

Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2018, 2019, 216-246

SURVEILLANCE DES MICROPOLLUANTS DANS LES RIVIÈRES DU BASSIN LÉMANIQUE À L'AIDE D'ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS

MONITORING OF MICROPOLLUTANTS IN RIVERS OF THE LAKE GENEVA BASIN USING PASSIVE SAMPLERS

CAMPAGNE 2018

PAR

Nicolas ESTOPPEY, Susana MEDEIROS BOZIC et Fabienne PFEIFFER

ÉCOLE DES SCIENCES CRIMINELLES – UNIVERSITÉ DE LAUSANNE
Faculté de Droit, des sciences criminelles et d'administration publique – Batochime – 1015 Lausanne

Tom BENEJAM et Christophe BOREL

INSTITUT DES DYNAMIQUES DE LA SURFACE TERRESTRE - UNIVERSITÉ DE LAUSANNE
Faculté des géosciences et de l'environnement - Géopolis - 1015 Lausanne

RÉSUMÉ

Le conseil scientifique de la CIPEL a décidé en 2018 d'initier un processus de surveillance des rivières du bassin lémanique avec les capteurs passifs afin d'obtenir (i) une vision d'ensemble homogène de la présence en micropolluants, (ii) un abaissement des limites de quantification et (iii) des concentrations et charges de micropolluants pondérées dans le temps. En automne 2018, des capteurs passifs pour composés hydrophobes (PCBs, PBDEs et PAHs) ont été déployés sur 46 sites par l'École des Sciences Criminelles (ESC) de l'Université de Lausanne en collaboration avec les partenaires de la CIPEL (cantons de Vaud, Valais et Genève ainsi que l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse) afin de répondre à ces trois objectifs.

Les cours d'eau présentant les plus grandes concentrations de ces composés dans la fraction dissoute à cette période de l'année ont pu être identifiés :

- le Nant d'Avril, la Chamberonne, la Venoge et l'Arve pour les PCBs,
- le Nant d'Avril, la Chamberonne, l'Eau Froide de Roche et la Venoge pour les PBDEs,
- le Rhône et l'Arve pour les PAHs.

Ces cours d'eau mériteraient de faire l'objet d'investigations en se basant sur les sources potentielles de pollution discutées dans ce rapport, mais aussi d'actions afin d'assurer une meilleure qualité de leurs eaux. La charge de ces polluants (dissous) arrivant au Léman est principalement due au Rhône ; il participe à 95% des apports en PCBs, 85% en PBDEs et 97% en PAHs. Pour réduire la concentration de ces polluants dans le lac, des actions au niveau du Rhône, en priorisant les tronçons présentant les plus grandes augmentations de charges, auraient donc probablement le plus d'impact. Les charges de PCBs, PBDEs et PAHs dans l'Arve représentent environ 30% de celles du Rhône après leur confluence à Genève. Un suivi de l'Arve dans le futur paraît donc être également essentiel.

Comme les capteurs passifs échantillonnent les polluants de la fraction dissoute, des trappes à matière en suspension (MES) ont également été installées sur 8 sites. Les concentrations les plus élevées de PCBs, PBDEs et PAHs dans les MES ont été mesurées dans la Chamberonne et la Venoge, deux des cours d'eau où les concentrations de PCBs et PBDEs dissous étaient également les plus élevées. Ayant accès à la concentration des MES de la Chamberonne, les concentrations des polluants particuliers ont pu être déterminées, permettant ainsi d'estimer les concentrations totales (dissoutes + particulières). Les différentes concentrations mesurées ont été comparées aux seuils légaux, révélant des situations critiques pour certains composés.

ABSTRACT

The Scientific Committee of the CIPEL decided in 2018 to initiate a process of monitoring of the rivers of the Lake Geneva basin using passive samplers. The objectives were to obtain (i) a homogeneous overview of the presence of micropollutants, (ii) low limits of quantification and (iii) time-weighted average concentrations and loads of micropollutants. In Autumn 2018, passives samplers for hydrophobic compounds (PCBs, PBDEs and PAHs) were deployed at 46 sites by the School of Criminal Justice (ESC) of the University of Lausanne in collaboration with CIPEL partners (Cantons of Vaud, Valais and Geneva as well as the Rhone Mediterranean Corsica Water Agency).

The streams with the highest dissolved concentrations of these compounds at this time of year were identified :

- *the Nant d'Avril, the Chamberonne, the Venoge and the Arve rivers for PCBs,*
- *the Nant d'Avril, the Chamberonne, the Eau Froide de Roche and the Venoge rivers for PBDEs,*
- *the Rhône and the Arve rivers for PAHs.*

These streams should be investigated on the basis of potential pollution sources discussed in this report and actions should be taken to ensure a better quality of their waters. The load of these (dissolved) pollutants arriving into Lake Geneva is mainly due to the Rhone River ; it contributes to 95% of the inputs of PCBs, 85% of the inputs of PBDEs and 97% of the inputs of PAHs. To decrease the concentration of these pollutants in the lake, actions on the Rhone River, in prioritizing the stretches with the highest load increases, may thus have the highest impact. The loads of PCBs, PBDEs and PAHs in the Arve river constitutes about 30% of the ones in the Rhone river after their confluence in Geneva. Monitoring the Arve river in the future thus appears to be essential.

As passive samplers sequester pollutants from the dissolved fraction, suspended matter (SM) traps were also installed at 8 sites. The highest concentrations of PCBs, PBDEs and PAHs in SM were measured in the Chamberonne and the Venoge rivers, two of the streams in which dissolved concentrations of PCBs and PBDEs were also the highest. Having access to the concentration of SM in the Chamberonne, particulate concentrations of pollutants could be determined, thus enabling to estimate total (dissolved + particulate) concentrations. The different measured concentrations were compared to legal thresholds, revealing critical situations for some compounds.

1. INTRODUCTION

Un des rôles de la CIPEL selon son Plan d'action 2011-2020 est d'assurer une veille de la qualité des eaux du bassin lémanique par rapport aux micropolluants. Pour ce faire, la CIPEL définit des campagnes de mesure (localisation, paramètres suivis, fréquence d'échantillonnage), identifie les sources de pollution potentielles à l'échelle de son territoire, collecte, agrège et valorise les données afin de fournir des recommandations à destination des Etats.

Dans le cadre de cette mission, le conseil scientifique de la CIPEL a décidé en 2018 d'initier un processus de surveillance des rivières du bassin lémanique avec les capteurs passifs afin d'obtenir :

- une **vision d'ensemble homogène** de la présence en micropolluants. Actuellement, les méthodes, les fréquences d'échantillonnage et la liste des substances recherchées peuvent varier d'un bassin à l'autre et d'une entité à l'autre, ce qui rend la comparaison difficile à l'échelle du bassin lémanique. Le déploiement à grande échelle des capteurs passifs étant réalisable à faible coût, les polluants étant capturés dans une même matrice (polymère) et l'analyse pouvant aisément se faire de façon centralisée, cette méthode fournit des résultats comparables entre eux et une vision globale de la situation (Lohmann et al., 2017).
- un abaissement des **limites de quantification (LOQ)**. Certains micropolluants, comme les composés hydrophobes, sont présents à des concentrations particulièrement faibles dans l'eau (ng/L voire pg/L) et sont difficilement mesurables avec les méthodes traditionnelles basées sur l'échantillonnage actif (ponctuel ou automatique). Les capteurs passifs permettant un enrichissement in-situ des polluants dans le polymère (plusieurs dizaines de litres d'eau échantillonnés par jour), une sensibilité très élevée est atteinte sur une période d'échantillonnage typique de 4 à 6 semaines (Jacquet et al., 2013).
- des **concentrations et charges de micropolluants pondérées dans le temps**. Dans de nombreux cours d'eau du bassin lémanique, les prélèvements sont ponctuels et ne donnent que des valeurs instantanées de la pollution à un instant précis. Lorsque les capteurs passifs opèrent en régime linéaire, ils permettent un échantillonnage intégratif, c'est-à-dire qu'ils prennent en compte les polluants provenant de contaminations épisodiques et fournissent des concentrations moyennes pour la période d'échantillonnage (Vrana et al., 2005).

Dans un premier temps, il a été décidé de se focaliser sur trois classes de composés hydrophobes - les polychlorobiphényles (PCBs), les polybromodiphényléthers (PBDEs) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) - avec la perspective d'étendre la surveillance aux composés polaires. Des composés de chacune de ces classes figurent dans la liste des substances "prioritaires" (voire "dangereuses prioritaires") de la directive cadre sur l'eau (DCE)¹. Leurs émissions, rejets et pertes doivent donc être progressivement arrêtés ou supprimés.

En automne 2018, des capteurs passifs ont été déployés sur 46 sites par l'Ecole des Sciences Criminelles (ESC) de l'Université de Lausanne en collaboration avec les partenaires de la CIPEL (cantons de Vaud, Valais et Genève et l'Agence de l'Eau). Etant donné que les capteurs passifs échantillonnent les polluants de la phase dissoute (et non de la phase particulaire), des trappes à matière en suspension (MES) ont également été déployées en parallèle aux capteurs de huit sites. Ce rapport présente les concentrations et charges de PCBs, PBDEs et PAHs mesurées dans les phases dissoutes et particulaires. Il met en évidence les cours d'eau les plus problématiques et discute de la faisabilité d'une surveillance des rivières du bassin lémanique à l'aide des capteurs passifs dans le futur.

¹ Pour les substances très hydrophobes, la DCE ne donne des normes de qualité environnementale (NQE) que pour le biote (art. 3). Toutefois, les Etats peuvent appliquer une NQE à une matrice alternative aux fins de la surveillance pour autant que le niveau de protection procuré par cette NQE soit aussi bon que celui garanti par les NQE et la matrice prescrite par la directive (art. 4).

2. MATÉRIEL ET MÉTHODE

2.1 COMPOSÉS CIBLES

L'objectif étant de réaliser une surveillance à grande échelle à un prix raisonnable, seule une sélection des congénères de PCBs, PBDEs et PAHs les plus présents dans l'environnement est quantifiée (maîtrise des coûts d'analyse). Il s'agit des **7 PCBs indicateurs** (iPCBs, IUPAC nos. 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180)², des **6 PBDEs sur la somme desquels la norme de la DCE est fixée** (IUPAC nos. 28, 47, 99, 100, 153 et 154) et de **15 des 16 PAHs définis comme prioritaires par l'US-EPA** (acénaphthène, acénaphthylène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[ghi]perylène, indeno[1,2,3-cd]pyrène, dibenzo[a,h] anthracène). Ces composés sont hydrophobes (log K_{ow} compris entre 3.92 et 7.9) ; leur structure, leur acronyme et leurs caractéristiques clés pour l'échantillonnage passif sont données à l'Annexe 1.

2.2 CAPTEURS PASSIFS

2.2.A. Sélection des capteurs et recours aux composés de référence et performance

Les bandelettes en caoutchouc de silicone (polymère aussi connu sous le nom de polydiméthylsiloxane, PDMS) ont été sélectionnées pour cette étude. Elles font partie des capteurs passifs présentant les meilleures caractéristiques pour échantillonner les composés hydrophobes dans les rivières. En effet, le taux d'échantillonnage étant de plusieurs dizaines de litres d'eau par jour, le facteur de concentration des polluants dans les capteurs est extrêmement élevé (Smedes and Booij, 2012; Jacquet et al., 2014). De plus, l'équilibre entre l'eau et le silicone étant atteint après plusieurs mois pour les PCBs, les PBDEs et les PAHs avec un log $K_{ow} > 5$, la cinétique d'absorption des composés dans le capteur est dans sa phase linéaire pendant plusieurs semaines (voire plusieurs mois) pour la majorité des composés cibles (Estoppey et al., 2014; Jacquet et al., 2014). Dans ces conditions, l'échantillonnage est dit intégratif (prise en compte des contaminations épisodiques), fournissant ainsi une moyenne pondérée dans le temps. En outre, la résistance physique des bandelettes en silicone permet de les déployer dans des rivières à fort débit (contrairement, par exemple, aux bandelettes en polyéthylène de faible densité, LDPE). Finalement, ce capteur étant monophasique, ceci permet une extraction en laboratoire relativement simple (contrairement, par exemple, aux membranes semi-perméables, SPMD) (Smedes et al., 2010; Estoppey, 2017).

Etant donné que les taux d'échantillonnage dépendent des conditions d'exposition (et en particulier de la vitesse de l'eau), des composés de référence et performance (PRCs) ont été chargés sur les bandelettes silicone avant le déploiement. La dissipation des PRCs et l'absorption des polluants étant influencées de la même manière par les conditions environnementales, l'étude de la dissipation des PRCs permet de déterminer les taux d'échantillonnage propres à chaque site (Booij and Smedes, 2010; Lohmann et al., 2012).

2.2.B. Procédures appliquées aux capteurs

Les étapes de la procédure appliquée aux capteurs passifs sont tirées de Estoppey et al. (2016) et Estoppey (2017). Elles sont présentées brièvement ci-dessous.

Préparation : A partir de feuilles de silicone (SSP-M823, épaisseur de 0.25 mm, Shielding-solutions), 226 bandelettes (9 x 20 cm) ont été découpées et quatre trous (diamètre de 4 mm) ont été réalisés à une de leurs extrémités. Les bandelettes ont été nettoyées par extraction au Soxhlet avec de l'acétate d'éthyle (100 h) et du méthanol (48 h). Seize bandelettes (« blancs de terrain ») ont été conservées au congélateur (-20°C) dans des flacons en verre ambré. Le reste des bandelettes a été chargé avec les PRCs (biphényl-d10, PCBs 1, 3, 14, 19, 30, 50, 61, 78, 104 et 120, 145 et 204). Pour ce faire, elles ont été transférées (en deux lots, pour des raisons de place) dans une bouteille ambrée de 5L contenant une solution de méthanol avec les PRCs (Figure 1A).

La bouteille a été agitée en continu et de l'eau ultra-pure y a été graduellement ajoutée (sur une durée totale de 10 jours) jusqu'à atteindre une solution méthanol/eau dans un rapport de 50/50. Une fois la solution retirée, les bandelettes ont été dispatchées dans quatre bouteilles ambrées de 1L (une par canton/département) et ont été conservées au congélateur (-20°C) jusqu'au déploiement.

² Contrairement aux PCBs type dioxines (dl-PCBs), les iPCBs ne figurent pas dans la liste des substances prioritaires de la DCE. Toutefois, comme les PCBs étaient commercialisés sous forme de mélanges, il est raisonnable d'affirmer que les affluents du Léman constituant les apports en iPCBs les plus importants sont aussi ceux qui auront les apports en dl-PCBs les plus importants

Six bandelettes de chacune de ces bouteilles ont, par la suite, été utilisées comme « contrôles de préparation » (bandelettes non déployées afin de déterminer la quantité initiale de PRCs).

Déploiement : Les bouteilles ambrées de 1L contenant les bandelettes chargées en PRCs et les flacons contenant les « blancs de terrain » ont été transportés sur le terrain dans une glacière. Pendant qu'un capteur était constitué, une bandelette « blanc de terrain » ou une bandelette « contrôle de préparation » (en alternance) a été exposée à l'air sur une barquette d'aluminium (Figure 1B). Un capteur à proprement parler était composé de deux bandelettes de 9 x 20 cm. Les bandelettes ont été fixées à des tiges filetées (diamètre : 5 mm) en passant les tiges à travers les trous réalisés dans les bandelettes et en utilisant des écrous pour les maintenir en place. Une tige filetée avec deux bandelettes a été fixée à un fer à béton, un câble ou un tube en aluminium (en fonction du site ; voir chapitre 2.4.2) à l'aide de huit brides en plastiques et deux pièces de plexiglas (Figure 1C). Deux capteurs ont été déployés par site, idéalement à des endroits où la vitesse de l'eau était de 20 à 40 cm/s (pour obtenir de bonnes LOQ et être au maximum dans la fenêtre intégrative, voir chapitre 3.1). Lors des six semaines d'échantillonnage, les « blancs de terrain » et les « contrôles de préparation » ont été conservés au congélateur. Pour les sites suisses, un contrôle des capteurs a été effectué après trois semaines pour enlever les éventuelles branches, feuilles et herbes prises dans les fers à béton. A la fin de la période d'échantillonnage, les capteurs ont été retirés de l'eau et, lorsque du biofilm était présent, il a été enlevé en frottant les bandelettes avec une éponge propre (nettoyée au Soxhlet) dans une barquette en aluminium remplie avec de l'eau du site (Figures 1D et 1E). Après avoir été séchées avec du papier mouchoir, elles ont été placées dans des récipients en verre ambrés et conservées au congélateur dès l'arrivée au laboratoire et ce jusqu'au jour de l'extraction.

Extraction : Les bandelettes déployées, les « blancs de terrain » et les « contrôles de préparation » ont été extraits selon la même procédure (avec une verrerie calcinée à 450°C et nettoyée à l'acétone et l'hexane). Les bandelettes ont été coupées en deux dans le sens de la longueur. Les quatre lamelles provenant d'un capteur ont été placées dans un Soxhlet de 100 mL. Les standards internes (0.3 ml d'une solution à une concentration de 50 ng/mL de ¹³C-PCBs, 7.5 ng/mL de ¹³C-PBDE et 125 ng/mL de PAHs deutérés) ont été ajoutés directement sur les bandelettes. L'extraction au Soxhlet a été réalisée pendant 16h avec de l'hexane (150 mL). Notons que le Conseil Scientifique du 30 janvier 2018 a opté pour l'extraction d'un seul capteur par site (le deuxième étant conservé en réserve au congélateur) afin de couvrir davantage de sites avec le budget disponible.

Purification : L'hexane des extraits a été évaporé jusqu'à un volume d'environ 1 mL à l'aide d'un évaporateur parallèle. Les extraits ont subi une purification sur colonne d'oxyde d'alumine (6 g) et de gel de silice (6 g), tous deux désactivés avec 5% masse/masse d'eau. L'extrait a été élué avec de l'hexane et du dichlorométhane puis réduit à l'évaporateur parallèle jusqu'à un volume d'environ 1 mL. Il a été transféré dans un vial GC et réduit à un volume de 0.5 mL (flux d'azote). Pour finir, 1.2 mL d'isooctane ont été ajoutés dans chacun des vials et le tout a été réduit à un volume de 0.3 mL. Les extraits ont alors été transférés dans des vials GC avec insert et ont été conservés au congélateur (-20°C) jusqu'à l'analyse.

Analyse : Les analyses ont été réalisées par GC-MS/MS en injectant deux microlitres sur un injecteur PTV (splitless) et en utilisant une colonne ZB-5MS (20 m x 0.18 mm, id 0.18 µm). Le MS opérait en impact électronique à -70eV dans le mode SRM. Pour chaque composé, deux transitions SRM ont été utilisées (une pour la quantification et l'autre pour la qualification). Une courbe de calibration (PCBs : 0.3 à 200 ng/mL, PBDEs : 0.2 à 33 ng/mL, PAHs : 0.8 à 400 ng/mL) a été réalisée tous les 6 échantillons. Les standards internes ont été utilisés pour compenser les pertes lors de l'extraction, de la purification et de l'analyse. A ce stade, les concentrations sont exprimées en ng polluant / g silicone.

