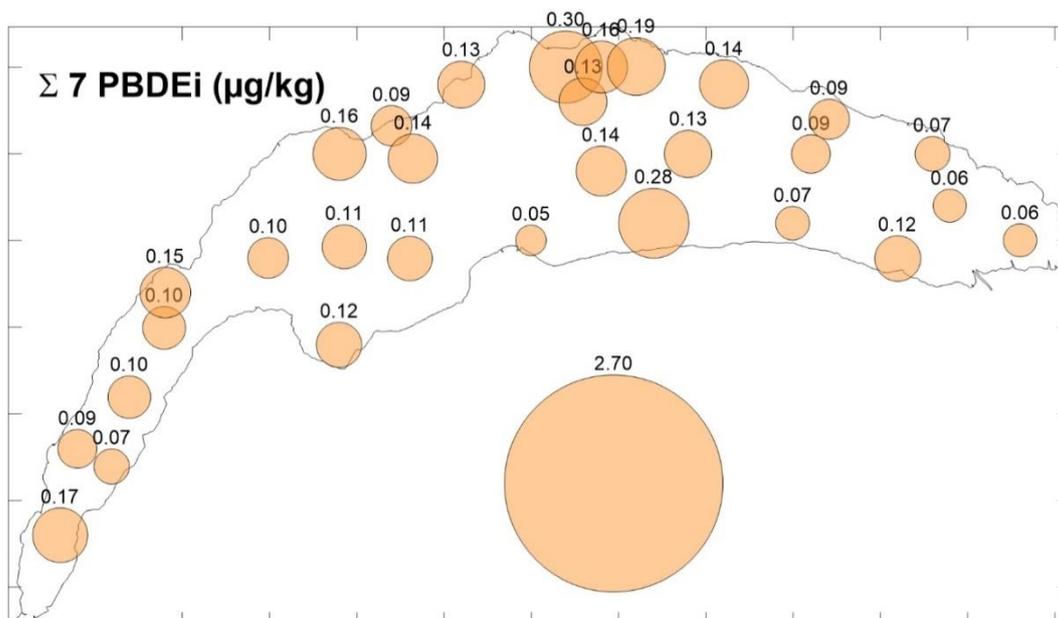


Figure 8 : Distribution spatiale de la somme des 7 PBDE indicateurs (soit sans BDE-209) dans les sédiments superficiels du Léman. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure 8 : Spatial distribution of the sum of the 7 PBDE-indicator (without BDE-209) in Lake Geneva surface sediments. Value of sample 53 is shown outside the lake limits for clarity.

4.4.4 Les pesticides (DDT, ...)

Plusieurs pesticides susceptibles de se retrouver dans les sédiments en fonction de leurs propriétés chimiques ont été analysés (Tableau A7 en annexe pour l'ensemble des résultats). Ils sont classés comme POP dans la Convention de Stockholm, soit dans l'annexe A (interdiction de fabrication et d'utilisation) soit dans l'annexe B pour le DDT* (restriction).

- Le *dichlorodiphényltrichloroéthane*, plus connu sous le nom de DDT a été utilisé comme insecticide et acaricide vers la fin des années 30, et interdits en 1988 en France et en 1986 en Suisse. Le DDT est un mélange de trois isomères : p,p'-DDT, l'o,p'-DDT et l'o,o'-DDT. Le DDT technique est un mélange contenant environ 85% de p,p'-DDT et 15% de o,p'-DDT. Les produits de décomposition dans l'environnement sont le dichlorodiphényldichloroéthylène (DDE) et le dichlorodiphényl-dichloroéthane (DDD). Ces substances sont eux aussi hautement persistantes et possèdent des propriétés physiques, chimiques et écotoxicologiques similaires au DDT.
- L'*endosulfan* est un insecticide organochloré interdit dans l'UE depuis 2005, en Suisse depuis 2004. Il est présent sous forme de deux isomères, α et β .
- L'*hexachlorobenzène* (HCB) est un composé dérivé du benzène, utilisé comme fongicide.
- L'*hexachlorocyclohexane* (HCH) est une substance faisant partie des organochlorés. Il existe 7 isomères (α à ν). L'isomère γ est connu sous le nom de lindane et utilisé comme insecticide.
- L'*heptachlore* est un insecticide organochloré de première génération. Il est interdit en Suisse et en France depuis l'entrée en vigueur de la Convention de Stockholm en 2004. Son produit de dégradation est l'époxyde d'heptachlore.
- Le *pentachlorobenzène* est un organochloré que l'on retrouve en petite quantité dans un fongicide appelé quintozène (pentachloronitrobenzène). Il est également présent dans plusieurs herbicides, pesticides et fongicides.

Tous les pesticides recherchés dans les sédiments ont été détectés (Tableau 8). Les concentrations les plus élevées concernent le DDT* (somme des isomères de DDT, DDE et DDD), avec des valeurs variant entre 0.53 et 9.35 µg/kg. Les sédiments contiennent également du HCH (max. 1.90 µg/kg, en majorité du lindane) et de HCB (max. 0.60 µg/kg). La distribution spatiale du DDT* (Figure 9) montre une augmentation d'est en ouest, avec un fort gradient (facteur 10). Les plus fortes valeurs sont observées dans la Baie de Vidy, au large d'Allaman (éch. 29 et 32), et au milieu du Petit-lac. Pour les autres pesticides (Figure A19 à A23), la distribution est plus homogène, avec comme point remarquable un site au large de Nyon qui présente des valeurs généralement plus élevées en heptachlore (Figure A22) et pentachlorobenzène (Figure A23), ce dernier étant le plus concentré dans la Baie de Vidy.

Les résultats des mesures des pesticides ne sont pas comparables avec ceux de l'étude de 2007 (Edder et al 2008) car les limites de quantification étaient plus élevées et tous les résultats inférieurs à ces limites. Les résultats de la présente étude étant également tous inférieurs aux limites de quantification de l'étude précédente, les deux séries sont néanmoins cohérentes.

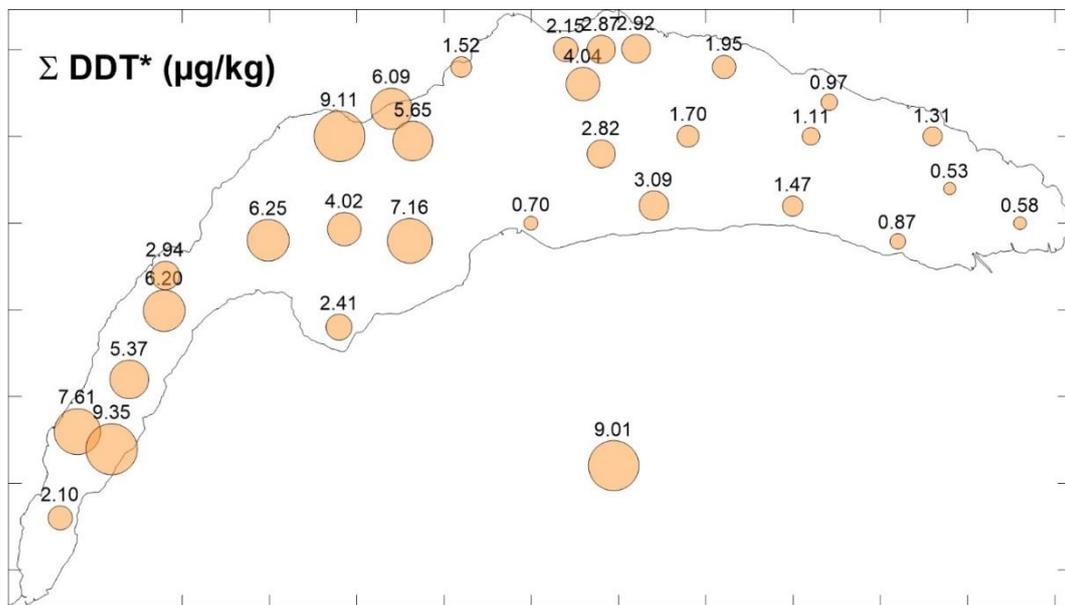


Figure 9 : Distribution spatiale de la somme des DDT dans les sédiments superficiels du Léman. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure 9 : Spatial distribution of the sum of DDT in Lake Geneva surface sediments. Value of sample 53 is shown outside the lake limits for clarity.

Par contre on observe une très nette diminution des concentrations de la somme des DDT et du HCB depuis la première étude en 1978, pour laquelle 80 échantillons de surface avaient été analysés (Thomas et al 1984). La concentration moyenne en DDT était alors de 9.8 ± 5.8 µg/kg, avec un maximum de 37 µg/kg, cette dernière valeur étant retrouvée déjà dans la Baie de Vidy. Pour le HCB, la quasi-totalité des échantillons de 1978 contenaient des teneurs mesurables, entre 0.1 et 3.1 µg/kg avec une moyenne de 1.0 µg/kg. Les concentrations actuelles sont nettement inférieures avec un maximum de 0.6 µg/kg et une médiane de 0.18 µg/kg, soit un facteur 5 inférieur.

Lorsqu'elles existent, les valeurs guide TEC ne sont dépassées que pour le DDT* (5.28 µg/kg) en quelques sites de la partie ouest du lac et dans la Baie de Vidy, et les ISQG pour le HCH sur une majorité des sites (Figure A21), et l'heptachlore au large de Nyon.

Tableau 8 : Synthèse des résultats d'analyse des pesticides des sédiments superficiels prélevés en 2015. L'échantillon 53 représente la Baie de Vidy.

Table 8 : Synthesis of pesticides results in surface sediments sampled in 2015. Sample 53 has been collected in Vidy Bay.

| Pesticides | Minimum (µg/kg) | Médiane (µg/kg) | Maximum (hors éch. 53) (µg/kg) | Echantillon 53 (µg/kg) | ISQG ¹ (µg/kg) | TEC ² | PEC ² |
|---------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------|------------------|
| ∑ DDT* | 0.53 | 2.87 | 9.35 | 9.01 | 1.2 – 3.5 ³ | 5.28 | 572 |
| ∑ endosulfan | 0.02 | 0.07 | 0.23 | 0.24 | | | |
| HCB | 0.08 | 0.18 | 0.60 | 0.30 | | | |
| ∑-HCH | 0.21 | 0.43 | 1.03 | 0.43 | 0.94 | 2.37 | 4.99 |
| ∑ HCH | 0.43 | 0.86 | 1.90 | 0.83 | | | |
| ∑ heptachlore | 0.007 | 0.025 | 0.37 | 0.034 | 0.60 | 2.47 | 16 |
| Pentachloro-benzène | 0.001 | 0.004 | 0.050 | 0.297 | | | |

∑ DDT* indique la somme des isomères du DDT et de ses produits de dégradation (DDE, DDD)

¹ ISQG « interim sediment quality guidelines » (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001).

² TEC “threshold effect concentration”, PEC “probable effect concentration” MacDonald et al (2000)

³ 4.8 µg/kg pour DDT, 6.8 µg/kg pour DDE et 8.5 pour DDD.

4.4.5 Les plastifiants et solvants (phtalates, ...)

L'hexachlorobutadiène (HCB) est un solvant organochloré utilisé entre autres en tant qu'intermédiaire de fabrication du caoutchouc naturel, synthétique et d'autres polymères. Il est un sous-produit dans la production de PVC. Il est classé comme POP dans la Convention de Stockholm (annexe A). Il a été mesuré dans tous les échantillons (Tableau A8 en annexe pour l'ensemble des résultats) en très faible concentration (médiane 0.006 µg/kg), avec deux sites qui montrent des valeurs nettement plus élevées : l'une au large de l'embouchure de la Dranse (0.052 µg/kg) et l'autre à Meillerie (0.044 µg/kg) (Figure A24). Les mesures de ce contaminant sont les premières dans les sédiments du Léman. INERIS propose une valeur seuil pour le sédiment en dessous de laquelle il n'y a probablement pas d'effet (PNEC) de 107 µg/kg, soit très largement au-dessus de valeurs observées dans le Léman.

La valeur plus élevée à l'embouchure de la Dranse peut être reliée à la présence d'une industrie de fabrication de PVC à proximité.

Le phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP) est notamment utilisé comme additif plastifiant, et est considéré comme perturbateur endocrinien avec diminution de la production de la testostérone. Il est retiré progressivement du marché européen entre 2014 et 2015, sauf autorisation spéciale. Il a été pendant longtemps le phtalate le plus utilisé dans l'industrie, progressivement remplacé ces dernières années par d'autres phtalates (DiNP et le DiDP).

Les concentrations observées varient entre 30 et 7080 µg/kg, avec une médiane à 90 µg/kg. La tendance est - ouest est marquée par des concentrations dans la partie orientale du Grand-lac deux à quatre fois plus basses que dans le reste du lac. Le site de la Baie de Vidy montre une concentration extrême de 7080 µg/kg, environ 80 fois la valeur médiane. (Figure A25)

Les mesures de 2007 (Edder et al 2008) étaient plus élevées, variant entre 142 µg/kg aux Grangettes et 13'093 µg/kg dans la Baie de Vidy, mais restent dans les mêmes ordres de grandeur et une tendance spatiale similaire.

4.4.6 Les substances supplémentaires pour l'étude exploratoire (dioxines, furanes, ...)

Les substances susceptibles d'être présentes dans les sédiments et potentiellement dangereuses pour la faune benthique et aquatique, et pour lesquelles peu ou aucune information préalable n'était disponible comprennent :

- les *polychlorodibenzo-dioxines* (PCDD, 7 congénères) et des *polychlorodibenzo-furanes* (PCDF, 10 congénères), produits en particulier lors de la combustion de PCB, PVC, par exemple dans les incinérateurs de déchets industriels, hospitaliers et ménagers, dans l'industrie métallurgique, mais également par la circulation automobile.
- les *hexabromocyclododécanes* (HBCDD, 3 isomères), retardateurs de flamme bromés. Les matériaux de construction sont à l'origine de la majorité des émissions d'HBCDD et la moitié des rejets totaux sont dus à des émissions atmosphériques diffuses provenant des panneaux d'isolation en polystyrène expansé et extrudé installés. Ces substances sont des POP (annexe A) selon la Convention de Stockholm.
- les *acides et sulfonates perfluorés* (désignés sous le terme générique « PFAA », incluant dans la présente étude 9 acides carboxyliques, et 5 acides sulfoniques, dont le perfluorooctane sulfonate - PFOS), substances utilisées dans plusieurs industries: elles permettent notamment d'imperméabiliser les textiles, les moquettes et les papiers. Elles sont utilisées dans les domaines de la galvanoplastie, de la photographie et des semi-conducteurs, dans les mousses anti-incendie, les retardateurs de flammes, comme ingrédients actifs dans les pesticides et les insecticides, dans des produits de nettoyage industriels et domestiques (INERIS 2012a). Les PFOS sont inscrits depuis 2009 à l'annexe B de la Convention de Stockholm.

Tableau 9: Synthèse des résultats de l'analyse des substances de l'étude exploratoire des sédiments superficiels prélevés en 2015. L'échantillon 53 représente la Baie de Vidy. Les concentrations sont en µg/kg, sauf pour les dioxines et furanes exprimées en ng/kg.

Table 9: Synthesis of results for the exploratory study of surface sediments sampled in 2015. Concentration are expressed in µg/kg, except for dioxins and furans (ng/kg).

| Substances | Éch. 8 Petit-lac (GE3) | Éch. 32 Allaman (Grand-lac) | Éch. 49 Centre du lac (SHL2) | Éch. 53 Baie de Vidy | Éch. 78 (Haut-lac) |
|---|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Σ PCDD (ng/kg) | 541 | 270 | 260 | 1294 | 23 |
| Σ PCDF (ng/kg) | 101 | 78 | 65 | 833 | 6 |
| OMS-TEQ ₂₀₀₅ (ng/kg) PCDD/F | 11.1± 9.1 | 8.6± 7.1 | 6.1± 5.0 | 75.5±62.3 | 6.6±5.5 |
| Σ HBCDD (µg/kg) | 1.4 | 0.5 | 0.7 | 664 | 0.8 |
| PFOS (µg/kg) | 2.98 | 2.15 | 1.85 | 0.64 | 2.14 |
| PFDA (µg/kg) | 0.43 | 0.31 | 0.23 | 0.11 | 0.30 |
| PFUnDA (µg/kg) | 0.41 | 0.26 | 0.55 | 0.11 | 0.21 |
| PFDoDA (µg/kg) | 0.22 | 0.23 | 0.36 | 0.47 | <0.09 |

PFOS : Perfluorooctanesulfonate ; PFUnDA : Acide perfluoroundécanoïque ; PFDoDA : Acide perfluorododécanoïque

Les dioxines et furanes ont été retrouvés dans les 5 échantillons, avec des fortes concentrations (maximum 1294 ng/kg) sur le site de la Baie de Vidy (Tableau 9, et Tableau A9 en annexe pour l'ensemble des résultats). A partir de ces valeurs, des équivalents toxiques sont déterminés, en fonction de la concentration et de la toxicité relative de chaque congénère (Van den Berg et al. 2006). Les valeurs guides canadiennes donnent une valeur de ISQG de 0.85 ng-TEQ/kg, et une limite d'effet probable (PEL) de 21.5 ng-TEQ/kg. Tous les sites sont au-dessus de la valeur guide, et le site de Vidy largement au-dessus de la limite d'effet probable. La portée de cette évaluation sur les risques est toutefois limitée, ces équivalents toxiques étant développés pour les mammifères et les humains (Van den Berg et al. 2006).

La somme des 3 isomères HBCDD (retardateurs bromés) montre une concentration beaucoup plus élevée sur le site de Vidy (664 µg/kg), comme observé avec les PBDE mais d'un ordre de grandeur plus élevé. Cette valeur est cependant inférieure à la valeur guide de qualité de 860 µg/kg proposée par INERIS (2012b).

Finalement sur les 14 substances perfluorées analysées, seuls 4 composés ont été détectés à des concentrations plus élevées que les limites de quantification (Tableau 9 et Tableau A10 en annexe pour l'ensemble des résultats). La substance la plus présente est le PFOS avec des teneurs variant entre 0.64 et 2.98 µg/kg, alors que les concentrations des autres substances sont inférieures à 1 µg/kg. Pour ces substances, les variations entre échantillons sont relativement faibles, et la Baie de Vidy ne présente pas de teneurs plus élevées que les autres sites. Les valeurs des PFAA mesurées dans le Léman se situent dans la gamme des valeurs (jusqu'à 17 µg/kg) des milieux aquatiques récemment échantillonnés en France (Munoz et al. 2015), avec toutefois des concentrations dans la gamme supérieure des observations.

4.5. TEST DE TOXICITÉ CHRONIQUE SUR LA SURVIE ET LA CROISSANCE DES OSTRACODES

Les réponses des tests obtenus sur les sédiments témoin et sur l'ensemble des échantillons de sédiment du lac sont présentés dans le Tableau A11 en annexe. Au total, 8 séries de tests incluant 8 témoins ont été réalisées afin de pouvoir tester les 30 échantillons (voir Figure 2, sauf éch. 46). D'une manière générale, les critères de validité (en fin de test, mortalité < 20% et croissance au moins 1.5 fois plus grande que la longueur moyenne des organismes en début de test) établis selon la norme ISO 14371 ont été respectés pour l'ensemble des tests effectués sur le sédiment témoin. Le pourcentage de mortalité était généralement inférieur à 12% et la longueur était en moyenne 4 fois supérieure en fin de test.

Le pourcentage de mortalité ainsi que celui de l'inhibition de croissance normalisé par rapport au témoin pour chacun des échantillons testés ont été comparés respectivement à des seuils de significativité biologiques (Feiler et al., 2013). Ces seuils permettent d'apprécier le niveau de toxicité du sédiment pour le critère mesuré. A partir de ces seuils, 3 catégories d'effet ont été définies pour cette étude. Pour la mortalité, les seuils correspondaient à 20% et 30% : en dessous de 20%, la mortalité est considérée comme non significative (catégorie 1) par rapport à celle du témoin (cf. critère de validité du test de la norme ISO 14371) ; entre 20 et 30%, la mortalité est considérée comme moyennement significative (catégorie 2) ; et au-delà de 30% comme fortement significative (catégorie 3). Ce seuil de 30% correspond au critère de la norme ISO 14371 indiquant qu'au-delà, il n'est pas recommandé de mesurer la croissance compte tenu de l'effet aigu observé.

