

COMMISSION INTERNATIONALE POUR LA PROTECTION DES EAUX DU LÉMAN



# RAPPORTS SUR LES ETUDES ET RECHERCHES ENTREPRISES DANS LE BASSIN LEMANIQUE

Campagne 2022

ISSN 1010-8432

CONSEIL SCIENTIFIQUE

DE LA COMMISSION INTERNATIONALE POUR LA PROTECTION DES EAUX DU LÉMAN CONTRE LA POLLUTION

## RAPPORTS

## SUR LES ÉTUDES ET RECHERCHES ENTREPRISES DANS LE BASSIN LÉMANIQUE

CAMPAGNE 2022

Rapport de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman, Campagne 2022, **2023** 

#### Editeur :

Commission internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution – CIPEL Agroscope - Changins - Bâtiment DC 50, route de Duillier Case postale 1080 CH - 1260 NYON 1

Tél. : +41 58 460 46 69 E-mail : cipel@cipel.org Site web : www.cipel.org

La reproduction partielle de rapports et d'illustrations publiés dans les "*Rapports de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution*" est autorisée à la condition d'en mentionner la source.

La reproduction intégrale de rapports doit faire l'objet d'un accord avec l'éditeur.

### SOMMAIRE

| FIC    | CHE SIGNALÉTIQUE DU LÉMAN ET DE SON BASSIN VERSANT                    | 5  |
|--------|---|----|
| RÉ     | ÉSUMÉ EXÉCUTIF  | 8  |
| EX     | ECUTIVE SUMMARY   | 13 |
| RAPPOF | RTS SCIENTIFIQUES, CAMPAGNE 2022                                      |    |
| 1. ÉVO | DLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX DU LÉMAN ET DONNÉES MÉTÉOROLOGIQUES | 18 |
| 1.     | INTRODUCTION  | 19 |
| 2.     | MÉTHODES  | 19 |
| 3.     | PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ASSOCIE À L'ACTIVITE PHYTOPLANCTONIQUE   | 27 |
| 4.     | ELEMENTS NUTRITIFS ET CHLORURES                                       |    |
| М      | ÉTÉOROLOGIE   | 46 |
| 1.     | INTRODUCTION  |    |
| 2.     | TEMPÉRATURE DE L'AIR  | 46 |
| 3.     | PLUVIOMÉTRIE  | 49 |
| 4.     | INSOLATION  | 51 |
| 5.     | RAYONNEMENT   | 53 |
| 6.     | VENT  | 55 |
| 2. PHY | TOPLANCTON DU LEMAN   | 58 |
| 1.     | INTRODUCTION  | 59 |
| 2.     | METHODES  | 59 |
| 3.     | RESULTATS ET DISCUSSION   | 60 |
| 3. ETU | IDE RELATIVE AUX PICOCYANOBACTÉRIES                                   | 70 |
| 1.     | INTRODUCTION  | 71 |
| 2.     | MATERIELS ET METHODES   | 71 |
| 3.     | RÉSULTATS POUR L'ANNÉE 2022   |    |
| 4.     | EVOLUTION DEPUIS 2014   | 75 |
| 5.     | CONCLUSION  | 77 |
| 4. BIO | MASSE CHLOROPHYLIENNE ET PRODUCTION PRIMAIRE DANS LE LÉMAN            | 79 |
| 1.     | INTRODUCTION  | 80 |
| 2.     | METHODES  | 80 |
| 3.     | RESULTATS ET DISCUSSION   | 80 |
| 5. ZOC | DPLANCTON DU LÉMAN  | 86 |
| 1.     | INTRODUCTION  | 87 |
| 2.     | METHODES  | 87 |
| 3.     | RESULTATS ET DISCUSSION   | 88 |

| 6. RÉG       | IME ALIMENTAIRE DES CORÉGONES DU LÉMAN EN MILIEU PÉLAGIQUE                                  | 97  |
|--------------|---|-----|
| 1.           | INTRODUCTION  | 98  |
| 2.           | MÉTHODOLOGIE  | 98  |
| 3.           | RÉSULTATS   | 98  |
| 4.           | CONCLUSION  | 99  |
| 7. FRA       | I DU CORÉGONE ET DE LA PERCHE DANS LE LÉMAN   | 103 |
| 1.           | CONTEXTE ET OBJECTIF  | 104 |
| 2.           | MATERIEL ET METHODES  | 104 |
| 3.           | RESULTATS   | 109 |
| 4.           | CONCLUSION  | 115 |
| 8. MIC       | ROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE AMONT ET DU LÉMAN  | 118 |
| 1.           | INTRODUCTION  | 120 |
| 2.           | ECHANTILLONNAGE   | 120 |
| 3.           | METHODOLOGIE  | 123 |
| 4.           | RESULTATS   | 125 |
| 5.           | CONCLUSION  | 164 |
| 9. ÉTE       | NDUE DE LA ZONE ANOXIQUE AU FOND DU LÉMAN   | 188 |
| 1.           | INTRODUCTION  | 189 |
| 2.           | METHODOLOGIE ET ECHANTILLONNAGE   | 191 |
| 3.           | VITESSE D'ACQUISITION DES PROFILS, ETALONNAGE ET CONTOLES DES MESURES                       | 192 |
| 4.           | EXTENSION DE LA ZONE HYPOXIQUE  | 195 |
| 5.           | CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS   | 196 |
| 10. MI       | SE AU POINT D'UN PROTOCOLE DE QUANTIFICATION DES POPULATIONS DE DREISSÈNES                  |     |
| AL           | J SEIN DU LÉMAN ET PREMIÈRES ÉVALUATIONS IN SITU  | 200 |
| 1.           | INTRODUCTION  | 202 |
| 2.           | MÉTHODE   | 203 |
| 3.           | RÉSULTATS   | 207 |
| 4.           | DISCUSSION  | 213 |
| 5.           | CONCLUSION  | 215 |
| 11. AP<br>LE | PORT DE LA TÉLÉDÉTECTION HAUTE RÉSOLUTION SPATIALE POUR<br>SUIVI PHYTOPLANCTONIQUE DU LÉMAN | 217 |
| 1.           | INTRODUCTION  | 218 |
| 2.           | MATERIEL ET MÉTHODES  | 219 |
|              | RÉSULTATS   | 222 |
| 4.           | CONCLUSION  | 232 |
| AUTC1        |   | 224 |
| AUIEL        |   | 234 |

## FICHE SIGNALÉTIQUE DU LÉMAN ET DE SON BASSIN VERSANT

#### 1. LE LÉMAN

| Position géographique moyenne :   | 46°27' lat. N         | 6°32' long. E de Greenwich   |
|---|-----------------------|--|
| Altitude moyenne annuelle du plan d'eau (1943-2021) * :                 | 372.05 m              | maxi : 372.19 (1977)<br>mini : 371.78 (1949)                               |
| Longueur des rives ** :   | 200.2 km              | France : 58.0 km   |
|   |                       | Suisse : 142.2 km  |
|   |                       | Vaud : 102.0 km  |
|   |                       | Valais : 7.6 km  |
|   |                       | Genève : 32.6 km   |
| Superficie du plan d'eau ** :   | 580.1 km <sup>2</sup> | France : 234.8 km <sup>2</sup>   |
|   |                       | Suisse : 345.3 km <sup>2</sup>   |
|   |                       | Vaud : 298.0 km <sup>2</sup>   |
|   |                       | Valais : 10.6 km <sup>2</sup>  |
|   |                       | Genève : 36.7 km <sup>2</sup>  |
| Volume moyen :  | 89 milliard           | s m³ soit 89 km³   |
| Débit moyen annuel du Rhône amont (à la Porte du Sce<br>(1935-2021) * : | x) 183 m³/s           | maxi (1999) : 227 m <sup>3</sup> /s<br>mini (1976) : 127 m <sup>3</sup> /s |
| Débit moyen annuel du Rhône à l'exutoire (à Genève<br>(1935-2021) * :   | e) 250 m³/s           | maxi (1995) : 327 m³/s<br>mini (1976) : 166 m³/s                           |
| Temps de séjour théorique des eaux (volume/débit moyen) :               | 11.3 ans              |  |
| Longueur de son axe :   | 72.3 km               |  |
| Profondeur maximale :   | 309.7 m               |  |
| Profondeur moyenne :  | 152.7 m               |  |

|  | Léman | Grand Lac   | Petit Lac  |
|--|-------|-------------|------------|
| Superficie du plan d'eau (km² / %)                 | 580.1 | 498.90 / 86 | 81.20 / 14 |
| Superficie de la zone 0-12 m (km <sup>2</sup> / %) | 43.7  | 24.47 / 56  | 19.23 / 44 |
| Volume (km3 / %)                                   | 89    | 86 / 96     | 3/4        |
| Profondeur maximale (m)                            | 309.7 | 309.7       | 76         |
| Profondeur moyenne (m)                             | 152.7 | 172         | 41         |
| Longueur dans l'axe (km)                           | 72.3  | 49          | 23.3       |

Le Grand Lac forme un bassin unique, d'orientation approximative est-ouest, caractérisé par une plaine centrale étendue, limitée par la courbe isobathe 300 m. Orienté nord-est - sud-ouest, le Petit Lac est bien plus étroit et moins profond. Son plancher est découpé par une série de cuvettes peu marquées.