Interprétation : Pour déterminer les concentrations aqueuses de polluants dans les cours d'eau (pg/L) à partir des concentrations de polluants mesurées dans les capteurs (ng/g silicone), la connaissance du taux d'échantillonnage (L/jour) est nécessaire (en plus de la masse du capteur (g) et de la durée d'échantillonnage (jour)). Il a été déterminé à partir des PRCs présents dans les « contrôles de procédure » (quantité initiale) et des PRCs présents dans les capteurs déployés (quantité restante) comme illustré à l'Annexe 2. Afin de déterminer la charge de polluants, les concentrations aqueuses (pg/L) ont été multipliées par les débits des cours d'eau (L/s). Les données de débits ont été fournies par l'OFEV, le DREAL et les veilles hydrologiques cantonales ou ont été estimées à partir des mesures réalisées sur le terrain lorsqu'aucune station n'était présente (voir Annexe 3).

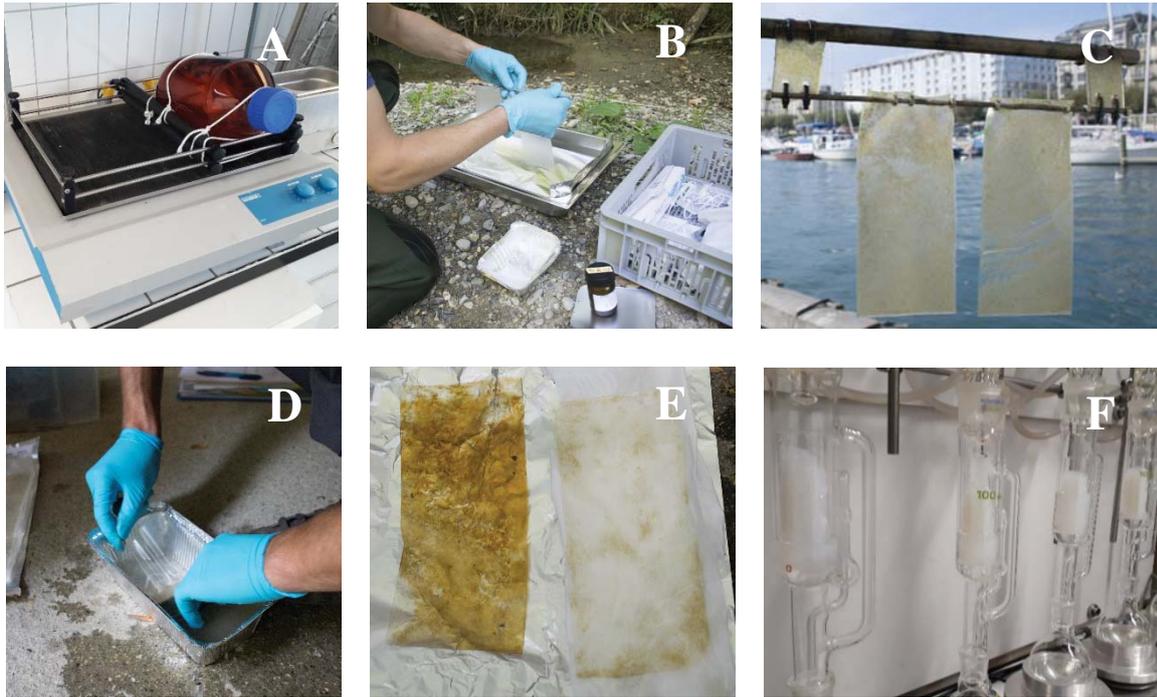


Figure 1 : (A) Chargement des PRCs sur les bandelettes par ajout graduel d'eau à une solution de méthanol (sous agitation) (B) Montage d'un capteur et exposition simultanée d'un « blanc de terrain » à l'air (barquette alu) (C) Capteur constitué de deux bandelette silicone maintenues à un tube en aluminium par une tige filée, deux pièces en plexiglas et huit brides en plastique. (D) Nettoyage du biofilm présent sur une bandelette à l'aide d'une éponge et d'eau du site dans une barquette en aluminium (E) Comparaison entre deux bandelettes du même site, avant et après nettoyage du biofilm. (F) Extraction Soxhlet des bandelettes avec de l'hexane.

Figure 1: (A) PRC spiking into silicone strips by gradual addition of water to a methanol solution (under agitation) (B) Sampler assembling and simultaneous exposure of a « field blank » to air (aluminum foil tray) (C) Sampler constituted of two silicone strips maintained to an aluminum tube by a threaded rod, two pieces of Plexiglas and eight plastic ties (D) Removing of biofilm present on strips using a scourer and site water (in an aluminum foil tray) (E) Comparison between two strips from the same site, before and after biofilm removing (F) Soxhlet extraction of strips with hexane.

2.3 TRAPPES À MATIÈRE EN SUSPENSION

Etant donné que les capteurs passifs échantillonnent les polluants de la phase dissoute et non ceux de la phase particulaire (Miège et al., 2015), des trappes à matière en suspension (MES) telles que décrites par Phillips et al. (2000) ont été déployées en parallèle aux capteurs sur huit sites. Ceci, entre autres, dans le but de déterminer s'il existe une corrélation entre les concentrations de la phase dissoute et de la phase particulaire, pour ainsi orienter la démarche méthodologique de futures campagnes de surveillance (qui pourraient être réalisées uniquement avec les capteurs passifs).

Les trappes ont été prêtées par le département UChem de l'Eawag et les collaborateurs du Centre Ecotox ont formé ceux de l'ESC au déploiement de celles-ci. Après avoir été rincées avec de l'eau du site, les trappes ont été fixées à deux socles en acier inoxydable (maintenus dans le lit de la rivière avec des tiges métalliques) à l'aide de lanières (Figure 2A). Pour deux sites où l'installation des socles n'était pas possible (voir Tableau 1), les trappes ont été fixées à deux câbles (arrimés à des rochers) à l'aide de brides métalliques. A la fin de la période d'échantillonnage, le contenu des trappes (MES et eau) a été versé dans une cuve en acier inoxydable préalablement nettoyée à l'acétone et l'hexane et rincée avec l'eau du site (Figure 2B). Après décantation en chambre froide (min. 24 h), la majorité de l'eau a été retirée à l'aide du robinet des cuves (Figure 2C). Les dernières centaines de millilitres d'eau ont été retirés après le transfert du contenu dans un plat en verre, puis dans un ballon en verre (chaque fois après une décantation de min. 24 h). Les échantillons ont ensuite été lyophilisés et ont subi les mêmes étapes d'extraction, de purification et d'analyse que les capteurs passifs (voir chapitre 2.2.2), mais en réalisant deux répliques par site (masse de MES extraite : 1 g et 2 g) lorsque la masse de MES accumulée le permettait.



Figure 2 : (A) Trappe à matière en suspension (MES) fixée avec des lanières à deux socles (eux-mêmes maintenus par des tiges en métal dans le lit de la rivière) (B) Récupération du contenu d'une trappe (eau + MES) dans une cuve en acier inoxydable (C) Eau retirée après décantation des MES en chambre froide.

Figure 2: (A) Suspended matter (SM) trap fixed with straps to two metal bases (the latter are fixed to the riverbed by means of metal bars) (B) Retrieval of trap content (water + SM) in a stainless steel tank (C) Water removing after settling of suspended matter in a cold room.

2.4 SITES D'ÉCHANTILLONNAGE ET AMÉNAGEMENT

2.4.A. Choix des rivières

Des capteurs passifs ont été déployés sur 46 sites, sélectionnés sur la base (a) du réseau de surveillance pérenne (sites n°1 à 37) (CIPEL, 2017), (b) d'une étude sur les PCBs de Grelot (2016) (sites n° 38 et 39), (c) de suggestions du groupe de travail « Pollutions industrielles » (sites n°40 à 45) (CIPEL, 2018) et (d) d'une suggestion de l'ESC (site n°46). Ces sites sont référencés sur la carte de la Figure 3 et détaillés dans le Tableau 1. Les sites où des trappes à MES ont été déployées sont également mentionnés.

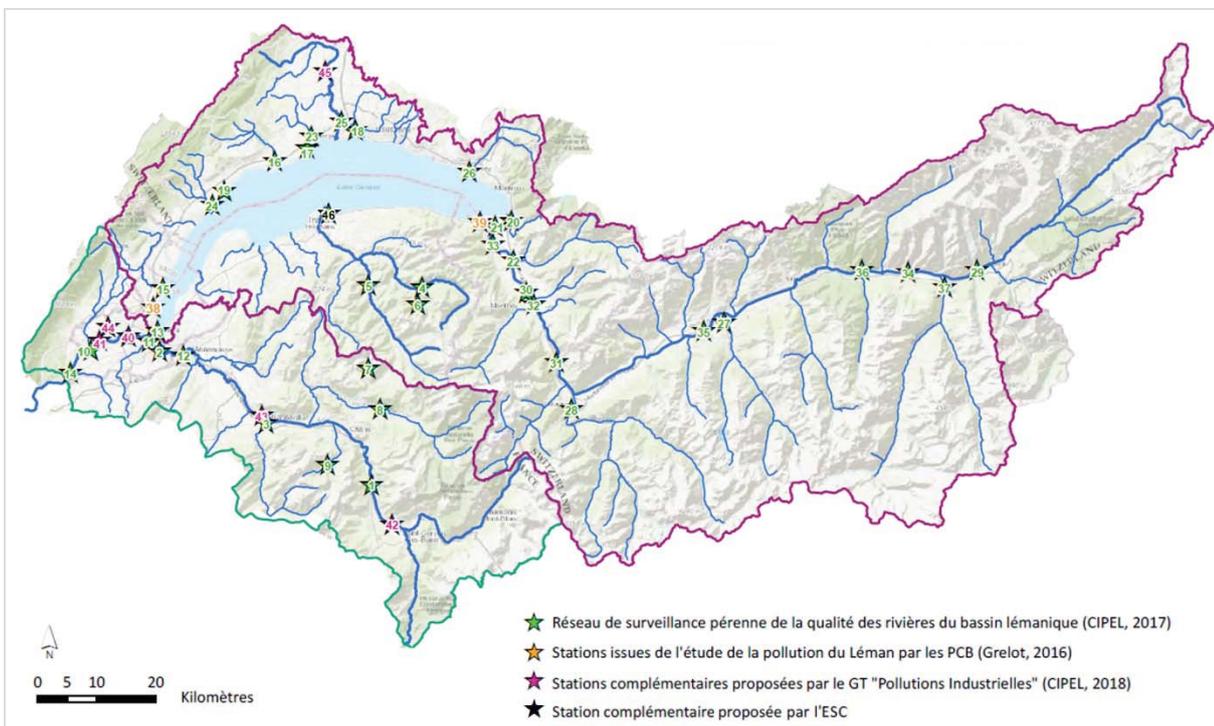


Figure 3 : Localisation des 46 sites retenus pour le déploiement des capteurs passifs. Des trappes à MES ont été déployées aux sites n° 4, 10, 14, 16, 18, 25, 28 et 33.

Figure 3: Situation of the 46 sites retained for passive sampler deployment. SM traps were deployed at sites 4, 10, 14, 16, 18, 25, 28 and 33.

2.4.B. Aménagement

Sur 32 des 46 sites, les capteurs ont été installés sur des fers à béton plantés verticalement dans le lit de la rivière, avec des fers à béton de protection quand cela a été jugé nécessaire (Figure 4A). Pour 7 sites du Rhône en Valais, un câble lesté par une brique et fixé à un pont (ou une structure métallique sur la berge) a été utilisé pour déployer les capteurs à des profondeurs plus importantes et ainsi éviter que les capteurs sortent de l'eau lorsque le niveau d'eau baissait (Figure 4B). Pour 7 cours d'eau du canton de Genève, des fers à béton ou des tubes en aluminium ont été fixés directement à des rochers, des arbres, des ouvrages en béton (barrage, retenue, ...) ou des structures métalliques (passerelles). Dans tous les cas, une étiquette avec le message « Expérience en cours, SVP ne pas toucher » et les numéros de téléphones des collaborateurs de l'ESC et des partenaires cantonaux a été installée pour prévenir la détérioration du matériel.

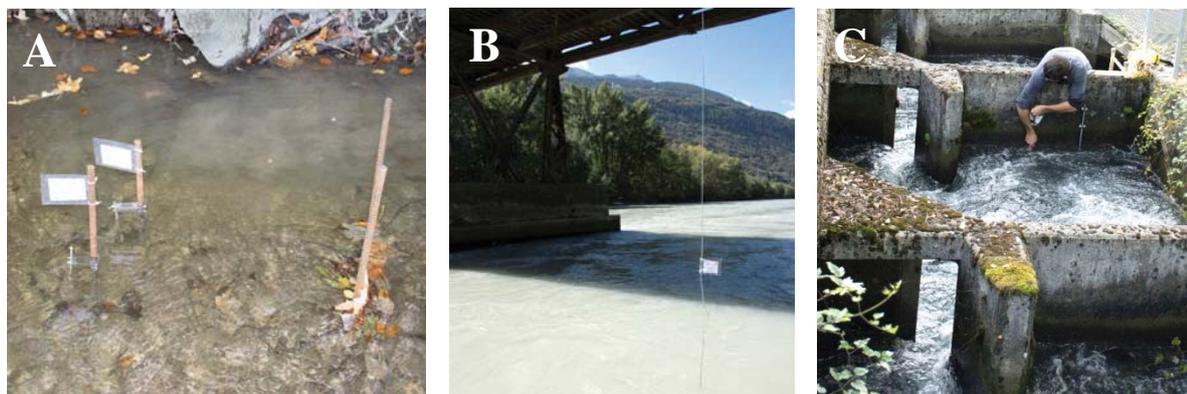


Figure 4 : (A) Capteurs passifs fixés sur des fers à béton plantés verticalement dans le lit de la rivière (avec des fers à béton de protection en amont). (B) Déploiement de capteurs sur un câble lesté par une brique reposant sur le fond de la rivière. (C) Capteurs fixé à un tube en aluminium maintenus à un ouvrage en béton.

Figure 4: (A) Passive samplers maintained on iron bars vertically fixed in the riverbed (with protective iron bars). (B) Samplers deployed on a cable weighed down with a brick resting on the riverbed. (C) Samplers fixed on an aluminum tube maintained to a concrete structure.

Tableau 1 : Information détaillées concernant les sites sur lesquels les capteurs passifs et la trappes MES ont été déployés.

Table 1: Detailed information on sites at which passive samplers and SM traps were deployed.

Cours d'eau	Lieu	x	y	Réseau	n° site	Méthode	Installation	Récupération	Trappe	
Valais (CH)	Borgne	Bramois	2596779	1120040	VS	27	Fer à béton	17-sept	29-oct	-
	Canal Stockalper	Port-Valais	2555971	1136537		39	Fer à béton	13-sept	22-oct	-
	Drance	Martigny	2570639	1104399	NAWA	28	Fer à béton	17-sept	29-oct	Socles
	Rhône	Brig amont STEP	2639648	1128778	NAWA	29	Câble	17-sept	29-oct	-
	Rhône	Collombey SATOM	2563344	1125100	VS	30	Câble	13-sept	22-oct	-
	Rhône	Evionnaz amont	2568387	1113150	VS	31	Câble	17-sept	29-oct	-
	Rhône	Monthey amont	2564575	1122920	VS	32	Câble	13-sept	22-oct	-
	Rhône	Porte-du-Scex	2557644	1133280	NADUF	33	Câble	13-sept	22-oct	Socles
	Rhône	Raron	2627869	1128469	VS	34	Câble	5-oct*	29-oct	-
	Rhône	Sion centre	2594734	1120116	NAWA	35	Câble	27-sept*	29-oct	-
	Rhône	Turtmann	2620192	1128784	VS	36	Fer à béton	17-sept	29-oct	-
	Rhône	Vispa	2634030	1125900	NAWA	37	Fer à béton	17-sept	29-oct	-
	Vaud (CH)	Aubonne	Le Coulet	2520710	1147425	NAWA	16	Fer à béton	11-sept	19-oct
Boiron		Lac Tolochenaz	2526245	1149626	NAWA	17	Fer à béton	11-sept	19-oct	-
Chamberonne		UNIL Vidy	2534324	1152734	VD	18	Fer à béton	11-sept	19-oct	Socles
Dullive		Dullive amont STEP	2512081	1142164	VD	19	Fer à béton	11-sept	19-oct	-
Eau Froide de Roche		Rennaz	2560711	1137230	VD	20	Fer à béton	13-sept	22-oct	-
Grand Canal		Embouchure	2558127	1136806	VD	21	Fer à béton	13-sept	22-oct	-
Grande Eau		Aigle amont Rhône	2561194	1130477	NAWA	22	Fer à béton	13-sept	22-oct	-
Morges		Morges	2527055	1151692	VD	23	Fer à béton	11-sept	19-oct	-
Promenthouse		Le Rancho	2510036	1140072	NAWA	24	Fer à béton	11-sept	19-oct	-
Venoge		Les Bois	2532031	1154081	NAWA	25	Fer à béton	11-sept	19-oct	Socles
Venoge		Daillens	2529631	1163678	VD	45	Fer à béton	11-sept	19-oct	-
Veveyse	Vevey	2553902	1145771	NAWA	26	Fer à béton	13-sept	22-oct	-	

Genève (CH)	Allondon	Embouchure	2489624	1115899	GE	10	Fix. rocher	12-sept	23-oct	Câbles
	Arve	Veyrier	2502016	1114875	GE	2	Fix. béton	12-sept	23-oct	-
	Arve	Ecole de Médecine	2499386	1116892	NAWA	11	Fix. arbres	12-sept	23-oct	-
	Léman	Paquis	2500810	1118472	GE	13	Fix. béton	12-sept	23-oct	-
	Rhône	Chancy RG	2486038	1111406	NAWA	14	Fix. rocher	12-sept	23-oct	Câbles
	Versoix	Versoix amont CFF	2501878	1125800	GE	15	Fer à béton	12-sept	23-oct	-
	Le Vengeron	Pregny-Chambésy	2500367	1122558		38	Fer à béton	12-sept	23-oct	-
	Rhône	Le Lignon	2496228	1118522	GE	40	Fix. métal	12-sept	23-oct	-
	Rhône	Retenue Verbois	2491273	1116666	GE	41	Fix. béton	12-sept	23-oct	-
	Nant d'Avril	Bourdigny	2492605	1119389	GE	44	Fer à béton	12-sept	23-oct	-
Haute-Savoie (FR)	Arve	Magland	2537222	1092637	RCS	1	Fer à béton	14-sept	26-oct	-
	Arve	Pont-de-Zone	2505318	1114397	RCS	12	Fer à béton	14-sept	26-oct	-
	Arve	Arve à Passy 2	2540649	1085665	SM3A	42	Fer à béton	14-sept	26-oct	-
	Arve	Arve à Bonneville	2517783	1104350	SM3A	43	Fer à béton	14-sept	26-oct	-
	Borne	St-Pierre-en-Faucigny	2519291	1102898	RCS	3	Fer à béton	14-sept	26-oct	-
	Dranse	Abondance	2545777	1126093	RCS	4	Fer à béton	15-sept	30-oct	Socles
	Dranse	Morzine à la Baume	2536709	1126396	RCS	5	Fer à béton	21-sept	30-oct	-
	Dranse	Pont de Dranse	2528410	1137007		46	Fer à béton	15-sept	30-oct	-
	Edian	Abondance	2544911	1123049	RRP	6	Fer à béton	15-sept	30-oct	-
	Foron de Taninges	Taninges	2536654	1112354	RRP	7	Fer à béton	21-sept	30-oct	-
	Giffre	Taninges	2538664	1105439	RCS	8	Fer à béton	14-sept	26-oct	-
	Grand Foron	Le Reposoir	2529704	1095755	RRP	9	Fer à béton	14-sept	26-oct	-

* Nouveaux capteurs installés suite à du vandalisme (site n°34) et une baisse trop importante du niveau de l'eau (site n°35).