Pour l'inhibition de la croissance, les seuils correspondaient à 35% et 70%. De la même manière, en dessous de 35%, l'effet sur la croissance est considéré comme non significatif (catégorie 1), entre 35% et 70% moyennement significatif (catégorie 2) et au-delà de 70% fortement significatif (catégorie 3). Le seuil de 35% a été établi pour le test ostracode par Casado-Martinez et al. (2016). Ce seuil référentiel permet d'intégrer la variabilité naturelle de la croissance des ostracodes liée aux caractéristiques géochimiques des sédiments (granulométrie, matière organique...) et de discriminer entre ces effets par rapport à ceux d'une contamination chimique. Arbitrairement pour cette étude, le seuil de 70% correspond au double du seuil établi par Casado-Martinez et al. (2016). Enfin, la confrontation des résultats à ces différents seuils a permis d'établir 3 classes de qualité écotoxicologique des sédiments pour les ostracodes. Ces classes ont été établies comme suit :

- Classe 1 : bonne qualité (mortalité et croissance sont en catégorie 1)
- Classe 2 : qualité moyenne (au moins un effet mesuré en catégorie 2)
- Classe 3 : mauvaise qualité (au moins un effet mesuré en catégorie 3)

La figure 10 montre la distribution spatiale de la qualité écotoxicologique des sédiments pour les ostracodes dans le Léman. Cette carte de distribution spatiale montre une dégradation de la qualité écotoxicologique des sédiments de l'est vers l'ouest avec quelques spots montrant une mauvaise qualité des sédiments, plutôt sur les sites proches des côtes. Cette tendance générale est semblable à celle observée du point de vue de la contamination chimique, même si des différences d'appréciation de la qualité des sédiments pour certains points peuvent exister entre les résultats chimiques et ceux des tests sur les ostracodes.

Par exemple, le point 53 dans la baie de Vidy considéré comme le plus contaminé du lac apparaît comme étant de bonne qualité selon les résultats obtenus avec les ostracodes. Ou au contraire, le point 71 peu contaminé apparaît comme étant de mauvaise qualité. Ce résultat paradoxal peut être lié à la quantité de matière organique plus élevée (LOI = 11.5%) par rapport aux autres sites, rendant moins biodisponibles les contaminants pour les ostracodes (Simpson and Batley, 2007). Par ailleurs, la qualité (origine, composition, etc.) de la matière organique pourrait également jouer un rôle sur la biodisponibilité des contaminants étant donné que ce point est sous l'influence des rejets de la station d'épuration de Lausanne (Gourlay et al, 2003).

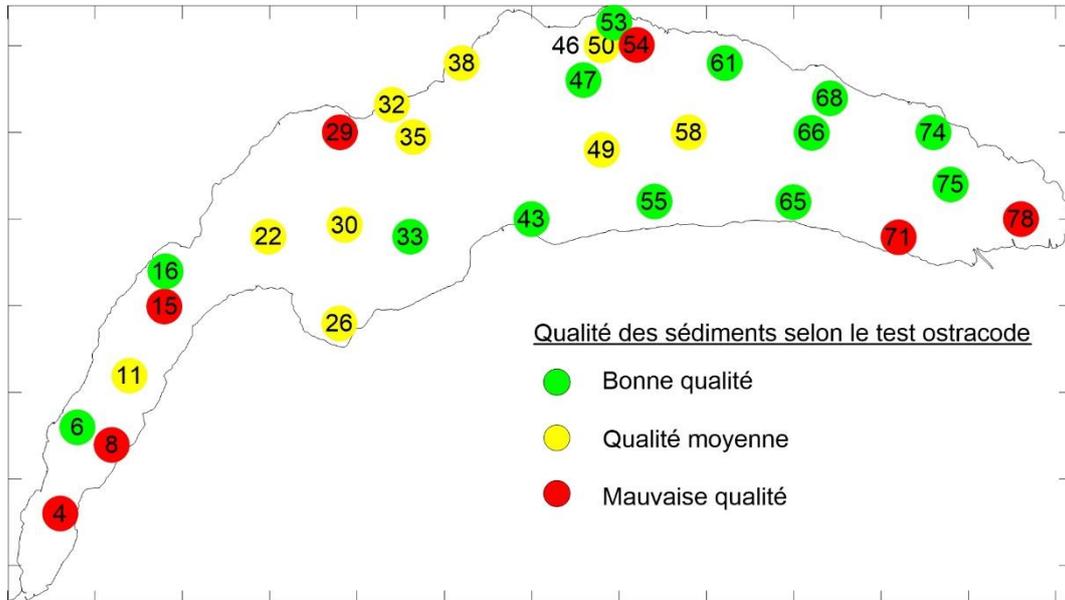


Figure 10 : Distribution spatiale de la qualité écotoxicologique des sédiments superficiels du Léman obtenue à l'aide du test de toxicité chronique sur la survie et la croissance des ostracodes. Le point 46 n'a pas été testé. Les nombres correspondent au numéro de l'échantillon.

Figure 10 : Spatial distribution of the ecotoxicological quality in Lake Geneva surface sediments, determined with ostracoda chronic toxicity test. Sample 46 was not tested. Values correspond to sample number. Green, yellow and red dots correspond to good, medium and poor sediment quality, respectively.

5. DISCUSSION

5.1. ANALYSE DES CORRÉLATIONS ENTRE SUBSTANCES ET DES SIMILITUDES ENTRE ÉCHANTILLONS

Les corrélations linéaires entre les substances ou groupes de substances montrent une forte corrélation entre la teneur en matière organique et les métaux (Hg, Zn) et les polluants organiques, les coefficients de corrélation r variant entre 0.37 et 0.79 (p -valeur < 0.05). Seuls le BDE-209, Σ endosulfan, Σ heptachlore ne montrent pas de corrélation avec la matière organique.

Ainsi il est probable que la distribution spatiale des contaminants organiques soit en partie réglée par la déposition de la matière organique, et donc que la répartition spatiale ne puisse pas être directement utilisée pour identifier les sources de contaminants. Cet effet de co-variation peut être éliminé en normalisant les concentrations des substances par la teneur en carbone organique de l'échantillon. Avec cette normalisation, on observe toutefois que les tendances spatiales dans la distribution des substances ne changent pas fondamentalement par rapport aux valeurs non normalisées, sauf essentiellement pour le HCB et la somme des HCH (Figure 11) qui montrent des concentrations élevées dans la partie orientale du Grand-lac.

Ainsi l'interprétation des résultats pour une étude détaillée des sources de contaminants doit tenir compte de cet effet.

Afin de regrouper les sites qui présentent des similitudes dans leurs teneurs en contaminants, une classification ascendante hiérarchique (*hierarchical cluster analysis*) a été effectuée, basée sur les résultats des substances ou groupe de substances suivants : PINA, Hg, Zn, Σ PCBi, Σ PBDEi, BDE-209, Σ DDT*, Σ HAP, Σ HCH, Σ endosulfan, Σ heptachlore, DEHP, et HCB. Cette méthode statistique de regroupement des échantillons minimise les différences à l'intérieur des groupes (*cluster*) et maximalise les différences entre les groupes.

Quatre groupes d'échantillon sont identifiés (Figures A26 et 12), avec une répartition spatiale déjà anticipée au long de l'analyse de la répartition des différents polluants. Ces groupes sont caractérisés par des teneurs décroissantes en contaminants. Ainsi on distingue 1) l'échantillon 53 de la Baie de Vidy seul membre du groupe ; 2) 5 échantillons situés sur la zone côtière entre Allaman et Morges, ainsi qu'au milieu du Petit-lac ; 3) 14 échantillons de la partie ouest du Grand-lac et l'entrée du Petit-lac, avec également l'échantillon 55 au large d'Evian ; 4) 11 échantillons à l'est et au centre du Grand-lac, à l'embouchure de la Dranse et celui situé l'extrémité du Petit-lac.

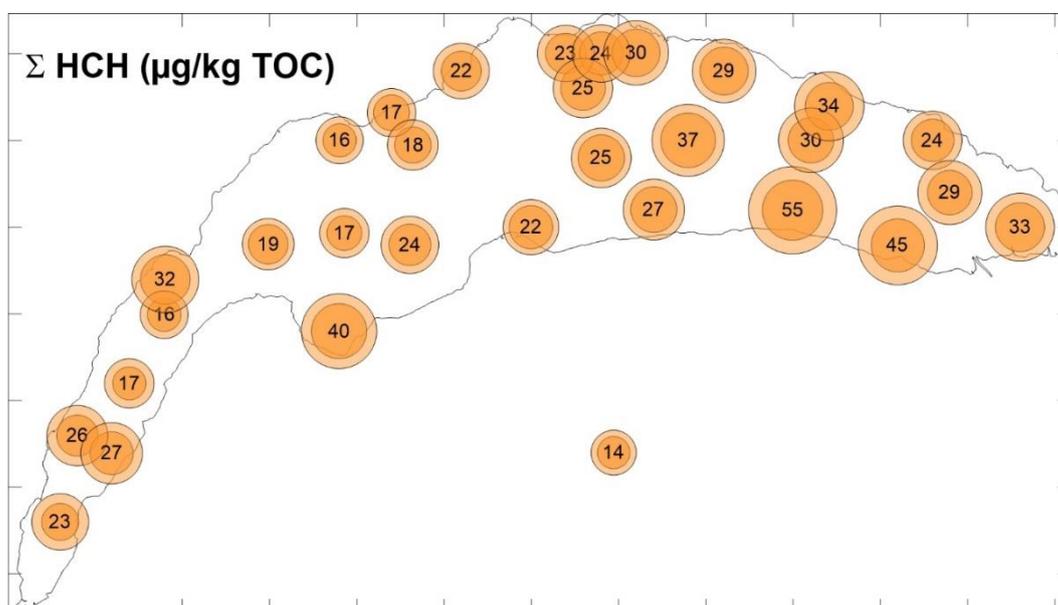


Figure 11: Distribution spatiale de la somme des isomères d'hexachlorocyclohexane HCH dans les sédiments superficiels du Léman. Les concentrations sont normalisées par la teneur en carbone organique total (TOC) pour éliminer l'effet de l'adsorption privilégiée des contaminants sur la matière organique. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité. Les valeurs indiquent la somme des isomères d'HCH. Le cercle intérieur foncé indique la proportion de lindane (γ -HCH).

Figure 11 : Spatial distribution of the sum HCH isomers in Lake Geneva surface sediments. Concentrations are normalised to the total organic carbon to take into account the preferential adsorption of this contaminant on organic matter. Value of sample 53 is shown outside the lake limits for clarity. Values indicate the sum of HCH, the internal circle the proportion of lindane (γ -HCH).

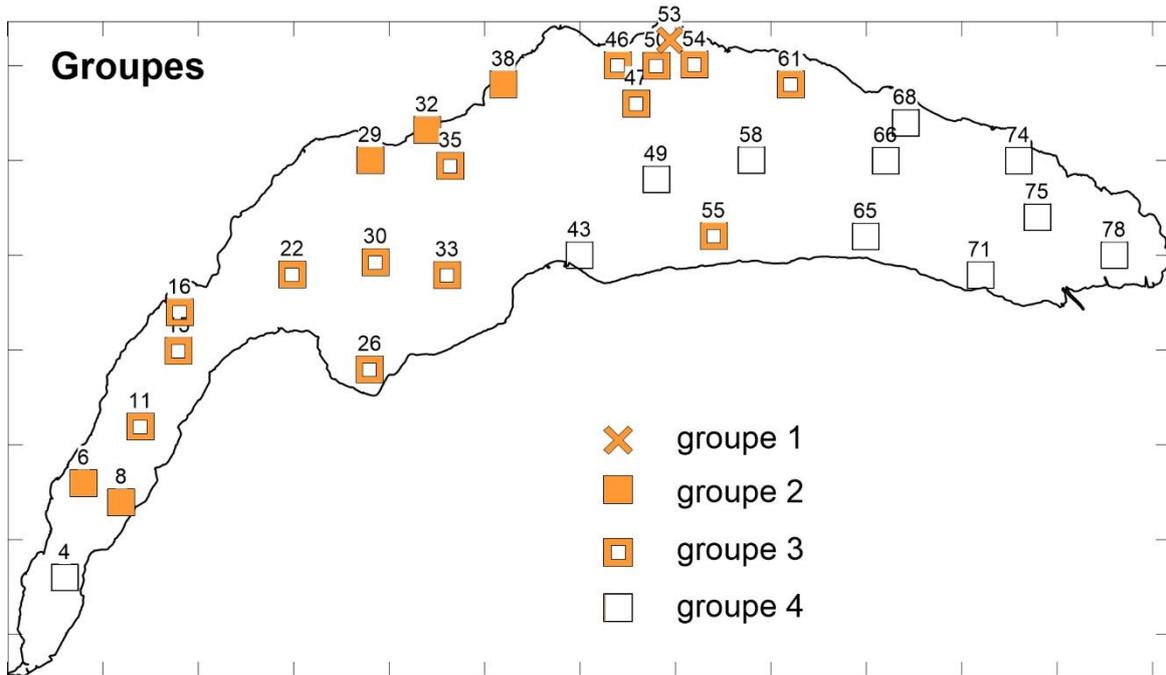


Figure 12 : Répartition spatiale des 4 groupes de sites identifiés à partir des teneurs en différents contaminants des sédiments superficiels du Léman. Les distances statistiques entre les échantillons des groupes sont présentées dans la figure A26 et annexe.

Figure 12 : Spatial distribution of the 4 clusters determined from the contaminant concentrations in Lake Geneva surface sediments. Statistical heights between samples are presented in figure A26.

5.2. EVALUATION DE L'ÉCOTOXICITÉ POTENTIELLE À PARTIR DES ANALYSES CHIMIQUES

Afin d'évaluer dans un premier temps la toxicité potentielle des sédiments pour les organismes benthiques, un « mean Sediment Quality Guideline Quotient » (mSQGQ, Long et al 2006), moyenne arithmétique des rapports entre la concentration mesurée dans l'échantillon pour une substance et sa valeur guide (ici la PEC « probable effect concentration »), est calculé pour chaque échantillon pour lequel les concentrations en métaux trace et en polluants organiques ont été mesurées. Ce quotient moyen est calculé selon l'équation:

$$mSQGQ = \frac{\sum \left(\frac{C_{i \text{ éch}}}{C_{i \text{ PEC}}} \right)}{n}$$

Avec $C_{i \text{ éch}}$ et $C_{i \text{ PEC}}$ les concentrations du contaminant i dans l'échantillon et sa valeur PEC (« probable effect concentration ») selon MacDonald et al (2000), respectivement, et n le nombre de contaminants pour lesquels une PEC est proposée et la relation avec l'incidence de toxicité évaluée (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn, Σ HAP, Σ PCB).

Les valeurs varient entre 0.11 et 0.75 avec une médiane de 0.24. Comme pour de nombreux contaminants, on observe une tendance à l'augmentation d'est en ouest, et une valeur élevée pour le site de la Baie de Vidy (Figure 13).

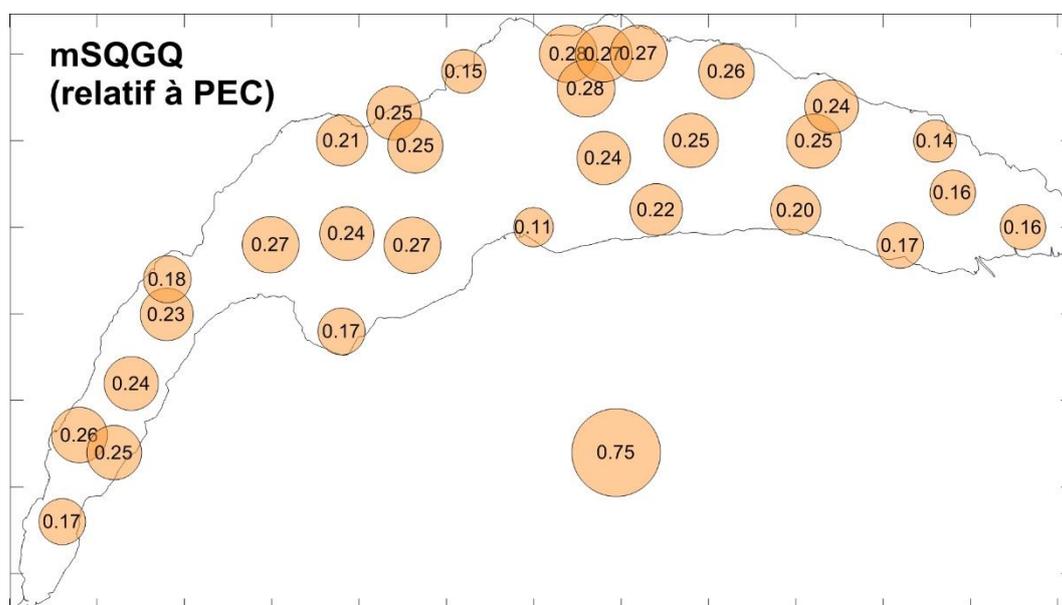


Figure 13 : Distribution spatiale du mSQGQ (« mean sediment quality guideline quotient » Long et al. 2006) dans les sédiments superficiels du Léman. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure 13 : Spatial distribution of mSQGQ (mean sediment quality guideline quotient, Long et al. 2006) in Lake Geneva surface sediments. Value of sample 53 is shown outside the lake limits for clarity.

L'interprétation de ces résultats sur l'écotoxicité réelle doit être prudente car l'application des mSQGQ se base sur les hypothèses suivantes (Long et al 2006) : 1) additivité des effets (pas d'effets synergétiques ou antagonistes) ; 2) mode d'action similaire (aigu ou chronique) dans les sédiments que dans les tests utilisés pour estimer les effets, ne sont pas compris entre autres les effets tératogènes, mutagènes, carcinogènes ; 3) causalité, la toxicité observée est attribuée aux substances toxiques présentes dans les sédiments, même si toutes les substances toxiques n'ont pas été analysées, car en général pour un groupe de substances, les concentrations covarient positivement. Ainsi le quotient moyen n'est pas un bon prédicteur de la toxicité vis à vis du benthos sur des sites contaminés par un polluant particulier ou dominant ; et 4) un risque relatif de toxicité identique implique que des sédiments présentant une même valeur de quotient moyen mais résultant d'un mélange différent de substances toxiques auront le même effet.

Ingersoll et al (2001) ont montré dans une compilation de plus de 1600 données de sédiments, une augmentation de l'incidence de toxicité avec l'augmentation du quotient moyen (pour les métaux, HAP et PCB), particulièrement pour des valeurs > 0.5. Par exemple, dans les Grands lacs canadiens, le test sur la survie ou croissance des chironomes indiquent une incidence de toxicité passant de 14%, à 20% et à 51% pour des quotients moyens < 0.1, entre 0.1 et 0.5, et entre 0.5 et 1, respectivement. Cependant l'augmentation de l'incidence de toxicité n'est pas toujours marquée dans la gamme 0.1-0.5. Ainsi seul le site de la Baie de Vidy pourrait présenter des concentrations en métaux, HAP et PCB susceptibles d'induire une augmentation significative de la toxicité pour les organismes benthiques.

La présence d'autres contaminants et des effets synergétiques ou antagonistes sur la toxicité doivent aussi être pris en compte dans une évaluation globale. Ainsi on observe que plus de la moitié des échantillons testés pour leurs effets toxiques sur les ostracodes montre une incidence moyenne à forte, mais qu'il n'y a pas de corrélation simple entre les résultats des analyses chimiques et ceux des tests sur les ostracodes. Par exemple la médiane du mSQGQ n'est pas significativement différentes pour les échantillons classés en qualité bonne, moyenne et mauvaise. Parmi tous les paramètres et substances analysés, les seules tendances observées sont que les échantillons les plus toxiques se situent près des côtes, et plutôt dans la moitié ouest du lac pour les échantillons de qualité moyenne à mauvaise. Une étude plus détaillée des relations entre les deux approches est nécessaire pour comprendre leurs liens.

L'approche écotoxicologique utilisée dans cette étude était exploratoire et ne faisait appel qu'à un seul test. Dans une démarche d'évaluation plus complète, l'utilisation d'une batterie de différents tests écotoxicologiques est requise afin de mieux appréhender la qualité des sédiments et de diminuer l'incertitude sur le diagnostic lors de la confrontation des résultats chimiques et biologiques (Babut et al., 2016). Cette batterie devrait couvrir différentes voies d'exposition aux contaminants dans les sédiments ainsi que différents effets à différents niveaux trophiques.

Par ailleurs, les tests écotoxicologiques sont plutôt des indicateurs de toxicité directe des contaminants présents dans les sédiments vis-à-vis des espèces testées. Cependant, certains composés organiques présents dans le sédiment (par ex. les PCB) peuvent exercer une toxicité indirecte. C'est-à-dire qu'ils peuvent être transférés le long des chaînes trophiques en étant peu toxiques pour les premiers maillons de la chaîne et bien plus pour les maillons supérieurs en s'y accumulant à de fortes concentrations. Dans ce cas de figure la bioamplification devient un critère plus intéressant à évaluer que la toxicité directe. Le suivi des concentrations dans le biote de certains contaminants retrouvés à des quantités non négligeables dans le compartiment sédimentaire (et dans la mesure du possible la confrontation des données aux NQE existantes) constitue un élément pertinent dans l'évaluation de la qualité des sédiments, d'autant plus que la mesure intègre la biodisponibilité vraie du contaminant suivi. Ceci pourrait concerner par exemple l'HBCDD dans cette étude. Pour rappel, la concentration de la somme des 3 isomères HBCDD dans la baie de Vidy était de 664 µg/kg (poids sec), proche mais inférieure à la valeur guide de qualité de 860 µg/kg proposée par INERIS (2012b) pour la protection des organismes benthiques, alors que la NQE pour le biote est à 167 ng/g (poids frais).