<sup>\*</sup> Données hydrologiques de l'OFEV (Office fédéral de l'environnement)

<sup>\*\*</sup> Calculs informatiques effectués sur des cartes OFT (Office fédéral de topographie) au 1:25'000

Rapport de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman, Campagne 2022, 2023



Figure 1 : Le Léman et la situation des stations de prélèvements



Figure 2 : Le bassin versant du Léman et du Rhône aval jusqu'à la frontière franco-suisse de Chancy

#### 2. LE BASSIN VERSANT DU LÉMAN

| Surface du bassin versant (lac compris) :  | 7'999 km <sup>2</sup>                        |                           |      |
|--|--|---------------------------|------|
| Surface du bassin versant (sans le lac) :  | 7'419 km <sup>2</sup>                        | France : 893 km           | 2    |
|  |  | Suisse : 6'526 kr         | n²   |
| Altitude moyenne :   | 1'670 m                                      |                           |      |
| Altitude maximale (Pointe Dufour) :  | 4'634 m                                      |                           |      |
| Indice de glaciation (par rapport à la superficie totale) * :  | 9.40 %                                       |                           |      |
| Deputation normananta * * :  | 1'400'847                                    | France (2017) : 168'639   |      |
| Population permanente  |  | Suisse (2018) : 1'232'208 |      |
| Répartition des modes d'utilisation des sols les plus  | Surfaces en eau :                            |                           | 7 %  |
| importants :   | Surfaces d'habitat et 7<br>infrastructures : |                           | 7 %  |
| Données :  | Surfaces agrie<br>(incluant les al           | coles utiles :<br>pages)  | 26 % |
| Suisse : Office Fédéral de la Statistique (1985, 1997, 2004/2009)<br>France : Union Européenne, SOeS, Corine Land Cover (1990, 2000, 2006) | Surfaces boisées : 31                        |                           | 31 % |
|  | Surfaces improductives : 29                  |                           | 29 % |
| La surface agricole utile se répartit de la manière suivante :   | 62% d'herbages (dont alpages)                |                           |      |
|  | 22% de terres arables                        |                           |      |
| Sources :<br>Office fédéral de la statistique 2004/2009 ·  | 4% de viticulture                            |                           |      |
| Union européenne, SOeS, Corine Land Cover, 2006  | 2% d'arboriculture                           |                           |      |
|  | 10% de zones agricoles hétérogènes           |                           |      |

#### 3. LE BASSIN VERSANT DU RHÔNE À CHANCY

(jusqu'à la frontière franco-suisse; bassin versant dont s'occupe la CIPEL)

| Surface du bassin versant (lac compris) :                | 10'323 km² |  |
|--|------------|--|
| Altitude moyenne :                                       | 1'580 m    |  |
| Altitude maximale (Mont-Blanc) :                         | 4'810 m    |  |
| Indice de glaciation (par rapport à la surface totale) : | 8.40 %     |  |
| Débit moyen du Rhône (à Chancy) (1935-2021) * :          | 339 m³/s   | maxi (1995) : 434 m³/s<br>mini (1976) : 219 m³/s     |
| Population permanente * * :                              | 2'255'320  | France (2017) : 581'057<br>Suisse (2018) : 1'674'263 |

<sup>\*</sup> Données hydrologiques de l'OFEV (Office fédéral de l'environnement)

<sup>\* \*</sup> Portraits régionaux 2013 et 2020 (année 2012 et 2018) - Office fédéral de la statistique/Recensements de la population 2011 et 2017 - Insee

## RÉSUMÉ EXÉCUTIF

#### CAMPAGNE 2022

PAR

#### LE CONSEIL SCENTIFIQUE DE LA COMMISSION INTERNATIONALE POUR LA PROTECTION DES EAUX DU LÉMAN

CIPEL, ACW - Changins - Bâtiment DC, Route de Duillier, CP 1080, CH - 1260 NYON 1

#### **RESULTATS DU PROGRAMME DE SURVEILLANCE**

Les analyses physico-chimiques d'eau du lac ainsi que le suivi biologique sont réalisés au point le plus profond du lac, désigné SHL2 (cf. carte page 6). Historiquement, ce site a été choisi comme point de référence en raison de son éloignement de potentielles sources de pollution littorales et de sa localisation à la verticale du point de plus grande profondeur. De ce fait, SHL2 répond à l'exigence requise pour le suivi de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau. Un deuxième site (GE3), localisé dans le Petit Lac, est par ailleurs suivi par le Service de l'Ecologie de l'Eau (SECOE, Canton de Genève). La synthèse des données obtenues à SHL2 est effectuée annuellement et est complétée par les données du point GE3 tous les six ans. La surveillance des micropolluants est réalisée à SHL2 et à la station « Porte-du-Scex » sur le Rhône (station 1837 du programme NAWA de l'OFEV).

#### 1. EVOLUTION DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

L'année 2022 a été l'année la plus chaude enregistrée depuis 1900, la pluviométrie était faible pendant les 8 premiers mois et le rayonnement solaire a été particulièrement élevé tout au long de l'année. Ces conditions météorologiques ont conduit à des températures mensuelles de la strate 0-10 m systématiquement plus élevées que les valeurs de références (températures médianes du mois sur la période 1973-2021). Durant le mois de mars, les eaux se sont homogénéisées jusqu'à 130 m. Par conséquent, les températures moyennes annuelles mesurées au fond du lac ont poursuivi leur augmentation, soit un réchauffement de 1°C par rapport aux températures mesurées lors de la précédente homogénéisation complète en 2012. Les conditions météorologiques hivernales n'ont donc pas permis une réoxygénation efficace des couches profondes. En 2022, les concentrations en oxygène mesurées à 309 m étaient de 2.3 mgO<sub>2</sub>/L au moment du brassage maximal et sont restées inférieures à 3 mgO<sub>2</sub>/L tout au long de l'année. La valeur minimale mesurée était de 0.9 mgO<sub>2</sub>/L, soit la plus faible concentration observée depuis 2012.

La concentration moyenne annuelle de phosphore total et orthophosphates pondérés sur toute la colonne d'eau étaient respectivement de 16.9  $\mu$ gP/L et 13.5  $\mu$ gP/L. Dans la strate d'activité phytoplanctonique (0-30 m), les concentrations étaient de 9.2  $\mu$ gP/L pour le phosphore total et 3.9  $\mu$ gP/L pour les orthophosphates.

Après une période de forte augmentation, suivi d'un maintien à des concentrations stables autour de 10.4 mg/L pendant 5 ans, le stock d'ions chlorures mesuré était relativement élevé (920'000 tonnes) en 2022. Sa dynamique inter-annuelle semble indiquer une reprise de l'augmentation avec une concentration moyenne annuelle en ions chlorures de 10.7 mg/L.

#### 2. EVOLUTION DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

#### 2.1. PHYTOPLANCTON

Les conditions météorologiques de début d'année ont permis une activité phytoplanctonique hivernale caractérisée par la présence de pics d'activité fugaces, ainsi que la présence d'une diatomée généralement observée lorsque la masse d'eau est stratifiée, et de cryptophycées caractéristiques de cette époque de l'année et généralement présents dans les milieux oligotrophes. La reprise de la croissance printanière a eu lieu relativement tôt (à partir de la deuxième moitié du mois de mars), la communauté était alors composée d'espèces habituellement observées plus tard dans la saison. Cette évolution de la dynamique du phytoplancton vient conforter les observations précédentes d'un changement dans la phénologie du phytoplancton qui s'observe également en automne avec une activité qui se maintient plus longtemps dans l'année.