2.4.C. Périodes et fréquence échantillonnage

Les mois estivaux (juin à août) ne sont pas les plus appropriés pour déployer des capteurs passifs dans les cours d'eau à régime glaciaire alors que les mois hivernaux (décembre à mars) ne sont pas idéaux pour les cours d'eau à régime pluvial. En effet, dans ces situations, les débits élevés entraînent une forte dilution et rendent l'installation et la récupération des capteurs plus difficile. Pour cette première campagne, il a été décidé de déployer les capteurs de mi-septembre à fin octobre. Les dates d'installation et de récupération des capteurs sont données dans le Tableau 1.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Une baisse trop importante du niveau de l'eau (site n°35, Rhône - Sion) et un cas de vandalisme (site n°34, Rhône - Raron) ont impliqué le déploiement de nouveaux capteurs à ces deux sites (respectivement 10 et 18 jours après le déploiement initial). Mis à part ces deux cas, les capteurs ont pu être exposés pendant 6 semaines sur chaque site. Dans l'Arve, aux sites n°42 (Passy), n°43 (Bonneville), et n°11 (Ecole de Médecine), à cause de la baisse du niveau de l'eau, une seule bandelette a été immergée pendant les 6 semaines et l'analyse a donc porté uniquement sur celle-ci (impact sur le taux d'échantillonnage et la LOQ discutée ci-dessous). L'extrait du Nant d'Avril (site n°44) a été divisé en deux aliquots pour subir des purifications supplémentaires (H₂SO₄ pour les PCBs et les PBDEs ; Hg pour les PAHs) car il contenait des composés qui interféraient lors de l'analyse GC/MSMS.

3.1 TAUX D'ÉCHANTILLONNAGE, LIMITES DE QUANTIFICATION ET FENÊTRES INTÉGRATIVES

Les **taux d'échantillonnage (R_S)** des composés cible déterminés pour chaque site sont donnés à l'Annexe 4. En moyenne, les R_S étaient de 24 à 30 L/jour pour les PCBs, de 19 à 24 L/jour pour les PBDEs et de 29 à 39 L/jour pour les PAHs. Les sites qui présentaient des R_S beaucoup plus élevés que ces moyennes sont ceux où les capteurs ont été déployés à des vitesses d'eau dépassant les 50 cm/s. C'est par exemple le cas du site n°41 (Rhône, Retenue de Verbois) qui présentait des R_S > 100 L/jour car les capteurs ont été installés dans une passe à poisson avec des vitesses proches de 100 cm/s (Figure 4C). Les sites qui présentaient des R_S beaucoup plus faibles que les moyennes sont ceux où les vitesses d'eau étaient inférieures à 10 cm/s et/ou ceux auxquels une seule bandelette silicone a pu être analysée (R_S divisé par un facteur 2). C'est par exemple le cas du site n°11 (Arve, Ecole de Médecine) qui présente des R_S < 7 L/jour, la baisse du niveau de l'Arve à cette période (très faibles précipitations sur la période) ayant engendré de faibles vitesses à cet endroit et l'immersion complète d'une seule bandelette.

Les **limites de quantification (LOQ)** ont été déterminées en prenant la valeur la plus élevée entre (1) la « LOQ analytique » qui correspond à la plus petite concentration de standard que l'appareillage analytique est capable de quantifier et (2) la « LOQ des contrôles de procédure » qui correspond à la moyenne + 10 fois l'écart-type des concentrations de composés cibles retrouvés dans les contrôles de procédure. Le Tableau 2 donne les LOQ exprimées en « pg / litre » pour les différents composés cibles. Etant donné que ces LOQ sont dépendantes du R_s (L/jour), de la masse du capteur (g) et de la durée d'exposition (jour), elles peuvent varier d'un site à l'autre. Ainsi, les LOQ les plus basses ont été obtenues sur les sites où les R_s étaient élevés, où deux bandelettes ont pu être analysées et où l'exposition a duré les 6 semaines prévues (LOQ_{min} obtenues au site n°41). Les LOQ les plus élevées, au contraire, ont été obtenues sur les sites où les R_s étaient faibles, où une seule bandelette a pu être analysée et/ou des capteurs ont dû être réinstallés au cours des 6 semaines (LOQ_{max} obtenues au site n°11).

Les **fenêtres intégratives (t_{int})** représentent les durées pendant lesquelles les polluants provenant de contaminations épisodiques sont prises en compte par les capteurs passifs. Elles augmentent avec l'affinité du polluant pour le silicone ($\log K_{SW}$ donnés à l'Annexe 1), mais diminuent lorsque R_s augmente. Pour les PCBs et les PBDEs, t_{int} s'étend en moyenne de 85 jours (PCB 28) à plusieurs années (PBDEs 153 et 154), garantissant un échantillonnage intégratif. Le site n°41 qui présente des R_s très élevés est problématique pour les PCB 28 et 52 (t_{int} = 11 et 21 jours, respectivement) et devrait donc être revu pour de prochaines campagnes. Pour les PAHs avec un $\log K_{SW} > 4.5$, t_{int} est en moyenne supérieur à 1 mois. Par contre, pour les PAHs qui ont un $\log K_{SW} < 4.5$, l'échantillonnage n'est pas intégratif sur l'ensemble des 6 semaines. Pour ces composés, les concentrations aqueuses fournies par les capteurs ne sont pas pondérées sur les 6 semaines, mais reflètent la concentration de contaminants de la fin de la période d'échantillonnage (Lohmann and Muir, 2010).

Tableau 2 : LOQ moyenne (n=46 sites), LOQ minimale (site n°41) et LOQ maximale (site n°11) des différents composés cibles (pg/L).

Table 2: Average LOQ (n=46 sites), minimum LOQ (site 41) and maximum LOQ (site 11) LOQ of the different target compounds (pg/L).

LOQ (pg/L)							
	Moy (n = 46)	Min	Max		Moy (n = 46)	Min	Max
PCB 28	0.5	0.1	1.2	Acénaphène	316	284	568
PCB 52	1.1	0.1	6.3	Acénaphylène	209	196	392
PCB 101	1.3	0.1	3.7	Fluorène	273	74	876
PCB 118	0.2	0.1	0.5	Phénanthrène	248	123	682
PCB 138	0.4	0.1	1.9	Anthracène	16	3	55
PCB 153	0.5	0.1	1.5	Fluoranthène	51	13	174
PCB 180	0.5	0.1	1.7	Pyrène	28	8	97
				Benz[a]anthracène	5.8	0.3	28
PBDE 28	0.4	0.1	1.4	Chrysène (+ triphénylène)	6.8	0.4	33
PBDE 47	0.4	0.1	1.5	Benzo[a]pyrène	3.6	0.2	20
PBDE 99	0.5	0.1	1.8	Benzo[b]fluoranthène (+ B[j]F)	5.9	0.2	33
PBDE 100	0.5	0.1	1.6	Benzo[k]fluoranthène	2	0.2	10
PBDE 153	1.5	0.2	5.1	Benzo[ghi]perylène	7.8	1.2	19
PBDE 154	1.5	0.2	5.1	Dibenz[a,h]anthracène	5.2	0.4	29
				Indeno[1,2,3-cd]pyrène	2.9	0.4	15

3.2 CONCENTRATIONS MESURÉES AVEC LES CAPTEURS PASSIFS (PHASE DISSOUTE)

Les concentrations (pg/L) des composés cibles mesurées en automne 2018 avec les capteurs passifs aux différents sites sont données à l'Annexe 5. Les Figures 5, 7 et 8 illustrent les résultats pour la somme des 7 PCBs, des 6 PBDEs et des 15 PAHs, respectivement.

Pour les **PCBs**, les cours d'eau étudiés présentant les plus grandes concentrations sont le Nant d'Avril (> 1100 pg/L pour la somme des 7 PCBs dissous), la Chamberonne, la Venoge et l'Arve (site à Passy) (> 100 pg/L), suivis par le Vengeron, l'Eau Froide de Roche et le Rhône (site à Evionnaz) (> 75 pg/L). Parmi les 10 sites qui viennent ensuite (40 - 75 pg/L), on retrouve majoritairement (8 sur 10) d'autres sites du Rhône et de l'Arve. Un nombre élevé d'industries (p. ex > 500 usines de décolletage dans la vallée de l'Arve) et de sites contaminés de type « décharge/remblai » (p. ex 250 pour le Rhône) sont présents à proximité de ces 7 cours d'eau et constituent des sources potentielles de PCBs. Pour le Nant d'Avril, malgré la diminution de la pollution due aux PCBs émanant du CERN (DETA, 2014), les concentrations mesurées dans l'eau peuvent potentiellement encore conduire à des dépassements de seuils (UE/1259/2011) dans les poissons (voir chapitre 3.3.2). Un suivi de ce cours d'eau dans le futur paraît donc indispensable, en portant une attention particulière aux rejets du CERN et à la zone industrielle de Meyrin-Satigny. Pour la Venoge, il a été montré en 2012 et 2014 que l'effluent d'une STEP et celui d'un bassin de décantation d'une usine de traitement de déchets étaient responsables d'une augmentation de la concentration en PCBs dans la Venoge (Estoppey et al., 2015; Estoppey et al., 2016). Dans l'Arve, la diminution de la concentration des PCBs en aval de Passy et l'absence d'augmentation de la charge de PCBs jusqu'à Bonneville (voir Figure 9) laissent penser qu'une ou (des) source(s) locale(s) de PCBs au niveau de Passy (ou en amont) pourraient être responsable(s) d'une large partie de la pollution en PCBs dans l'Arve. Une usine vieille de plus de 120 ans, située quelques kilomètres en amont du site Arve - Passy, spécialisée dans les produits graphite et ayant historiquement possédé divers ateliers (aluminothermie, ferro-alliages, magnésie électro-fondue, chlorate et perchlorate) constitue une source potentielle. Cette usine a déjà pris plusieurs mesures pour réduire ses émissions et d'autres démarches sont en cours. Mentionnons qu'un incinérateur est également présent aux abords de l'Arve à Passy. Selon la littérature, il est possible que des PCBs soient formés lors des processus d'incinération et émis dans l'environnement (ADEME, 2011; Van Caneghem et al., 2014) ; cet incinérateur peut donc être considéré comme une source potentielle. Pour le Rhône, la concentration élevée à Evionnaz pourrait être due à un apport de PCBs par le Trient, suite au gros chantier de la centrale de pompage-turbinage de Nant de Drance. Il n'est également pas exclu que l'eau rejetée dans le Rhône par les stations hydroélectriques situées en amont d'Evionnaz contienne des PCBs. En effet, le revêtement (vernis au caoutchouc chloré) de certaines conduites forcées peut contenir des PCBs (Stolz, 2000). Dans le futur, un suivi au niveau de ces 7 sites (n°18, 20, 25, 31, 38, 42 et 44) paraît donc être une priorité pour les PCBs.

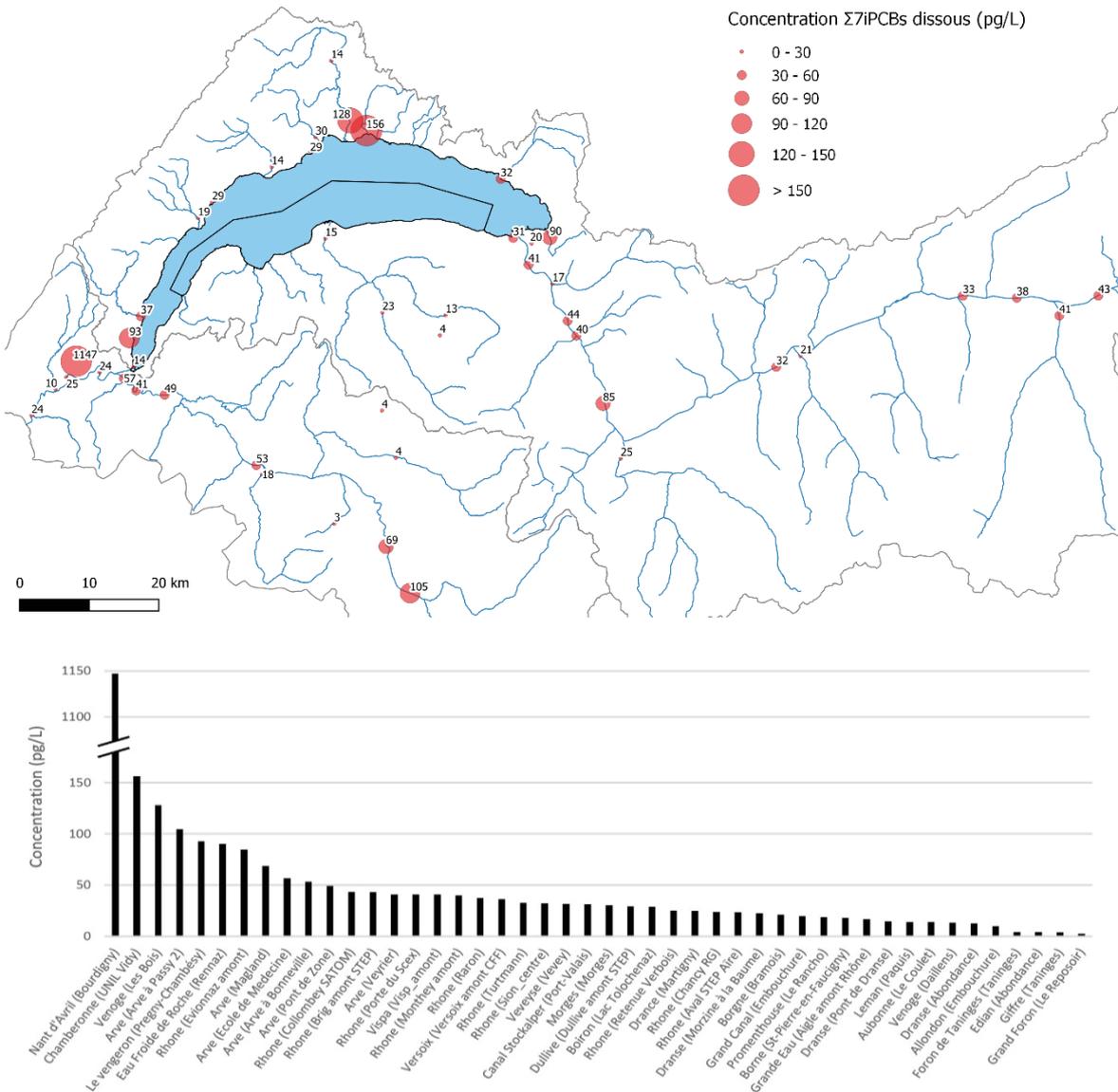


Figure 5 : Concentration de la somme des 7 iPCBs (fraction dissoute) aux différents sites d'étude (pg/L). La concentration du PCB 31 (co-élution avec le PCB 28) est également pris en compte dans cette somme.

Figure 5: Concentration of the sum of the 7 iPCBs (dissolved fraction) at the different studied sites (pg/L). The concentration of PCB 31 (co-elution with PCB 28) is also taken into account in this sum.

Pour quatre de ces six cours d'eau (Chamberonne, Venoge, Vengeron et Eau Froide de Roche), l'étude de Grelot (2016) avait révélé des concentrations du même ordre de grandeur (moins d'un facteur 2 de différence entre les deux études) au printemps 2016 (Figure 6A). Par contre, pour le Rhône (Porte du Scex), les concentrations sont largement plus faibles en 2018 qu'en 2016 (> facteur 6) alors que le débit du Rhône n'était que légèrement plus faible en 2016 (facteur 1.5) ; cette diminution s'explique peut-être par l'assainissement (débuté en 2009) de l'étang de la STEP de Monthey aux abords du Rhône. Une nette diminution de la concentration de PCBs est également observée pour trois autres cours d'eau : la Dranse, l'Aubonne et en particulier le Canal Stockalper dont la concentration est presque 16 fois plus faible en 2018 (31 pg/L) qu'en 2016 (493 pg/L). Cette diminution confirme celle observée par Coudret et al. (2018) au printemps 2018 (32 pg/L). Elle pourrait s'expliquer par des travaux d'assainissement (en 2014) des berges d'un affluent du Stockalper (le Canal des Mangettes) pouvant conduire à une diminution progressive du relargage des PCBs dans le Stockalper. Pour le Rhône, la Dranse et l'Aubonne (sites n°16, 39 et 46), il est nécessaire de déterminer si ces diminutions se confirment lors de prochaines campagnes ou si elles sont uniquement saisonnières. En effet, les précipitations étaient par exemple nettement plus faibles en automne 2018 (environ 15 mm) qu'au printemps 2016 (environ 100 mm), réduisant l'entraînement des polluants par ruissellement/ infiltration.

L'étude du **profil des PCBs** dans les rivières peut fournir de précieuses informations pour comprendre le transport des PCBs dans les différents compartiments environnementaux et faire des hypothèses sur les sources de pollution. Par exemple, le profil riche en PCBs légers de la Venoge se reflète sur celui observé dans ses poissons (très caractéristique par rapport à tous les profils de poissons des autres cours d'eau romands répertoriés par Schmid et al. (2010)). Ce profil est majoritairement dû aux rejets d'une STEP qui enrichit fortement le profil de la rivière en PCBs légers (les plus lourds étant probablement mieux retenus par les traitements) (Estoppey et al., 2015; Estoppey et al., 2016). Les profils observés varient d'une rivière à l'autre et semblent être stables dans le temps (Figure 6B). Ceci est extrêmement intéressant pour émettre des hypothèses de sources de pollution. La contamination de la Chamberonne par exemple pourrait être due à des sources du même type de que la Venoge (rejets de STEP) alors que celle de l'Eau Froide de Roche pourrait être due davantage à des sédiments contaminés historiquement (comme cela était le cas du Canal Stockalper). De futurs suivis et investigations de sources de PCBs devraient permettre de gagner de l'expérience pour cibler des types de sources et proposer les actions les plus appropriées.