6. CONCLUSIONS

Les sédiments de surface du Léman contiennent un mélange complexe de contaminants métalliques et organiques. La quasi-totalité des éléments et molécules recherchés ont été détectés dans des proportions très variables : parfois en très faible quantité, proches de la limite de quantification (par exemple l'hexachlorobutadiène), parfois en plus fortes concentrations, par exemple les HAP.

Pour les métaux et le phosphore inorganique non apatitique, la tendance générale est une augmentation des concentrations avec l'éloignement de l'embouchure du Rhône, à laquelle se superpose une zone localisée de forte contamination dans la Baie de Vidy. On observe généralement peu de variations par rapport à la situation de 1988 tant concernant les concentrations que la distribution spatiale, sauf pour le mercure qui montre une réduction générale de ses teneurs.

Pour certaines substances organiques (PCB, DDT, ...) les concentrations suivent la même tendance spatiale que les métaux, alors que pour d'autres la répartition est assez homogène avec des spots de contamination près des côtes. De plus, on observe pour les substances qui ont été mesurées lors des études précédentes, soit une diminution marquée des concentrations (p. ex. Hg, PCB, DDT, HCB), soit une légère augmentation (p. ex. Cu, Pb).

En l'absence de réglementation sur les teneurs admissibles dans les sédiments, les résultats sont comparés aux valeurs guides canadiennes et aux valeurs de TEC (*threshold effect concentration*) et PEC (*probable effect concentration*) de MacDonald et al (2000) existantes pour certaines substances. Les concentrations mesurées sont généralement en-dessous des valeurs susceptibles d'induire un effet probable sur les organismes benthiques (sauf dans la Baie de Vidy). Toutefois les tests écotoxicologiques sur ostracodes montrent une mauvaise qualité de certains sédiments, sans correspondance directe avec les résultats d'analyses chimiques. Une étude complémentaire devra être poursuivie pour éclairer ces résultats.

BIBLIOGRAPHIE

- 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.
- Babut M, Ferrari B, Durand C, Devin S, Colas F, Garric J, Charlatchka R, Féraud JF, 2016. Vers une démarche graduée d'évaluation écotoxicologique des sédiments fluviaux : présentation et premiers tests. La Houille Blanche, International Water Journal, 4:85-100.
- Breivik K, Sweetman A, Pacyna JM, Jones KC, 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach 1. Global production and consumption. Sci Tot Environ, 290:181-198.
- Burrus, D, Thomas RL, Dominik B, Vernet J-P, Dominik J, 1990. Characteristics of suspended sediment in the Upper Rhone River, Switzerland, including the particulate forms of phosphorus. Hydrol Processes, 4: 85-98.
- Chèvre N, Erkman S. 2011. Alerte aux micropolluants. PPUR, Lausanne, 142.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001. Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- Casado-Martinez MC, Burga-Perez K, Bebon R, Féraud JF, Wermeirssen E, Werner I, 2016. The sediment-contact test using the ostracod *Heterocypris incongruens* : Effect of fine sediments and determination of toxicity thresholds. Chemosphere, 151 :220-224.
- 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.
- Dean, W.E., 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition; comparison with other methods. J Sediment Res 44: 242-248.
- Dray, S, Dufour AB, 2007. The ade4 package: implementing the duality diagram for ecologists. J Stat Soft 22: 1-20
- 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, Klein A, 2013. Micropolluants dans plusieurs espèces de poisson du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 2012: 70-81.
- Environnement Canada, 2012. Federal Environmental Quality Guidelines. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Canadian Environmental Protection Act, 1999, 25 p.
- Feiler U, Höss S, Ahlf W, Gilbert D, Hammers-Wirtz M, Hollert H, Meller M, Neumann-Hensel H, Ottermanns R, Seiler TB, Spira D, Heininger P, 2013. Sediment contact tests as tool for the assessment of sediment quality in German waters. Environ Toxicol Chem, 32(1): 144-155.
- Gascón Díez E, Corella J P, Adatte T, Thevenon F, Loizeau J-L, 2017. High-resolution reconstruction of the 20th century history of trace metals, major elements, and organic matter in sediments in a contaminated area of Lake Geneva, Switzerland. Appl Geochem, 78 :1-11.
- Gourlay C, Tusseau-Vuillemin M-H, Garric J, Mouchel J-M, 2003. Effect of dissolved organic matter of various origins and biodegradabilities on the bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Daphnia magna*. Environ Toxicol Chem, 22(6):1288-1294.
- Hakanson, L., 2007. Lake environments. In Perry, C. et Taylor, k. (eds). Environmental sedimentology, Blackwell Publishing, pp. 109-143.
- Hin JA, Osté LA, Schmidt CA. 2010. Guidance Document for Sediment Assessment. Ministry of Infrastructure and the Environment - DG Water, The Netherlands.
- INERIS, 2012a. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES, DRC-12-126866-07631A, 89 p. (<http://rsde.ineris.fr/>).
- INERIS, 2012b. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE - HEXABROMOCYCLODODECANE – N° CAS : 25637-99-4 (www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2987).

- ISO 14371. 2012. Qualité de l'eau - Détermination de la toxicité des sédiments d'eau douce envers Heterocypris incongruens (Crustacea, Ostracoda).
- Ingersoll, C G, MacDonald D D, Wang N, Crane J L, Field L J, Haverland P S, Kemble N E, Lindskoog R A, Severn C, Smorong D E. 2001. Predictions of Sediment Toxicity Using Consensus-Based Freshwater Sediment Quality Guidelines. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 41, 8–21 (2001)
- Lang C, Cordey G. 1984. Eutrophisation du Léman en 1978 et 1983 évaluée à partir des communautés de vers. Rapport de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution, Campagne 1983: 56-62.
- Lods-Crozet B, Reymond O. 2004. Réponses des communautés benthiques du Léman à l'amélioration de l'état trophique du Léman entre 1983 et 2003. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 2003 : 99-109.
- Lods-Crozet B, Reymond O. 2006. Evolution du zoobenthos profond du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 2005 : 141-146.
- Lods-Crozet B, Chevalley PA. 2016. Evolution du zoobenthos profond du Léman. Rapp Comm int prot eaux Léman contre pollut, Campagne 2015 : 132-141.
- Loizeau, J.L., Arbouille, D., Santiago, S., Vernet, J.P., 1994. Evaluation of a Wide-Range Laser Diffraction Grain-Size Analyzer for Use with Sediments. Sedimentology, 41, 353-361.
- Loizeau JL, Dominik J, Girardclos S. 2012. Taux d'accumulation de sédiments récents et bilan de la matière particulaire dans le Léman. Arch Sci, 65 : 81-92.
- Loizeau JL, Edder P, De Alencastro LF, Corvi C, Ramseier Gentile S. 2013. La contamination du Léman par les micropolluants Revue de 40 ans d'études. Arch Sci, 66 :117-136.
- Long ER, Ingersoll CG, MacDonald DD. 2006. Calculation and Uses of Mean Sediment Quality Guideline Quotients: A Critical Review. Environ Sci Technol, 40: 1726-1736.
- MacDonald DD, Ingersoll CG, Berger TA. 2000. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. Arch Environ Contamin Toxicol, 39: 20-31.
- Mathieu, A, Babut M, 2012. Contamination des poissons d'eau douce par des contaminants persistants : polychlorobiphényles (PCB), dioxines, furanes, mercure. Etude des relations biote-sédiment pour les PCB. Rapport du Plan national d'actions sur les PCB : exploitation des données de contamination des poissons 2008-2010, Laboratoire d'écotoxicologie, UR Milieux Aquatiques Ecologie Pollution, IRSTEA, Centre de Lyon, 42 p.
- Munoz, G., Giraudel JL, Botta F, Lestremay F, Dévier MH, Budzinski H, Labadie P, 2015. Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: a French nationwide survey. Sci Tot Environ, 517 : 48–56.
- NCRCan. LKSD-1 to LKSD-4 Lake Sediment Samples. <http://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/mineralsmetals/pdf/mms-smm/tect-tech/ccrmp/cer-cer/lksd-1-eng.pdf>, site accédé le 21 mars 2017.
- OChim, 2017. Ordonnance sur la protection contre les substances et les préparations dangereuses (RS 813.11).
- Poté J, Haller L, Loizeau JL, Garcia Bravo A, 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 Technol 99: 7122–7131.
- Simpson SL, Batley GE, 2007. Predicting metal toxicity in sediments: a critique of current approaches. Integr Environ Assessm Managem, 3: 18-31.
- Thomas, RL, Vernet J-P, Frank R. 1984. Sigma-DDT, PCBs, and HCB in the sediments of Lake Geneva and the upper Rhone River. Environ Geol, 5: 103-113.
- Van den Berg, M, Birnbaum LS et al., 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. Toxicol Sci, 93: 223-241.
- Vonderheide, AP, Mueller KE, Meija J, Welsh GL, 2008. Polybrominated diphenyl ethers: Causes for concern and knowledge gaps regarding environmental distribution, fate and toxicity. Sci Tot Environ, 400: 425-436.
- Williams, JD, Jaquet J-M, Thomas, RL, 1976. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. J Fish Res Board of Canada, 33: 413-429.

LISTE DES PRINCIPALES ABBRÉVIATIONS DE SUBSTANCES ORGANIQUES

| | |
|-------|---|
| DDT | Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT* = somme des isomères et produits de dégradations, DDD et DDE) |
| DEHP | Di(2-ethylhexyl)phthalate |
| HAP | Hydrocarbure aromatique polycyclique |
| HBCDD | Hexabromocyclododécane |
| HCB | Hexachlorobenzène |
| HCBD | Hexachlorobutadiène |
| HCH | Hexachlorocyclohexane |
| PBDE | Polybromodiphényléthers |
| PCB | Polychlorobiphényles |
| PCDD | Polychlorodibenzo-dioxines |
| PCDF | Polychlorodibenzo-furanes |
| PFOS | Perfluorooctanesulfonate |

ANNEXES

Tableau A1 : Limites de quantification moyenne (LOQ) et incertitude sur les mesures des substances organiques

Table A1 : Limits of quantification and uncertainty in the determination of organics.

| Substances | LOQ moyenne (µg/kg MS) | Substances | Incertitude de mesure (%) |
|---------------------------|---------------------------|----------------|------------------------------|
| HAP | 0.15 | Somme 4 HAP | 20,1 |
| PCB NDL | 0.020 | Benzo-a-pyène | 18,8 |
| PBDE sauf 209 | 0.001 | OMS-PCDD/F-TEQ | 17,4 |
| BDE-209 | 0.005 | Somme PCB-NDL | 22,7 |
| pentachlorobenzene | 0.001 | Somme PBDE | 20,4 |
| α-HCH | 0.007 | PFOS | 35,8 |
| β-HCH | 0.006 | DEHP | 28,1 |
| γ-HCH | 0.007 | | |
| δ-HCH | 0.005 | | |
| heptachlore | 0.006 | | |
| cis-heptachlore epoxyde | 0.001 | | |
| trans-heptachlore epoxyde | 0.006 | | |
| α-endosulfan | 0.012 | | |
| β-endosulfan | 0.038 | | |
| p,p'-DDT | 0.016 | | |
| o,p'-DDT | 0.009 | | |
| p,p'-DDE | 0.002 | | |
| o,p'-DDE | 0.001 | | |
| p,p'-DDD | 0.004 | | |
| o,p'-DDD | 0.004 | | |
| HCB | 2.60 | | |
| HCBD | 6.28 | | |
| PCDD/F | 0.05 ng/kg | | |
| DEPH (phtalate) | 1 | | |
| HBCDD | 2.5 ng/kg | | |

Tableau A2 : Résultats des analyses sédimentologiques

Table A2 : Results of sedimentological analyses

| No Ech. | X | Y | Profondeur (m) | Granulométrie | | | | LOI 550°C (%) | CaCO3 (%) |
|---------|--------|--------|----------------|---------------|----------|-----------|--------------|---------------|-----------|
| | | | | Argile (%) | Silt (%) | Sable (%) | Médiane (µm) | | |
| 1 | 501991 | 119975 | 10 | 2.2 | 52.3 | 45.5 | 49.0 | 5.0 | 48.5 |
| 2 | 502007 | 122032 | 42 | 1.7 | 76.9 | 21.4 | 30.4 | 10.6 | 45.0 |
| 3 | 502995 | 120980 | 23 | 1.2 | 82.1 | 16.7 | 30.5 | 8.6 | 57.8 |
| 4 | 503000 | 122995 | 46 | 1.5 | 77.9 | 20.7 | 31.3 | 10.0 | 49.9 |
| 5 | 502979 | 124983 | 47 | 1.8 | 82.3 | 15.9 | 27.7 | 9.7 | 44.6 |
| 6 | 504000 | 127985 | 55 | 1.2 | 77.9 | 20.9 | 32.7 | 9.2 | 43.0 |
| 7 | 504981 | 125506 | 34 | 1.3 | 86.3 | 12.5 | 29.8 | 8.6 | 52.1 |
| 8 | 505969 | 126973 | 62 | 2.0 | 92.6 | 5.4 | 25.1 | 9.6 | 44.9 |
| 9 | 506002 | 131944 | 52 | 1.6 | 87.2 | 11.2 | 28.5 | 8.8 | 42.6 |
| 10 | 506998 | 127965 | 65 | 1.3 | 79.2 | 19.4 | 30.9 | 9.8 | 43.6 |
| 11 | 506967 | 130973 | 67 | 1.5 | 80.5 | 18.0 | 30.7 | 9.1 | 43.0 |
| 12 | 507497 | 135001 | 29 | 1.2 | 78.6 | 20.2 | 34.3 | 7.5 | 41.3 |
| 13 | 507982 | 129942 | 59 | 1.6 | 87.8 | 10.6 | 27.9 | 9.1 | 38.8 |
| 14 | 509040 | 132964 | 61 | 1.6 | 83.9 | 14.5 | 29.1 | 9.1 | 44.0 |
| 15 | 508975 | 134961 | 60 | 3.6 | 78.9 | 17.6 | 25.7 | 7.6 | 42.0 |
| 16 | 509019 | 136987 | 50 | 1.7 | 72.3 | 26.0 | 33.9 | 8.9 | 40.8 |
| 17 | 510983 | 134981 | 46 | 1.2 | 70.9 | 28.0 | 37.3 | 8.9 | 48.6 |
| 18 | 511493 | 139015 | 41 | 4.8 | 86.1 | 9.2 | 19.4 | 3.8 | 38.3 |
| 19 | 513013 | 136980 | 54 | 2.2 | 90.8 | 6.9 | 27.5 | 9.9 | 41.1 |
| 20 | 512960 | 141006 | 55 | 2.3 | 76.7 | 21.0 | 30.5 | 7.4 | 39.0 |
| 21 | 514984 | 137010 | 50 | 1.9 | 76.3 | 21.8 | 32.0 | 7.6 | 40.9 |
| 22 | 514940 | 138996 | 78 | 4.2 | 75.9 | 20.0 | 27.0 | 7.5 | 40.6 |
| 23 | 515975 | 144012 | 64 | 3.2 | 89.3 | 7.6 | 25.1 | 8.6 | 31.5 |
| 24 | 516996 | 134942 | 37 | 1.1 | 75.5 | 23.4 | 36.6 | 8.3 | 44.4 |
| 25 | 516987 | 140983 | 118 | 2.0 | 80.8 | 17.2 | 28.8 | 8.3 | 38.5 |
| 26 | 519000 | 133985 | 33 | 2.2 | 74.6 | 23.2 | 30.6 | 9.5 | 40.6 |
| 27 | 519020 | 137004 | 104 | 2.7 | 93.1 | 4.2 | 23.5 | 9.8 | 39.1 |
| 28 | 519043 | 143060 | 131 | 3.6 | 74.7 | 21.7 | 27.7 | 7.8 | 35.1 |
| 29 | 519018 | 145003 | 95 | 3.4 | 75.5 | 21.1 | 27.4 | 8.5 | 28.5 |
| 30 | 519295 | 139643 | 151 | 3.3 | 81.9 | 14.8 | 24.6 | 9.1 | 36.7 |
| 31 | 521000 | 134987 | 20 | 1.6 | 47.9 | 50.5 | 64.5 | 6.6 | 49.1 |
| 32 | 522000 | 146600 | 22 | 2.8 | 75.7 | 21.5 | 28.3 | 6.1 | 35.1 |
| 33 | 523048 | 138963 | 173 | 4.3 | 84.1 | 11.6 | 21.8 | 9.0 | 35.9 |
| 34 | 522979 | 143010 | 212 | 3.5 | 78.0 | 18.5 | 26.3 | 9.4 | 30.1 |
| 35 | 523230 | 144720 | 149 | 4.6 | 78.4 | 17.0 | 23.9 | 8.1 | 33.2 |
| 36 | 524003 | 135995 | 32 | 1.6 | 59.2 | 39.2 | 45.6 | 6.3 | 44.8 |
| 37 | 525978 | 137956 | 104 | 2.7 | 76.3 | 21.0 | 29.0 | 7.6 | 41.3 |
| 38 | 526000 | 149000 | 21 | 2.0 | 60.3 | 37.7 | 43.6 | 6.7 | 37.1 |
| 39 | 526972 | 142975 | 269 | 6.0 | 80.5 | 13.5 | 19.9 | 8.7 | 28.9 |
| 40 | 526964 | 145020 | 229 | 4.6 | 80.0 | 15.4 | 23.4 | 8.2 | 29.2 |
| 41 | 528035 | 140001 | 171 | 4.4 | 74.2 | 21.4 | 25.3 | 7.7 | 37.5 |
| 42 | 529025 | 151003 | 42 | 4.7 | 76.8 | 18.5 | 24.2 | 7.8 | 30.0 |
| 43 | 529991 | 140005 | 167 | 5.8 | 61.1 | 33.1 | 34.0 | 5.9 | 41.6 |
| 44 | 530962 | 142972 | 307 | 7.1 | 77.6 | 15.3 | 19.9 | 8.0 | 34.9 |
| 45 | 530988 | 146984 | 244 | 7.5 | 85.3 | 7.2 | 17.8 | 8.8 | 27.0 |
| 46 | 531979 | 150009 | 66 | 6.5 | 84.5 | 9.1 | 19.6 | 7.6 | 26.9 |
| 47 | 532976 | 148002 | 254 | 8.5 | 89.4 | 2.1 | 15.6 | 8.2 | 25.0 |

| No Ech. | X | Y | Profondeur (m) | Argile (%) | Silt (%) | Sable (%) | Médiane (µm) | LOI 550°C (%) | CaCO3 (%) |
|---------|--------|--------|----------------|------------|----------|-----------|--------------|---------------|-----------|
| 48 | 533974 | 139989 | 148 | 4.3 | 80.9 | 14.8 | 23.4 | 8.9 | 35.5 |
| 49 | 534000 | 144000 | 309 | 8.3 | 89.0 | 2.7 | 15.1 | 8.1 | 25.3 |
| 50 | 534000 | 150002 | 169 | 8.6 | 90.3 | 1.2 | 15.0 | 7.2 | 25.5 |
| 51 | 536716 | 145530 | 308 | 8.5 | 79.4 | 12.1 | 16.0 | 8.8 | 22.2 |
| 52 | 534962 | 146993 | 304 | 9.0 | 80.1 | 10.9 | 16.2 | 8.8 | 18.2 |
| 53 | 534722 | 151336 | 44 | 2.1 | 53.7 | 44.2 | 51.6 | 11.5 | 21.3 |
| 54 | 536013 | 150043 | 134 | 5.5 | 80.2 | 14.4 | 20.6 | 7.0 | 26.0 |
| 55 | 537013 | 141003 | 145 | 3.7 | 80.7 | 15.5 | 25.2 | 8.2 | 36.8 |
| 56 | 537985 | 150006 | 104 | 7.2 | 76.9 | 15.9 | 18.7 | 6.7 | 24.3 |
| 57 | 539067 | 143030 | 308 | 5.6 | 83.0 | 11.4 | 19.1 | 7.6 | 21.4 |
| 58 | 539000 | 145000 | 309 | 9.3 | 81.0 | 9.7 | 14.3 | 6.9 | 24.1 |
| 59 | 538983 | 147005 | 307 | 7.3 | 79.0 | 13.7 | 17.9 | 6.9 | 19.6 |
| 60 | 541066 | 140989 | 233 | 4.2 | 90.3 | 5.6 | 22.0 | 7.9 | 29.9 |
| 61 | 541041 | 149002 | 251 | 8.1 | 80.7 | 11.2 | 16.0 | 6.4 | 19.0 |
| 62 | 543069 | 142974 | 294 | 7.5 | 83.4 | 9.1 | 17.3 | 3.9 | 19.5 |
| 63 | 543052 | 145014 | 300 | 10.1 | 80.2 | 9.7 | 14.3 | 6.3 | 17.3 |
| 64 | 544026 | 148023 | 240 | 11.1 | 79.5 | 9.4 | 13.2 | 5.6 | 18.4 |
| 65 | 544989 | 140982 | 272 | 5.7 | 80.4 | 13.9 | 22.7 | 3.7 | 22.0 |
| 66 | 546039 | 144988 | 276 | 12.3 | 79.6 | 8.1 | 12.4 | 5.7 | 17.8 |
| 67 | 546993 | 142968 | 257 | 5.6 | 82.4 | 12.0 | 20.5 | 3.3 | 18.9 |
| 68 | 547067 | 146978 | 265 | 12.2 | 79.2 | 8.6 | 12.2 | 4.9 | 18.2 |
| 69 | 548015 | 139968 | 237 | 6.4 | 81.1 | 12.6 | 18.7 | 5.2 | 21.8 |
| 70 | 550040 | 145982 | 256 | 13.1 | 86.7 | 0.2 | 11.3 | 5.4 | 23.3 |
| 71 | 550983 | 138955 | 196 | 7.8 | 83.8 | 8.4 | 17.6 | 3.3 | 20.6 |
| 72 | 550991 | 142967 | 234 | 14.1 | 85.9 | 0.0 | 9.9 | 4.6 | 17.8 |
| 73 | 553063 | 138504 | 153 | 8.0 | 85.1 | 6.9 | 17.2 | 3.5 | 23.9 |
| 74 | 552984 | 144990 | 221 | 7.8 | 69.1 | 23.0 | 21.1 | 4.7 | 32.3 |
| 75 | 553979 | 141999 | 181 | 8.9 | 87.8 | 3.3 | 14.5 | 3.0 | 19.1 |
| 76 | 555692 | 143454 | 128 | 9.8 | 84.7 | 5.5 | 13.3 | 3.2 | 20.0 |
| 77 | 556003 | 139985 | 106 | 7.7 | 83.3 | 9.0 | 17.9 | 3.3 | 29.5 |
| 78 | 558015 | 139994 | 60 | 7.7 | 87.7 | 4.6 | 15.4 | 3.2 | 19.5 |
| 79 | 558012 | 141995 | 134 | 10.6 | 83.6 | 5.8 | 13.9 | 5.3 | 27.4 |
| 80 | 559995 | 139979 | 88 | 11.1 | 86.7 | 2.3 | 12.5 | 4.0 | 21.3 |