L'année 2022 a également été marquée par la présence ponctuelle de pics d'activité phytoplanctonique relativement profonds, notamment en juillet quand les pics de chlorophylle *a* et de production primaire ont été observés à 15 m. L'activité des picocyanobactéries était relativement profonde, cet approfondissement de leur distribution est attendu avec la réoligotrophisation.

Les cyanobactéries, bien que présentes dans les échantillons, n'ont pas montré de développement marqué, sauf pendant le mois de juin et début juillet. *Aphanizomenon gracile* présentait alors une contribution non négligeable à la biomasse totale.

La présence de cette espèce de cyanobactérie n'a pas eu d'impact sur l'indice de Brettum utilisé pour l'évaluation de l'état écologique du lac. En 2022, l'indice de Brettum indiquait un état écologique très proche du « bon état ». En termes d'abondance (chlorophylle *a* et biomasse), les concentrations confirment la tendance à la baisse observée depuis ces dernières années, et la biomasse totale moyenne (1011  $\mu$ g/L) était très proche de l'objectif fixé par la CIPEL (1000  $\mu$ g/L).

#### 2.2. ZOOPLANCTON

Après plusieurs années marquées par une baisse régulière de l'abondance zooplanctonique, en 2022, tous les taxons présentent une augmentation de leurs effectifs. Les daphnies, plus abondantes, auraient été plus facilement prédatées par les corégones (*Coregonus sp.*), ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la contribution des daphnies au bol alimentaire des corégones en période hivernale et printanière de l'année 2022.

Des larves véligères de moules observées en hiver témoignent de la présence de la moule quagga.

#### **2.3. CORÉGONE ET PERCHE**

En 2022, le suivi de la phénologie de la reproduction du corégone a combiné l'approche ADN environnemental, la caméra acoustique et les observations visuelles. Les géniteurs sont arrivés sur le site de reproduction plus tôt que les hivers 2015-2016 et 2016-2017, entre le 6 et 9 décembre 2021. Le maximum d'activité a été observé entre le 21 et 27 décembre 2021.

La dynamique du frai des perches fut globalement plus précoce qu'en 2021, en raison des températures de l'eau élevées et la présence de plus petites perches dans la population. Le nombre de génitrices était très important par rapport à l'année précédente et les individus ont privilégié les frayères situées à 8 et 12 m au détriment de celles situées à 4 m, ce qui traduit un enfoncement des zones de ponte qui s'observe depuis 2015.

#### 3. EVOLUTION DES TENEURS EN MICROPOLLUANTS ET MÉTAUX DANS LES EAUX (RHÔNE ET LÉMAN)

Dans le Rhône à la Porte-du-Scex, 129 pesticides, 35 résidus médicamenteux, 17 PFAS, 2 anticorrosifs et 4 autres composés organiques ont été analysés dans des échantillons composites de deux semaines pendant toute l'année 2022. Deux campagnes de cinq échantillons composites 24 heures ont également eu lieu en mars et novembre afin d'évaluer l'impact des sites industriels de Viège et Monthey.

Dans le Léman à SHL2, ce sont 161 pesticides, 76 résidus médicamenteux, 2 anticorrosifs et 4 autres composés organiques ainsi que 25 éléments traces métalliques qui ont été recherchés au printemps et à l'automne à différentes profondeurs (1, 30, 100 et 305 m pour les pesticides ; 1, 15, 100 et 305 m pour les résidus médicamenteux ; 15 et 100 m pour les quatre autre composés organiques). 18 insecticides pyréthrinoïdes ont également été recherchés par l'EAWAG, pour confirmer/infirmer les résultats des investigations menées en 2021. En complément de ces analyses ciblées, une analyse de "screening" en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution a été réalisée par l'EAWAG sur un échantillon d'eau prélevé au printemps à SHL2 pour la deuxième année consécutive. Des analyses supplémentaires ont également été effectuées en octobre dans la baie de Vidy et le delta de la Dranse.

Les teneurs en pesticides et en métaux dans le Léman satisfont aux exigences requises pour l'environnement et la production d'eaux de boisson au sens des législations suisse et française. Pour les résidus médicamenteux, aucun dépassement des valeurs limites existantes (Suisse uniquement) n'a été constaté.

#### **3.1. LES PESTICIDES**

Dans le Rhône à la Porte-du-Scex, sur un total de 129 pesticides recherchés, 6 substances ont été quantifiées : le glyphosate, l'AMPA, le diuron, le métalaxyl, le fluométuron et le bicyclopyrone. 6 autres pesticides ont été détectés sans être quantifiables par la méthodologie utilisée. La charge totale des pesticides en 2022 atteint 167 kg, valeur relevée la plus faible depuis le début du suivi en 2013. Sur ce total, on estime à environ 20 kg la part des rejets industriels directs (fluométuron, trifluralin et bicyclopyrone). Les estimations de charges de pesticides sont dans l'ensemble cohérentes avec les données d'auto-contrôle des industries. La charge annuelle totale de pesticides d'origine agricole, urbaine et privée est estimée à 152 kg en 2022, principalement représentée par le glyphosate et l'AMPA. Toutefois la charge du glyphosate a baissé de moitié par rapport à 2021, passant de 94 kg à 56 kg.

Dans le Léman à SHL2, sur un total de 161 pesticides recherchés, entre 14 et 26 substances sont quantifiées selon les campagnes. L'AMPA, l'atrazine-deséthyl-desisopropyl et le glyphosate sont les seules substances mesurées à plus de 0.01 µg/L. En 2022, de façon similaire aux observations depuis 2015, les teneurs en pesticides totaux à SHL2 oscillent entre 0.05 et 0.15 µg/L selon la profondeur et la saison. La concentration totale à 305 m reste plus élevée qu'aux autres profondeurs, possiblement en raison du brassage hivernal partiel. Il n'y a pas actuellement d'explication satisfaisante au retour de la présence d'atrazine qui est interdite depuis 2003 et 2007 en France et en Suisse respectivement. Les deux campagnes spécifiques d'analyse des insecticides pyréthrinoïdes n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de ces substances hautement écotoxiques. La comparaison des concentrations de pesticides mesurés dans la Baie de Vidy, dans le delta de Dranse et à SHL2 ne montre pas de tendances particulières. On peut seulement noter que certains pesticides d'origine essentiellement agricole (isoproturon, chlortoluron, metolachlor, etc) ne sont détectés ni à Vidy ni dans le delta de la Dranse. L'analyse de screening en haute résolution réalisée par l'EAWAG a permis de détecter 24 pesticides (et métabolites), résultats similaires à ce qui avait été mesuré en 2021. Pour les substances communes aux deux approches, les résultats quantitatifs sont convergents. L'analyse screening a également confirmé la présence d'un métabolite de l'amidosulfuron non recherché jusqu'à présent et qui pourrait être inclut dans les futurs programmes de suivi réguliers du Léman.

#### **3.2. LES RÉSIDUS MÉDICAMENTEUX**

Dans le Rhône à la Porte-du-Scex, 7 résidus médicamenteux ont été quantifiés en 2022, il s'agit de la metformine, la guanylurée, le diclofénac, la prilocaïne, la méthénamine, le sulfaméthoxazole et une substance anonymisée l'API 8. La metformine et la guanylurée sont présentes dans tous les échantillons avec des concentrations maximales respectives de 1.10  $\mu$ g/L et 1.26  $\mu$ g/L. Les concentrations des autres substances mentionnées sont nettement moins élevées avec un maximum de 0.201  $\mu$ g/L pour la méthénamine en février 2022. La charge annuelle totale des résidus médicamenteux est estimée à 4780 kg en 2022 ; la metformine et la guanylurée représentent 91 % de ce flux. La charge en résidus médicamenteux d'origine industrielle a fortement diminué depuis 2007, et ne représente plus que 25 kg en 2022. Il n'y a d'ailleurs pas de différences significatives entre les stations constatées lors des campagnes spécifiques visant à évaluer l'impact des sites industriels de Viège et Monthey.