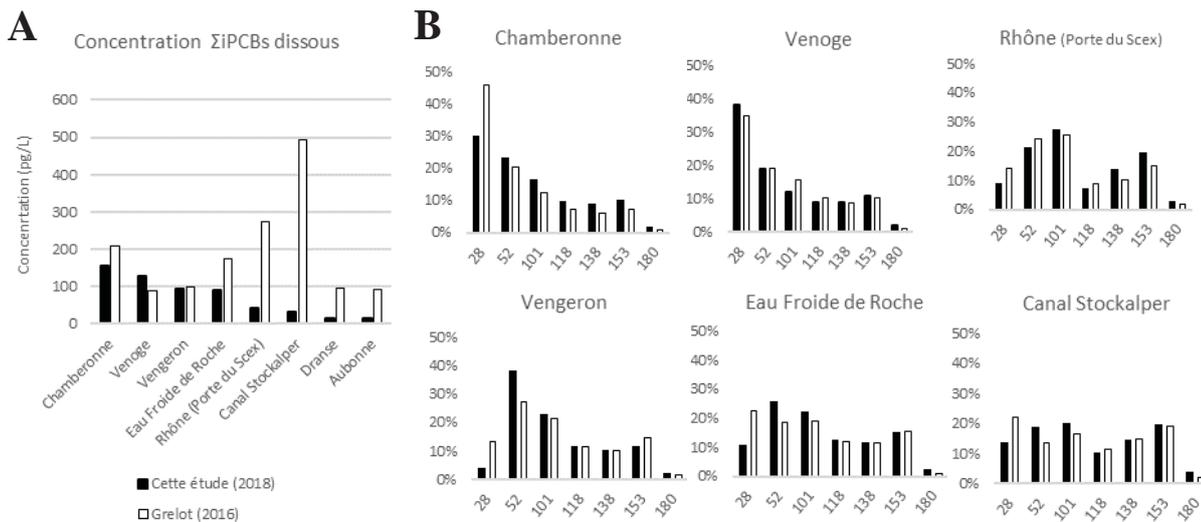


Figure 6 : (A) Concentrations de la somme des 7 iPCBs (fraction dissoute) mesurées dans 8 affluents du Léman en 2018 (cette étude) et en 2016 (Grelot, 2016). (B) Profils des iPCBs pour 6 de ces 8 cours d'eau. La valeur pour le PCB 28 inclut également celle du PCB 31.

Figure 6: (A) Concentrations of the sum of the 7 iPCBs (dissolved fraction) measured in 8 tributaries of Lake Geneva 2018 (this study) and in 2016 (Grelot, 2016). (B) Profiles of the iPCBs for 6 of these 8 streams. The value for PCB 28 also includes the one of PCB 31.

En ce qui concerne les **PBDEs**, les concentrations des congénères 28, 153 et 154 se trouvaient sous la LOQ dans tous les cours d'eau étudiés, excepté dans le Nant d'Avril. Les résultats illustrés dans la Figure 7 constituent donc la somme des PBDEs 47, 99 et 100 (voire uniquement des deux premiers congénères étant donné que le PBDE 100 se trouvait sous la LOQ dans 2/3 des cas). Les cours d'eau étudiés présentant les plus grandes concentrations sont le Nant d'Avril (> 100 pg/L pour la somme des 6 PBDEs dissous), la Chamberonne (> 25 pg/L), puis l'Eau Froide de Roche et la Venoge (> 10 pg/L). Ces quatre rivières figuraient aussi parmi celles ayant les plus grandes concentrations de PCBs. Les PBDEs étant des retardateurs de flamme grandement utilisés dans les polymères tels que les mousses de polyuréthane (p.ex. ameublement et sièges de voiture) (Alaee et al., 2003), l'hypothèse peut être faite que leurs sources soient du même type que celles des PCBs (p.ex. décharges/remblais, rejets d'industries traitant/récupérant des polymères ou STEP). Les PBDEs étant plus hydrophobes que les PCBs, cela peut expliquer en partie pourquoi les concentrations des PBDEs dans la phase dissoute sont plus faibles que pour les PCBs (environ un facteur 10 pour le Nant d'Avril et un facteur 5 pour les autres trois cours d'eau en question).

pollution en PAHs dans l'Arve. La DCE donne des normes de qualité environnementales (NQE) sous la forme de concentrations *totales* de PAHs dans l'eau (fraction dissoute + fraction particulaire, voir chapitre 3.1.2). Les concentrations de fluoranthène *dissout* mesurées dans l'Arve avec les capteurs au niveau de Passy (15.7 ng/L) et de Magland (14.2 ng/L) dépassent la NQE « moyenne annuelle » (6.3 ng/L). Un suivi de ces sites est donc nécessaire dans le futur. Bien que les PAHs puissent être produits par des processus naturels, c'est la production anthropogénique qui est la plus grande source de PAHs dans l'environnement (Anyakora 2007). Les PAHs proviennent avant tout des produits fabriqués à partir de combustibles fossiles (typiquement les créostates utilisés pour protéger le bois) et de la combustion (moyens de transport, industries, combustion domestique, incinération, feux ouverts et génération d'énergie). Des sources locales seraient à chercher au sein de sites industriels (production d'aluminium, industries de ferro-alliage, d'asphalte, travail du fer et de l'acier, craquage de pétrole), des usines d'incinération (municipales ou commerciales) et de sites générant de l'énergie (charbon, mazout, tourbe, bois, paille, chaudière industrielle) (Baek et al., 1991; Boehm, 2006). L'usine de produits graphite ainsi que l'incinérateur situés à quelques kilomètres en amont du site Arve-Passy (voir discussions pour les PCBs) constituent des sources potentielles de PAHs.

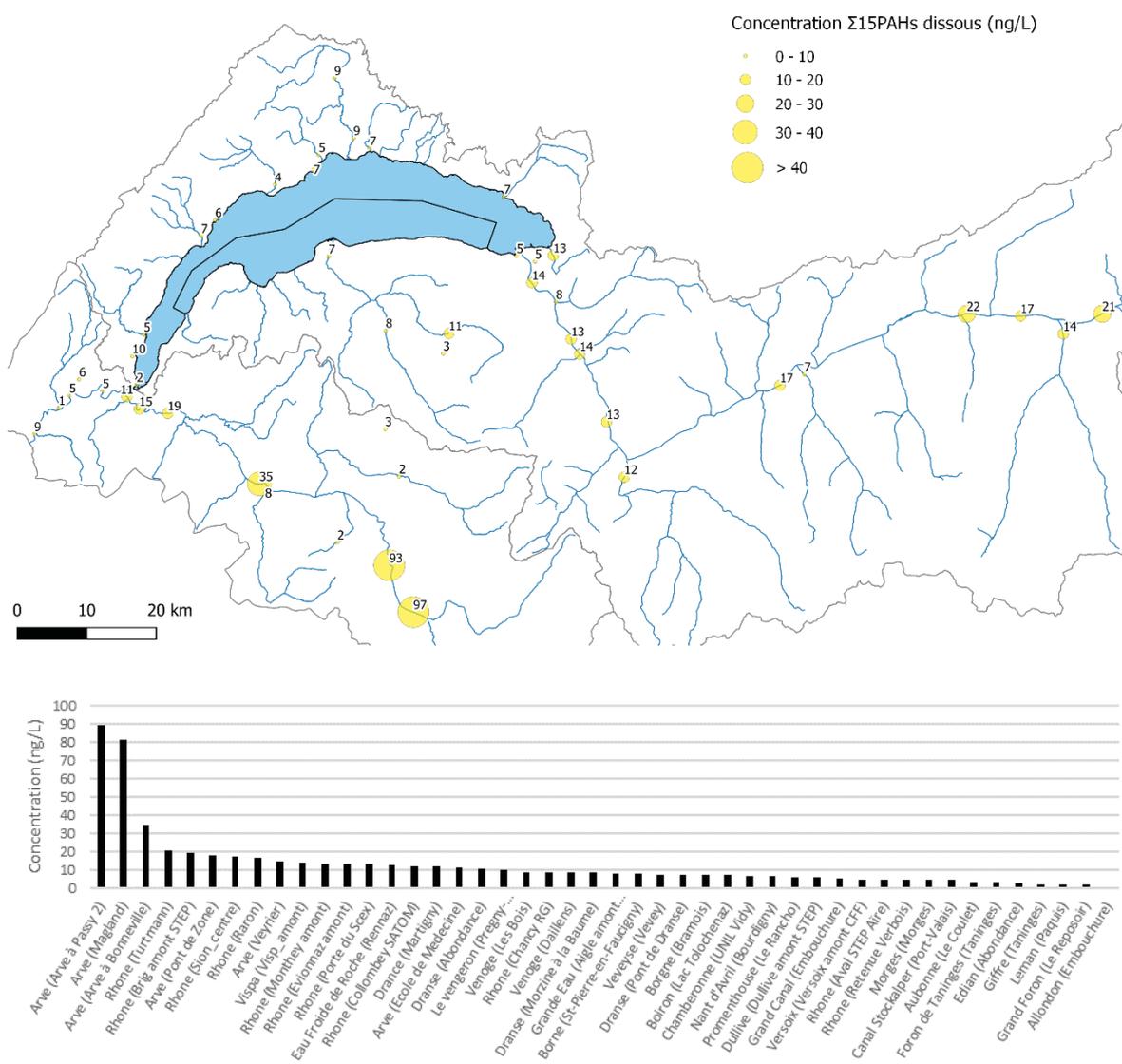


Figure 8 : Concentration de la somme des 15 PAHs (fraction dissoute) aux différents sites d'étude (ng/L). Les concentrations du triphénylène et du benzo[j]fluoranthène (co-élutions avec le CHR et le B[b]F) sont également prises en compte dans cette somme.

Figure 8 : Concentration of the sum of the 15 PAHs (dissolved fraction) at the different studied sites (ng/L). Concentrations of triphenylene and benzo[j]fluoranthene (co-elutions with CHR and B[b]F) are also taken into account in this sum.

3.3 CHARGES

Les charges des composés cibles (fraction dissoute) ont été obtenues en multipliant les concentrations par les débits à chaque site. Les Figures 9, 10 et 11 donnent les charges de la somme des 7 iPCBs, 6 PBDEs et 15 PAHs, respectivement. Pour les trois classes de polluants, les charges les plus grandes étaient celles mesurées dans le Rhône et l'Arve.

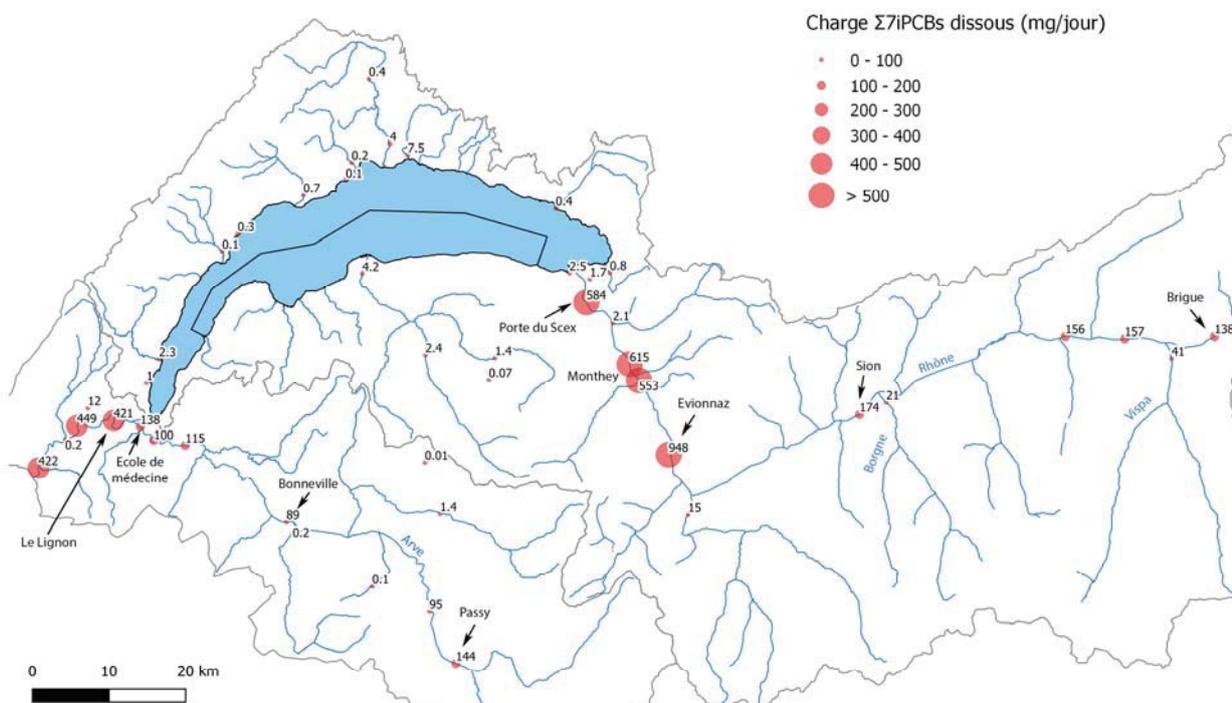


Figure 9 : Charge de la somme des 7 iPCBs (fraction dissoute) aux différents sites d'étude (mg/jour). La charge du PCB 31 (co-élution avec le PCB 28) est également pris en compte dans cette somme.

Figure 9 : Load of the sum of the 7 iPCBs (dissolved fraction) at the different studied sites (mg/day). The loads of PCB 31 (co-elution with PCB 28) is also taken into account in this sum.

Dans l'Arve, la charge de iPCBs dissous la plus élevée se situait au niveau de Passy (> 140 mg /jour). Elle diminuait légèrement aux sites suivants (environ 90 mg/jour à Bonneville) sûrement à cause de l'adsorption des PCBs aux matières solides, puis augmentait à nouveau à l'approche de Genève (environ 140 mg/jour à l'Ecole de Médecine), probablement à cause de rejets dans cette région. Pour le Rhône, la charge de iPCBs dissous augmentait légèrement entre Brigue (138 mg/jour) et Sion (174 mg/jour), notamment à cause de la réception de charges de PCBs via les eaux de la Vispa (environ 40 mg/jour) et du Borgne (environ 20 mg/jour). Une grande augmentation (facteur 5) est à mettre en évidence entre Sion (174 mg/jour) et Evionnaz (948 mg/jour), indiquant un apport massif de PCBs entre ces deux sites. La charge diminuait ensuite (adsorption des PCBs sur la matière solide) et après un probable nouvel apport de PCBs au passage de Monthey, un peu moins de 600 mg/jour de iPCBs devait arriver au lac (Porte du Scex). Ceci représentait environ 95% de la charge amenée au lac par les 15 affluents étudiés. Dans le Rhône à Genève, la charge était d'environ 420 mg/jour (Le Lignon) après avoir récupéré les eaux de l'Arve qui représentait environ 30% de la charge (140 mg/jour à l'Ecole de Médecine). Notons qu'une charge d'environ 220 mg/jour peut être estimée à la sortie du Lac (Paquis) (non représentée sur la Figure 9) si on admet que le débit à ce site correspondait à celui du Rhône moins celui de l'Arve. Le bilan de masse ($420 - (140 + 220) = 60$) indiquerait alors qu'environ 60 mg/jour pouvait provenir de rejets situés entre la confluence des deux cours d'eau et le Lignon (p.ex. la STEP d'Aïre). La charge de PCBs dans le Rhône restait ensuite stable jusqu'à la frontière.

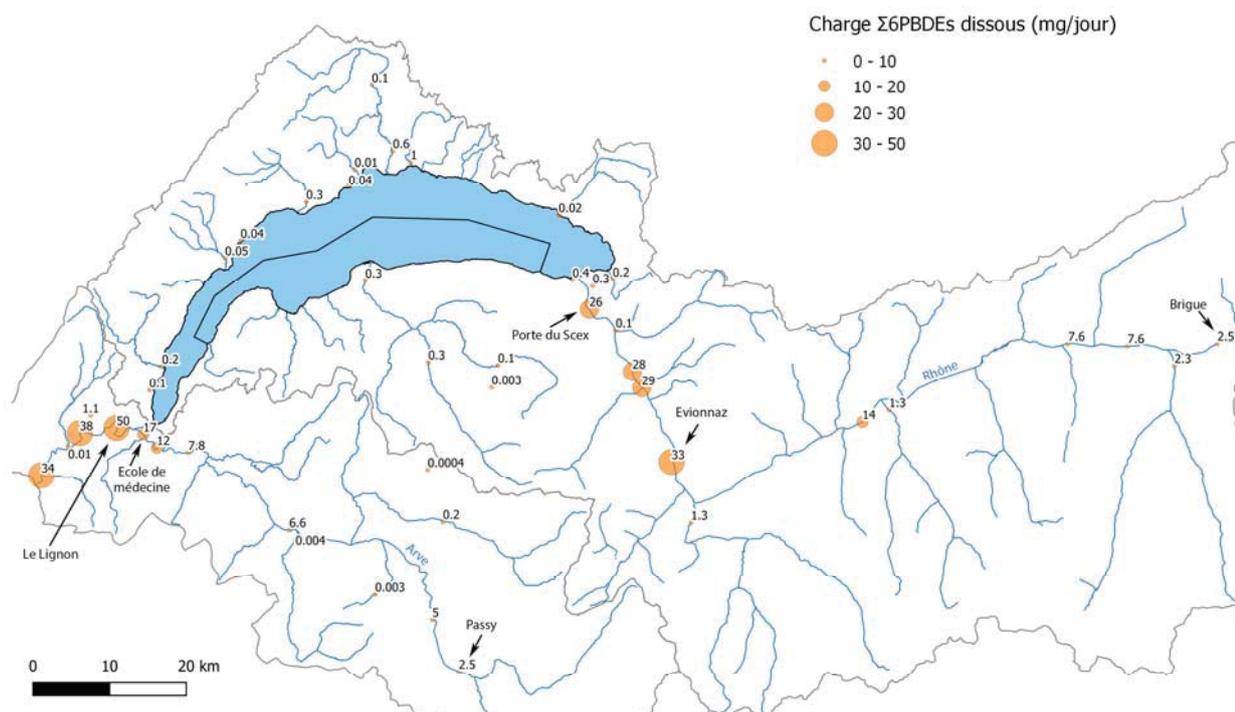


Figure 10 : Charge de la somme des 6 PBDEs (fraction dissoute) aux différents sites d'étude (mg/jour). Les charges des PBDEs 28, 153 et 154 sont prises en compte uniquement pour le Nant d'Avril (concentrations de ces trois congénères < LOQ pour les autres sites).

Figure 10 : Load of the sum of the 6 PBDEs (dissolved fraction) at the different studied sites (mg/day). The loads of PBDEs 28, 153 and 154 are taken into account only for the Nant d'Avril (concentrations of these three congeners < LOQ for the others sites).

Pour l'Arve, la charge de PBDEs dissous augmentait avec l'avancée du cours d'eau (3 mg/jour à Passy et 17 mg/jour à Genève), probablement au fur et à mesure qu'il accueillait de nouveaux rejets d'effluents ou dépositions atmosphériques. Dans le Rhône, la charge des PBDE augmentait également avec l'avancée du cours d'eau entre Brigue (2 mg/jour) et Evionnaz (33 mg/jour), puis diminuait légèrement jusqu'au lac (26 mg/jour à la Porte du Scex). La charge amenée au lac par le Rhône représentait plus de 85% de celle amenée par les 15 affluents étudiés. Dans le Rhône à Genève, la charge était de 50 mg/jour (Le Lignon) après avoir récupéré les eaux de l'Arve qui représentait environ 30% de la charge (17 mg/jour à l'Ecole de Médecine). La charge dans le Rhône diminuait ensuite jusqu'à la frontière.