Tableau A3 : Résultats des analyses des formes du phosphore

Tablea A3 : Results of analyses of phosphorus chemical forms

| No Ech. | P total (mg/kg) | P organique (mg/kg) | P apatitique (mg/kg) | PINA (mg/kg) | Σ formes/P tot (%) |
|---------|-----------------|---------------------|----------------------|--------------|--------------------|
| 1 | 560 | 71 | 315 | 86 | 84% |
| 2 | 930 | 225 | 275 | 243 | 80% |
| 3 | 835 | 178 | 232 | 213 | 75% |
| 4 | 832 | 199 | 251 | 208 | 79% |
| 5 | 879 | 208 | 267 | 236 | 81% |
| 6 | 879 | 232 | 260 | 235 | 83% |
| 7 | 718 | 208 | 243 | 153 | 84% |
| 8 | 810 | 232 | 218 | 204 | 81% |
| 9 | 896 | 254 | 271 | 218 | 83% |
| 10 | 920 | 271 | 244 | 242 | 82% |
| 11 | 1023 | 264 | 268 | 329 | 84% |
| 12 | 902 | 246 | 339 | 202 | 87% |
| 13 | 945 | 274 | 280 | 246 | 85% |
| 14 | 1004 | 252 | 290 | 320 | 86% |
| 15 | 816 | 220 | 287 | 215 | 88% |
| 16 | 966 | 225 | 321 | 276 | 85% |
| 17 | 815 | 220 | 291 | 188 | 86% |
| 18 | 818 | 105 | 401 | 160 | 82% |
| 19 | 890 | 225 | 286 | 202 | 80% |
| 20 | 950 | 259 | 310 | 260 | 87% |
| 21 | 770 | 196 | 297 | 150 | 83% |
| 22 | 858 | 198 | 282 | 230 | 83% |
| 23 | 1010 | 255 | 364 | 293 | 90% |
| 24 | 820 | 215 | 334 | 195 | 91% |
| 25 | 1082 | 227 | 293 | 428 | 88% |
| 26 | 1009 | 249 | 404 | 240 | 89% |
| 27 | 1174 | 259 | 291 | 506 | 90% |
| 29 | 894 | 173 | 420 | 249 | 94% |
| 30 | 1088 | 262 | 317 | 447 | 94% |
| 32 | 769 | 156 | 465 | 144 | 99% |
| 33 | 1272 | 238 | 341 | 650 | 97% |
| 35 | 1019 | 221 | 347 | 362 | 91% |
| 38 | 859 | 165 | 389 | 205 | 88% |
| 43 | 617 | 126 | 340 | 120 | 95% |
| 46 | 905 | 190 | 444 | 203 | 92% |
| 47 | 1193 | 208 | 380 | 520 | 93% |
| 49 | 864 | 184 | 344 | 279 | 93% |
| 50 | 945 | 166 | 403 | 322 | 94% |
| 53 | 2828 | 226 | 1327 | 1084 | 93% |
| 54 | 954 | 173 | 425 | 315 | 96% |
| 55 | 1007 | 206 | 341 | 380 | 92% |
| 58 | 792 | 179 | 334 | 206 | 91% |
| 61 | 1025 | 162 | 417 | 381 | 94% |
| 65 | 740 | 73 | 505 | 119 | 94% |
| 66 | 786 | 117 | 413 | 223 | 96% |
| 68 | 835 | 101 | 441 | 237 | 93% |
| 71 | 725 | 80 | 521 | 118 | 99% |
| 74 | 615 | 86 | 391 | 133 | 99% |
| 75 | 730 | 78 | 511 | 134 | 99% |
| 78 | 764 | 88 | 495 | 169 | 98% |

Tableau A4 : Résultats des analyses des métaux trace (mg/kg)

Table A4 : Results of trace metal analyses (mg/kg)

| No Ech. | Ag | Cd | Co | Cr | Cu | Hg | Mo | Ni | Pb | Sn | Zn |
|---------|------|------|----|----|----|------|-----|----|----|------|-----|
| 1 | 0.09 | 0.32 | 5 | 30 | 16 | 0.06 | 0.3 | 29 | 11 | 0.16 | 54 |
| 2 | 0.10 | 0.44 | 9 | 47 | 43 | 0.10 | 0.5 | 56 | 21 | 0.18 | 103 |
| 3 | 0.10 | 0.35 | 6 | 27 | 32 | 0.07 | 0.3 | 36 | 15 | 0.22 | 73 |
| 4 | 0.12 | 0.46 | 8 | 40 | 62 | 0.10 | 0.5 | 49 | 20 | 0.80 | 98 |
| 5 | 0.10 | 0.35 | 8 | 43 | 37 | 0.08 | 0.3 | 52 | 17 | 0.14 | 88 |
| 6 | 0.05 | 0.63 | 13 | 58 | 60 | 0.37 | 0.9 | 70 | 35 | 0.16 | 151 |
| 7 | 0.11 | 0.54 | 8 | 43 | 43 | 0.24 | 0.6 | 51 | 29 | 0.15 | 114 |
| 8 | 0.10 | 0.77 | 11 | 53 | 54 | 0.31 | 1.2 | 60 | 41 | 0.23 | 134 |
| 9 | 0.15 | 0.59 | 12 | 57 | 56 | 0.34 | 0.5 | 66 | 34 | 0.22 | 140 |
| 10 | 0.08 | 0.59 | 11 | 52 | 50 | 0.23 | 0.5 | 60 | 29 | 0.19 | 120 |
| 11 | 0.36 | 0.73 | 12 | 52 | 53 | 0.35 | 0.3 | 64 | 38 | 0.20 | 134 |
| 12 | 0.09 | 0.50 | 11 | 52 | 49 | 0.28 | 0.2 | 61 | 29 | 0.17 | 119 |
| 13 | 0.06 | 0.48 | 11 | 50 | 46 | 0.17 | 0.4 | 57 | 24 | 0.17 | 110 |
| 14 | 0.07 | 0.57 | 11 | 47 | 48 | 0.27 | 0.3 | 58 | 29 | 0.15 | 119 |
| 15 | 0.16 | 0.52 | 13 | 54 | 53 | 0.39 | 0.3 | 66 | 22 | 0.42 | 129 |
| 16 | 0.05 | 0.42 | 10 | 47 | 48 | 0.14 | 0.3 | 54 | 22 | 0.19 | 105 |
| 17 | 0.21 | 0.49 | 9 | 40 | 39 | 0.18 | 0.4 | 48 | 24 | 0.15 | 99 |
| 18 | 0.10 | 0.23 | 7 | 37 | 23 | 0.15 | 0.2 | 36 | 11 | 0.17 | 56 |
| 19 | 0.06 | 0.53 | 12 | 52 | 47 | 0.30 | 0.3 | 62 | 30 | 0.15 | 123 |
| 20 | 0.64 | 0.49 | 14 | 62 | 58 | 0.27 | 0.3 | 69 | 32 | 0.25 | 136 |
| 21 | 0.40 | 0.64 | 12 | 47 | 43 | 0.32 | 0.4 | 59 | 36 | 0.19 | 116 |
| 22 | 0.48 | 0.57 | 14 | 59 | 57 | 0.51 | 0.4 | 72 | 37 | 0.21 | 140 |
| 23 | 0.18 | 0.46 | 15 | 64 | 60 | 0.33 | 0.3 | 71 | 33 | 0.23 | 137 |
| 24 | 0.08 | 0.52 | 10 | 44 | 39 | 0.26 | 0.2 | 54 | 26 | 0.16 | 109 |
| 25 | 0.09 | 0.59 | 14 | 55 | 52 | 0.32 | 0.3 | 66 | 35 | 0.25 | 129 |
| 26 | 0.10 | 0.48 | 11 | 46 | 40 | 0.14 | 0.3 | 57 | 23 | 0.18 | 112 |
| 27 | 0.07 | 0.58 | 13 | 53 | 50 | 0.32 | 0.3 | 64 | 31 | 0.23 | 126 |
| 28 | 0.08 | 0.75 | 16 | 65 | 66 | 0.70 | 0.3 | 76 | 46 | 0.32 | 159 |
| 29 | 0.06 | 0.39 | 12 | 56 | 63 | 0.16 | 0.3 | 60 | 28 | 0.26 | 111 |
| 30 | 0.09 | 0.58 | 15 | 61 | 55 | 0.32 | 0.4 | 72 | 33 | 0.27 | 143 |
| 31 | 0.09 | 0.37 | 6 | 23 | 23 | 0.06 | 0.8 | 28 | 13 | 0.15 | 70 |
| 32 | 0.19 | 0.62 | 10 | 54 | 54 | 0.39 | 0.5 | 55 | 37 | 0.37 | 117 |
| 33 | 0.09 | 0.62 | 16 | 60 | 59 | 0.46 | 0.3 | 72 | 36 | 0.24 | 148 |
| 34 | 0.07 | 0.61 | 18 | 70 | 60 | 0.38 | 0.4 | 77 | 37 | 0.38 | 150 |
| 35 | 0.06 | 0.52 | 17 | 69 | 57 | 0.29 | 0.5 | 75 | 35 | 0.27 | 142 |
| 36 | 0.10 | 0.41 | 8 | 33 | 28 | 0.14 | 0.2 | 41 | 21 | 0.16 | 76 |
| 37 | 0.07 | 0.58 | 13 | 54 | 51 | 0.30 | 0.4 | 63 | 30 | 0.22 | 126 |
| 38 | 0.11 | 0.34 | 9 | 44 | 39 | 0.05 | 0.3 | 47 | 18 | 0.21 | 92 |
| 39 | 0.08 | 0.53 | 18 | 68 | 59 | 0.21 | 0.6 | 80 | 34 | 0.25 | 143 |
| 40 | 0.21 | 0.60 | 19 | 76 | 64 | 0.41 | 0.6 | 85 | 40 | 0.28 | 157 |
| 41 | 0.17 | 0.42 | 12 | 43 | 42 | 0.13 | 0.4 | 51 | 22 | 0.16 | 101 |
| 42 | 0.09 | 0.53 | 15 | 73 | 58 | 0.09 | 0.5 | 73 | 33 | 0.29 | 144 |
| 43 | 0.19 | 0.28 | 10 | 33 | 32 | 0.04 | 0.3 | 40 | 14 | 0.12 | 71 |
| 44 | 0.17 | 0.35 | 12 | 42 | 43 | 0.07 | 0.4 | 50 | 19 | 0.13 | 90 |
| 45 | 0.53 | 0.60 | 20 | 78 | 62 | 0.34 | 0.7 | 88 | 39 | 0.24 | 153 |
| 46 | 0.15 | 0.67 | 15 | 76 | 68 | 0.29 | 0.4 | 71 | 38 | 0.39 | 159 |
| 47 | 0.09 | 0.62 | 22 | 88 | 64 | 0.24 | 0.6 | 94 | 39 | 0.28 | 163 |
| 48 | 0.10 | 0.45 | 14 | 52 | 47 | 0.15 | 0.4 | 59 | 27 | 0.24 | 116 |
| 49 | 0.16 | 0.54 | 20 | 76 | 58 | 0.14 | 2.1 | 97 | 32 | 0.28 | 135 |
| 50 | 0.10 | 0.49 | 18 | 82 | 57 | 0.29 | 0.5 | 81 | 37 | 0.30 | 144 |

| No Ech. | Ag | Cd | Co | Cr | Cu | Hg | Mo | Ni | Pb | Sn | Zn |
|---------|------|------|----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|
| 51 | 0.16 | 0.51 | 20 | 74 | 54 | 0.17 | 1.0 | 85 | 31 | 0.29 | 132 |
| 52 | 0.11 | 0.62 | 22 | 81 | 59 | 0.17 | 0.9 | 97 | 35 | 0.35 | 151 |
| 53 | 1.65 | 1.47 | 10 | 70 | 166 | 2.44 | 1.7 | 52 | 73 | 3.27 | 399 |
| 54 | 0.27 | 0.54 | 18 | 81 | 62 | 0.21 | 0.6 | 79 | 39 | 0.32 | 154 |
| 55 | 0.11 | 0.60 | 15 | 54 | 49 | 0.26 | 0.3 | 65 | 37 | 0.22 | 124 |
| 56 | 0.11 | 0.52 | 18 | 79 | 60 | 0.30 | 0.6 | 77 | 40 | 0.32 | 155 |
| 57 | 0.15 | 0.50 | 21 | 76 | 54 | 0.14 | 0.7 | 85 | 32 | 0.36 | 142 |
| 58 | 0.14 | 0.56 | 21 | 82 | 57 | 0.13 | 1.9 | 92 | 36 | 0.38 | 141 |
| 59 | 0.20 | 0.57 | 24 | 92 | 60 | 0.12 | 1.0 | 99 | 34 | 0.43 | 155 |
| 60 | 0.20 | 0.60 | 18 | 72 | 56 | 0.30 | 0.6 | 79 | 36 | 0.34 | 143 |
| 61 | 0.21 | 0.53 | 22 | 91 | 54 | 0.16 | 0.7 | 90 | 35 | 0.37 | 147 |
| 62 | 0.15 | 0.33 | 17 | 73 | 42 | 0.21 | 0.7 | 70 | 27 | 0.36 | 109 |
| 63 | 0.17 | 0.44 | 22 | 89 | 52 | 0.12 | 0.9 | 88 | 33 | 0.38 | 136 |
| 64 | 0.15 | 0.42 | 22 | 86 | 48 | 0.10 | 0.9 | 85 | 32 | 0.31 | 137 |
| 65 | 0.15 | 0.33 | 16 | 56 | 42 | 0.31 | 0.6 | 64 | 25 | 0.32 | 101 |
| 66 | 0.15 | 0.51 | 21 | 90 | 48 | 0.15 | 0.8 | 85 | 37 | 0.32 | 136 |
| 67 | 0.13 | 0.30 | 16 | 70 | 37 | 0.20 | 0.9 | 66 | 24 | 0.36 | 106 |
| 68 | 0.17 | 0.47 | 21 | 86 | 45 | 0.14 | 0.8 | 83 | 35 | 0.41 | 132 |
| 69 | 0.13 | 0.37 | 18 | 72 | 41 | 0.08 | 0.7 | 69 | 28 | 0.37 | 122 |
| 70 | 0.11 | 0.34 | 17 | 65 | 38 | 0.08 | 0.5 | 65 | 25 | 0.22 | 110 |
| 71 | 0.13 | 0.29 | 14 | 62 | 33 | 0.08 | 0.7 | 57 | 22 | 0.45 | 98 |
| 72 | 0.13 | 0.32 | 18 | 75 | 39 | 0.06 | 0.7 | 70 | 27 | 0.38 | 117 |
| 73 | 0.10 | 0.27 | 13 | 44 | 30 | 0.05 | 0.7 | 47 | 20 | 0.24 | 93 |
| 74 | 0.11 | 0.24 | 12 | 45 | 30 | 0.05 | 0.5 | 50 | 18 | 0.17 | 90 |
| 75 | 0.14 | 0.24 | 15 | 58 | 34 | 0.04 | 0.9 | 55 | 26 | 0.46 | 104 |
| 76 | 0.11 | 0.30 | 15 | 63 | 33 | 0.06 | 0.7 | 60 | 24 | 0.40 | 103 |
| 77 | 0.21 | 0.57 | 27 | 108 | 61 | 0.05 | 1.2 | 101 | 46 | 0.47 | 182 |
| 78 | 0.12 | 0.29 | 15 | 62 | 32 | 0.04 | 0.6 | 56 | 23 | 0.35 | 99 |
| 79 | 0.12 | 0.30 | 13 | 48 | 33 | 0.06 | 0.5 | 48 | 24 | 0.18 | 94 |
| 80 | 0.12 | 0.30 | 17 | 68 | 34 | 0.05 | 0.7 | 62 | 25 | 0.29 | 106 |

Tableau A5 : Résultats des analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (µg/kg)

Table A5 : Results of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) (µg/kg)

| No Ech. | BaP | BaA | CHR | BbF | B(c)F | CPP | 5-MCH | BjF | BkF | IP |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 4 | 46.9 | 31.3 | 35.8 | 49.6 | 2.5 | 13.3 | <2,01 | 20.2 | 29.8 | 47.3 |
| 6 | 145.5 | 95.8 | 118.7 | 171.0 | 7.8 | 43.7 | <2,19 | 81.0 | 106.6 | 168.8 |
| 8 | 155.9 | 104.9 | 125.4 | 172.3 | 11.4 | 44.3 | <2,27 | 57.0 | 110.8 | 164.1 |
| 11 | 96.2 | 65.1 | 79.8 | 109.0 | 5.2 | 29.5 | <1,68 | 35.7 | 67.4 | 105.5 |
| 15 | 99.6 | 74.1 | 85.5 | 108.9 | 5.4 | 29.6 | <2,07 | 40.4 | 70.7 | 111.5 |
| 16 | 84.3 | 57.8 | 67.4 | 86.6 | 4.3 | 20.8 | <1,72 | 35.1 | 55.9 | 84.3 |
| 22 | 89.2 | 64.0 | 73.4 | 101.8 | 4.8 | 30.2 | <1,78 | 37.4 | 63.6 | 100.5 |
| 26 | 77.5 | 55.7 | 63.1 | 76.8 | 3.5 | 23.0 | <1,55 | 30.4 | 47.2 | 74.9 |
| 29 | 132.9 | 108.3 | 108.0 | 129.0 | 7.3 | 33.5 | <2,07 | 53.5 | 86.0 | 116.5 |
| 30 | 48.5 | 31.0 | 39.5 | 61.1 | 2.5 | 19.2 | <1,92 | 24.1 | 33.9 | 63.6 |
| 32 | 166.6 | 130.8 | 147.5 | 172.6 | 13.8 | 56.6 | <2,27 | 68.8 | 117.0 | 156.1 |
| 33 | 83.7 | 57.6 | 70.7 | 118.8 | 5.8 | 32.6 | <1,94 | 46.8 | 67.1 | 114.8 |
| 35 | 87.8 | 58.0 | 69.4 | 102.3 | 5.5 | 28.2 | <2,00 | 37.5 | 61.1 | 99.9 |
| 38 | 133.8 | 100.6 | 124.9 | 130.7 | 6.8 | 33.0 | <1,68 | 53.3 | 87.1 | 108.1 |
| 43 | 54.9 | 51.3 | 51.1 | 51.8 | 4.2 | 16.6 | <2,08 | 20.8 | 31.5 | 44.1 |
| 46 | 106.7 | 68.9 | 78.7 | 116.2 | 4.9 | 31.4 | <1,73 | 46.4 | 70.9 | 107.0 |
| 47 | 62.8 | 44.8 | 53.2 | 76.7 | 3.7 | 27.3 | <1,84 | 28.6 | 46.4 | 69.9 |
| 49 | 45.0 | 33.8 | 39.9 | 56.2 | 3.2 | 20.0 | <1,90 | 21.1 | 32.9 | 48.8 |
| 50 | 109.4 | 78.0 | 88.7 | 116.2 | 6.6 | 36.9 | <1,62 | 46.6 | 74.1 | 106.1 |
| 53 | 336.9 | 229.5 | 294.8 | 350.1 | 15.0 | 91.6 | <1,79 | 147.9 | 225.3 | 256.9 |
| 54 | 111.0 | 78.9 | 91.4 | 131.5 | 6.9 | 35.8 | <1,71 | 54.1 | 78.6 | 111.0 |
| 55 | 68.4 | 48.9 | 55.4 | 78.7 | 3.8 | 25.1 | <1,68 | 30.0 | 46.2 | 72.6 |
| 58 | 32.5 | 23.7 | 30.2 | 41.6 | 2.5 | 15.8 | <1,68 | 16.3 | 23.2 | 36.2 |
| 61 | 68.2 | 59.8 | 65.8 | 71.8 | 5.3 | 34.2 | <2,01 | 30.3 | 45.1 | 60.7 |
| 65 | 45.5 | 43.1 | 54.7 | 37.7 | 11.6 | 112.8 | <1,66 | 18.2 | 19.6 | 27.8 |
| 66 | 29.0 | 23.1 | 28.1 | 29.8 | 3.9 | 33.5 | <2,08 | 12.9 | 17.1 | 26.9 |
| 68 | 42.3 | 30.5 | 34.5 | 38.0 | 5.0 | 61.0 | <2,18 | 17.9 | 20.8 | 32.0 |
| 71 | 40.6 | 34.0 | 36.2 | 34.0 | 5.0 | 46.4 | <1,86 | 15.4 | 21.6 | 30.6 |
| 74 | 65.4 | 59.7 | 71.1 | 57.8 | 7.5 | 38.3 | <1,79 | 25.4 | 39.3 | 46.6 |
| 75 | 21.9 | 18.1 | 19.7 | 16.7 | 5.3 | 49.5 | <0,81 | 7.8 | 9.5 | 14.4 |
| 78 | 29.1 | 24.4 | 26.4 | 20.5 | 5.5 | 67.6 | <0,83 | 9.6 | 12.1 | 18.0 |