Dans le Léman à SHL2, 4 résidus médicamenteux supplémentaires ont été introduits en 2022 dans le programme de surveillance : apixaban, carbidopa, cibamino-S et propofol. La metformine reste la substance médicamenteuse en plus grande concentration et dépasse de plus d'un ordre de grandeur celle des autres résidus détectés. Elle est quantifiée dans tous les échantillons et la médiane des concentrations mesurées à 1 m, 15 m et 100 m est de 0.40 µg/L tandis qu'à la profondeur de 305 m la médiane est de 0.13 µg/L. Depuis 2018, la teneur en guanylurée est également mesurée; bien qu'elle ne soit pas toujours détectée, elle constitue le deuxième résidu médicamenteux le plus présent dans l'eau du lac. Les concentrations des résidus médicamenteux mesurés dans la baie de Vidy montrent l'impact du rejet des eaux usées lausannoises dans cette partie du lac. 6 substances sont quantifiées uniquement dans la baie de Vidy (ciprofloxacine, diclofénac, métronidazole, o-desméthylvenlafaxine, sulfamethazine et torasemide). La concentration en metformine est 5 fois plus élevée qu'à SHL2, les concentrations en aténolol, métoprolol et triméthoprime sont 6 fois plus élevées qu'à SHL2 et celle en naproxène est 35 fois plus élevée. Au niveau du delta de Dranse, 9 substances sont quantifiées à des concentrations du même ordre de grandeur que celles mesurées à SHL2.

L'analyse de screening en haute résolution réalisée par l'EAWAG a permis de détecter 24 résidus médicamenteux, résultats similaires à ce qui avait été mesuré en 2021. Pour les substances communes aux deux approches, les résultats quantitatifs sont convergents. Cette analyse a également confirmé la présence de résidus médicamenteux non recherchés jusqu'à présent : gabapentine, iohexol, iomeprol, oxypurinol et valsartan. Un certain nombre de ces substances pourraient être inclues dans les futurs programmes de suivi réguliers du Léman.

#### 3.3. AUTRES COMPOSÉS ORGANIQUES DE SYNTHÈSE

Les anti-corrosifs 1H-benzotriazole et tolyltriazole sont fréquemment quantifiés dans le Rhône à la Porte-du-Scex et leur charge annuelle est estimée à 168 kg pour le benzotriazole, 101 kg pour le tolyltriazole et sont plutôt stables. En 2022, ces deux substances sont détectées à SHL2 avec des concentrations maximales stables de 0.072 µg/L pour le benzotriazole et de 0.024 µg/L pour le tolyltriazole.

Dans le Rhône à la Porte-du-Scex, le 1,4-dioxane a été quantifié dans 10 échantillons sur 25, répartis le long de l'année. Les concentrations mesurées varient entre non-détecté et 0.16  $\mu$ g/L. La charge annuelle est estimée à 230 kg, en nette diminution depuis deux ans. A SHL2, ses concentrations oscillent entre 0.12 et 0.43  $\mu$ g/L. Aussi bien dans le Rhône que dans le Léman, les concentrations maximales mesurées restent en dessous de la limite légale suisse pour l'eau potable de 6  $\mu$ g/L.

Dans le Rhône à la Porte-du-Scex, le MTBE est recherché depuis 2018 et les concentrations mesurées varient entre non-détecté et 0.5  $\mu$ g/L. La charge annuelle est estimée à 938 kg, largement la plus importante depuis le début des suivis, la seconde position revenant à l'année 2020 avec 389 kg. Les investigations du canton du Valais montrent que la cause probable de cette augmentation serait l'exfiltration d'eaux souterraines d'un site connu pour être pollué au MTBE. Le MTBE, ajouté à la liste des substances recherchées dans les eaux du Léman en 2020, n'y a jamais été détecté.

Dans le Rhône à la Porte-du-Scex, le TFA a été recherché pour la première fois en 2022 et quantifié dans 9 échantillons sur 25 avec une concentration maximale de 4  $\mu$ g/L. La charge annuelle est estimée à 2'870 kg, soit du même ordre de grandeur que la guanylurée et la metformine. La limite de quantification de la méthode analytique est relativement élevée (1  $\mu$ g/L) et donc l'erreur sur l'estimation de la charge l'est également puisque la plupart des concentrations mesurées sont proches de cette limite. Une recherche à l'échelle suisse incluant le Léman est actuellement en cours pour identifier les principales sources de ce produit (OFEV 2023).

Dans le Rhône à la Porte-du-Scex les PFAS ont été recherchés pour la deuxième année consécutive avec, par rapport à 2021, un programme analytique augmenté de 11 à 17 congénères et des limites de quantification abaissées de 10 à 1 ng/L. Les concentrations mesurées sont bien plus faibles que celles mesurées dans d'autres grands fleuves comme le Rhône à Marseille, le Rhin ou la Rhur bien que les comparaisons soient délicates en raison des différences de méthodologies de prélèvement et d'analyse. Ces prochaines années, les PFAS vont continuer à être surveillés dans le Rhône et le Léman.

L'analyse de screening en haute résolution réalisée par l'EAWAG a permis de détecter la présence d'acide tétrachlorophthalique et de mélanine. Ces substances pourraient être inclues dans les futurs programmes de suivi réguliers du Léman.

#### **ETUDES SPECIFIQUES**

#### 4. ETENDUE DE LA ZONE HYPOXIQUE

La concentration en oxygène dissous est un paramètre déterminant pour la vie aquatique et suite à de nombreuses années sans brassage complet, la concentration en oxygène dissous au fond du lac ne cesse de baisser au niveau de la station de mesure de SHL2. La CIPEL ne suit pas spécifiquement la profondeur à partir de laquelle on passe en hypoxie au sens de la loi Suisse (4 mgO<sub>2</sub>/L) et par ailleurs ce seul point de suivi au niveau du centre du grand lac ne permettrait pas d'extrapoler cette profondeur limite à l'ensemble du lac. Or, il serait très informatif d'avoir une idée de l'étendue de la zone hypoxique sur l'ensemble du Léman afin de mieux pouvoir évaluer son impact sur la biocénose. Cette étude a donc principalement consisté à réaliser des profils de concentrations en oxygène sur deux transects présentant des profondeurs maximales entre 212.6 m et 309.6 m. Les mesures indiquent que le seuil de 4 mgO<sub>2</sub>/L a été atteint entre les profondeurs 212 et 245 m selon les profils étudiés. Elle confirme que la distribution horizontale des concentrations en oxygène dissous n'est pas uniforme, mais tend plutôt à présenter une distribution incurvée. Une relation linéaire semble se dessiner entre la profondeur de la station et la profondeur limite de 4 mgO<sub>2</sub>/L. Une étude complémentaire devrait être conduite en intégrant des zones moins profondes pour compléter la relation profondeur/profondeur inférieure à 4 mgO<sub>2</sub>/L et à terme être en mesure d'estimer précisément les masses d'eau hypoxique et suivre leur évolution dans le temps. L'étude suggère également la modification du protocole de suivi au point SHL2 en faisant descendre la sonde jusqu'à l'interface avec le sédiment afin d'acquérir une connaissance plus fine des conditions physico-chimiques de cette interface ayant une forte influence sur d'autres paramètres d'intérêt comme le phosphore.

#### 5. MISE AU POINT D'UN PROTOCOLE DE QUANTIFICATION DES POPULATIONS DE DREISSÈNES AU SEIN DU LÉMAN ET PREMIÈRES ÉVALUATIONS IN-SITU

Depuis sa première observation en 2015 la moule quagga se développe à grande vitesse dans le Léman et fait sérieusement concurrence à sa cousine, la moule zébrée, implantée elle, depuis 1962. Cette étude a pour objectif de proposer un protocole de quantification de ces deux espèces à partir de la comparaison de trois méthodes envisageables, à savoir l'ADN et ARN environnemental, la méthode des quadrats et la prises de vues photos à l'aide de ROV. Les expériences menées mènent à la conclusion que les trois méthodes sont complémentaires pour améliorer nos connaissances générales sur ces espèces mais qu'en ce qui concerne la quantification, la méthode par prise de photo ROV semble la plus prometteuse si on l'associe à de l'analyse d'image par photogrammétrie, ce qui n'a pas été réalisé dans cette étude. Les premières évaluations in situ ont été menées sur deux transects à Excenevex et St Disdille présentant respectivement des pentes faibles et fortes. Les observations montrent que la supplantation de la moule zébrée par la moule quagga est bien plus rapide que ce qui a pu être rapporté ailleurs dans la littérature avec un taux de représentation de la moule zébrée de moins de 2 % des dreissènes échantillonnées. En ce qui concerne les densités, entre 5 m et 50 m on avoisine généralement les 5000 ind./m<sup>2</sup> avec un maximum autour de 15 m de profondeur. Les biomasses totales (avec coquille) sont en moyenne de 660 g/m<sup>2</sup> à Excenevex et 1340 g/m<sup>2</sup> à St Disdille. Les coquilles constituent un stock important d'éléments biogéochimiques essentiels soustrait au reste du réseau trophique.