En ce qui concerne les **PAHs**, la charge la plus élevée dans l'Arve a été observée à Passy (> 130 g/jour). Elle décroît jusqu'à Genève (environ 30 g/jour), probablement à cause l'adsorption des PAHs sur la matière solide (et de l'absence de gros rejets de PAHs). Dans de prochaines études, il serait donc intéressant de déterminer la charge de polluants en amont de Passy (pour confirmer la présence de potentielle(s) source(s) de pollution locale(s) dans cette région). Dans le Rhône, la charge de PAHs augmente avec l'avancée du fleuve – pour tripler de valeur entre Brigue (69 g/jour) et la Porte du Scex (200 g/jour) - au fur et à mesure qu'il accueille de nouveaux rejets ou des dépositions atmosphériques. La charge amenée au lac par le Rhône représentait plus de 97% de celle amenée par les 15 affluents étudiés. Dans le Rhône à Genève, la charge de PAHs est d'environ 85 g/jour (Le Lignon). Si une estimation de charge en sortie du lac (Paquis) est faite (30 g/jour) et qu'elle est additionnée à la charge de l'Arve (environ 30 g/jour), une part de la charge de PAHs au niveau du Lignon (85 – (30+30) = 25) pouvait provenir de rejets situés entre la jonction des deux cours d'eau et le Lignon. La charge de PAHs dans le Rhône augmentait ensuite entre la Retenue de Verbois (environ 85 g/jour) et la frontière (155 g/jour), indiquant la présence d'autres rejets entre ces deux sites.

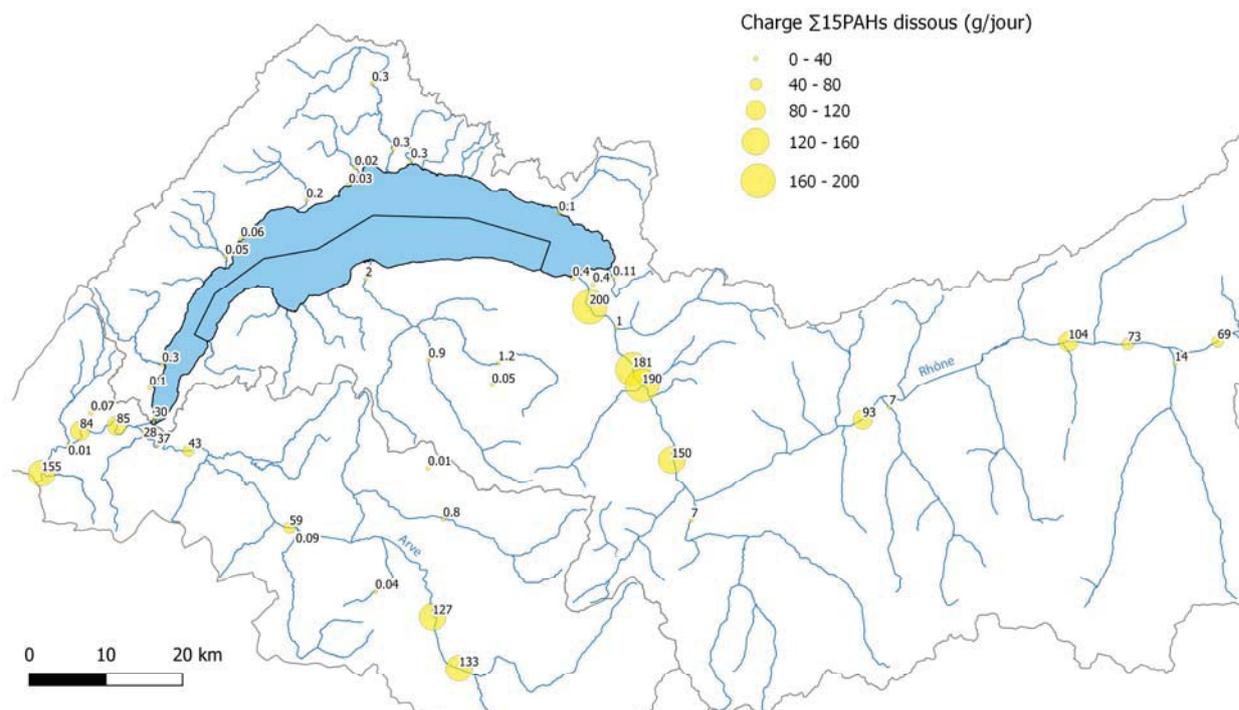


Figure 11 : Charge de la somme des 15 PAHs (fraction dissoute) dans les différents cours d'eau (mg/jour). Les charges du triphénylène et du benzo[j]fluoranthène (co-élutions avec le CHR et le B[b]F) sont également prises en compte dans cette somme.

Figure 11 : Load of the sum of the 15 PAHs (dissolved fraction) at the different studied sites (mg/day). Loads of triphenylene and benzo[j]fluoranthene (co-elutions with CHR and B[b]F) are also taken into account in this sum.

3.3 TRAPPES À MATIÈRE EN SUSPENSION (PHASE PARTICULAIRE)

Sept des huit trappes déployées ont pu échantillonner les MES pendant 6 semaines (en parallèle des capteurs passifs). La très grande fluctuation du niveau d'eau au site n°14 (Rhône – Chancy) due à la Retenue de Verbois a fait que la trappe s'est retrouvée hors de l'eau à plusieurs reprises (nuits et weekends). Etant donné que dans ces conditions, le comportement des MES à l'intérieur de la trappe n'est pas connu (pertes possibles), aucun résultat n'est fourni pour ce site.

3.3.A. Concentrations des polluants dans les MES

La Figure 12 présente la somme des concentrations des 7 iPCBs, 6 PBDEs et 15 PAHs mesurées sur la matière en suspension échantillonnées par les trappes. La **Venogge** et la **Chamberonne**, qui faisaient partie des cours d'eau présentant les plus grandes concentrations en PCBs et PBDEs dissous, sont également les deux rivières dans lesquelles les plus grandes concentrations en PCBs et PBDEs particulaires ont été mesurées (> 25 ng/g MES et > 7 ng/g MES, respectivement). C'est également dans ces deux rivières que les plus grandes concentrations en PAHs particulaires ont été retrouvées (> 3500 ng/g MES pour la Chamberonne, > 2500 ng/g MES pour la Venogge).

Dans la littérature, des données de concentrations de PCBs, PBDEs et PAHs dans les MES en Suisse sont extrêmement rares (les méthodes traditionnelles nécessitant de très grands volume d'eau pour dépasser les LOQ). Les résultats de la présente étude sont donc comparés aux concentrations mesurées dans les sédiments de lacs et cours d'eau suisses. Schmid et al. (2010) ont reporté des concentrations moyennes de Σ iPCBs allant de 1 à 30 ng/g dans les sédiments de différentes rivières suisses, ce qui est du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées dans les MES de la présente étude (0.6 et 26.9 ng /g MES). Dans les sédiments du Léman, Loizeau et al. (2015) ont mesuré des concentrations de Σ 7 iPCBs s'étendant de 1.2 à 17.6 ng/g (si la valeur de 79.1 ng/g de la Baie de Vidy est écartée). Pour les PBDEs, ces auteurs ont reportés des concentrations variant entre 0.05 et 0.3 ng/g (2.7 ng/g pour la Baie de Vidy). Les concentrations élevées de PCBs et PBDEs retrouvées dans les sédiments de la Baie de Vidy et ses abords s'expliquent très probablement par le fait que la Chamberonne et la Venogge se jettent dans (ou à proximité) de cette baie (la STEP de Vidy contribuant certainement aussi fortement à cette pollution). Pour la somme de 14 PAHs également étudiés dans la présente

étude, Loizeau et al. (2015) ont mesuré des concentrations variant entre 247 et 1773 ng/g (3156 ng/g pour la Baie de Vidy).

A noter que deux des trois régions du lac présentant des concentrations supérieures à 1500 ng/g en PAHs (Baie de Vidy et sédiments au large de Buchillon) correspondent aux sites où se jettent les trois rivières avec les plus grandes concentrations de PAHs (Chamberonne, Venoge et Aubonne).

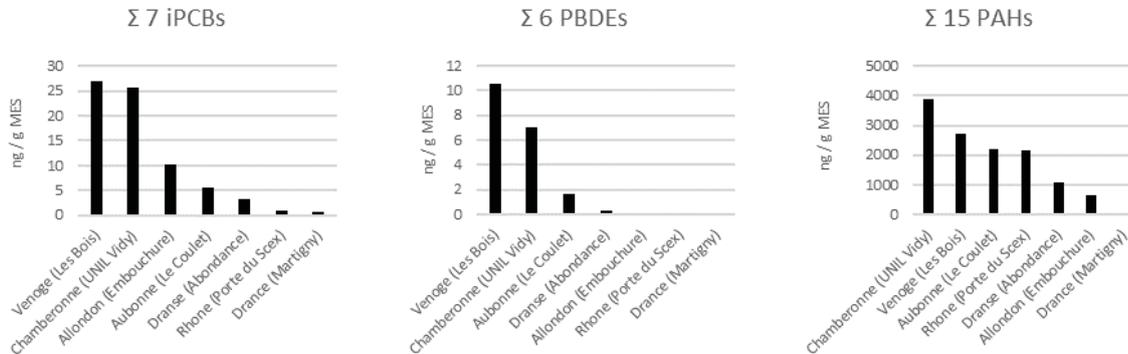


Figure 12 : Concentration de la somme des 7 iPCBs, des 6 PBDEs et des 15 PAHs sur les matières en suspension (MES) échantillonnées par les trappes (ng/gMES). La concentration du PCB 31 (co-élution avec PCB 28) est prise en compte dans la somme des 7 iPCBs. Les concentrations du triphénylène et du benzo[j]fluoranthène (co-élutions avec le CHR et le B[b]F) sont prises en compte dans la sommes des 15 PAHs.

Figure 12: Concentration of the sum of the 7 iPCBs, 6 PBDEs and 15 PAHs on suspended matter (SM) sampled by the traps (ng/gSM). The concentration of PCB 31 (co-elution with PCB 28) is taken into account in the sum of the 7 iPCBs. Concentrations of triphenylene and benzo[j]fluoranthene (co-elutions with CHR and B[b]F) are taken into account in the sum of the 15 PAHs.

3.3.B. Estimation des concentrations de polluants particuliers dans l'eau et comparaison des concentrations totales avec les données de la littérature et les seuils légaux

Les seuils légaux étant souvent donnés en concentration totale de polluants (fraction dissoute + fraction particulaire), il est intéressant d'estimer les concentrations en polluants particuliers présents dans un litre d'eau (pg/L) à partir des concentrations en polluants présents dans un gramme de MES (ng/g MES). Pour ce faire, il est nécessaire de connaître la concentration en MES dans l'eau (C_{MES} , exprimé en mg/L). Pour la Chamberonne, C_{MES} pour la période d'échantillonnage (17.2 mg) a été tirée de Trujillo Gomez (2019) qui a quantifié et modélisé le transport des MES dans ce cours d'eau. Pour les autres cours d'eau, les données de C_{MES} sont malheureusement insuffisantes pour réaliser de telles estimations. Toutefois, la Chamberonne étant un des cours d'eau qui présente les concentrations de composés cibles les plus élevées, une comparaison des concentrations obtenues pour cette rivière avec les valeurs de la littérature et les seuils légaux permet de situer le niveau de contamination de l'ensemble des affluents étudiés.

La concentration totale de $\Sigma 7$ iPCB dans la Chamberonne est de 600 pg/L (Figure 13A), ce qui correspond aux valeurs élevées répertoriées par Schmid et al. (2010) pour les cours d'eau suisses (78 pg/L à 610 pg/L, si la Sarine est exclue). La législation européenne ne donne pas de seuil pour les PCBs dans l'eau, mais la Commission internationale pour la protection du Rhin (CIPR) a défini une valeur indicative de 0.1 ng/L (fractions dissoutes + particulaire) par congénère pour le iPCBs. Pour la Chamberonne, les PCBs 138 et 153 (117 et 129 pg/L, voir Figure 13A) dépassaient cette valeur. Etant donné que la Venoge présentait des concentrations en PCBs proche de la Chamberonne, on peut s'attendre à ce que cette valeur ait aussi été dépassée pour certains congénères. Dans le Nant d'Avril, les concentrations de chaque iPCBs dissous (excepté le PCB 180) dépassaient cette valeur (105 à 271 pg/L, voir Annexe 5). Sachant que les PCBs dissous représentent environ 30% de la concentration totale, ceci implique probablement de larges dépassements de la valeur donnée par la CIPR. Pour les poissons d'eau douce sauvages, une norme pour les iPCB (sans le PCB 118) est fixée à 125 ng/g (UE/1259/2011). En se basant sur les facteurs de bioconcentration (BCF) des 6 iPCBs (log BCF de 4.5, 4.78, 5.36, 5.25, 5.45 et 4.65, Grelot (2016)), la concentration de iPCB dans les poissons de la Chamberonne (environ 18 ng/g) serait largement en dessous de la norme, mais la concentration dans les poissons du Nant d'Avril (173 ng/g) la dépasserait.

Pour la somme des 6 PBDEs, la DCE fixe une NQE « concentration (dissout + particulaire) maximale admissible » (NQE-CMA) de 140 ng/L dans les eaux de surface (intérieures). La concentration moyenne mesurée sur 6 semaines dans la Chamberonne (environ 0.15 ng/L) est donc largement inférieure à cette valeur. Cette NQE n'est très probablement pas dépassée non plus dans le Nant d'Avril qui présente des concentrations des Σ 6PBDEs dissous environ 3 fois plus élevée que la Chamberonne. La NQE de 8.5 ng/g pour le biote est par contre approchée dans la Chamberonne (7.1 ng/g) et dépassée dans le Nant d'Avril (25.5 ng/g) si un BCF moyen de 2.45×10^5 est pris en compte pour les calculs (Choo et al., 2019).

En ce qui concerne les PAHs, les NQE-CMA fixées par la DCE pour l'Anthracène (100 ng/L), le fluoranthène (120 ng/L), le benzo(a)pyrène (270 ng/L), le benzo(b)fluoranthène (17 ng/L), le benzo(k)fluoranthène (17 ng/L) et le benzo(g,h,i)perylène (8.2 ng/L) n'étaient pas dépassées dans la Chamberonne, mais la « NQE - moyenne annuelle » (NQE-MA) du fluoranthène (6.3 ng/L) était légèrement dépassée (10.1 ng/L) et celle du benzo(a)pyrène (0.17 ng/L) largement dépassée (5.3 ng/L). Il est donc nécessaire de suivre ces concentrations dans le futur. Les cours d'eau présentant des concentrations élevées de PAHs dissous (particulièrement l'Arve, voir Figure 8) courent également le risque de dépassements des NQE-MA fixées par la DCE étant donné qu'une proportion importante des PAHs sont présents dans la phase particulaire (voir chapitre 3.3.3).

3.3.C. Estimation des concentrations totales à partir des concentrations dissoutes

Dans le futur, il serait extrêmement intéressant de pouvoir estimer les concentrations totales à partir des concentrations dissoutes mesurées avec les capteurs. En effet, les capteurs peuvent être déployés beaucoup plus facilement que les trappes à un grand nombre de sites. Dans la Chamberonne, la proportion des polluants dissous par rapport à la concentration totale était respectivement de 26%, 19% et 8.8% pour la somme des 7 PCBs, 6 PBDEs et 15 PAHs, ce qui concorde avec les proportions de 11 à 53% (moyenne de 32%) pour les PCBs et de 1 à 19% (moyenne 10%) pour les PAHs retrouvées par Cailleaud et al. (2007). Ces proportions peuvent être utilisées pour effectuer des estimations de la concentration totale, comme cela a été fait par Grelot (2016). Cependant, de meilleures estimations pourraient être réalisées si une corrélation entre la fraction dissoute et particulaire pouvait être établie pour chaque composé. Un exemple de corrélation est illustré à la Figure 13B où K_{OW} est utilisé comme variable explicative. Alors que la relation est bonne pour les PCBs et PBDEs, il apparaît que pour les PAHs, davantage de données sont nécessaires. Lors de prochaines campagnes, des paramètres tels que la granulométrie et la fraction organique nécessitent d'être mesurés sur les MES pour pouvoir utiliser une variable explicative plus appropriée. Quoiqu'il en soit l'estimation de la concentration totale restera toujours entachée d'une grande incertitude liée au fait que les MES dépendent de la rivière et d'événements pluvieux et que l'équilibre entre les phases dissoute et particulaire n'est très probablement pas atteint en rivière.

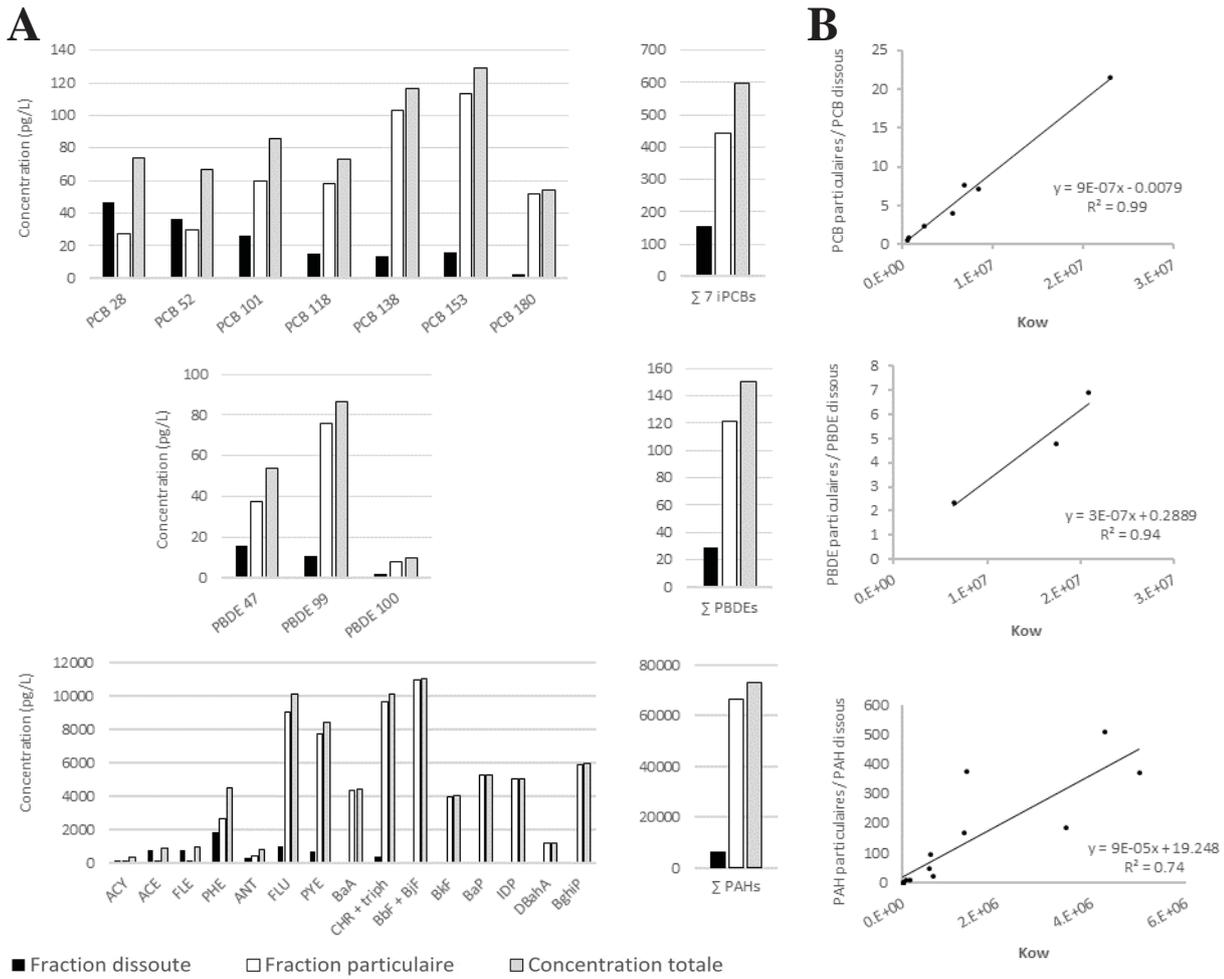


Figure 13 : (A) Concentration des iPCBs, des PBDEs et des PAHs dissous (capteurs passifs), particulaires (trappes) et totaux (dissout + particulaire) mesurés dans la Chamberonne. (B) Corrélation entre le ratio “dissout/particulaire” et le coefficient de partition octanol-eau (K_{ow}).