BaP : Benzo(a)pyrene

BaA : Benz[a]anthracene

CHR : Chrysene

BbF : Benzo[b]fluoranthene

B(c)F : 7H-Benzo[c]fluorene

CPP : Cyclopenta[cd]pyrene

5-MCH : 5-Methylchrysene

BjF : Benzo[j]fluoranthene

BkF : Benzo[k]fluoranthene

IP : Indeno[1,2,3-cd]pyrene

Tableau A5 b : Résultats des analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (µg/kg)

Table A5 b : Results of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) analyses (µg/kg)

| No Ech. | DbahA | BghiP | DbalP | DbaeP | DbaiP | DbahP | PHE | AN | FA | PY |
|---------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|------|-------|-------|
| 4 | 12.1 | 46.6 | <3,99 | 15.6 | <20,01 | 20.0 | <35,61 | 5.8 | 50.7 | 54.0 |
| 6 | 36.7 | 139.2 | <4,34 | 56.4 | <21,76 | 21.8 | 90.0 | 24.2 | 184.0 | 179.1 |
| 8 | 40.5 | 150.0 | <4,56 | 56.5 | <22,71 | 22.7 | 114.4 | 25.6 | 211.1 | 201.5 |
| 11 | 30.4 | 96.6 | <3,32 | 39.1 | <16,66 | 16.7 | 58.9 | 15.5 | 122.3 | 126.3 |
| 15 | 26.3 | 100.7 | <4,18 | 33.6 | <20,85 | 20.8 | 60.4 | 15.9 | 128.1 | 131.5 |
| 16 | 24.4 | 78.5 | <3,45 | 31.3 | <17,24 | 17.2 | 33.2 | 11.5 | 85.4 | 91.9 |
| 22 | 29.8 | 91.6 | <3,57 | 35.3 | <17,88 | 17.9 | 60.8 | 17.8 | 120.0 | 118.0 |
| 26 | 18.3 | 68.3 | <3,14 | 26.8 | <15,61 | 15.6 | 43.9 | 12.5 | 91.1 | 95.9 |
| 29 | 37.1 | 108.0 | <4,17 | 41.0 | <20,84 | 20.8 | 71.6 | 19.9 | 180.9 | 180.5 |
| 30 | 14.6 | 60.6 | <3,85 | 18.9 | <19,23 | 19.2 | 28.3 | 9.9 | 57.2 | 58.2 |
| 32 | 52.0 | 137.5 | <4,56 | 59.9 | <22,73 | 22.7 | 76.9 | 19.9 | 209.2 | 212.2 |
| 33 | 30.3 | 100.8 | <3,83 | 39.5 | <19,22 | 19.2 | 64.4 | 14.8 | 109.8 | 109.8 |
| 35 | 29.3 | 92.1 | <4,00 | 30.7 | <19,99 | 20.0 | 48.2 | 16.3 | 98.4 | 101.1 |
| 38 | 27.1 | 95.5 | <3,32 | 36.0 | <16,68 | 16.7 | 69.0 | 12.7 | 170.4 | 174.3 |
| 43 | 12.9 | 42.3 | <4,16 | 16.6 | <20,82 | 20.8 | 50.4 | 12.6 | 75.1 | 80.0 |
| 46 | 26.4 | 104.7 | <3,46 | 39.8 | <17,24 | 17.2 | 46.7 | 19.0 | 105.0 | 111.6 |
| 47 | 17.3 | 71.1 | <3,72 | 21.2 | <18,51 | 18.5 | 40.8 | 10.7 | 79.5 | 81.1 |
| 49 | 12.5 | 52.7 | <3,85 | 15.4 | <19,23 | 19.2 | 42.5 | 8.8 | 60.9 | 65.3 |
| 50 | 26.0 | 98.7 | <3,24 | 37.9 | <16,11 | 16.1 | 67.6 | 18.0 | 132.3 | 135.6 |
| 53 | 91.9 | 281.7 | <3,58 | 93.4 | <17,85 | 17.8 | 140.8 | 52.1 | 379.1 | 350.1 |
| 54 | 32.4 | 104.9 | <3,46 | 33.9 | <17,25 | 17.2 | 70.0 | 18.9 | 136.4 | 137.6 |
| 55 | 17.5 | 70.3 | <3,32 | 22.3 | <16,65 | 16.6 | 54.2 | 13.9 | 83.2 | 94.3 |
| 58 | 8.9 | 37.5 | <3,36 | 11.0 | <16,87 | 16.9 | 45.6 | 7.5 | 43.6 | 53.6 |
| 61 | 16.2 | 57.7 | <4,00 | 18.0 | <20,01 | 20.0 | 53.8 | 12.2 | 92.5 | 106.9 |
| 65 | 6.6 | 31.2 | <3,33 | 5.8 | <16,67 | 16.7 | 58.5 | 17.0 | 58.5 | 133.0 |
| 66 | 7.0 | 28.4 | <4,16 | 7.3 | <20,82 | 20.8 | 43.3 | 9.0 | 40.8 | 65.8 |
| 68 | 9.2 | 37.3 | <4,35 | 9.5 | <21,75 | 21.8 | 61.0 | 12.8 | 51.3 | 87.3 |
| 71 | 8.7 | 30.0 | <3,70 | 9.6 | <18,53 | 18.5 | 40.2 | 6.8 | 53.2 | 68.4 |
| 74 | 14.1 | 48.1 | <3,57 | 13.8 | <17,94 | 17.9 | 50.2 | 13.2 | 78.6 | 106.1 |
| 75 | 3.8 | 16.3 | <2,01 | 3.3 | <7,99 | 8.0 | <35,67 | 7.3 | 31.2 | 66.7 |
| 78 | 5.1 | 20.1 | <2,09 | 3.7 | <8,33 | 8.3 | 39.8 | 5.2 | 36.8 | 70.5 |

DbahA : Dibenz[a,h]anthracene

BghiP : Benzo[ghi]perylene

DbalP : Dibenz(a,l)pyrene

DbaeP : Dibenzo[a,e]pyrene

DbaiP : Dibenzo[a,i]pyrene

DbahP : Dibenzo[a,h]pyrene

PHE : Phenanthrene

AN : Anthracene

FA : Fluoranthene

PY : Pyrene

Tableau A6 : Résultats des analyses des PCB et PBDE indicateurs (µg/kg matrice sèche)

Table A6 : Results of PCB and PBDE analyses (µg/kg dry weight)

| No Ech. | PCB 28 | PCB 52 | PCB 101 | PCB 118 | PCB 138 | PCB 153 | PCB 180 | Σ 7 PCBi | BDE 28 | BDE 47 | BDE 99 | BDE 100 | BDE 153 | BDE 154 | BDE 183 | Σ 7 PBDEi | BDE 209 |
|---------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|-----------|---------|
| 4 | 0.14 | 0.27 | 0.93 | 0.72 | 1.43 | 1.82 | 0.90 | 6.21 | 0.012 | 0.039 | 0.055 | 0.015 | 0.013 | 0.010 | 0.028 | 0.171 | 1.064 |
| 6 | 0.63 | 1.09 | 2.98 | 2.18 | 3.84 | 4.39 | 2.46 | 17.58 | 0.009 | 0.024 | 0.028 | 0.009 | 0.006 | 0.006 | 0.005 | 0.086 | 0.566 |
| 8 | 0.61 | 1.01 | 2.60 | 2.09 | 3.60 | 4.35 | 2.53 | 16.78 | 0.007 | 0.016 | 0.023 | 0.007 | 0.005 | 0.006 | 0.008 | 0.071 | 0.439 |
| 11 | 0.37 | 0.71 | 2.21 | 1.60 | 3.13 | 3.51 | 1.98 | 13.53 | 0.011 | 0.025 | 0.033 | 0.011 | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.104 | 0.531 |
| 15 | 0.33 | 0.66 | 1.78 | 1.35 | 2.65 | 2.99 | 1.60 | 11.35 | 0.011 | 0.027 | 0.029 | 0.012 | 0.008 | 0.010 | 0.008 | 0.105 | 0.557 |
| 16 | 0.13 | 0.30 | 1.01 | 0.79 | 1.56 | 1.79 | 0.94 | 6.52 | 0.011 | 0.041 | 0.050 | 0.014 | 0.009 | 0.009 | 0.012 | 0.146 | 1.184 |
| 22 | 0.36 | 0.63 | 1.85 | 1.45 | 2.72 | 3.10 | 1.70 | 11.82 | 0.010 | 0.033 | 0.025 | 0.010 | 0.005 | 0.007 | 0.006 | 0.095 | 1.173 |
| 26 | 0.18 | 0.36 | 1.13 | 0.91 | 2.17 | 2.64 | 1.62 | 9.01 | 0.008 | 0.026 | 0.041 | 0.012 | 0.009 | 0.008 | 0.013 | 0.117 | 2.906 |
| 29 | 0.16 | 0.65 | 1.67 | 1.18 | 2.00 | 2.17 | 1.14 | 8.96 | 0.011 | 0.051 | 0.051 | 0.016 | 0.010 | 0.011 | 0.010 | 0.160 | 1.345 |
| 30 | 0.24 | 0.54 | 1.74 | 1.22 | 2.84 | 3.41 | 1.71 | 11.69 | 0.008 | 0.040 | 0.032 | 0.011 | 0.005 | 0.007 | 0.007 | 0.111 | 0.509 |
| 32 | 0.23 | 0.59 | 1.42 | 1.13 | 1.94 | 2.08 | 1.26 | 8.65 | 0.008 | 0.022 | 0.028 | 0.010 | 0.007 | 0.007 | 0.012 | 0.094 | 0.594 |
| 33 | 0.35 | 0.82 | 2.27 | 1.62 | 3.35 | 4.09 | 2.21 | 14.71 | 0.012 | 0.035 | 0.033 | 0.011 | 0.007 | 0.008 | 0.007 | 0.114 | 0.572 |
| 35 | 0.30 | 0.58 | 1.63 | 1.13 | 2.35 | 2.79 | 1.62 | 10.39 | 0.013 | 0.045 | 0.040 | 0.014 | 0.009 | 0.008 | 0.010 | 0.139 | 0.476 |
| 38 | 0.07 | 0.18 | 0.56 | 0.42 | 0.72 | 0.82 | 0.43 | 3.20 | 0.007 | 0.038 | 0.045 | 0.012 | 0.007 | 0.009 | 0.008 | 0.126 | 1.079 |
| 43 | 0.31 | 0.36 | 0.65 | 0.42 | 0.79 | 1.06 | 0.76 | 4.35 | 0.001 | 0.019 | 0.022 | 0.005 | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.053 | 0.438 |
| 46 | 0.24 | 0.43 | 1.41 | 1.08 | 2.05 | 2.54 | 1.75 | 9.50 | 0.015 | 0.077 | 0.116 | 0.028 | 0.021 | 0.022 | 0.021 | 0.300 | 3.513 |
| 47 | 0.26 | 0.63 | 1.67 | 1.03 | 2.44 | 3.17 | 1.67 | 10.87 | 0.011 | 0.042 | 0.040 | 0.012 | 0.007 | 0.009 | 0.009 | 0.130 | 1.026 |
| 49 | 0.19 | 0.56 | 1.34 | 0.82 | 1.96 | 2.66 | 1.26 | 8.78 | 0.007 | 0.053 | 0.049 | 0.014 | 0.006 | 0.008 | 0.005 | 0.143 | 0.751 |
| 50 | 0.16 | 0.36 | 1.13 | 0.77 | 1.69 | 1.98 | 1.39 | 7.48 | 0.011 | 0.046 | 0.054 | 0.014 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.155 | 1.684 |
| 53 | 0.80 | 2.40 | 11.56 | 8.61 | 18.24 | 20.28 | 17.17 | 79.07 | 0.021 | 0.840 | 1.205 | 0.229 | 0.158 | 0.103 | 0.146 | 2.703 | 71.352 |
| 54 | 0.32 | 0.59 | 1.67 | 1.22 | 2.41 | 2.78 | 1.80 | 10.77 | 0.015 | 0.048 | 0.066 | 0.017 | 0.013 | 0.012 | 0.020 | 0.191 | 0.964 |
| 55 | 0.22 | 0.48 | 1.37 | 0.99 | 2.08 | 2.57 | 1.67 | 9.39 | 0.009 | 0.099 | 0.112 | 0.026 | 0.013 | 0.013 | 0.006 | 0.279 | 0.713 |
| 58 | 0.10 | 0.33 | 0.97 | 0.51 | 1.31 | 1.74 | 0.79 | 5.76 | 0.005 | 0.052 | 0.040 | 0.012 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.128 | 0.340 |
| 61 | 0.13 | 0.32 | 0.87 | 0.55 | 1.15 | 1.49 | 0.76 | 5.25 | 0.009 | 0.049 | 0.041 | 0.014 | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.137 | 0.710 |
| 65 | 0.10 | 0.17 | 0.44 | 0.25 | 0.53 | 0.69 | 0.42 | 2.59 | 0.001 | 0.024 | 0.023 | 0.006 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.065 | 0.246 |
| 66 | 0.07 | 0.17 | 0.54 | 0.32 | 0.75 | 0.94 | 0.52 | 3.30 | 0.003 | 0.036 | 0.027 | 0.008 | 0.003 | 0.005 | 0.005 | 0.085 | 0.510 |
| 68 | 0.06 | 0.15 | 0.49 | 0.28 | 0.67 | 0.87 | 0.46 | 2.98 | 0.004 | 0.038 | 0.030 | 0.008 | 0.004 | 0.005 | 0.004 | 0.093 | 0.358 |
| 71 | 0.06 | 0.16 | 0.48 | 0.26 | 0.68 | 0.89 | 0.46 | 3.00 | 0.004 | 0.049 | 0.038 | 0.011 | 0.006 | 0.006 | 0.005 | 0.119 | 0.831 |
| 74 | 0.03 | 0.08 | 0.25 | 0.14 | 0.31 | 0.37 | 0.18 | 1.36 | 0.002 | 0.030 | 0.023 | 0.006 | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.070 | 0.684 |
| 75 | 0.04 | 0.08 | 0.21 | 0.14 | 0.26 | 0.33 | 0.18 | 1.23 | 0.001 | 0.026 | 0.020 | 0.005 | 0.002 | 0.004 | 0.004 | 0.063 | 0.562 |
| 78 | 0.04 | 0.08 | 0.24 | 0.14 | 0.33 | 0.40 | 0.24 | 1.46 | 0.002 | 0.025 | 0.022 | 0.005 | 0.002 | 0.003 | 0.005 | 0.063 | 0.408 |

Tableau A7 : Résultats des analyses des pesticides (µg/kg matrice sèche)

Table A7 : Results of pesticide analyses (µg/kg dry weight)