#### 6. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA RÉOLIGOTROPHISATION

Le phosphore est un combat historique de la CIPEL et le précédent objectif, fixé en 2011 d'une concentration en phosphore total entre 10 et 15  $\mu$ g/L est désormais très proche d'être atteint. Dans ce contexte, cette étude propose une revue de littérature méthodique et exhaustive afin de réinterroger cet objectif à la lumière des connaissances actuelles et de le confronter aux différents usages du Léman dont la CIPEL souhaite faire la promotion. Les résultats de cette synthèse montrent que des concentrations en phosphore inférieures à 10  $\mu$ gP/L ne permettent généralement pas de maintenir des populations piscicoles fortes bien que le phosphore à lui seul ne permette pas d'expliquer en totalité les évolutions des biomasses piscicoles. Le réchauffement de l'eau, la présence de la moule quagga, les micropolluants et bien d'autres sont autant de facteurs pouvant avoir une influence. Le seuil de 10-15  $\mu$ gP/L apparait comme étant un bon compromis afin de conserver une biomasse piscicole « de qualité » tout en limitant les risques d'un développement algal excessif. Ainsi, le seuil précédemment établi par la CIPEL de 10 à 15  $\mu$ gP/L, apparait toujours comme le plus pertinent en regard des objectifs visés.

### **EXECUTIVE SUMMARY**

#### 2022 CAMPAIGN

ΒY

#### THE SCIENTIFIC COUNSEL OF THE INTERNATIONAL COMMISSION FOR THE PROTECTION OF LAKE GENEVA WATERS

CIPEL, ACW - Changins - Bâtiment DC, Route de Duillier, CP 1080, CH - 1260 NYON 1

#### **RESULTS OF THE MONITORING PROGRAM**

The physicochemical analyses of the lake water as well as the biological monitoring were carried out at the lake's deepest point, designated SHL2 (see map, page 6). Historically, this site was chosen as the reference point because it was far from potential sources of coastal pollution and its location above the deepest point. SHL2 therefore responds to the monitoring standard required by the Directive Cadre Européenne sur l'Eau. A second site (GE3), located in the Petit Lac, is also monitored by the Service de l'Ecologie de l'Eau (SECOE, Geneva Canton). The data obtained at SHL2 are summarized annually and are completed by the data obtained at point GE3 every 6 years. Micropollutants are monitored at SHL2 and the Porte-du-Scex station on the Rhone River (station 1837 of the OFEV's NAWA program).

#### 1. CHANGES IN THE PHYSICOCHEMICAL AND BIOLOGICAL PARAMETERS

The year 2022 was the warmest year recorded since 1900, rainfall was low during the first 8 months, and solar radiation was particularly high throughout the year. These meteorological conditions resulted in monthly temperatures for the 0–10 m stratum that were systematically higher than reference values (median temperatures for the month during 1973–2021). During March, the lake's waters were homogenized down to 130 m. Consequently, the mean annual temperatures measured at the lake bottom increased 1°C compared to the temperatures measured during the previous complete homogenization in 2012. As a result, winter weather conditions did not allow the lake to effectively reoxygenate its deep layers. In 2022, the oxygen concentrations measured at 309 m were 2.3 mgO<sub>2</sub>/L at the time of maximum mixing and remained lower than 3 mgO<sub>2</sub>/L throughout the year. The minimum value measured was 0.9 mgO<sub>2</sub>/L, the lowest concentration observed since 2012.

The mean annual concentration in total phosphorus and orthophosphates weighted on the entire water column were, respectively, 16.9  $\mu$ gP/L and 13.5  $\mu$ gP/L. In the phytoplankton activity layer (0–30 m), the concentrations were 9.2  $\mu$ gP/L for total phosphorus and 3.9  $\mu$ gP/L for orthophosphates.

After a period of substantial increases, followed by stable concentrations remaining around 10.4 mg/L for 5 years, the stock of chloride ions measured was relatively high (920,000 tonnes) in 2022. Its interannual dynamics seem to indicate renewed increases, with an annual mean concentration of chloride ions reaching 10.7 mg/L.

#### 2. CHANGES IN THE PHYSICOCHEMICAL AND BIOLOGICAL PARAMETERS

#### 2.1. PHYTOPLANKTON

The weather conditions at the beginning of the year produced winter phytoplankton activity characterized by the presence of short-lived peaks in activity, as well as the presence of a diatom generally observed when the water mass was stratified, and Cryptophyceae characteristic of this time of the year and commonly present in oligotrophic milieux. Spring growth resumed relatively early (beginning in the second half of March); the community was composed of species that are usually observed later in the season. This change in phytoplankton dynamics confirms the earlier observations of a change in phytoplankton phenology, which was also observed in autumn, with activity remaining for a longer time over the year.

The year 2022 was also marked by the occasional presence of peaks in of phytoplanktonic activity relatively deep in the lake, notably in July when chlorophyll *a* and primary production peaks were observed at 15 m. Picocyanobacteria activity was relatively deep; their distribution in deeper waters is expected with reoligotrophization.

Cyanobacteria, although present in the samples, did not show pronounced development, except in June and the beginning of July. At this time, *Aphanizomenon gracile* contributed significantly to the total biomass.

The presence of this species of cyanobacteria had no impact on the Brettum Index used to evaluate the ecological condition of the lake. In 2022, the Brettum Index indicated an ecological condition that was very close to a "good condition." In terms of abundance (chlorophyll *a* and biomass), the concentrations confirm the downward trend observed over the past few years, and the mean total biomass ( $1011 \mu g/L$ ) was very close to the objective set out by the CIPEL ( $1000 \mu g/L$ ).

#### 2.2. ZOOPLANKTON

After several years of a regular decrease in zooplankton abundance, in 2022 all taxa presented an increase in their numbers. Daphnia, which were more abundant, may have been more easily consumed by whitefish (*Coregonus* sp.), which could explain the increase in the contribution of daphnia to the food bowl of whitefish during the winter and spring of 2022.

The observation of mussel veliger larvae in winter demonstrates the presence of the quagga mussel.

#### 2.3. WHITEFISH AND PERCH

In 2022, monitoring of whitefish phenology and reproduction combined the environmental DNA approach, acoustic cameras, and visual counting. The spawners arrived on the reproduction site earlier than in the winters of 2015–2016 and 2016–2017, between 6 and 9 December 2021. The maximum activity was observed between 21 and 27 Decembre 2021.

Perch spawning dynamics were, overall, earlier than in 2021, because of the higher temperatures and the presence of small perch in the population. The number of spawners was very high compared to the previous year and individuals preferred spawning sites located at 8 and 12 m at the expense of those situated at 4 m, reflecting greater depths of spawning zones, as has been observed since 2015.

#### 3. CHANGES IN MICROPOLLUTANTS IN RHONE RIVER AND LAKE GENEVA WATERS

In the Rhone River at Porte-du-Scex, 129 pesticides, 35 pharmaceutical residues, 17 polyfluoroalkyl substances (PFASs), two anticorrosives, and four other organic compounds were analyzed in 2-week composite samples throughout 2022. Two campaigns of five 24-h composite samples were conducted in March and November to assess the impact of the Viège and Monthey industrial sites.

In Lake Geneva at SHL2, 161 pesticides, 76 pharmaceutical residues, two anticorrosives, and four other organic compounds, as well as 25 trace metals were investigated in the spring and autumn at different depths (1, 30, 100, and 305 m for pesticides; 1, 15, 100, and 305 m for pharmaceutical residues; and 15 and 100 m for the other four organic compounds). Eighteen pyrethroid insecticides were also studied by the EAWAG, to confirm or invalidate the results of the investigations carried out in 2021. In addition to these targeted analyses, a screening analysis using liquid chromatography combined with high-resolution mass spectrometry was conducted by the EAWAG on a water sample taken in spring at SHL2 for the 2<sup>nd</sup> consecutive year. Additional analyses were also conducted in October in Vidy Bay and the Dranse delta.