Figure 13 : (A) Concentration of dissolved (passives samplers), particulate (traps) and total (dissolved + particulate) iPCBs, PBDEs and PAHs measured in the Chamberonne river. (B) Correlation between the “dissolved/particulate” ratio and the octanol-water partition coefficient (K_{ow}).

4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

4.1 AVANTAGES ET LIMITATIONS D'UN SUIVI À L'AIDE DES CAPTEURS PASSIFS

Ce premier suivi des micropolluants hydrophobes dans les rivières du bassin lémanique à l'aide des capteurs passifs a permis de mettre en évidence le grand potentiel de cette méthode, tout en faisant apparaître les limitations dont il faut être conscient pour un éventuel suivi sur le long terme.

- Une **vision globale de la contamination des rivières du bassin lémanique a pu être réalisée**. Les cours d'eau ci-dessous présentent les plus grandes concentrations observées pour les 3 classes de composés hydrophobes (par ordre décroissant de concentrations). Ces composés étant classés pour certains comme des polluants organiques persistants (POP), il est indispensable d'investiguer plus en détail les sources et de mettre en place de mesures pour réduire leur apport.

PCBs	PBDEs	PAHs
- Nant d'Avril risque pour les poissons (UE/1259/2011)	- Nant d'Avril risque pour le biote (DCE - 2000/60/CE)	- Arve risque de dépassement de la NQE « moyenne annuelle » (DCE - 2000/60/CE)
- Chamberonne	- Chamberonne	- Rhône
- Venoge	- Eau froide de Roche	
- Arve	- Venoge	

Du point de vue de la charge de polluants amenée au Léman, il a été mis en évidence que parmi les 15 affluents étudiés, le Rhône était responsable de l'apport d'environ 95% des PCBs, 85% des PBDEs, 97% des PAHs (fraction dissoute). Pour réduire la concentration de ces polluants dans le Léman, ce sont donc des actions au niveau du Rhône qui auraient le plus d'impact.

- Un **abaissement des limites de quantification a pu être obtenu** grâce à des taux d'échantillonnage moyens d'une vingtaine (PBDEs) à une quarantaine (PAHs) de litres d'eau par jour, permettant d'échantillonner près de 1000 litres d'eau sur une durée de 6 semaines. Les LOQ moyennes étaient inférieures à 2 pg/L pour les PCBs et les PBDEs, à 50 pg/L pour les PAHs avec un $\log K_{ow} > 5$ et à 320 pg/L pour les PAHs avec un $\log K_{ow} < 5$.
- Des **concentrations et charges de micropolluants pondérées dans le temps ont pu être mesurées** pour les composés avec un $K_{sw} > 4.5$. Pour de prochaines campagnes, il est important de mentionner que les concentrations des PAHs avec un $\log K_{sw} < 4.5$ ne sont pas pondérées sur les 6 semaines, mais reflètent l'état en fin de période d'échantillonnage.

Le fait que les capteurs passifs n'échantillonnent que les polluants dissous peut être vu comme le principal désavantage puisque les comparaisons avec les seuils légaux exprimés en concentrations totales (dissout + particulaire) sont compliquées. Toutefois, les concentrations de polluants dissous sont liées à la biodisponibilité et offre une relation directe avec l'écotoxicité (Monteyne et al., 2013). De plus, en se basant sur les proportions entre les fractions dissoutes et particulaire de cette étude et de la littérature, des approximations de la fraction totale peuvent être réalisées à partir des concentrations de polluants dissous (du moins pour les PCBs et les PBDEs).

4.2 FUTURES CAMPAGNES POUR COMPOSÉS HYDROPHOBES ET POLAIRES

Afin de déterminer si les tendances observées lors de cette étude se confirment lors d'autres périodes de l'année et afin de suivre les sites problématiques identifiés, il paraît bénéfique de reconduire des campagnes avec les capteurs passifs. Pour pouvoir maintenir dans le futur une fréquence d'échantillonnage d'une à deux campagne(s) par année, il paraît essentiel de conserver uniquement les sites « clés » (ceux présentant des concentrations ou charges élevées). Le déploiement des capteurs par des partenaires de la CIPEL (VS, GE, VD et France) permettra de diminuer les coûts de futures campagnes puisque le travail de terrain ne serait pas facturé par l'ESC. Similairement à ce qui est réalisé au niveau mondial dans le projet Aqua-Gabs (Lohmann et al., 2017), les bandelettes chargées en PRCs pourront être envoyées aux partenaires (formés lors de la campagne de 2018). Ceux-ci les déploieront et les retireront selon un protocole qui leur sera fourni, puis les retourneront à l'ESC qui réalisera l'analyse.

Notons qu'il serait également bénéfique de réaliser un suivi des micropolluants hydrophobes au niveau des stations d'épuration qui rejettent leurs effluents directement dans le lac. En effet, bien que la littérature révèle que les cours d'eau soient responsables d'une grande partie de l'apport des polluants hydrophobes dans les lacs et baies étudiées, la charge provenant des rejets de STEP peut être conséquente dans certains cas. De plus, les apports dus aux dépositions atmosphériques peuvent aussi être importants pour certains composés (Guzzella et al., 2008; Oram et al., 2008; Bogdal et al., 2010). L'échantillonnage passif de composés hydrophobes dans des rejets de STEP a déjà été réalisé dans de précédentes études (Grelot, 2016; Vrana et al., 2016). Toutefois, pour obtenir des résultats robustes, le défi est de garantir une immersion constante des capteurs, ce qui peut s'avérer extrêmement compliqué à réaliser. En ce qui concerne l'utilisation de capteurs passifs pour l'air, la difficulté est de déterminer avec précision le taux d'échantillonnage spécifique à chaque site, impliquant jusqu'à maintenant la mise en évidence de tendances (semi-quantification) plutôt que la détermination de concentrations absolues (Lee et al., 2016; Rauert et al., 2016; Kalina et al., 2017).

Une perspective est d'étendre la surveillance aux composés polaires (tels que les pesticides ou les médicaments). Ceci implique l'utilisation d'autres types de capteurs qui échantillonnent par adsorption ou échanges d'ions (Mills et al., 2014). La principale conséquence est que la prise en compte de l'impact de la vitesse de l'eau est rendue compliquée (l'approche avec les PRCs étant beaucoup moins robuste que pour les capteurs hydrophobes). Pour y remédier, l'ESC évalue, en collaboration avec la Direction Générale de l'Environnement du Canton de Vaud, le potentiel d'une méthode impliquant un déploiement simultané (dans un système de calibration puis sur le terrain) de capteurs polaires et de capteurs hydrophobes.

Afin de compléter les analyses chimiques réalisées sur les échantillons de MES, des tests d'écotoxicité in vitro ont également été réalisés par le Centre Ecotox. Il s'agissait du test LYES pour la mesure des effets ostrogéniques et le test algue combiné pour la mesure des effets des inhibiteurs du photosystème II (PSII). Les résultats feront l'objet d'un rapport séparé.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Cécile Plagellat, Marc Bernard et Benoit Ferrari pour leurs précieux conseils et suggestions tout au long du projet, ainsi qu'Audrey Klein, Adrien Oriez et Marc Babut pour leur confiance et leur intérêt dans l'échantillonnage passif.

Ils tiennent également à remercier les partenaires pour le travail sur le terrain et leur motivation sans faille : François Pasquini et Vincent Ebener (canton de Genève), Raffael Milicevic et Marc Bernard (canton du Valais), Cécile Plagellat et Gil Maridor (canton de Vaud), Bertrand Cousin (Communauté de Communes – Pays d'Évian, Vallée d'Abondance), Catherine Campoy-Huser et Lionel Navarro (Agence de l'Eau RMC).

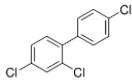
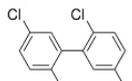
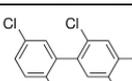
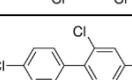
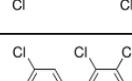
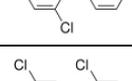
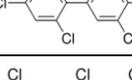
Ils expriment aussi leur reconnaissance à Birgit Beck (département UChem, Eawag) pour le prêt des trappes à MES, à Michel Wildi (Centre Ecotox) pour la formation au déploiement des trappes, à Olivier Delémont et Olivier Ribaux (ESC) pour leur relecture attentive du projet, à Isabelle Radgen-Morvant, Virginie Redouté Minzière, Fanny Rudaz, Laëtitia Gaste, Céline Weyermann, Saman Fernandes, Stéfane Comment et Daniel Alvarez (ESC) pour leur aide sur le terrain, ainsi qu'à Nathalie Chèvre, Maria Trujillo Gomez (IDYST, Unil), Dominique Grandjean (GR-CEL, EPFL) pour ses précieux conseils méthodologiques, Raphael Mutzner et Frédéric Jordan (Hydrique Ingénieurs) pour l'accès aux données de MES de la Chamberonne et les divers échanges.

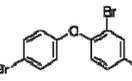
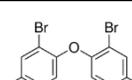
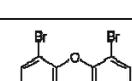
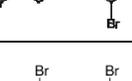
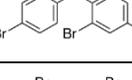
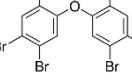
BIBLIOGRAPHIE

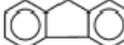
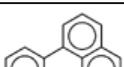
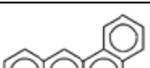
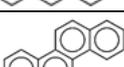
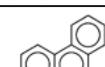
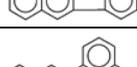
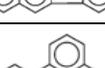
- ADEME, 2011. Campagne de mesures de PCB à l'émission d'installations de traitement de déchets - Synthèse Publique. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME)
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, Å., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* 29, 683-689.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution* 60, 279-300.
- Boehm, P., 2006. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). in: Morrison GM, M.B. (Ed.). *Environmental forensics: A contaminant-specific guide*. Elsevier, Amsterdam.
- Bogdal, C., Scheringer, M., Schmid, P., Bläuenstein, M., Kohler, M., Hungerbühler, K., 2010. Levels, fluxes and time trends of persistent organic pollutants in Lake Thun, Switzerland: Combining trace analysis and multimedia modeling. *Science of The Total Environment* 408, 3654-3663.
- Booij, K., Smedes, F., 2010. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 44, 6789-6794.
- Cailleaud, K., Forget-Leray, J., Souissi, S., Hilde, D., LeMenach, K., Budzinski, H., 2007. Seasonal variations of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoïda, copepoda). Part 1: PCBs and PAHs. *Chemosphere* 70, 270-280.
- Cheab, Z., Grandjean, D., Kupper, T., de Alencastro, L.F., 2009. Brominated Flame Retardants in Fish of Lake Geneva (Switzerland). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 82, 522-527.
- Choo, G., Lee, I.-S., Oh, J.-E., 2019. Species and habitat-dependent accumulation and biomagnification of brominated flame retardants and PBDE metabolites. *Journal of Hazardous Materials* 371, 175-182.
- Coudret, S., Lavanchy, Y., Grandjean, D., Gaal, M., Vernez, K., Estoppey, N., De Alencastro, F., 2018. Rapport de surveillance des canaux Bras-neuf et Stockalper à l'aide de capteurs passifs.
- DETA, 2014. Schéma de protection, d'aménagement et de gestion des eaux (SPAGE), Lac - Rhône - Arve. Département de l'environnement, du transport et de l'agriculture (DETA).
- Edder, P., Ortelli, D., Klein, A., 2013. Micropolluants dans plusieurs espèces de poissons du Léman, Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2012, 70-1.
- Estoppey, N., 2017. Investigation des sources de pollution dans les rivières : Evaluation d'une approche forensique basée sur l'échantillonnage passif pour le cas des polychlorobiphényles. Ecole des Sciences Criminelles. Université de Lausanne.
- Estoppey, N., Omlin, J., Schopfer, A., Esseiva, P., Vermeirssen, E.L.M., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2015. Low density polyethylene (LDPE) passive samplers for the investigation of polychlorinated biphenyl (PCB) point sources in rivers. *Chemosphere* 118, 268-276.
- Estoppey, N., Schopfer, A., Fong, C., Delémont, O., De Alencastro, L.F., Esseiva, P., 2016. An in-situ assessment of low-density polyethylene and silicone rubber passive samplers using methods with and without performance reference compounds in the context of investigation of polychlorinated biphenyl sources in rivers. *Science of The Total Environment* 572, 794-803.
- Estoppey, N., Schopfer, A., Omlin, J., Esseiva, P., Vermeirssen, E.L.M., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2014. Effect of water velocity on the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by silicone rubber (SR) and low-density polyethylene (LDPE) passive samplers: An assessment of the efficiency of performance reference compounds (PRCs) in river-like flow conditions. *Science of The Total Environment* 499, 319-326.
- Grelot, J., 2016. Evaluation des flux de biphényles polychlorés (PCBs) dans les affluents du lac Léman à l'aide de capteurs passifs. Travail de Master EPFL.
- Guzzella, L., Roscioli, C., Binelli, A., 2008. Contamination by polybrominated diphenyl ethers of sediments from the Lake Maggiore basin (Italy and Switzerland). *Chemosphere* 73, 1684-1691.
- Jacquet, R., Miège, C., Smedes, F., Tixier, C., Tronczynski, J., Togola, A., Berho, C., Valor, I., Llorca, J., Barillon, B., Marchand, P., Coquery, M., 2013. Comparison of five integrative samplers in laboratory for the monitoring of indicator and dioxin-like polychlorinated biphenyls in water. *Chemosphere*.
- Jacquet, R., Miège, C., Smedes, F., Tixier, C., Tronczynski, J., Togola, A., Berho, C., Valor, I., Llorca, J., Barillon, B., Marchand, P., Coquery, M., 2014. Comparison of five integrative samplers in laboratory for the monitoring of indicator and dioxin-like polychlorinated biphenyls in water. *Chemosphere* 98, 18-27.
- Kalina, J., Scheringer, M., Borůvková, J., Kukučka, P., Příbylová, P., Bohlin-Nizzetto, P., Klánová, J., 2017. Passive Air Samplers As a Tool for Assessing Long-Term Trends in Atmospheric Concentrations of Semivolatile Organic Compounds. *Environmental Science & Technology* 51, 7047-7054.
- Lee, S.C., Sverko, E., Harner, T., Pozo, K., Barresi, E., Schachtschneider, J., Zaruk, D., DeJong, M., Narayan, J., 2016. Retrospective analysis of "new" flame retardants in the global atmosphere under the GAPS Network. *Environmental Pollution* 217, 62-69.

- Lohmann, R., Booij, K., Smedes, F., Vrana, B., 2012. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 1885-1895.
- Lohmann, R., Muir, D., 2010. Global Aquatic Passive Sampling (AQUA-GAPS): Using Passive Samplers to Monitor POPs in the Waters of the World¹. *Environmental Science & Technology* 44, 860-864.
- Lohmann, R., Muir, D., Zeng, E.Y., Bao, L.-J., Allan, I.J., Arinaitwe, K., Booij, K., Helm, P., Kaserzon, S., Mueller, J.F., Shibata, Y., Smedes, F., Tsapakis, M., Wong, C.S., You, J., 2017. Aquatic Global Passive Sampling (AQUA-GAPS) Revisited: First Steps toward a Network of Networks for Monitoring Organic Contaminants in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 51, 1060-1067.
- Loizeau, J.-L., Makri, S., Arpagaus, A., Ferrari, B., Casado-Martinez, C., Benejam, T., 2015. Micropolluants métalliques et organiques dans les sédiments superficiels du Léman. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Lémand contre pollut., Campagne 2016*.
- Miège, C., Mazzella, N., Allan, I., Dulio, V., Smedes, F., Tixier, C., Vermeirssen, E., Brant, J., O'Toole, S., Budzinski, H., Ghestem, J.-P., Staub, P.-F., Lardy-Fontan, S., Gonzalez, J.-L., Coquery, M., Vrana, B., 2015. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment – Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 8, 20-26.
- Mills, G.A., Gravell, A., Vrana, B., Harman, C., Budzinski, H., Mazzella, N., Ocelka, T., 2014. Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices - an updated commentary on the current state of the art. *Environmental Science: Processes & Impacts* 16, 369-373.
- Oram, J.J., McKee, L.J., Werme, C.E., Connor, M.S., Oros, D.R., Grace, R., Rodigari, F., 2008. A mass budget of polybrominated diphenyl ethers in San Francisco Bay, CA. *Environment International* 34, 1137-1147.
- Ortelli, D., Edder, P., Rapin, F., 2009. Micropolluants dans les poissons et des écrevisses du Léman, *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2008*, 73-83.
- Phillips, J.M., Russell, M.A., Walling, D.E., 2000. Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. *Hydrological Processes* 14, 2589-2602.
- Rauert, C., Harner, T., Schuster, J.K., Quinto, K., Fillmann, G., Castillo, L.E., Fentanes, O., Ibarra, M.V., Miglioranza, K.S.B., Rivadeneira, I.M., Pozo, K., Puerta, A.P., Zuluaga, B.H.A., 2016. Towards a regional passive air sampling network and strategy for new POPs in the GRULAC region: Perspectives from the GAPS Network and first results for organophosphorus flame retardants. *Science of The Total Environment* 573, 1294-1302.
- Schmid, P., Zennegg, M., Holm, P., Pietsch, C., Brüscheweiler, B., Kuchen, A., Staub, E., Tremp, J., 2010. Polychlorobiphenyls (PCB) in swiss waters. Data concerning the contamination of fishes and waters by PCBs and dioxins: evaluation of the situation. *Connaissance de l'environnement n° 1002*, 104 (in french).
- Smedes, F., Bakker, D., de Weert, J., 2010. The use of passive sampling in WFD monitoring. The possibilities of silicon rubber as a passive sampler. 1202337-004-BGS-0027. *Deltares*, p. 59.
- Smedes, F., Booij, K., 2012. Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. *ICES Techniques in Marines Environmental Sciences* 52.
- Stolz, J., 2000. Praxishilfe, PCB-Emissionen beim Korrosionsschutz. *Vollzug Umwelt. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL)*.
- Trujillo Gomez, M., 2019. Quantifying fine particle transport in the Chamberonne. *Travail de MAster Unil*.
- Van Caneghem, J., Block, C., Vandecasteele, C., 2014. Destruction and formation of dioxin-like PCBs in dedicated full scale waste incinerators. *Chemosphere* 94, 42-47.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24, 845-868.
- Vrana, B., Smedes, F., Prokeš, R., Loos, R., Mazzella, N., Miège, C., Budzinski, H., Vermeirssen, E., Ocelka, T., Gravell, A., Kaserzon, S., 2016. An interlaboratory study on passive sampling of emerging water pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 76, 153-165.