| No Ech. | p,p'-DDT | o,p'-DDT | p,p'-DDE | o,p'-DDE | p,p'-DDD | o,p'-DDD | ΣDDT* | α-endo-sulfan | β-endo-sulfan | HCB | α-HCH | β-HCH | γ-HCH | δ-HCH | Heptachlore | c-hept epoxyde | tr-hept epoxyde | Penta-chloro-benzene |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|---------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|----------------|-----------------|----------------------|
| 4 | 0.226 | 0.038 | 1.185 | 0.028 | 0.487 | 0.132 | 2.096 | 0.026 | 0.044 | 0.601 | 0.197 | 0.299 | 0.492 | 0.163 | 0.007 | 0.010 | 0.002 | 0.002 |
| 6 | 0.810 | 0.125 | 3.751 | 0.151 | 2.302 | 0.471 | 7.611 | 0.034 | 0.033 | 0.306 | 0.274 | 0.177 | 0.559 | 0.198 | 0.139 | 0.024 | 0.024 | 0.008 |
| 8 | 1.074 | 0.211 | 4.788 | 0.194 | 2.488 | 0.593 | 9.347 | 0.029 | 0.033 | 0.219 | 0.187 | 0.323 | 0.632 | 0.149 | 0.013 | 0.015 | 0.003 | 0.002 |
| 11 | 0.508 | 0.112 | 3.066 | 0.102 | 1.251 | 0.331 | 5.370 | 0.015 | 0.010 | 0.264 | 0.155 | 0.177 | 0.357 | 0.103 | 0.012 | 0.015 | 0.001 | 0.002 |
| 15 | 0.795 | 0.155 | 3.128 | 0.101 | 1.655 | 0.363 | 6.197 | 0.043 | 0.076 | 0.271 | 0.123 | 0.105 | 0.307 | 0.088 | 0.007 | 0.010 | 0.005 | 0.001 |
| 16 | 0.066 | 0.066 | 1.918 | 0.133 | 0.602 | 0.153 | 2.938 | 0.113 | 0.113 | 0.504 | 0.258 | 0.232 | 0.781 | 0.140 | 0.296 | 0.042 | 0.031 | 0.050 |
| 22 | 0.584 | 0.118 | 3.281 | 0.121 | 1.772 | 0.371 | 6.246 | 0.018 | 0.071 | 0.172 | 0.144 | 0.075 | 0.418 | 0.069 | 0.011 | 0.012 | 0.007 | 0.002 |
| 26 | 0.349 | 0.049 | 1.303 | 0.033 | 0.506 | 0.172 | 2.411 | 0.042 | 0.071 | 0.179 | 0.302 | 0.173 | 1.028 | 0.400 | 0.007 | 0.021 | 0.005 | 0.008 |
| 29 | 1.021 | 0.174 | 4.836 | 0.146 | 2.394 | 0.541 | 9.112 | 0.058 | 0.104 | 0.165 | 0.159 | 0.102 | 0.338 | 0.076 | 0.007 | 0.010 | 0.004 | 0.001 |
| 30 | 0.376 | 0.069 | 2.398 | 0.067 | 0.848 | 0.257 | 4.015 | 0.036 | 0.087 | 0.184 | 0.178 | 0.144 | 0.393 | 0.075 | 0.006 | 0.019 | 0.009 | 0.004 |
| 32 | 0.782 | 0.139 | 2.776 | 0.080 | 2.026 | 0.287 | 6.089 | 0.023 | 0.078 | 0.225 | 0.062 | 0.057 | 0.279 | 0.111 | 0.008 | 0.009 | 0.005 | 0.001 |
| 33 | 0.684 | 0.124 | 3.382 | 0.147 | 2.335 | 0.491 | 7.163 | 0.028 | 0.014 | 0.208 | 0.207 | 0.152 | 0.560 | 0.145 | 0.005 | 0.014 | 0.009 | 0.002 |
| 35 | 0.658 | 0.111 | 2.853 | 0.104 | 1.590 | 0.340 | 5.655 | 0.027 | 0.070 | 0.173 | 0.163 | 0.111 | 0.382 | 0.083 | 0.008 | 0.015 | 0.002 | 0.004 |
| 38 | 0.206 | 0.037 | 0.967 | 0.014 | 0.228 | 0.071 | 1.522 | 0.040 | 0.073 | 0.195 | 0.120 | 0.080 | 0.383 | 0.164 | 0.007 | 0.010 | 0.008 | 0.004 |
| 43 | 0.130 | 0.025 | 0.283 | 0.009 | 0.163 | 0.087 | 0.696 | 0.006 | 0.040 | 0.108 | 0.110 | 0.043 | 0.396 | 0.100 | 0.006 | 0.007 | 0.007 | 0.005 |
| 46 | 0.199 | 0.048 | 1.091 | 0.035 | 0.576 | 0.201 | 2.149 | 0.024 | 0.088 | 0.177 | 0.133 | 0.133 | 0.446 | 0.156 | 0.008 | 0.012 | 0.002 | 0.013 |
| 47 | 0.277 | 0.067 | 1.976 | 0.088 | 1.331 | 0.297 | 4.037 | 0.021 | 0.068 | 0.198 | 0.212 | 0.127 | 0.582 | 0.113 | 0.006 | 0.014 | 0.007 | 0.017 |
| 49 | 0.193 | 0.030 | 1.495 | 0.063 | 0.828 | 0.207 | 2.816 | 0.014 | 0.005 | 0.153 | 0.199 | 0.127 | 0.623 | 0.084 | 0.008 | 0.010 | 0.003 | 0.019 |
| 50 | 0.350 | 0.064 | 1.258 | 0.051 | 0.924 | 0.220 | 2.866 | 0.034 | 0.043 | 0.162 | 0.187 | 0.097 | 0.486 | 0.086 | 0.006 | 0.013 | 0.003 | 0.033 |
| 53 | 0.592 | 0.109 | 3.261 | 0.089 | 1.420 | 3.538 | 9.008 | 0.124 | 0.115 | 0.297 | 0.166 | 0.150 | 0.431 | 0.083 | 0.005 | 0.020 | 0.008 | 0.297 |
| 54 | 0.272 | 0.057 | 1.527 | 0.069 | 0.784 | 0.215 | 2.924 | 0.026 | 0.014 | 0.188 | 0.212 | 0.133 | 0.564 | 0.131 | 0.009 | 0.012 | 0.003 | 0.033 |
| 55 | 0.277 | 0.052 | 1.539 | 0.064 | 0.885 | 0.274 | 3.091 | 0.016 | 0.052 | 0.202 | 0.215 | 0.119 | 0.616 | 0.141 | 0.006 | 0.025 | 0.003 | 0.027 |
| 58 | 0.135 | 0.028 | 0.935 | 0.029 | 0.444 | 0.126 | 1.696 | 0.019 | 0.043 | 0.118 | 0.235 | 0.101 | 0.730 | 0.209 | 0.005 | 0.006 | 0.007 | 0.006 |
| 61 | 0.255 | 0.046 | 1.027 | 0.030 | 0.453 | 0.137 | 1.949 | 0.022 | 0.037 | 0.149 | 0.147 | 0.099 | 0.530 | 0.150 | 0.004 | 0.014 | 0.008 | 0.002 |
| 65 | 0.122 | 0.024 | 0.505 | 0.018 | 0.633 | 0.172 | 1.473 | 0.034 | 0.036 | 0.290 | 0.151 | 0.069 | 0.480 | 0.313 | 0.012 | 0.008 | 0.006 | 0.004 |
| 66 | 0.134 | 0.035 | 0.528 | 0.015 | 0.312 | 0.082 | 1.107 | 0.035 | 0.012 | 0.117 | 0.140 | 0.087 | 0.424 | 0.205 | 0.012 | 0.005 | 0.003 | 0.002 |
| 68 | 0.159 | 0.035 | 0.464 | 0.014 | 0.233 | 0.067 | 0.972 | 0.026 | 0.031 | 0.109 | 0.130 | 0.069 | 0.402 | 0.241 | 0.003 | 0.019 | 0.006 | 0.005 |
| 71 | 0.145 | 0.034 | 0.363 | 0.009 | 0.253 | 0.064 | 0.869 | 0.020 | 0.027 | 0.103 | 0.051 | 0.059 | 0.332 | 0.292 | 0.012 | 0.010 | 0.002 | 0.001 |
| 74 | 0.627 | 0.140 | 0.287 | 0.012 | 0.183 | 0.060 | 1.310 | 0.008 | 0.024 | 0.117 | 0.120 | 0.045 | 0.304 | 0.107 | 0.003 | 0.008 | 0.003 | 0.019 |
| 75 | 0.103 | 0.018 | 0.254 | 0.006 | 0.112 | 0.035 | 0.527 | 0.043 | 0.034 | 0.085 | 0.103 | 0.043 | 0.210 | 0.078 | 0.012 | 0.007 | 0.004 | 0.002 |
| 78 | 0.141 | 0.022 | 0.281 | 0.001 | 0.102 | 0.037 | 0.583 | 0.015 | 0.033 | 0.085 | 0.076 | 0.056 | 0.274 | 0.126 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.002 |

ΣDDT* : somme des DDT, DDE et DDD ; c-hept epoxyde : cis-heptachlore epoxyde ; tr-hept epoxyde : trans-heptachlore epoxyde ;

Tableau A8 : Résultats des plastifiants et solvants (µg/kg matrice sèche)

Table A8 : Results of plasticizer (DEHP) and solvent (HCBD) analyses (µg/kg dry weight)

| No Ech. | DEHP | HCBD |
|---------|--------|-------|
| 4 | 123.2 | 0.008 |
| 6 | 81.2 | 0.003 |
| 8 | 130.1 | 0.002 |
| 11 | 91.4 | 0.005 |
| 15 | 96.5 | 0.004 |
| 16 | 97.8 | 0.003 |
| 22 | 81.2 | 0.003 |
| 26 | 128.3 | 0.007 |
| 29 | 113.2 | 0.007 |
| 30 | 74.3 | 0.008 |
| 32 | 81.1 | 0.007 |
| 33 | 93.8 | 0.010 |
| 35 | 89.6 | 0.011 |
| 38 | 90.3 | 0.006 |
| 43 | 65.4 | 0.052 |
| 46 | 306.4 | 0.002 |
| 47 | 119.8 | 0.008 |
| 49 | 106.9 | 0.011 |
| 50 | 162.3 | 0.003 |
| 53 | 7079.8 | 0.004 |
| 54 | 215.5 | 0.005 |
| 55 | 83.4 | 0.008 |
| 58 | 55.0 | 0.009 |
| 61 | 73.6 | 0.002 |
| 65 | 50.0 | 0.044 |
| 66 | 38.8 | 0.006 |
| 68 | 50.3 | 0.005 |
| 71 | 29.9 | 0.005 |
| 74 | 41.2 | 0.006 |
| 75 | 34.2 | 0.006 |
| 78 | 30.2 | 0.002 |

DEHP : Phtalate de bis(2-éthylhexyle) ; HCBD : Hexachlorobutadiene

Tableau A9 : Résultats des analyses des échantillons pour étude exploratoire : dioxines et furanes (ng/kg)

Table A9 : Results of dioxins and furans analyses for the exploratory study (µg/kg dry weight)

| No Ech. | PCDD | | | | | | | | PCDF | | | | | | | | | | |
|---------|----------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-------|---------|----------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-------|---------|
| | 2.3.7.8 - TCDD | 1.2.3.7.8 - PeCDD | 1.2.3.4.7.8 - HxCDD | 1.2.3.6.7.8 - HxCDD | 1.2.3.7.8.9 - HxCDD | 1.2.3.4.6.7.8 - HpCDD | OCDD | Σ PCDDs | 2.3.7.8 - TCDF | 1.2.3.7.8 - PeCDF | 2.3.4.7.8 - PeCDF | 1.2.3.4.7.8 - HxCDF | 1.2.3.6.7.8 - HxCDF | 1.2.3.7.8.9 - HxCDF | 2.3.4.6.7.8 - HxCDF | 1.2.3.4.6.7.8 - HpCDF | 1.2.3.4.7.8.9 - HpCDF | OCDF | Σ PCDFs |
| 8 | 0.4 | 1.8 | 2.8 | 5.1 | 5.0 | 89.3 | 437.1 | 541.4 | 13.0 | 3.9 | 9.2 | 6.3 | 5.2 | 1.5 | 7.1 | 26.8 | 3.1 | 24.6 | 100.7 |
| 32 | 0.3 | 2.1 | 3.5 | 4.4 | 5.3 | 54.2 | 200.3 | 270.1 | 5.4 | 2.4 | 5.2 | 5.6 | 5.1 | 1.3 | 6.1 | 27.1 | 2.4 | 17.0 | 77.6 |
| 49 | 0.3 | 1.1 | 1.6 | 2.6 | 2.8 | 43.4 | 208.3 | 260.0 | 5.7 | 2.0 | 4.8 | 3.9 | 3.3 | 0.9 | 4.5 | 19.0 | 2.1 | 19.3 | 65.4 |
| 53 | 2.4 | 20.1 | 38.5 | 38.9 | 50.2 | 383.0 | 760.4 | 1293.6 | 7.3 | 15.6 | 32.5 | 57.5 | 57.9 | 19.0 | 83.3 | 293.0 | 42.9 | 223.7 | 832.6 |
| 78 | 4.6 | 1.6 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 2.6 | 13.4 | 22.6 | 0.9 | 0.1 | 0.6 | 0.4 | 0.3 | 0.1 | 0.2 | 1.2 | 0.1 | 1.9 | 5.8 |

Tableau A10 : Résultats des analyses des échantillons pour étude exploratoire : HBCDD et perfluorés (µg/kg)

Table A10 : Results of HBCDD and perfluorinated compound analyses for the exploratory study (µg/kg dry weight)

| No Ech. | α-HBCDD | β-HBCDD | γ-HBCDD | Σ HBCDD | PFBS | PFHxS | PFHpS | PFOS | PFDS | PFBA | PFPA | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFNA | PFDA | PFUnDA | PFDoDA |
|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|------|--------|--------|
| 8 | 0.860 | 0.157 | 0.338 | 1.350 | < 0.18 | < 0.08 | < 0.09 | 2.98 | < 0.09 | < 1.9 | < 0.48 | < 0.38 | < 0.26 | < 1.3 | < 0.19 | 0.43 | 0.41 | 0.22 |
| 32 | 0.135 | 0.037 | 0.363 | 0.540 | < 0.16 | < 0.07 | < 0.08 | 2.15 | < 0.08 | < 1.7 | < 0.42 | < 0.34 | < 0.23 | < 1.2 | < 0.17 | 0.31 | 0.26 | 0.23 |
| 49 | 0.285 | 0.061 | 0.380 | 0.730 | < 0.18 | < 0.08 | < 0.09 | 1.85 | < 0.09 | < 2.0 | < 0.48 | < 0.39 | < 0.26 | < 1.3 | < 0.20 | 0.23 | 0.55 | 0.36 |
| 53 | 486.3 | 84.1 | 93.8 | 664.2 | < 0.18 | < 0.08 | < 0.09 | 0.64 | < 0.09 | < 1.9 | < 0.48 | < 0.38 | < 0.26 | < 1.3 | < 0.19 | 0.11 | 0.11 | 0.47 |
| 78 | 0.340 | 0.082 | 0.359 | 0.780 | < 0.16 | < 0.07 | < 0.08 | 2.14 | < 0.08 | < 1.7 | < 0.42 | < 0.33 | < 0.23 | < 1.2 | < 0.17 | 0.30 | 0.21 | < 0.09 |

HBCDD hexabromocyclodécane

PFBS Perfluorobutanesulfonate

PFHxS Perfluorohexanesulfonate

PFHpS Perfluoroheptanesulfonate

PFOS Perfluorooctanesulfonate

PFDS Perfluorodecanesulfonate

PFBA Acide perfluorobutanoïque

PFPA Acide perfluoropentanoïque

PFHxA Acide perfluoroheptanoïque

PFHpA Acide perfluoroheptanoïque

PFOA Acide perfluorooctanoïque

PFNA Acide perfluorononanoïque

PFDA Acide perfluorodécanoïque

PFUnDA Acide perfluoroundécanoïque

PFDoDA Acide perfluorododécanoïque

Tableau A11 : Résultats des tests de toxicité chronique sur la survie et la croissance des ostracodes (ISO 14371, 2012). CO1 à CO8 = Témoin sédiment utilisé à chaque série de sédiments testés. $L_{end}-L_{start}$ = différence entre la longueur à la fin et au début de l'exposition.

Table A11 : Results of chronic toxicity test based on ostracoda survival and growth (ISO 14371, 2012). CO1 to CO8 = reference sediment used with each series of tested sediment; $L_{end}-L_{start}$ = difference of ostracoda length at the end and the start of the exposure test.

| No Ech. | Mortalité (%) | Mortalité normalisée (%) | Croissance $L_{end}-L_{start}$ (µm) | Inhibition de la croissance (%) |
|---------|---------------|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| CO1 | 7 | | 510 | |
| 30 | 28 | 21 | 264 | 48 |
| 32 | 35 | 28 | 245 | 52 |
| 35 | 13 | 6 | 269 | 47 |
| 38 | 10 | 3 | 312 | 39 |
| 49 | 8 | 1 | 288 | 44 |
| 58 | 12 | 5 | 297 | 42 |
| CO2 | 5 | | 619 | |
| 6 | 5 | 0 | 536 | 13 |
| 16 | 2 | -3 | 546 | 12 |
| 29 | 50 | 45 | 350 | 43 |
| 33 | 16 | 11 | 414 | 33 |
| 43 | 5 | 0 | 614 | 1 |
| 50 | 3 | -2 | 428 | 31 |
| CO3 | 5 | | 724 | |
| 22 | 33 | 28 | 507 | 42 |
| 26 | 33 | 28 | 343 | 53 |
| 53 | 5 | 0 | 812 | -12 |
| CO4 | 0 | | 565 | |
| 4 | 58 | 58 | 493 | 13 |
| CO5 | 7 | | 638 | |
| 11 | 32 | 25 | 309 | 52 |
| 15 | 55 | 48 | 423 | 34 |
| 47 | 5 | -2 | 580 | 9 |
| CO6 | 12 | | 499 | |
| 66 | 7 | -5 | 599 | -20 |
| 68 | 3 | -10 | 593 | -19 |
| CO7 | 7 | | 659 | |
| 74 | 10 | 3 | 516 | 22 |
| 75 | 2 | -5 | 645 | 2 |
| 65 | 2 | -5 | 612 | 7 |
| 78 | 98 | 91 | 208 | 68 |
| 61 | 3 | -4 | 690 | -5 |
| CO8 | 7 | | 650 | |
| 8 | 87 | 80 | 348 | 46 |
| 54 | 83 | 76 | 396 | 39 |
| 55 | 8 | 1 | 517 | 20 |
| 71 | 67 | 60 | 431 | 34 |

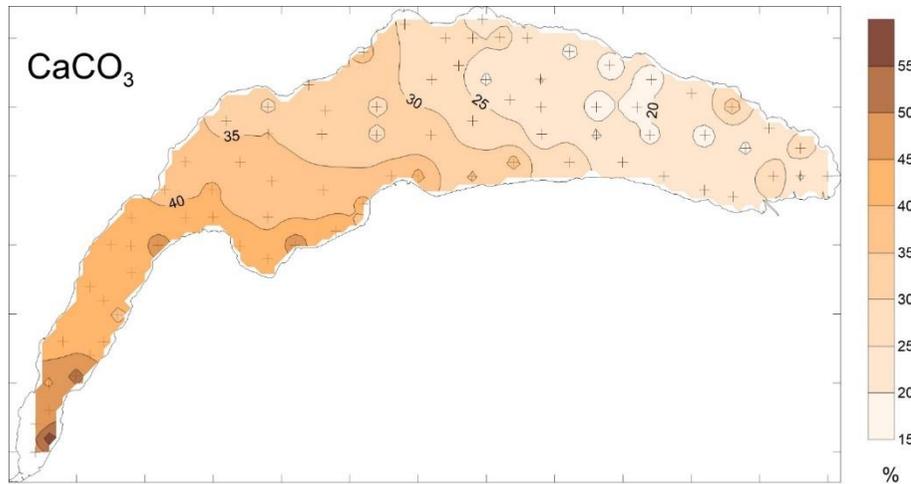


Figure A1 : Distribution spatiale des concentrations en carbonate de calcium (basées sur la LOI 1000°C) dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A1 : Spatial distribution of calcium carbonate concentrations (based on LOI 1000°C) in Lake Geneva surficial sediments.

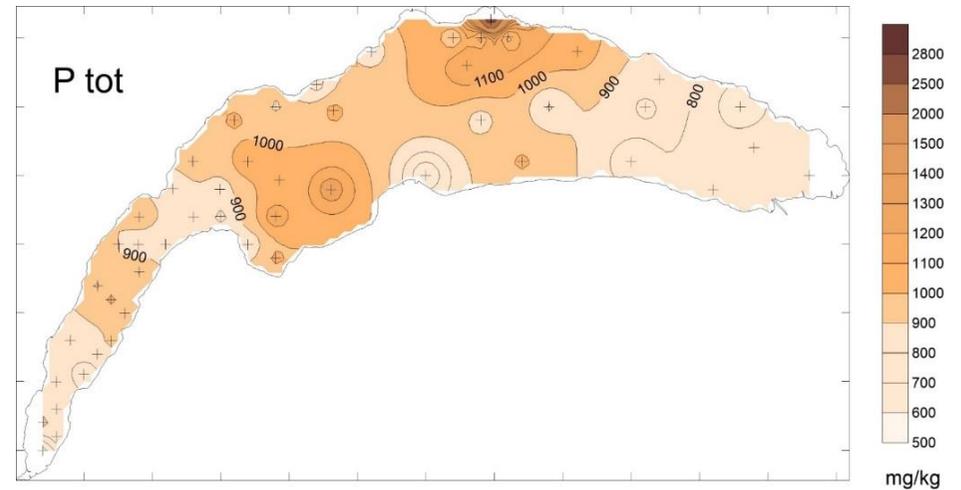


Figure A3 : Répartition spatiale du phosphore total.

Figure A3 : Spatial distribution of total phosphorus concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

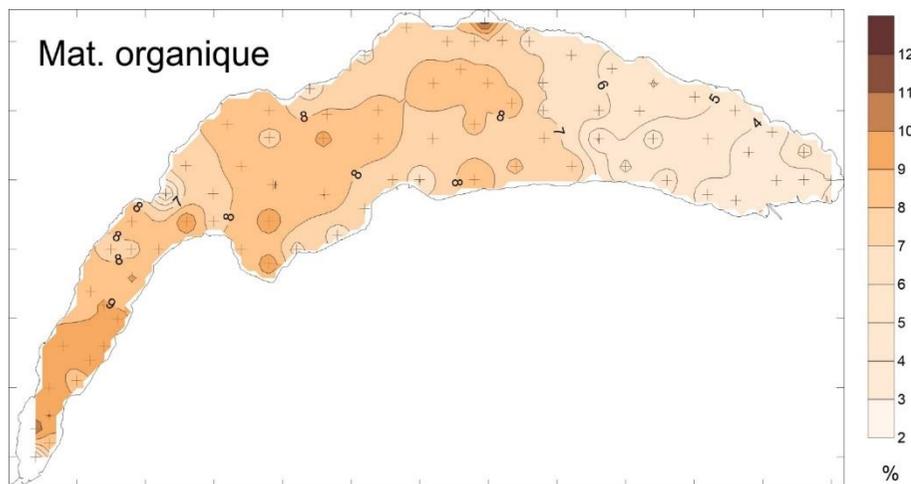


Figure A2 : Distribution spatiale des concentrations en matière organique (basées sur la perte au feu à 550°C) dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A2 : Spatial distribution of total phosphorus concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

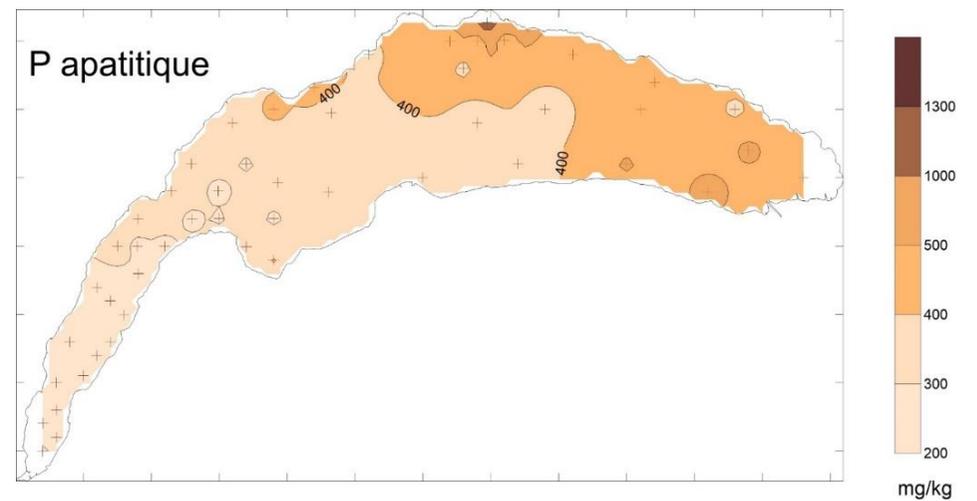


Figure A4 : Répartition spatiale du phosphore apatitique.