The levels of pesticides and metals in Lake Geneva satisfy the requirements for the environment and drinking water production with regard to Swiss and French legislation. For pharmaceutical residues, none of the existing threshold values was exceeded for Switzerland only.

#### 3.1. PESTICIDES

In the Rhone River at Porte-du-Scex, out of a total of 129 pesticides examined, six substances were quantified: glyphosate, AMPA, diuron, metalaxyl, fluometuron, and bicyclopyrone. Six other pesticides were detected but were not quantifiable by the methodology used. The total pesticide load in 2022 reached 167 kg, the lowest value observed since monitoring began in 2013. Of this total, the amount of direct industrial discharge was estimated at 20 kg (fluometuron, trifluralin, and bicyclopyrone). The estimations of pesticide loads were globally consistent with the data provided by industry. The total annual agricultural, urban, and private pesticide load was estimated at 152 kg in 2022, mainly glyphosate and AMPA. However, the glyphosate load decreased by half compared to 2021, from 94 kg to 56 kg.

In Lake Geneva at SHL2, out of a total of 161 pesticides investigated, between 14 and 26 substances were quantified depending on the campaigns. AMPA, atrazine-desethyl-desisopropyl, and glyphosate were the only substances measured at more than 0.01 µg/L. In 2022, much like the observations since 2015, the total pesticide levels at SHL2 oscillated between 0.05 and 0.15 µg/L depending on depth and season. The total concentration at 305 m remained higher than at other depths, possibly because of partial winter mixing. Today there is no satisfactory explanation for the return of the presence of atrazine, which was banned in 2003 and 2007 in France and Switzerland, respectively. The two specific campaigns analyzing the pyrethroid insecticides did not demonstrate the presence of these highly ecotoxic substances. Comparing pesticide concentrations measured at Vidy Bay and the Dranse delta, as well as at SHL2, showed no specific trends. It can only be noted that certain, essentially agricultural, pesticides (isoproturon, chlortoluron, metolachlor, etc.) were not detected at Vidy or the Dranse delta. The high-resolution screening analysis conducted by EAWAG detected 24 pesticides (and metabolites), results similar to what was measured in 2021. For the substances studied using both approaches, the quantitative results were similar. The screening analysis also confirmed the presence of a metabolite of amidosulfuron that had not been studied before, which could be included in future regular monitoring programs of Lake Geneva.

#### **3.2. PHARMACEUTICAL RESIDUES**

In the Rhone River at la Porte-du-Scex, seven pharmaceutical residues were quantified in 2022: metformin, guanylurea, diclofenac, prilocaine, methenamine, sulfamethoxazole, and an anonymized substance API 8. Metformin and guanylurea were present in all samples with respective maximum concentrations of 1.10  $\mu$ g/L and 1.26  $\mu$ g/L. The concentrations of the other above-mentioned substances were substantially lower, with a maximum of 0.201  $\mu$ g/L for methenamine in February 2022. The total annual load of pharmaceutical residues was estimated at 4780 kg in 2022; metformin and guanylurea accounted for 91% of this flux. The load of pharmaceutical residues coming from industry has strongly declined since 2007, and accounted for no more than 25 kg in 2022. There is indeed no significant difference between the stations as observed during specific campaigns aiming to assess the impact of the Vièges and Monthey industrial sites.

In Lake Geneva at SHL2, four additional pharmaceutical residues were introduced in the monitoring program in 2022: apixaban, carbidopa, cibamino-S, and propofol. Metformin remains the pharmaceutical substance with the highest concentration and exceeds by one order of magnitude the concentration of the other residues detected. It was quantified in all samples and the median of the concentrations measured at 1 m, 15 m, and 100 m was 0.40  $\mu$ g/L, whereas at 305 m the median was 0.13  $\mu$ g/L. Since 2018, the level of guanylurea has also been measured; even though it has not always been detected, it is the second highest pharmaceutical residue present in the lake. The concentrations of pharmaceutical residues measured in Vidy Bay show the impact of the discharge of wastewaters from Lausanne in this part of the lake. Six substances were quantified in Vidy Bay alone (ciprofloxacin, diclofenac, metronidazole, O-desmethylvenlafaxine, sulfamethazine, and torasemide). The metformin concentration was five times higher than at SHL2, the concentrations of atenolol, metoprolol, and trimethoprim were six times higher than at SHL2, and the concentration of naproxen was 35 times higher. At the Dranse delta, nine substances were measured at concentrations on the same order of magnitude as those measured at SHL2.

The high-resolution analysis conducted by EAWAG detected 24 pharmaceutical residues, results that are similar to what was measured in 2021. For the substances measured with both approaches, the quantitative results converged. This analysis also confirmed the presence of pharmaceutical residues that had not been studied to date: gabapentin, iohexol, iomeprol, oxypurinol, and valsartan. A certain number of these substances could be regularly included in future monitoring programs for Lake Geneva.

#### **3.3. OTHER SYNTHETIC ORGANIC COMPOUNDS**

The anti-corrosives 1H-benzotriazole and tolyltriazole are frequently detected in the Rhone at Porte-du-Scex: their annual load was estimated at 168 kg for benzotriazole and 101 kg for tolyltriazole, and they remain quite stable. In 2022, these two substances were detected at SHL2 with stable maximum concentrations at 0.072  $\mu$ g/L for benzotriazole and 0.024  $\mu$ g/L for tolyltriazole.

In the Rhone River at Porte-du-Scex, 1,4-dioxane was detected in 10 samples out of 25, distributed throughout the year. The concentrations measured varied between undetected and 0.16  $\mu$ g/L. The annual load was estimated at 230 kg, a substantial decrease over the last 2 years. At SHL2, these concentrations oscillated between 0.12 and 0.43  $\mu$ g/L. In both the Rhone River and Lake Geneva, the maximum concentrations measured remained below the legal threshold value for drinkable water in Switzerland (6  $\mu$ g/L).

In the Rhone River at Porte-du-Scex, methyl tert-butyl ether (MTBE) has been studied since 2018 and the concentrations measured varied between undetected and 0.5  $\mu$ g/L. The annual load was estimated at 938 kg, far and above the highest value since the beginning of monitoring. The year 2020 comes in second position with 389 kg. The investigations of the Valais Canton showed that the probable cause of this increase was exfiltration of subsurface waters for a site known for being polluted with MTBE. MTBE, added to the list of substances studied in Lake Geneva's waters in 2020, has never been detected there.

In the Rhone at Porte-du-Scex, TRIFLUOROACETIC ACID (TFA) was studied for the first time in 2022 and quantified in nine samples out of 25, with a maximum concentration reaching 4  $\mu$ g/L. The annual load is estimated at 2870 kg, on the same order of magnitude as guanylurea and metformin. The detection threshold of the analytic method used is relatively high (1  $\mu$ g/L) and therefore the error on load estimation is also high since most of the concentrations measured are close to this threshold. A study covering Switzerland including Lake Geneva is underway, attempting to identify the main sources of this product (OFEV 2023).

In the Rhone River at Porte-du-Scex, PFASs were studied for the 2<sup>nd</sup> consecutive year, with, compared to 2021, an increase in the analytical program from 11 to 17 congers and detection leverls lowered from 10 to 1 ng/L. The concentrations measured were much lower than those measured in other large rivers such as the Rhone at Marseille, the Rhine, or the Rhur, even though comparisons are delicate because of the methodological differences in sampling and analysis. In coming years, PFASs will continue to be monitored in the Rhone and Lake Geneva.

The high-resolution screening analysis conducted by EAWAG has allowed detection of the presence of tetrachlorophthalic acid melanin. These substances could be regularly included in future Lake Geneva monitoring programs.