ANNEXE 1 : STRUCTURE ET CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSÉS CIBLES

Polychlorobiphényles (PCBs)					
Congénère	Structure	Nb d'atome de chlore	Masse moléculaire	Coefficient de partition octanol-eau (log Kow) ^a	Coefficient de partition silicone-eau (log Ksw) ^b
PCB 28 2,4,4'-trichlorobiphényle		3	257.5	5.67	5.25
PCB 52 2,2',5,5'-tetrachlorobiphényle		4	292.0	5.84	5.52
PCB 101 2,2',4,4,5,5'-pentachlorobiphényle		5	326.5	6.38	5.99
PCB 118 2,3',4,4',5-pentachlorobiphényle		5	326.5	6.74	6.11
PCB 138 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle		6	361.0	6.83	6.49
PCB 153 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle		6	361.0	6.92	6.45
PCB 180 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle		7	395.5	7.36	6.76

Polybromodiphénylethers (PBDEs)					
Congénère	Structure	Nombre d'atome de brome	Masse moléculaire	Coefficient de partition octanol-eau (log Kow) ^c	Coefficient de partition silicone-eau (log Ksw) ^d
PBDE 28 2,4,4'-tribromodiphénylether		3	406.9	5.94	5.90
PBDE 47 2,2',4,4'-tetrabromodiphénylether		4	485.8	6.81	6.75
PBDE 99 2,2',4,4',5-pentabromodiphénylether		5	564.7	7.32	7.24
PBDE 100 2,2',4,4',6-pentabromodiphénylether		5	564.7	7.24	7.16
PBDE 153 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphénylether		6	643.3	7.9	7.80
PBDE 154 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphénylether		6	643.3	7.82	7.73

Hydrocarbures polyaromatiques (PAHs)					
Composé	Structure	Nombre de cycles	Masse moléculaire	Coefficient de partition octanol-eau (log Kow) ^e	Coefficient de partition silicone-eau (log Ksw) ^b
Acénaphthène (ACE)		3	154.2	3.92	3.43
Acénaphthylène (ACY)		3	152.2	3.94	3.04
Fluorène (FLE)		3	166.2	4.18	3.56
Phénanthrène (PHE)		3	178.2	4.46	3.82
Anthracène (ANT)		3	178.2	4.45	3.91
Fluoranthène (FLU)		4	202.3	5.16	4.28
Pyrène (PYE)		4	202.3	4.88	4.39
Benz[a]anthracène (BaA)		4	228.3	5.76	4.86
Chrysène (CHR)		4	228.0	5.81	4.84
Benzo[a]pyrène (BaP)		5	252.3	6.13	5.26
Benzo[b]fluoranthène (BbF)		5	252.0	5.78	5.33
Benzo[k]fluoranthène (BkF)		5	252.0	6.11	5.29
Benzo[ghi]perylène (BghiP)		5	276.0	6.63	5.61
Dibenz[a,h]anthracène (DBahA)		6	278.0	6.54	5.7
Indeno[1,2,3-cd]pyrène (IDP)		6	276.0	6.70	5.6

^a tiré de Hawker et Connell (1988)

^b tiré de Smedes (2019)

^c tiré de Braekevel et al. (2003)

^d comme suggéré par Narvaez Valderrama et al. (2016), déterminé à partir du log Kow en utilisant le modèle proposé Smedes et al (2009)

^e tiré de Anyakora (2007)

ANNEXE 2 : DÉTERMINATION DES TAUX D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LA BASE DE LA DISSIPATION DES PRCs

Les étapes ci-dessous illustrent la détermination du taux d'échantillonnage (R_s) et de la concentration moyenne pondérée dans le temps du PCB 28 au site n°24 (Promenthouse, Le Rancho).

1. Calcul de la fraction retenue des PRCs ($N_{t,PRC}/N_{0,PRC}$)

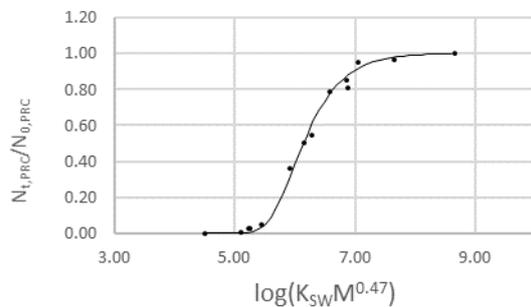
→ rapport entre les quantités dans les capteurs exposés ($N_{t,PRC}$) et les capteurs non-exposés ($N_{0,PRC}$) :

PRCs														
	Biph-d10	PCB 1	PCB 2	PCB 3	PCB 10	PCB 14	PCB 21	PCB 30	PCB 50	PCB 55	PCB 78	PCB 104	PCB 145	PCB 204
Fraction retenue	0	0.01	0.03	0.03	0.05	0.37	0.55	0.50	0.79	0.81	0.85	0.95	0.96	1.0

Estimation de la constante de proportionnalité « FA » à l'aide des moindres carrés non-linéaires (NLS) en ajustant les fractions retenues des PRCs ($N_{t,PRC}/N_{0,PRC}$) comme une fonction de K_{sw} et $MW_{PRC}^{0.47}$ (Booij and Smedes, 2010) :

$$\frac{N_{t,PRC}}{N_{0,PRC}} = \exp\left(-\frac{FA t}{K_{sw} MW_{PRC}^{0.47} m_s}\right)$$

où t est la durée d'exposition (42 jours), m_s la masse du capteur (0.01 kg), K_{sw} le coefficient de partition (L/kg) et MW la masse moléculaire (g/mol). Les valeurs de K_{sw} et MW qui ont été utilisées sont données par Smedes (2019)



→ Estimation de "FA" = 252.6

2. Calcul du taux d'échantillonnage du PCB 28, $R_{s,PCB 28}$ (L/jour) (Rusina et al., 2010b) :

$$R_{s,PCB 28} = \frac{FA}{MW_{PCB 28}^{0.47}} = \frac{252.6}{257.5^{0.47}} = 18.6 \text{ L/jour}$$

3. Calcul de la concentration aqueuse moyenne pondérée dans le temps du PCB 28, $C_{w,PCB 28}$ (ng/L) :

$$C_{w,PCB 28} = \frac{N_{t,PCB 28}}{m_s K_{sw,PCB 28} \left(1 - \exp\left(-\frac{R_{s,PCB 28} t}{K_{sw,PCB 28} m_s}\right)\right)}$$

où $N_{t,PCB 28}$ est la masse de PCB 28 dans le capteur (1.0 ng) à la fin de la période d'exposition (38 jours). Comme m_s est égale à 0.01 kg et $\log K_{sw,PCB 28}$ est égal à 5.25, la valeur de $C_{w,PCB 28}$ est donnée par :

$$C_{w,PCB 28} = \frac{1.0}{0.01 * 10^{5.25} \left(1 - \exp\left(-\frac{18.6 * 42}{10^{5.25} * 0.01}\right)\right)} = 0.0016 \text{ ng/L} = 1.6 \text{ pg/L}$$

ANNEXE 3 : DÉBIT DES COURS D'EAU

	Cours d'eau	Lieu	x	y	n° site	Source	Calcul débit au site des capteurs	Débit (m3/s)
Valais (CH)	Borgne	Bramois	2596779	1120040	27	OFEV	Q _{moy} Borgne	11.7
	Canal Stockalper	Port-Valais	2555454	1137149	39	Mesures terrain	Sur site (section x vitesse)	0.91
	Drance	Martigny	2570929	1105200	28	OFEV	Station « Drance - Martigny, Pont de Rossettan 2053 »	6.9
	Rhône	Brig amont STEP	2639626	1128790	29	OFEV	Station « Rhône – Brig 2346 »	36.9
	Rhône	Collombey SATOM	2563289	1125140	30	OFEV	Site 33 - Site 22 - Q _{moy} Fossau	163.2
	Rhône	Evionnaz amont	2568389	1113180	31	OFEV	Station « Rhône - Branson 2024 » + Site 28 + Q _{moy} Canal de Fully	131.1
	Rhône	Monthey amont	2564519	1122980	32	OFEV	Site 33 - Site 22 - Q _{moy} Fossau – Q _{moy} Gryonne – Q _{moy} La Vièze	159.7
	Rhône	Porte-du-Scex	2557659	1133280	33	OFEV	Station « Rhône - Porte du Scex 2009 »	165.0
	Rhône	Raron	2627900	1128475	34	OFEV	Site 29 + Site 37	48.4
	Rhône	Sion centre	2593299	1118455	35	OFEV	Station « Rhône – Sion 2011 »	62.1
Rhône	Turtmann	2620150	1128780	36	OFEV	Site 33 + Q _{moy} Lonza	55.4	
Vispa	Visp amont	2634030	1125900	37	OFEV	Station « Vispa – Visp 2351 »	11.5	
Vaud (CH)	Aubonne	Le Coulet	2520715	1147441	16	OFEV	Station « Aubonne – Allaman, Le Coulet 2433 »	0.56
	Boiron	Lac Tolochenaz	2526245	1149626	17	VHV	Station « Boiron-de-Morges, Tolochenaz (DGE-DIRNA-EAU) »	0.05
	Chamberonne	UNIL Vidy	2534334	1152710	18	Unil	Station Unil	0.56
	Dullive	Dullive amont STEP	2512139	1142321	19	Mesures terrain	Sur site (section x vitesse)	0.12
	Eau Froide de R.	Rennaz	2560720	1137220	20	Mesures terrain	Station « Eau-Froide, Roche (DGE-DIRNA-EAU) »	0.10
	Grand Canal	Embouchure	2558100	1136350	21	Mesures terrain	Sur site (section x vitesse)	1.00
	Grande Eau	Aigle amont Rhône	2561109	1130515	22	OFEV	STATION « GRANDE EAU - AIGLE 2203 »	1.47
	Morges	Morges	2527015	1151741	23	VHV	Station « Morges, Morges (DGE-DIRNA-EAU) »	0.06
	Promenthouse	Le Rancho	2510117	1140027	24	OFEV	Station « Promenthouse – Gland, Route Suisse 2493 »	0.09
	Venoge	Les Bois	2532018	1154162	25	OFEV	Station « Venoge – Ecublens, Les Bois 2432 »	0.36
Venoge	Dailens	2529600	1163650	45	Mesures terrain	Sur site (section x vitesse)	0.35	
Veveyse	Vevey	2553653	1145693	26	OFEV	Station « Veveyse – Vevey, Copet 2486 »	0.16	
Genève (CH)	Allondon	Embouchure	2489628	1115190	10	OFEV	Station « Allondon - Dardagny, Les Granges 2490 »	0.23
	Arve	Veyrier	2501211	1115060	2	OFEV	Station « Arve - Genève, Bout du Monde 2170 »	28.1
	Arve	Ecole de Medecine	2499438	1116815	11	OFEV	= Site 2	28.1
	Léman	Paquis	2500839	1118515	13	-	-	-
	Rhône	Chancy RG	2486148	1111415	14	OFEV	Station « Rhône - Chancy, Aux Ripes 2174 »	205.6
	Versoix	Versoix amont CFF	2501878	1125800	15	VHG	Sation « La Versoix - Versoix-CFF (OCEau-GE) »	0.74
	Le vengeron	Pregny-Chambésy	2500236	1122662	38	Mesures terrain	Sur site (section x vitesse)	0.13
	Rhône	Le Lignon	2496233	1118589	40	OFEV	Site 14 – Site 10 - 44	205.2
	Rhône	Retenue Verbois	2491165	1116982	41	OFEV	Site 14 – Site 10	205.3
Nant d'Avril	Bourdigny	2492585	1119301	44	VHG	Station « Le Nant d'Avril - Avril (OCEau-GE) »	0.12	
Haute-Savoie (FR)	Arve	Magland	2537164	1092455	1	DREAL	Station « L'Arve - Sallanches (V0032010) »	15.9
	Arve	Pont-de-Zone	2505308	1114420	12	OFEV	= site 2	26.9
	Arve	Arve à Passy 2	2540622	1085699	42	DREAL	Station « L'Arve - Sallanches (V0032010) »	15.9
	Arve	Arve à Bonneville	2518497	1104234	43	DREAL + terrain	Site 1 + site 3 + site 7 + site 8	19.3
	Borne	St-Pierre-en-Faucign	2519310	1102884	3	DREAL	Station « Le Borne - Saint-Jean-de-Sixt (V0205420) »	0.13
	Dranse	Abondance	2545731	1125968	4	DREAL	Station « La Dranse d'Abondance - Vacheresse (V0314020) »	1.27
	Dranse	Morzine à la Baume	2536642	1126355	5	DREAL	Station « La Dranse de Morzine - La Baume [Pont de Couvaloup] (V0325010) »	1.23
	Dranse	Pont de Dranse	2528416	1137069	46	DREAL	Station « La Dranse - Reyvroz [bioge] (V0334010) »	3.3
	Edian	Abondance	2544911	1123049	6	Mesures terrain	Sur site (section x vitesse)	0.20
Foron de T.	Taninges	2536569	1112150	7	Mesures terrain	Sur site (section x vitesse)	0.03	
Giffre	Taninges	2538555	1105297	8	DREAL	Station « Le Giffre - Marnignier [Plan Séraphin] (V0154010) »	4.0	
Grand Foron	Le Reposoir	2529704	1095755	9	Mesures terrain	Sur site (section x vitesse)	0.25	