Figure A4 : Spatial distribution of apatitic phosphorus concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

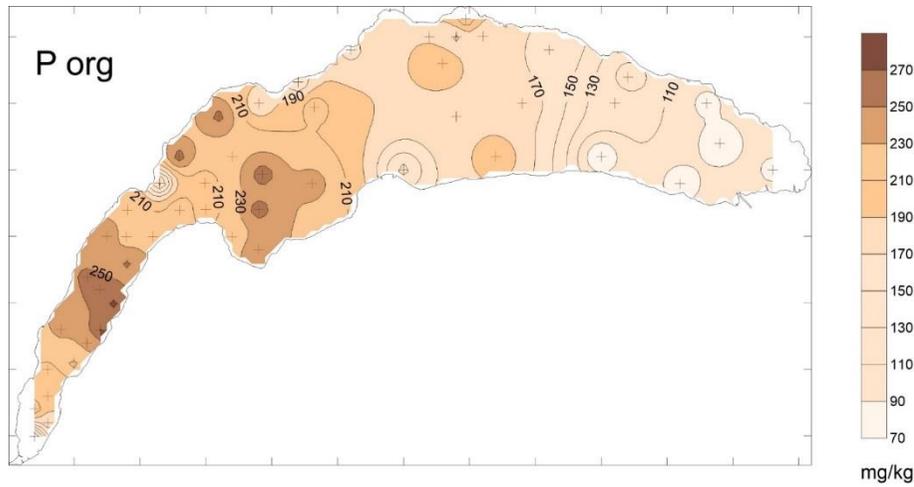


Figure A5 : Répartition spatiale du phosphore organique.

Figure A5 : Spatial distribution of organic phosphorus concentrations in Lake Geneva surficial sediments

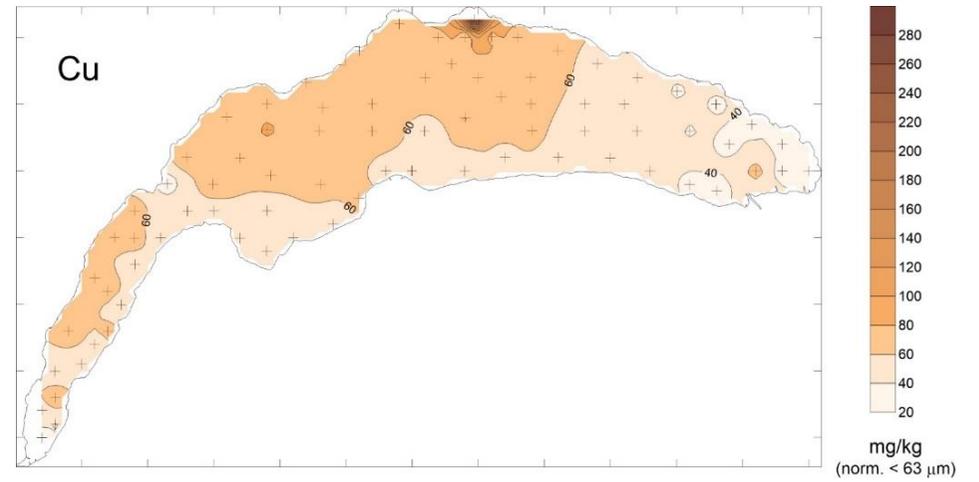


Figure A7 : Distribution spatiale des concentrations normalisées en cuivre dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A7 : Spatial distribution of normalised copper concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

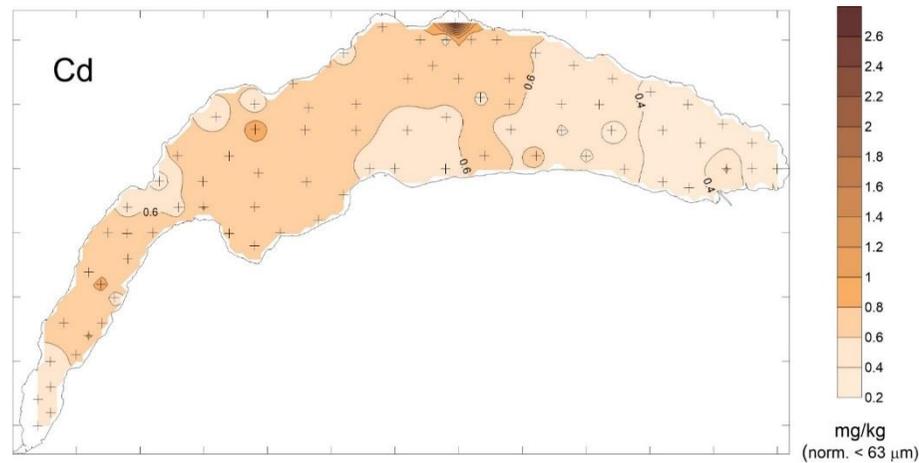


Figure A6 : Distribution spatiale des concentrations normalisées en cadmium dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A6 : Spatial distribution of normalised cadmium concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

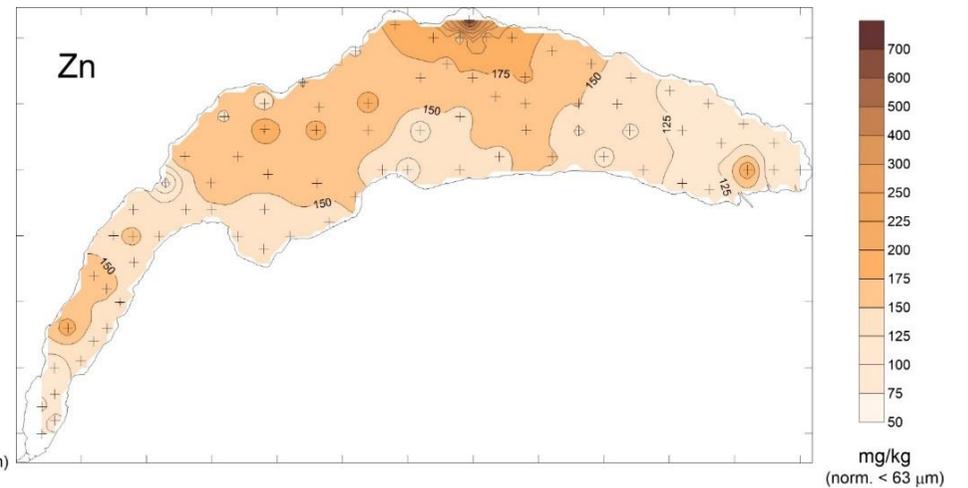


Figure A8 : Distribution spatiale des concentrations normalisées en zinc dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A8 : Spatial distribution of normalised zinc concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

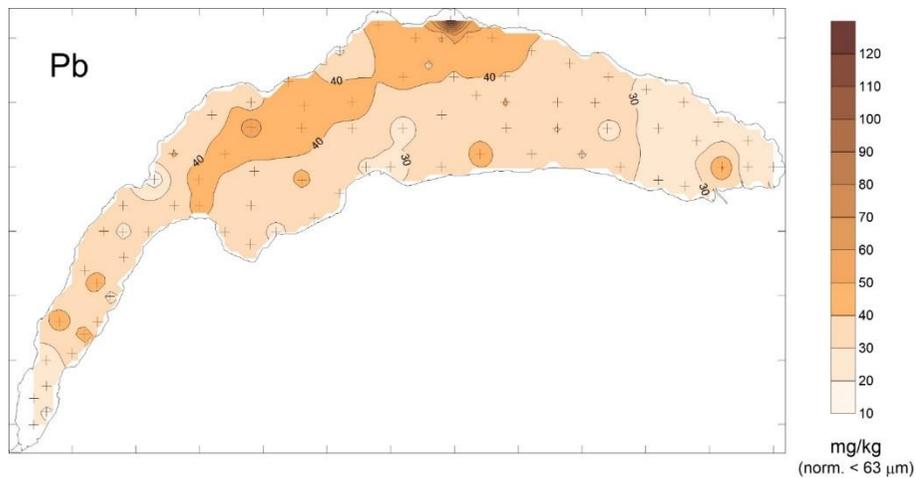


Figure A9 : Distribution spatiale des concentrations normalisées en plomb dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A9 : Spatial distribution of normalised lead concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

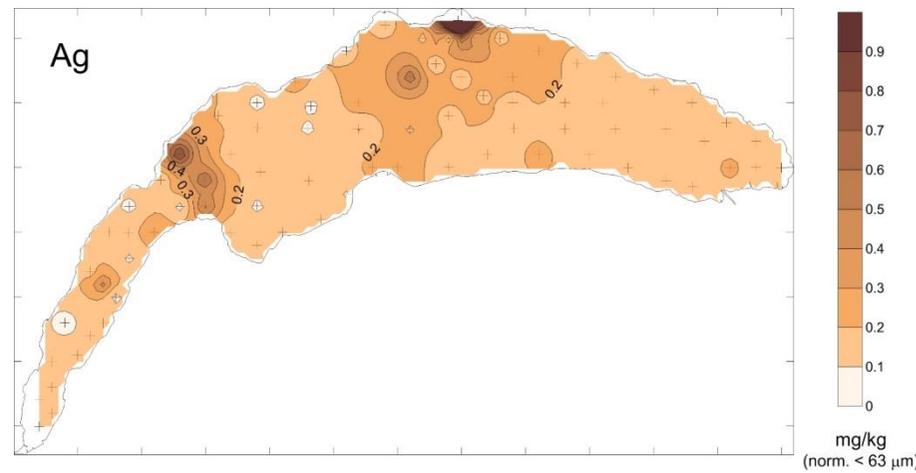


Figure A11 : Distribution spatiale des concentrations normalisées en argent dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A11 : Spatial distribution of normalised silver concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

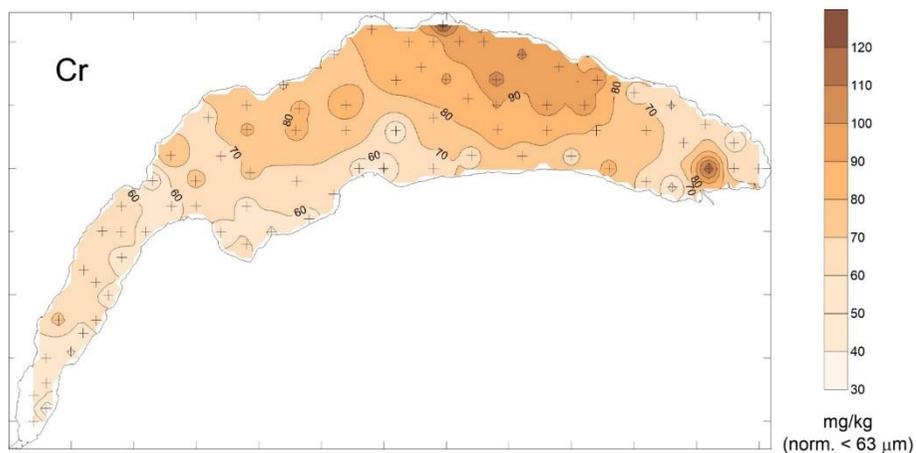


Figure A10 : Distribution spatiale des concentrations normalisées en chrome dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A10 : Spatial distribution of normalised chromium concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

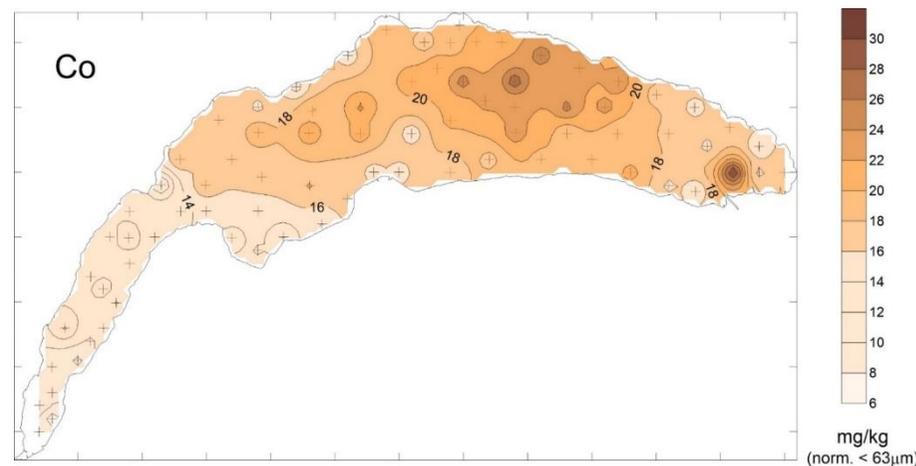


Figure A12 : Distribution spatiale des concentrations normalisées en cobalt dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A12 : Spatial distribution of normalised cobalt concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

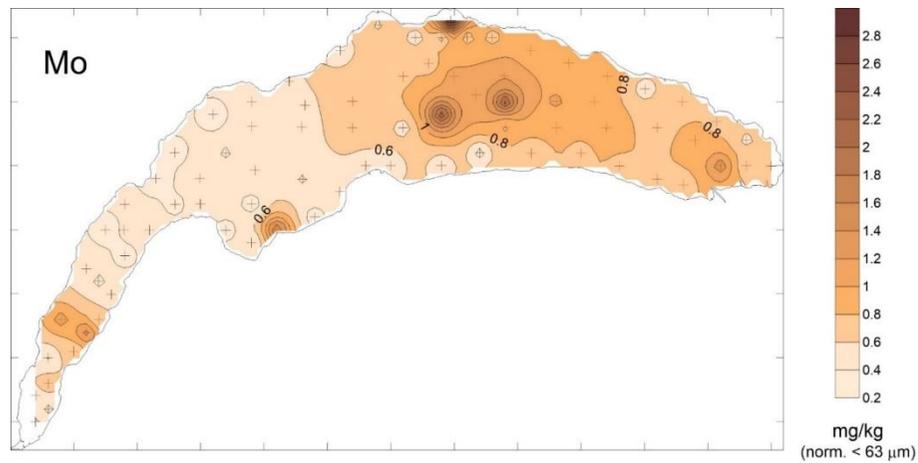


Figure A13 : Distribution spatiale des concentrations normalisées en molybdène dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A13 : Spatial distribution of normalised molybdenum concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

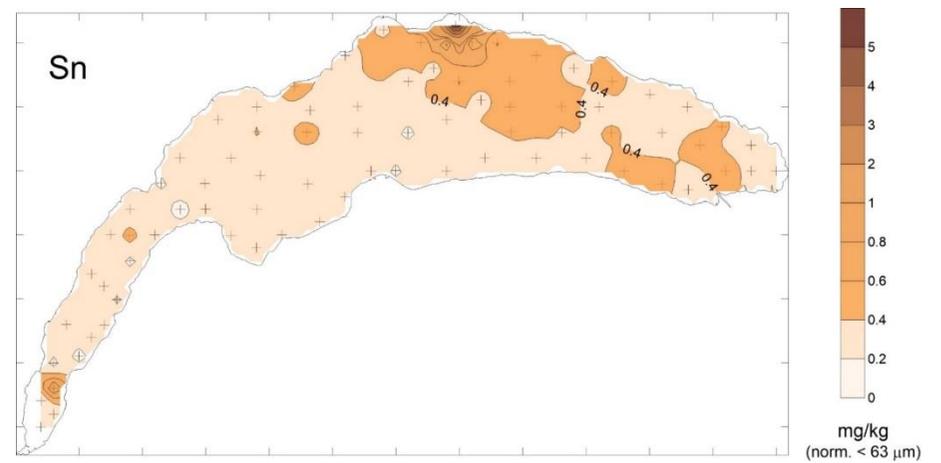


Figure A15 : Distribution spatiale des concentrations normalisées en étain dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A15 : Spatial distribution of normalised tin concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

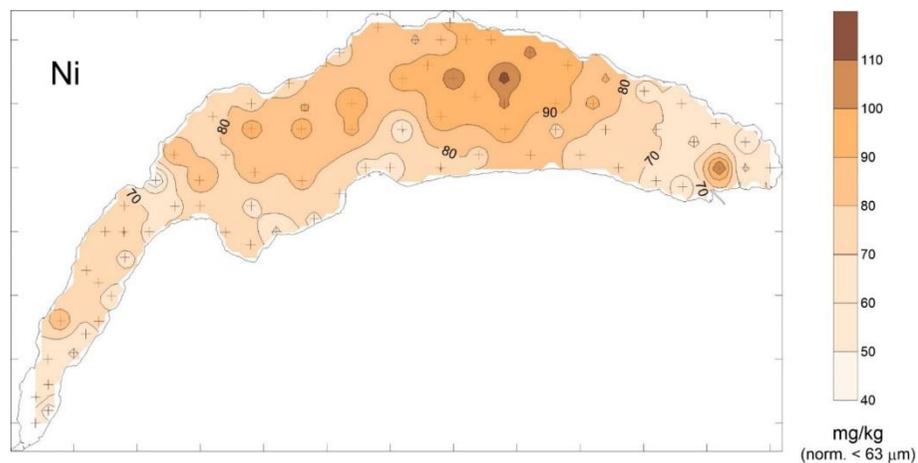


Figure A14 : Distribution spatiale des concentrations normalisées en nickel dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A14 : Spatial distribution of normalised nickel concentrations in Lake Geneva surficial sediments.

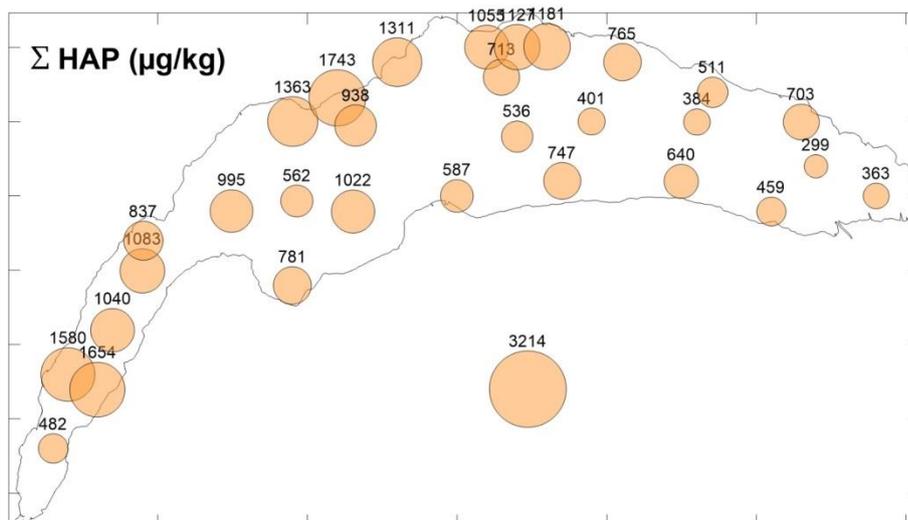


Figure A16 : Distribution spatiale des HAP dans les sédiments superficiels du Léman. Les valeurs représentent la somme de teneurs de 20 HAP mesurés. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure A16 : Spatial distribution of PAH concentrations in Lake Geneva surficial sediments. Values are the sum of the 20 measured PAHs. Value of sample 53 is represented outside the lake limits for clarity.