#### **SPECIFIC STUDIES**

#### 4. SIZE OF THE HYPOXIC ZONE

The concentration of dissolved oxygen is a determinant parameter for aquatic life, and after many years without complete mixing, the dissolved oxygen concentration at the lake bottom continues to decrease at the SHL2 measurement station. The CIPEL does not specifically monitor the depth at which hypoxia is reached as stipulated by Swiss law (4 mgO<sub>2</sub>/L). In addition, one cannot extrapolate this threshold depth to the entire lake from this single monitoring point at the center of the Grand-lac. It would, however, be very informative to gain an idea of how widespread the hypoxic zone is over the entirety of Lake Geneva so as to better evaluate its impact on biocenosis. This study has therefore mainly consisted in developing oxygen concentration profiles on two transects with maximum depths between 212.6 m and 309.6 m. Measurements indicate that the 4 mgO2/L threshold was reached between depths of 212 and 245 m, depending on the profiles studied. It confirms that the horizontal distribution of dissolved oxygen concentrations is not uniform but tends to present a curve distribution. Measurements indicate that the 4 mgO2/L threshold was reached between depths of 212 and 245 m, depending on the profiles studied. linear relation seems to appear between the station's depth and the threshold depth of 4 mgO<sub>2</sub>/L. A complementary study should be conducted that includes shallower areas to complete the relation between depth and depth less than 4 mgO<sub>2</sub>/L and over time be able to precisely measure hypoxic water masses and monitor their changes over time. The study also suggests modifying the monitoring protocol at SHL2 by lowering the probe to the interface with the sediment so as to gain more precise knowledge of the physicochemical conditions of this interface and its strong influence on other parameters of interest such as phosphorus.

#### 5. DEVELOPMENT OF A PROTOCOL TO QUANTIFY DREISSENID MUSSEL POPULATIONS IN LAKE GENEVA AND THE FIRST IN-SITU ASSESSMENTS

Since its first observation in 2015, the quagga mussel has been rapidly developing in Lake Geneva and is seriously competing with its cousin, the zebra mussel, implanted since 1962. This study aims to propose a protocol to quantify these two species based on a comparison of three possible methods: DNA and environmental RNA, the quadrat method, and image analysis using a remotely operated vehicle (ROV). The experiments conducted concluded that the three methods are complementary for improving our general knowledge on these species but that for quantification, the ROV imaging method seems the most promising as long as it is associated with photogrammetry image analysis, which was not done in this study. The first in-situ evaluations were conducted on two transects at Excenevex and St Disdille, which presented mild and steep slopes, respectively. The observations showed that displacement of the zebra mussel by the quagga mussel is indeed more rapid than what has been reported elsewhere in the literature, with the zebra mussel accounting for less than 2% of the dreissenid sampled. As for densities, between 5 and 50 m generally, approximately 5000 ind./m<sup>2</sup> are observed, with a maximum around 15 m deep. The total biomasses (with shell) are a mean 660 g/m<sup>2</sup> at Excenevex and 1340 g/m<sup>2</sup> at St Disdille. Shells comprise a significant stock of essential biogeochemical elements excluded from the rest of the trophic network.

#### 6. LITERATURE REVIEW ON REOLIGOTROPHIZATION

The CIPEL has historically battled to contain phosphorus, and the previous objective, set in 2011, of a total phosphorus concentration between 10 and 15  $\mu$ g/L is now very close to being reached. Within this context, this study proposes a methodical and exhaustive literature review to re-examine this objective in light of current knowledge and compare it to the different uses of Lake Geneva that the CIPEL would like to promote. The results of this review show that phosphorus concentrations less than 10  $\mu$ gP/L usually make it difficult to maintain high fish populations even though phosphorus alone cannot totally explain the changes in fish biomasses. Warmer waters, the presence of the quagga mussel, micropollutants, and many others are all potential factors influencing fish populations. The threshold of 10–15  $\mu$ gP/L seems to be a good compromise to preserve a high-quality fish biomass while limiting the risks of excessive algae development. Therefore, the threshold previously established by the CIPEL, 10–15  $\mu$ gP/L, still seems the most pertinent in terms of the objectives targeted.

## ÉVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX DU LÉMAN ET DONNÉES MÉTÉOROLOGIQUES

## PHYSICO-CHEMICAL CHANGES IN THE WATERS OF LAKE GENEVA AND METEOROLOGICAL DATA

#### CAMPAGNE 2022

PAR

#### Viet TRAN KHAC, Philippe QUETIN et Orlane ANNEVILLE

STATION D'HYDROBIOLOGIE LACUSTRE (UMR CARRTEL, INRA, USMB), CS 50511, FR - 74203 THONON-LES-BAINS Cedex

#### RESUME

L'année 2022 se distingue par des conditions météorologiques exceptionnellement chaudes, un très fort ensoleillement et une pluviométrie modérée. Elle représente la plus chaude année jamais enregistrée en France depuis 1900. En conséquence, la température de la couche d'eau entre 0 et 10 mètres en 2022 est nettement supérieur à celle de 2021. Par exemple, la différence des températures entre ces deux années était de 5.7°C pour le mois de juin.

Durant l'hiver, la température la plus basse observée au fond du lac est de 6.1°C soit une augmentation continue de 1°C depuis le dernier brassage complet en 2012.

En 2022, la profondeur du brassage hivernal partiel est observée à 130 m au mois de mars. Ce brassage partiel n'est pas suffisant pour réoxygéner l'eau de la couche profonde du lac. La concentration en oxygène dissous au fond du lac est de 2.3 mgO<sub>2</sub>/L au moment du brassage et reste inférieure à 3 mgO<sub>2</sub>/L pour toute l'année. La valeur minimale est de 0.9 mgO<sub>2</sub>/L au mois d'octobre, soit la concentration la plus faible depuis 2012.

En 2022, la concentration moyenne annuelle pondérée en phosphore total est de 16.9 μgP/L. La concentration moyenne annuelle pondérée en orthophosphates est de 13.5 μgP/L.

La concentration des ions chlorures dans le Léman continue d'augmenter après une période de stabilisation observée entre 2016 et 2021. La concentration moyenne annuelle de 2022 s'élève à 10.7 mg/L.

Deux phénomènes spécifiques se sont manifestés au cours de l'année 2022. Premièrement, une augmentation significative des températures de l'hypolimnion en début d'octobre en raison de l'upwelling engendré par la gyre cyclonique et l'enfoncement de la thermocline saisonnière. Deuxièmement, la transparence exceptionnelle de la colonne d'eau avec une moyenne annuelle de 9.8 m et une moyenne pour la période entre mai et septembre de 8.9 m.

#### ABSTRACT

The year 2022 was characterized by exceptionally warm weather conditions, abundant sunshine and moderate precipitation. It represents the warmest year ever recorded in France since 1900. Consequently, the water temperatures recorded in 2022 between 0 and 10 m were significantly higher than those recorded in 2021. The difference in the monthly average temperature of this layer is 5.7°C in June.

During winter, the lowest temperature recorded at the bottom of the lake was 6.1°C, inducing a cumulative warming of 1°C since the last complete winter mixing in 2012.

In 2022, the winter mixing was partial and reached 130m depth in February. This weak mixing prevented oxygen supplies in the water of the deep layers of the lake. The dissolved oxygen concentration at the bottom of the lake was 2.3 mgO<sub>2</sub>/L during mixing and remained below  $3 \text{ mgO}_2/L$  throughout the year. The minimum value was 0.9 mgO<sub>2</sub>/L in October, which has been the lowest concentration since 2012.

In 2022, the annual average concentration of total phosphorus and orthophosphate were respectively 16.9  $\mu$ gP/L and 13.5  $\mu$ gP/L.

The chloride concentration in Lake Geneva continued to increase following a period of relative stable conditions between 2016 and 2022. The annual average in 2022 was 10.7mg/L.

In 2022, two noteworthy phenomena have been observed. First, the hypolimnetic layer experienced warming as a result of the contribution of two processes: an upwelling triggered by a cyclonic gyre along with the seasonal deepening of the thermocline. Secondly, the water column has had a remarkable transparency with an annual average of 9.8 m and the average transparency during the period of maximum phytoplankton growth (May to September) was 8.9 m.

#### 1. INTRODUCTION

Ce rapport traite du suivi physico-chimique du Léman réalisé dans le Grand Lac à la station SHL2 en 2022, et présente l'évolution de 17 paramètres (température, pH, oxygène dissous, phosphore total, orthophosphates, phosphore total particulaire, azote total, azote ammoniacal, nitrate, azote organique particulaire, chlorure, carbone organique particulaire, silice, et transparence).

L'ensemble des conditions météorologiques de l'année 2022 (température de l'air, pluviométrie, ensoleillement, rayonnement global et vents) est intégré à ce rapport et figure en annexe V. Cette annexe prend en compte les données des quatre stations météorologiques de Genève-Cointrin, Changins, Pully et Thonon-INRAE (Fig 1).