ANNEXE 4 : TAUX D'ÉCHANTILLONNAGE (L / JOUR) DES COMPOSÉS CIBLES AUX DIFFÉRENTS SITES

Cours d'eau	Lieu	Taux d'échantillonnage (L / jour)																		PAHs								
		PCBs									PBDEs									BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IDP	DBahA	BgHP	
		28	52	101	118	138	153	180	28	47	99	100	153	154	ACY	ACE	FLE	PHE	ANT									FLU
Borgne	Bramois	30.6	28.8	27.4	27.4	26.1	26.1	25.0	24.7	22.7	21.1	19.9	19.9	39.2	38.9	37.6	36.4	36.4	34.3	34.3	32.4	32.4	30.9	30.9	29.6	29.6	29.6	29.6
Canal Stockalper	Port-Valais	23.7	22.4	21.2	21.2	20.3	20.3	19.4	19.1	17.6	16.4	15.4	15.4	30.4	30.2	29.2	28.2	28.2	26.6	26.6	25.1	25.1	24.0	24.0	23.0	23.0	22.6	22.6
Drance	Martigny	29.6	27.9	26.5	26.5	25.3	25.3	24.2	23.9	22.0	20.5	19.3	19.3	38.0	37.7	36.4	35.2	35.2	33.2	33.2	31.4	31.4	29.9	29.9	28.7	28.7	28.7	28.7
Rhône	Brig amont STEP	42.6	40.2	38.1	38.1	36.4	36.4	34.8	34.4	31.6	29.5	27.7	27.7	54.6	54.2	52.4	50.7	50.7	47.7	47.7	45.1	45.1	43.1	43.1	41.3	41.3	41.1	41.3
Rhône	CollombeySATOM	72.6	68.5	65.0	65.0	62.0	62.0	59.4	58.6	53.9	50.2	47.2	47.2	93.0	92.4	89.2	86.3	86.3	81.4	81.4	76.9	76.9	73.4	73.4	70.3	70.3	70.1	70.3
Rhône	Evionnaz amont	25.2	23.7	22.5	22.5	21.5	21.5	20.6	20.3	18.7	17.4	16.4	16.4	32.2	32.0	30.9	29.9	29.9	28.2	28.2	26.6	26.6	25.4	25.4	24.4	24.4	24.3	24.4
Rhône	Monthey amont	62.0	58.4	55.4	55.4	52.9	52.9	50.7	50.0	46.0	42.8	40.3	40.3	79.3	78.9	76.1	73.7	73.7	69.4	69.4	65.6	65.6	62.6	62.6	60.0	60.0	59.8	60.0
Rhône	Porte-du-Stex	58.0	54.6	51.9	51.9	49.5	49.5	47.4	46.7	43.0	40.1	37.7	37.7	74.2	73.8	71.2	68.9	68.9	64.9	64.9	61.3	61.3	58.6	58.6	56.1	56.1	55.9	56.1
Rhône	Raron	34.0	32.0	30.4	30.4	29.0	29.0	27.8	27.4	25.2	23.5	22.1	22.1	43.5	43.3	41.8	40.4	40.4	38.1	38.1	36.0	36.0	34.3	34.3	32.9	32.9	32.8	32.9
Rhône	Sion centre	20.0	18.8	17.9	17.9	17.1	17.1	16.3	16.1	14.8	13.8	13.0	13.0	25.6	25.4	24.6	23.8	23.8	22.4	22.4	21.2	21.2	20.2	20.2	19.3	19.3	19.3	19.3
Rhône	Turtmann	32.7	30.8	29.2	29.2	27.9	27.9	26.7	26.4	24.3	22.6	21.2	21.2	41.8	41.6	40.1	38.9	38.9	36.6	36.6	34.6	34.6	33.0	33.0	31.6	31.6	31.5	31.6
Vispa	Visp amont	29.4	27.7	26.3	26.3	25.1	25.1	24.0	23.7	21.8	20.3	19.1	19.1	37.6	37.4	36.1	35.0	35.0	32.9	32.9	31.1	31.1	29.7	29.7	28.5	28.5	28.4	28.5
Aubonne	Le Coulet	30.9	29.1	27.7	27.7	26.4	26.4	25.3	24.9	22.9	21.4	20.1	20.1	39.6	39.3	38.0	36.8	36.8	34.6	34.6	32.7	32.7	31.2	31.2	29.9	29.8	29.8	29.9
Boiron	Lac Tolochenaz	17.6	16.6	15.7	15.7	15.0	15.0	14.4	14.2	13.0	12.1	11.4	11.4	22.5	22.4	21.6	20.9	20.9	19.7	19.7	18.6	18.6	17.8	17.8	17.0	17.0	17.0	17.0
Chamberonne	UNIL Vidy	18.7	17.6	16.7	16.7	15.9	15.9	15.3	15.1	13.9	12.9	12.1	12.1	23.9	23.8	22.9	22.2	22.2	20.9	20.9	19.8	19.8	18.9	18.9	18.0	18.1	18.0	18.1
Dullive	Amont STEP	12.2	11.5	10.9	10.9	10.4	10.4	10.0	9.8	9.0	8.4	7.9	7.9	15.6	15.5	15.0	14.5	14.5	13.6	13.6	12.9	12.9	12.3	12.3	11.8	11.8	11.8	11.8
Eau Froide Roche	Rennaz	11.9	11.2	10.6	10.6	10.1	10.1	9.7	9.6	8.8	8.2	7.7	7.7	15.2	15.1	14.6	14.1	14.1	13.3	13.3	12.6	12.6	12.0	12.0	11.5	11.5	11.5	11.5
Grand Canal	Embouchure	13.5	12.8	12.1	12.1	11.6	11.6	11.1	10.9	10.1	9.4	8.8	8.8	17.3	17.2	16.6	16.1	16.1	15.2	15.2	14.3	14.3	13.7	13.7	13.1	13.1	13.1	13.1
Grande-Eau	Aigle amont Rhône	37.6	35.5	33.7	33.7	32.1	32.1	30.8	30.3	27.9	26.0	24.5	24.5	48.2	47.9	46.2	44.7	44.7	42.1	42.1	39.8	39.8	38.0	38.0	36.4	36.3	36.4	36.4
Morges	Morges	19.8	18.7	17.7	17.7	16.9	16.9	16.2	16.0	14.7	13.7	12.9	12.9	25.4	25.2	24.4	23.6	23.6	22.2	22.2	21.0	21.0	20.0	20.0	19.2	19.1	19.2	19.2
Promenthouse	Le Rancho	18.6	17.5	16.6	16.6	15.9	15.9	15.2	15.0	13.8	12.9	12.1	12.1	23.8	23.7	22.8	22.1	22.1	20.8	20.8	19.7	19.7	18.8	18.8	18.0	17.9	18.0	18.0
Venoge	Les Bois	18.3	17.2	16.4	16.4	15.6	15.6	15.0	14.8	13.6	12.6	11.9	11.9	23.4	23.3	22.5	21.8	21.8	20.5	20.5	19.4	19.4	18.5	18.5	17.7	17.7	17.7	17.7
Venoge	Dailiens	27.2	25.7	24.4	24.4	23.2	23.2	22.3	22.0	20.2	18.8	18.8	17.7	34.9	34.7	33.5	32.4	32.4	30.5	30.5	28.8	28.8	27.5	27.5	26.4	26.3	26.4	26.3
Vevveyse	Vevey	41.9	39.5	37.5	37.5	35.7	35.7	34.2	33.8	31.1	29.0	27.2	27.2	53.6	53.3	51.5	49.8	49.8	46.9	46.9	44.4	44.4	42.3	42.3	40.5	40.4	40.5	40.5
Allondon	Embouchure	28.0	26.4	25.0	25.0	23.9	23.9	22.9	22.5	20.7	19.3	18.2	18.2	35.8	35.6	34.3	33.2	33.2	31.3	31.3	29.6	29.6	28.2	28.2	27.1	27.0	27.1	27.1
Arve	Veyrier	38.6	36.4	34.5	34.5	32.9	32.9	31.5	31.1	28.6	26.7	25.1	25.1	49.4	49.1	47.4	45.9	45.9	43.2	43.2	40.8	40.8	39.0	39.0	37.3	37.2	37.3	37.3
Arve	Ecole de Médecine	5.5	5.2	4.9	4.9	4.7	4.7	4.5	4.4	4.1	3.8	3.6	3.6	7.0	7.0	6.8	6.5	6.5	6.2	6.2	5.8	5.8	5.6	5.6	5.3	5.3	5.3	5.3
Léman	Paquis	25.6	24.1	22.9	22.9	21.8	21.8	20.9	20.6	19.0	17.7	16.6	16.6	32.7	32.5	31.4	30.4	30.4	28.7	28.7	27.1	27.1	25.8	25.8	24.8	24.7	24.8	24.8
Rhône	Chancy	34.5	32.5	30.8	30.8	29.4	29.4	28.2	27.8	25.6	23.8	22.4	22.4	44.1	43.8	42.3	41.0	41.0	38.6	38.6	36.5	36.5	34.8	34.8	33.3	33.3	33.3	33.3
Versois	Versois amont CFF	22.1	20.8	19.8	19.8	18.8	18.8	18.1	17.8	16.4	15.3	14.4	14.4	28.3	28.1	27.1	26.3	26.3	24.7	24.7	23.4	23.4	22.3	22.3	21.4	21.3	21.4	21.4
Le Vengeron	Pregny-Chambésy	16.8	15.9	15.0	15.0	14.4	14.4	13.8	13.6	12.5	11.6	10.9	10.9	21.5	21.4	20.7	20.0	20.0	18.8	18.8	17.8	17.8	17.0	17.0	16.3	16.2	16.3	16.3
Rhône	Le Lignon	41.1	38.8	36.8	36.8	35.1	35.1	33.6	33.2	30.5	28.4	26.7	26.7	52.7	52.4	50.5	48.9	48.9	46.1	46.1	43.5	43.5	41.6	41.6	39.7	39.8	39.7	39.8
Rhône	Retenue Verbois	154.8	145.9	138.4	138.4	132.0	132.0	126.5	124.8	114.8	107.0	100.6	100.6	198.1	196.9	190.1	184.0	184.0	173.4	173.4	163.8	163.8	156.3	156.3	149.8	149.8	149.8	149.8
Nant d'Avril	Bourdigny	51.2	48.2	45.8	45.8	43.6	43.6	41.8	41.3	38.0	35.4	33.3	33.3	65.5	65.1	62.8	60.8	60.8	57.3	57.3	54.1	54.1	51.7	51.7	49.5	49.5	49.5	49.5
Arve	Magland	23.3	22.0	20.9	20.9	19.9	19.9	19.1	18.8	17.3	16.1	15.2	15.2	29.9	29.7	28.7	27.7	27.7	26.1	26.1	24.7	24.7	23.6	23.6	22.6	22.5	22.6	22.6
Arve	Pont de Zone	23.7	22.4	21.2	21.2	20.3	20.3	19.4	19.1	17.6	16.4	15.4	15.4	30.4	30.2	29.2	28.2	28.2	26.6	26.6	25.1	25.1	24.0	24.0	23.0	22.9	23.0	23.0
Arve	Arve à Passy 2	7.3	6.8	6.5	6.5	6.2	6.2	5.9	5.8	5.4	5.0	4.7	4.7	9.3	9.2	8.9	8.6	8.6	8.1	8.1	7.7	7.7	7.3	7.3	7.0	7.0	7.0	7.0
Arve	Bonneville	11.1	10.5	9.9	9.9	9.5	9.5	9.1	8.9	8.2	7.7	7.2	7.2	14.2	14.1	13.6	13.2	13.2	12.4	12.4	11.7	11.8	11.2	11.2	10.7	10.7	10.7	10.7
Borne	St-Pierre Faucigny	28.7	27.0	25.7	25.7	24.5	24.5	23.4	23.1	21.3	19.8	18.6	18.6	36.7	36.5	35.2	34.1	34.1	32.1	32.1	30.3	30.4	29.0	29.0	27.8	27.7	27.8	27.8
Dranse	Abondance	17.2	16.0	15.3	15.3	14.6	14.6	14.0	13.8	12.7	11.9	11.1	11.1	22.0	21.8	21.1	20.4	20.4	19.2	19.2	18.2	18.2	17.3	17.3	16.6	16.6	16.6	16.6
Dranse	Morzine à la Baume	62.9	59.3	56.3	56.3	53.7	53.7	51.4	50.7	46.7	43.5	40.9	40.9	80.6	80.1	77.3	74.8	74.8	70.5	70.5	66.6	66.6	63.6	63.6	60.9	60.7	60.9	60.9
Dranse	Pont de Dranse	20.6	19.4	18.4	18.4	17.6	17.6	16.8	16.6	15.3	14.2	13.4	13.4	26.4	26.2	25.3	24.5	24.5	23.1	23.1	21.8	21.8	20.8	20.8	20.0	19.9	20.0	20.0
Edian	Abondance	7.1	6.7	6.4	6.4	6.1	6.1	5.8	5.7	5.3	4.9	4.6	4.6	9.1	8.7	8.5	8.5	8.5	8.0	8.0	7.5	7.5	7.2	7.2	6.9	6.9	6.9	6.9
Foron de Taninges	Taninges	7.8	7.3	7.0	7.0	6.6	6.6	6.4	6.3	5.8	5.4	5.1	5.1	10.0	9.9	9.6	9.3	9.3	8.7	8.7	8.2	8.3	7.9	7.9	7.5	7.5	7.5	7.5
Giffre	Taninges	10.3	9.8	9.3	9.3	8.8	8.8	8.5	8.3	7.7	7.2	6.7	6.7	13.2	13.2	12.7	12.3	12.3	11.6	11.6	10.9	11.0	10.4	10.4	10.0	10.0	10.0	10.0
Grand Foron	Le Reposoir	18.7	17.6	16.7	16.7	15.9	15.9	15.3	15.0	13.8	12.9	12.1	12.1	23.9	23.7</													

ANNEXE 5 : CONCENTRATIONS AQUEUSES DES COMPOSÉS CIBLES AUX DIFFÉRENTS SITES

Concentration polluant dissous (pg / L)

Cours d'eau	Lieu	PBDES															PAHS													
		28 (+31)	52	101	118	138	153	180	28	47	99	100	153	154	ACY	ACE	FLE	PHE	ANT	FLU	PVE	BaA	CHR (+triph)	BbF (+BjF)	BkF	BaP	IDP	DBaH	BghP	
Borgne	Bramois	1.9	2.9	4.8	2.2	3.8	4.9	0.7	<0.3	0.3	<0.3	<0.9	<0.9	<0.9	1399	673	1283	2524	93	698	395	24	44	18	5.0	1.8	1.9	1.6	<6.7	
Canal Stockalper	Port-Valais	4.2	5.9	6.2	3.2	4.5	6.2	1.2	<0.4	1.2	0.5	<1.2	<1.2	<1.2	465	1280	778	832	74	630	285	28	131	36	9.8	3.0	4.2	1.9	<8.5	
Drance	Martigny	2.0	5.9	4.8	2.9	3.7	4.8	0.7	<0.3	0.9	<0.3	<0.9	<0.9	<0.9	5573	728	1621	3079	192	594	337	11	58	8.9	2.6	1.6	1.4	1.6	<6.7	
Rhône	Brig amont STEP	3.4	4.6	9.2	2.6	8.4	12.3	2.5	<0.2	<0.2	<0.2	<0.6	<0.6	<0.6	1420	2935	3867	10688	147	2017	281	8.3	65	38	4.6	1.0	2.1	1.2	<5.0	
Rhône	Collombey SATOM	3.9	6.8	12.9	3.1	6.4	9.3	1.3	<0.1	1.2	0.6	<0.4	<0.4	<0.4	3310	1208	1308	3021	351	2097	1271	61	184	24	5.9	1.9	1.9	0.8	<3.5	
Rhône	Eviornaz amont	4.5	11.1	27.3	6.1	13.0	20.2	2.5	<0.3	1.7	0.9	<1.1	<1.1	<1.1	3678	904	1426	3107	380	1997	1583	69	188	26	7.2	6.9	2.0	1.9	<7.7	
Rhône	Montthey amont	3.1	6.1	11.5	2.9	6.1	9.1	1.3	<0.1	1.3	0.7	<0.5	<0.5	<0.5	4089	1190	1327	2955	367	2020	1588	66	170	21	5.3	4.7	1.2	0.7	<3.9	
Rhône	Porte-du-Scey	3.5	8.7	11.2	2.9	5.6	7.9	1.2	<0.2	1.1	0.6	<0.2	<0.2	<0.2	3496	1289	1354	3055	359	2251	1837	99	226	41	14	11	3.3	1.0	<4.1	
Rhône	Raron	3.6	4.7	8.8	2.7	6.3	9.6	1.9	<0.4	1.1	0.7	<0.5	<1.4	<1.4	2971	1693	2690	6800	625	1821	513	59	134	73	20	3.4	7.7	3.5	<9.7	
Rhône	Sion centre	3.1	4.9	7.6	3.1	5.0	7.5	1.2	<0.5	1.6	0.9	<0.6	<1.8	<1.8	4514	1063	1717	4504	693	2577	1770	91	340	56	17	14	4.9	3.2	<1.2	
Rhône	Turtmann	3.1	3.8	7.5	2.4	5.8	8.3	1.6	<0.2	1.0	0.5	<0.3	<0.8	<0.8	5496	1532	2348	6077	887	2962	2158	107	116	55	13	8.5	3.4	1.9	<6.2	
Vispa	Visp amont	2.6	4.9	11.4	2.9	7.2	10.5	1.6	<0.3	1.5	0.7	<0.3	<0.9	<0.9	2143	1231	1572	4833	1928	1034	742	38	138	29	8.1	5.2	2.8	2.2	<6.7	
Aubonne	Le Coulet	2.6	0.7	3.1	1.8	2.8	2.6	0.4	<0.3	4.4	1.9	0.4	<1.0	<1.0	<309	411	473	1049	56	988	239	19	255	24	17	3.1	1.8	2.1	<7.0	
Boiron	Lac Tolochenaz	3.7	4.3	5.5	3.1	5.1	6.2	1.2	<0.5	4.8	2.3	0.6	<1.7	<1.7	<309	628	755	1540	157	1992	1224	109	532	145	24	22	15	6.2	3.9	
Chamberonne	UNIL Vidy	46.9	36.6	25.9	14.8	13.6	16.0	2.4	<0.5	16.1	11.0	1.7	<1.6	<1.6	<309	795	811	1840	366	1058	709	88	437	114	24	14	14	6.3	12	<1.2
Dullive	Amont STEP	1.8	4.5	6.4	4.0	6.3	5.0	0.9	<0.7	<0.9	<0.8	<2.5	<2.5	<2.5	320	736	954	1692	203	935	642	43	255	20	18	8.9	3.3	4.7	<1.7	
Eau Froide Roche	Remnaz	9.7	23.3	20.1	11.1	10.2	13.6	2.2	<0.7	12.3	6.1	1.4	<2.5	<2.5	1008	4341	2800	2290	140	985	709	48	208	72	26	13	9.5	5.7	<1.7	
Grand Canal	Embouchure	2.2	2.7	3.6	2.9	3.3	4.3	0.8	<0.2	<0.8	<0.7	<2.2	<2.2	<2.2	333	809	711	1238	105	955	396	54	240	109	28	11	13	5.0	<1.5	
Grande-Eau	Aigle amont Rhône	1.8	5.2	4.2	1.5	1.6	2.2	0.3	<0.2	0.5	<0.3	<0.3	<0.8	<0.8	1175	1429	1340	2577	125	936	358	38	149	35	10	2.3	2.3	1.6	<5.8	
Morges	Morges	1.8	5.1	6.6	4.7	5.3	5.6	1.1	<0.4	1.9	0.7	<0.5	<1.5	<1.5	<309	578	656	1197	98	857	481	52	327	113	17	23	17	6.7	2.0	
Promenthouse	Le Rancho	1.6	0.7	4.2	2.7	4.8	4.1	0.8	<0.5	3.3	2.1	<0.5	<1.6	<1.6	404	752	624	1401	183	1659	1149	53	414	34	20	25	5.5	5.2	1.7	2.0
Venoge	Les Bois	48.7	24.3	15.5	11.3	14.0	2.8	<0.5	11.3	5.7	1.4	<1.7	<1.7	<1.7	533	1125	1090	1759	262	1942	1589	122	567	159	35	33	19	8.9	3.2	
Venoge	Dalleins	2.1	0.9	2.6	1.7	3.0	2.7	0.5	<0.3	1.5	<0.4	<0.4	<1.1	<1.1	<309	2265	1470	3110	95	885	228	13	122	13	6.8	2.4	2.5	2.6	<7.9	
Veveyse	Vevey	2.1	12.0	7.8	3.9	2.6	3.1	0.4	<0.2	0.8	0.4	<0.2	<0.7	<0.7	664	1138	1333	2268	158	918	504	74	279	84	25	19	10	3.4	1.1	
Allondon	Embouchure	1.0	1.4	1.3	0.9	2.1	2.7	0.6	<0.3	0.6	<0.4	<0.3	<1.0	<1.0	<284	<196	<438	<341	30	<81	<43	<8.3	21	<7.6	<2.4	<4.7	<3.1	<6.0	<4.1	
Arve	Yverier	5.3	7.0	7.4	2.5	6.2	9.9	2.6	<0.2	3.4	1.3	0.3	<0.7	<0.7	3121	1771	1756	3505	210	3267	1136	56	178	35	10	5.3	<2.4	<4.6	<3.1	
Arve	Ecole de Médecine	5.6	8.3	8.6	3.8	10.1	15.1	5.1	<1.4	4.3	2.4	<1.6	<5.1	<5.1	2046	1768	1429	3201	143	1998	583	39	178	52	16	<20	<15	<2.9	<1.9	
Léman	Paquis	1.3	2.7	2.6	1.6	2.4	2.9	0.7	<0.3	<0.3	<0.4	<0.4	<1.1	<1.1	461	226	736	<341	35	389	50	<8.6	36	13	4.3	<5.0	<3.4	<6.5	<4.4	
Rhône	Chancy	2.5	4.5	4.1	1.8	3.9	5.5	1.5	<0.2	1.3	0.5	<0.3	<0.8	<0.8	1017	1697	1962	2948	91	802	119	<7.7	57	11	2.5	<4.0	<2.6	<5.0	<3.4	
Versoix	Versoix amont CFF	6.4	6.5	6.5	4.4	5.0	6.6	1.1	<0.4	2.0	0.5	<0.4	<1.3	<1.3	445	390	730	1627	129	838	425	39	148	55	13	11	6.8	<7.5	7.1	
Le Vengeron	Pregny-Chambésy	3.4	35.5	21.4	10.7	9.3	10.8	1.8	<0.5	5.7	2.6	0.6	<1.7	<1.7	433	1568	947	2336	392	2604	1480	112	449	92	29	17	9.7	<9.6	11	
Rhône	Le Lignon	2.9	5.2	4.4	2.1	3.2	4.9	1.1	<0.2	1.7	0.9	<0.2	<0.7	<0.7	815	486	874	1381	82	753	216	19	89	24	31	<3.6	<2.3	<4.3	<2.9	
Rhône	Retenue Verbois	3.3	5.5	5.0	2.1	3.4	5.0	1.1	<0.1	1.3	0.6	0.2	<0.2	<0.2	798	507	831	1521	81	687	197	15	68	17	5.1	1.2	1.1	<1.7	<1.2	
Nant d'Avril	Bourdigny	105.8 ^a	271.3 ^a	251.2 ^a	128.3 ^a	157.8 ^a	183.3 ^a	49.3 ^a	0.7 ^a	73.7 ^a	22.3 ^a	5.8 ^a	1.5 ^a	0.6 ^a	n.d. ^b	775 ^b	1064 ^b	1695 ^b	195 ^b	1145 ^b	955 ^b	91 ^b	263 ^b	98 ^b	31 ^b	14 ^b	11 ^b	<3.6 ^b	20 ^b	
Arve	Magland	4.1	5.9	11.7	3.7	14.1	22.7	6.7	<0.3	2.3	1.0	<0.4	<1.2	<1.2	16720	17842	8298	26740	1234	14199	6592	291	705	147	45	15	6.0	<6.9	5.2	
Arve	Pont de Zone	5.3	7.2	8.7	2.8	8.4	13.0	3.9	<0.3	2.2	1.0	<0.4	<1.2	<1.2	4190	2917	2139	4401	234	3583	802	48	210	42	12	<5.2	3.6	<6.8	<4.6	
Arve	Arve à Passy 2	4.2	6.2	16.1	5.1	23.4	37.8	11.8	<1.1	1.3	<1.3	<1.2	<3.8	<3.8	18831	19254	10113	26364	1042	15689	3883	300	870	295	82	17	16	<2.2	<1.4	
Arve	Bonneville	6.0	7.6	8.9	3.1	9.2	14.2	4.2	<0.7	2.4	1.3	<0.8	<2.5	<2.5	9871	6639	3849	8004	374	5300	778	55	295	62	12	<11	<7.5	<15	<9.7	
Borne	St-Pierre Faucigny	2.1	1.9	3.2	1.0	3.2	5.4	1.3	<0.3	0.3	<0.3	<1.0	<1.0	<1.0	3368	849	1253	2182	68	321	61	<8.1	57	9	2.9	<4.5	<3.0	<5.8	<3.9	
Dranse	Abondance	2.6	2.3	2.0	1.0	2.2	2.3	<0.5	<0.4	0.8	<0.5	<0.5	<1.5	<1.5	3790	796	1691	3198	260	584	334	16	54	21	4.6	<3.0	<2.2	<3.2	<2.2	
Dranse	Morzine à la Baume	9.1	3.7	3.0	1.6	2.5	2.5	0.4	<0.1																					