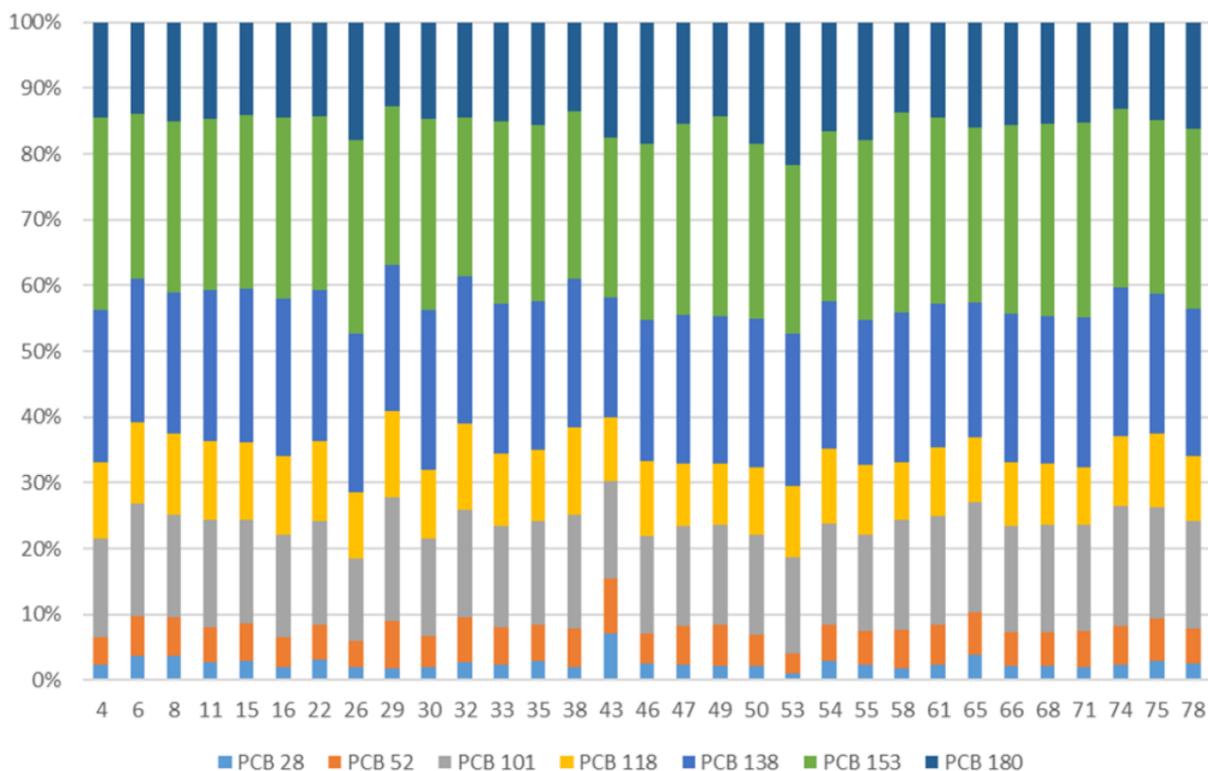


Figure A17 : Proportion des différents congénères de PCB indicateurs dans les sédiments superficiels du Léman.

Figure A17 : Relative proportions of the 7 PCB-indicator congeners in Lake Geneva surficial sediments. Values on the x-axis are the sample numbers.

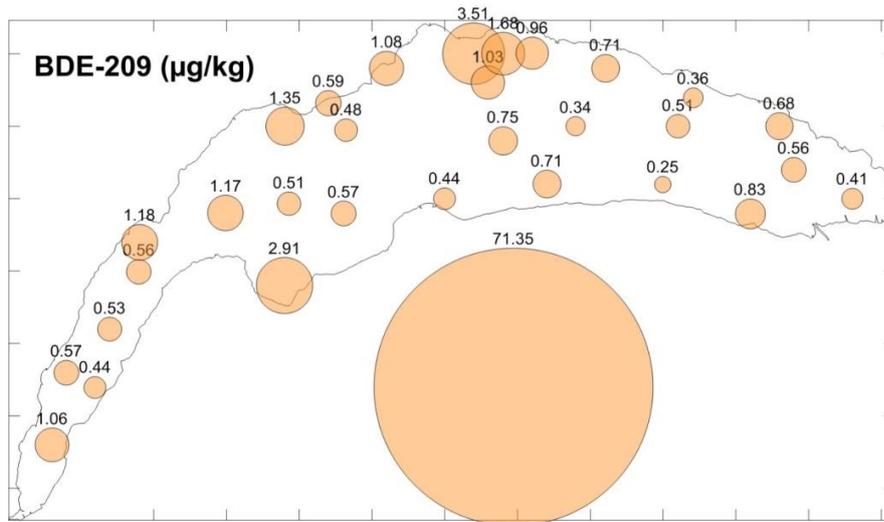


Figure A18 : Distribution spatiale du BDE-209 dans les sédiments superficiels du Léman. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure A18 : Spatial distribution of BDE-209 concentrations in Lake Geneva surficial sediments. Value of sample 53 is represented outside the lake limits for clarity

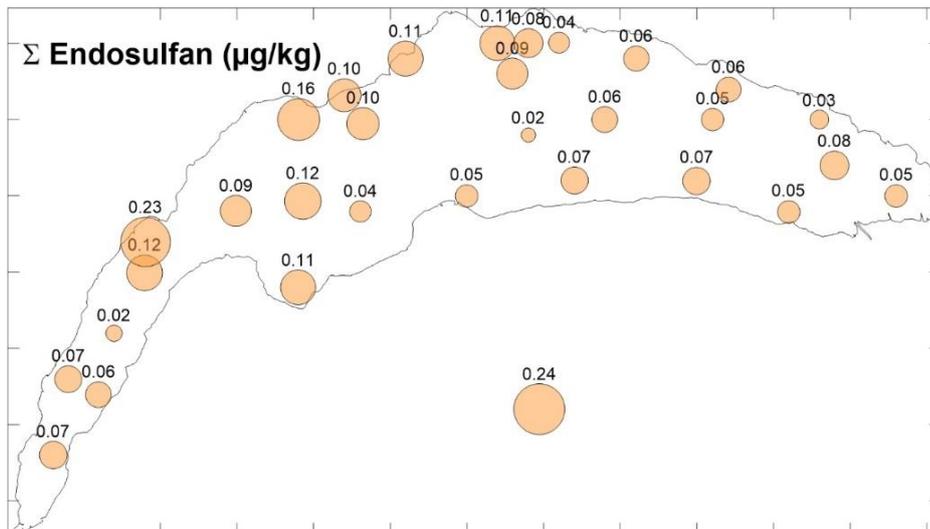


Figure A19 : Distribution spatiale de la somme des isomères d'Endosulfan dans les sédiments superficiels du Léman. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure A19 : Spatial distribution of the sum of endosulfan isomer concentrations in Lake Geneva surficial sediments. Value of sample 53 is represented outside the lake limits for clarity

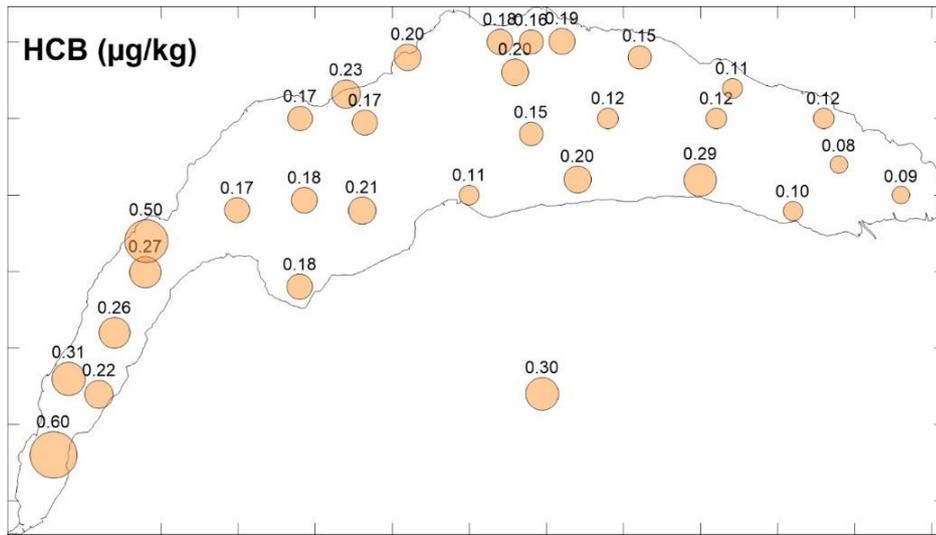


Figure A20 : Distribution spatiale de l'hexachlorobenzène (HCB) dans les sédiments superficiels du Léman. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure A20 : Spatial distribution of hexachlorobenzen (HCB) concentrations in Lake Geneva surficial sediments. Value of sample 53 is represented outside the lake limits for clarity

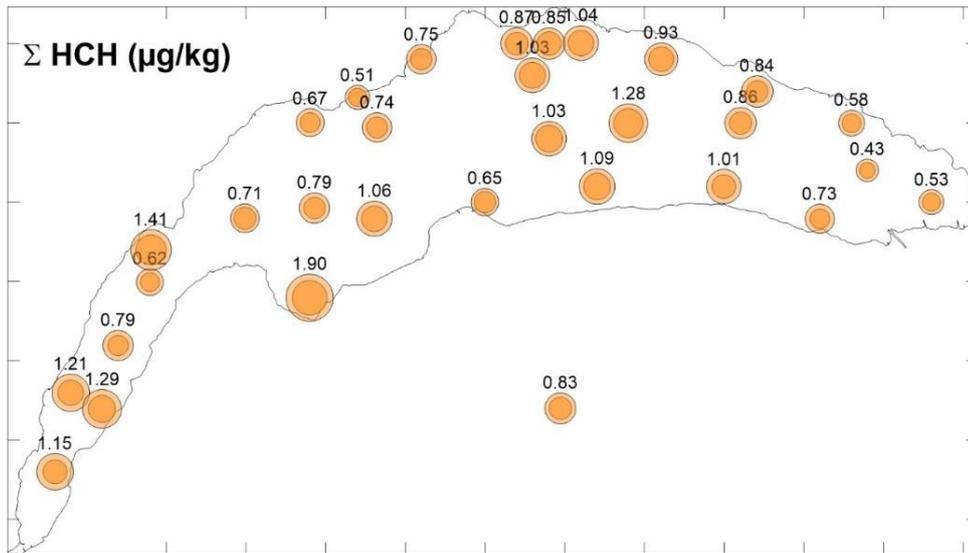


Figure A21 : Distribution spatiale de la somme des isomères d'hexachlorocyclohexane HCH dans les sédiments superficiels du Léman. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité. Les valeurs indiquent la somme des isomères d'HCH. Le cercle intérieur foncé indique la proportion de lindane (γ -HCH).

Figure A21 : Spatial distribution of of the sum of hexachlorocyclohexane (HCH) isomer concentrations in Lake Geneva surficial sediments. Value of sample 53 is represented outside the lake limits for clarity. The internal circle indicates the proportion of lindane (γ -HCH).

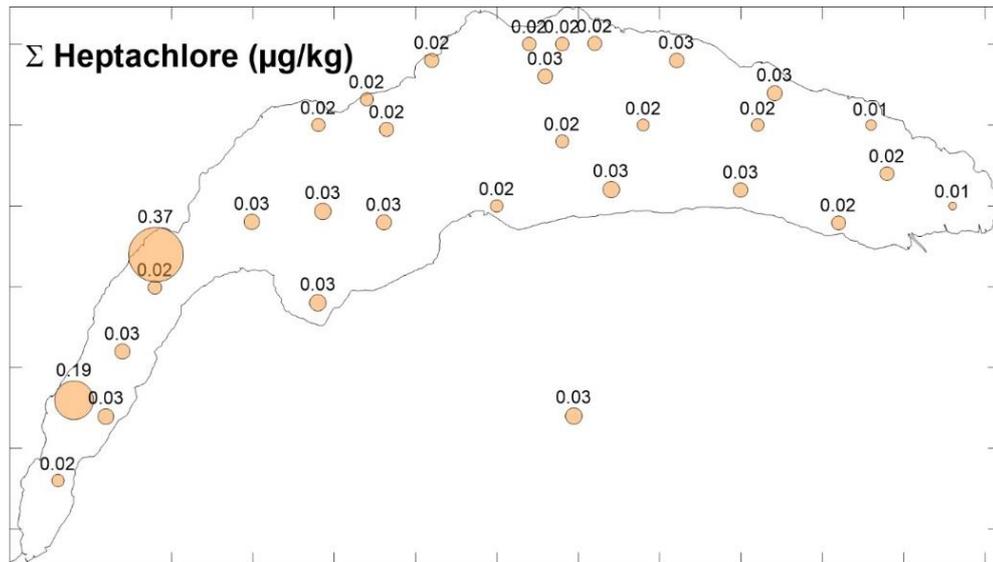


Figure A22 : Distribution spatiale de la somme de l'heptachlore et de ses produits de dégradation dans les sédiments superficiels du Léman. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure A22 : Spatial distribution of the sum of heptachlor and its degradation products concentrations in Lake Geneva surficial sediments. Value of sample 53 is represented outside the lake limits for clarity.

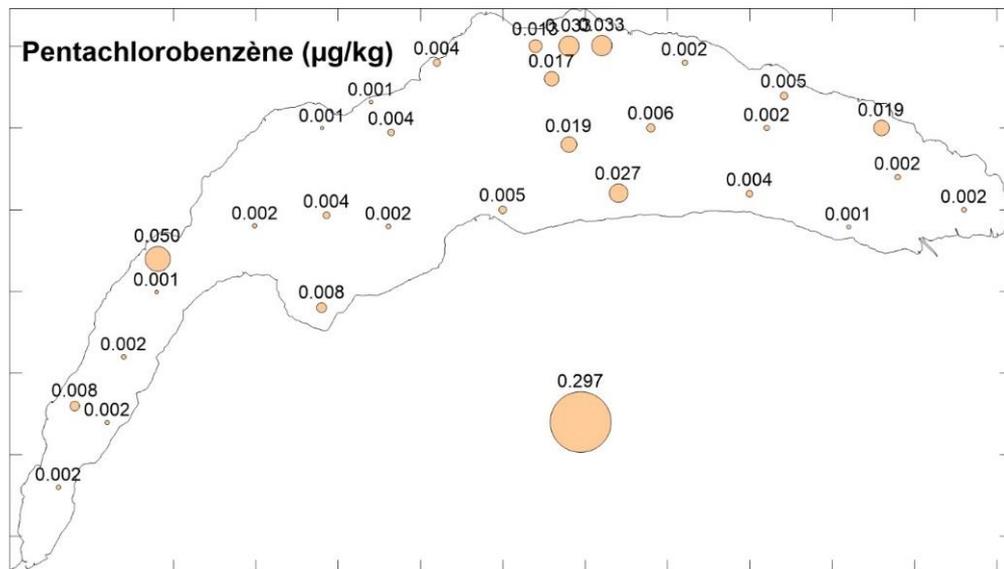


Figure A23 : Distribution spatiale du pentachlorobenzène dans les sédiments superficiels du Léman. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure A23 : Spatial distribution of pentachlorobenzene concentrations in Lake Geneva surficial sediments. Value of sample 53 is represented outside the lake limits for clarity.

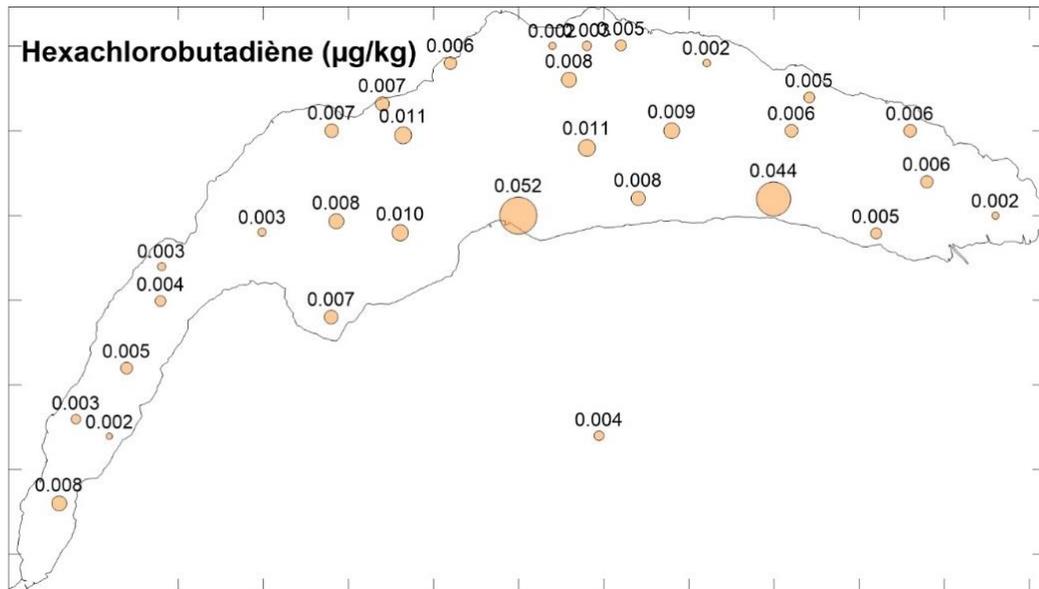


Figure A24 : Distribution spatiale de l'hexachlorobutadiène (HCB) dans les sédiments superficiels du Léman. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure A24 : Spatial distribution of the sum of hexachlorobutadiene (HCB) concentrations in Lake Geneva surficial sediments. Value of sample 53 is represented outside the lake limits for clarity.

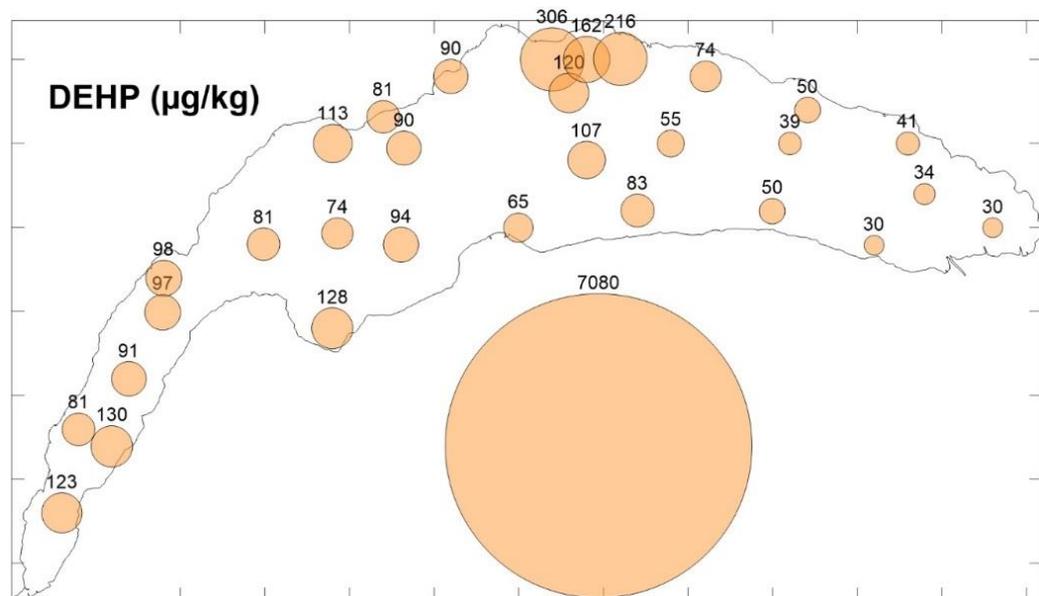


Figure A25 : Distribution spatiale du phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP) dans les sédiments superficiels du Léman. La valeur de l'échantillon 53 (Baie de Vidy) est placée hors lac pour une meilleure lisibilité.

Figure A25 : Spatial distribution of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) concentrations in Lake Geneva surficial sediments. Value of sample 53 is represented outside the lake limits for clarity.

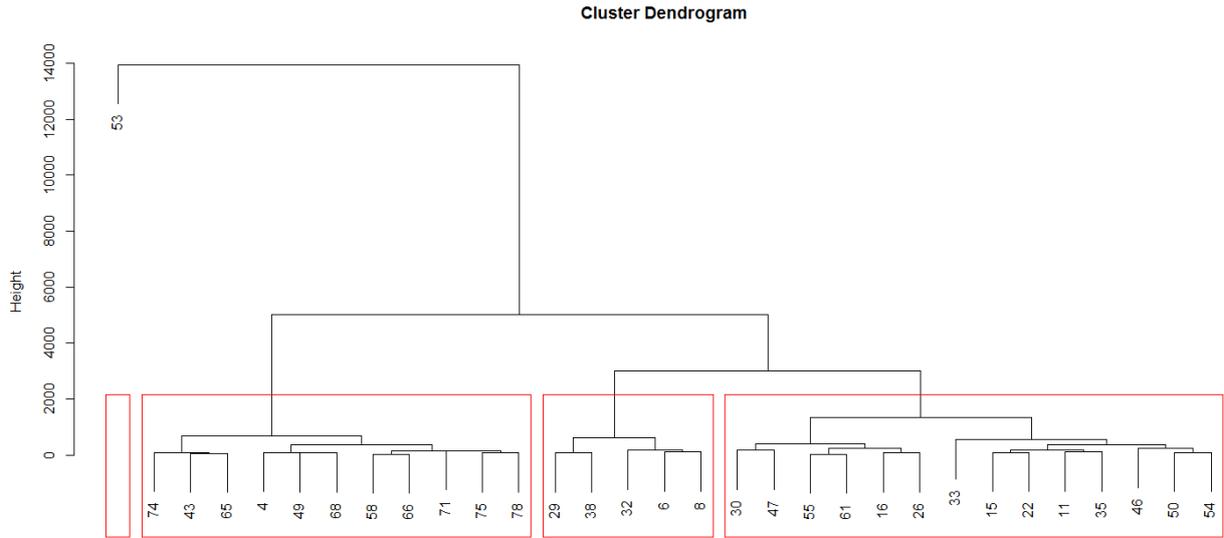


Figure A26 : Dendrogramme de l'analyse hiérarchique basée sur la distance euclidienne entre échantillons.

Figure A26 : Dendrogram of the hierarchical cluster analysis based on Euclidean distance between samples.