Le présent rapport utilise les données du suivi environnemental du Léman fournies par l'Observatoire OLA (Observatoire des Lacs Alpins) pour la période 1973-2022 (SOERE OLA-IS 2022).

#### 2. MÉTHODES

Les stations de mesure des paramètres physico-chimiques dans les eaux du Léman sont représentées sur la figure 1. La station SHL2, qui fait l'objet de ce rapport, est située au centre du Grand Lac entre Evian et Lausanne (coord. CH : 534.700/144.950) et correspond à la partie la plus profonde du lac (-309.7 m).



Figure 1Situation des points de prélèvement pour le suivi de la CIPEL sur le LémanFigure 1Location of the sampling stations for the CIPEL monitoring of Lake Geneva

Le point SHL2 a été sélectionné pour surveiller l'évolution à long terme de la qualité physico-chimique du Grand Lac en raison de sa localisation dans la zone pélagique, moins impactée directement par les activités littorales localisées qui contribuent à l'hétérogénéité spatiale des conditions physico-chimiques (ports, rivières...). De plus, ce point qui se situe au niveau de la zone la plus profonde du lac, et permet ainsi d'échantillonner l'intégralité de la colonne d'eau jusqu'à 309 m de profondeur.

Afin de déterminer l'évolution de la qualité des eaux du Grand Lac, les prélèvements sont effectués à 20 profondeurs au point SHL2 : 0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 35 ; 50 ; 100 ; 150 ; 200 ; 250 ; 275 ; 290 ; 300 ; 305 et 309 m. Les stocks et concentrations moyennes pondérées sont calculés à partir des mesures obtenues sur les prélèvements à différentes profondeurs en ce point SHL2 (Annexes II et III).

La fréquence d'échantillonnage est ajustée en fonction du cycle biologique du lac : lorsque l'activité biologique et la composition chimique du lac évoluent rapidement, la fréquence du suivi est plus importante. Elle suit le plan suivant : mensuelle de décembre à février, mois pendant lesquels l'activité biologique est réduite ; bimensuelle de mars à novembre, lorsque l'activité est intense.

En 2022, il y a eu 18 campagnes de prélèvements, réparties selon les dates indiquées dans le Tableau 1.

| Campagne no | Date       | Campagne no | Date       |
|-------------|------------|-------------|------------|
| 1           | 2022-01-19 | 10          | 2022-06-21 |
| 2           | 2022-02-09 | 11          | 2022-07-05 |
| 3           | 2022-03-08 | 12          | 2022-08-01 |
| 4           | 2022-03-21 | 13          | 2022-08-17 |
| 5           | 2022-04-12 | 14          | 2022-08-31 |
| 6           | 2022-04-28 | 15          | 2022-09-13 |
| 7           | 2022-05-10 | 16          | 2022-10-04 |
| 8           | 2022-05-23 | 17          | 2022-10-17 |
| 9           | 2022-06-07 | 18          | 2022-12-20 |

Tableau 1. Dates des campagnes de prélèvement, Léman - Grand Lac (SHL2)

 Table 1.
 Dates of the sampling - Lake Geneva - Grand Lac (SHL2)

Les mesures « *in-situ* » et les prélèvements sont effectués selon des techniques uniformisées par l'UMR CARRTEL INRAE USMB de Thonon-les-Bains (Centre Alpin de Recherche sur les Réseaux Trophiques et les Écosystèmes Limniques : Unité Mixte de Recherche associant l'INRAE et l'Université de Savoie Mont Blanc). Lors de chaque prélèvement, une sonde de pression est couplée à la bouteille de prélèvement afin de déterminer la profondeur réelle de prélèvement. L'étude des relevés de la sonde indique un écart moyen d'un mètre par rapport à la profondeur théorique et une variabilité allant de 0 à 5 m. Ces écarts sont considérés comme acceptables pour la présente étude.

Les échantillons sont analysés par la plateforme d'analyse chimique de l'Observatoire des grands LAcs (OLA) à Thononles-Bains. Les méthodes analytiques utilisées sont conformes aux normes de qualité de l'eau normalisées AFNOR et sont comparées par des analyses inter-laboratoires auxquelles participent environ 20 laboratoires. Les analyses sont validées par des cartes de contrôle de justesse et de fidélité. Les incertitudes élargies des méthodes sont indiquées dans l'annexe IV.

Lors de chaque campagne, les conditions météorologiques (aspect de l'eau, état de surface, température de l'air, pression atmosphérique, hygrométrie, nébulosité, ensoleillement, direction et vitesse du vent) et la transparence de l'eau sont notées au moment de prélèvements. Les profils verticaux de température, oxygène dissous, conductivité électrique, pH et chlorophylle *a in vivo* avec une résolution de 0.1 m sont également réalisés à l'aide d'une sonde multi-paramètres immergeable CTD-90M (Sea & Sun Technology GmbH).

#### 2.1. VARIABILITÉ ANNUELLE ET INTER-ANNUELLE DES TEMPÉRATURES DE L'EAU

Selon Météo France, l'année 2022 est l'année la plus chaude en France depuis 1900, date à laquelle les enregistrements ont commencé. Cette année a battu de loin le record précédent de 2020 avec une température moyenne de 14.50 °C sur la France en 2022, contre 14.07 °C en 2020. Les mesures de températures réalisées autours du Léman (Annexe V) indiquent, à l'exception des mois d'hiver, des valeurs très élevées par rapport aux références (moyennes inter-stations 1991-2020). L'ensoleillement apparait également particulièrement exceptionnel pour cette année 2022 (Annexe V).

La couche d'eau de surface des 10 premiers mètres est aussi chaude en 2022 que l'année 2021 pour les mois d'hiver, mais à partir du printemps jusqu'à la fin de l'automne, la masse d'eau à la surface est plus chaude en 2022 qu'en 2021. La différence de température varie entre 0.5°C en avril et 5.7°C en juin. La température moyenne estivale de 2022 est de 20,9°C, soit 3.4°C de plus que celle en 2021 (Figure 2).





En 2022, la température moyenne mensuelle de la couche de surface dépasse de manière significative le 75<sup>ème</sup> percentile des températures mesurées sur la période allant de 1973 à 2021. Seule la température moyenne du mois de décembre correspond à la médiane de la distribution de température historique (Figure 3).

#### Rapport de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman, Campagne 2022, 2023





Figure 3 Monthly average water temperature of the 0-10m top layer from 1973 – 2021 (boxplot) and in 2022 (red square), Lake Geneva – Grand Lac (SHL2).

En 2022, la profondeur du brassage hivernal partiel est observée à 130 m à la date du 09 février 2022 (Figure 4a).

Ce brassage partiel n'est pas suffisant pour réoxygéner les couches d'eau profonde du lac. La concentration en oxygène dissous mesurée au fond du lac est de  $2.9 \text{ mgO}_2/\text{L}$  (Figure 4a).

Au cours de l'hiver, la température la plus basse observée au fond du lac est de 6.1°C. Depuis l'année 2017, les profondeurs du brassage sont respectivement 190 m en 2017, 201 m en 2018, 135 m en 2019, 120 m en 2020 et 145 m en 2021. Le réchauffement climatique a pour conséquence de réduire progressivement la profondeur maximale du brassage hivernal (Schwefel et al., 2016).

À partir du printemps de 2022, la mise en place de la stratification thermique entraine la reprise de l'activité phytoplanctonique. La stabilité de la colonne d'eau est propice pour le développement phytoplanctonique. Le pic du phytoplancton est observé au mois de mai 2022 (Figure4b, Figure 5).

La stratification estivale maximale est observée le 01 août 2022 avec une température moyenne de 24.2 °C sur 0-10m. Cette température moyenne entre 0-10m est la plus élevée dans le Léman depuis le début des relevés en 1957 (Figure 4c, Figure 5). L'enfoncement de la thermocline est observé le 04 octobre 2022 (Figure 4d, Figure 5).



d) in autumn (04.10.2022).





Une augmentation des températures de l'hypolimnion a été observée le 04 octobre 2022. La différence de température par rapport à la campagne précédente, sur la couche entre 250 m et 309 m, est de l'ordre de 0.06°C (Figure 6).

Ce réchauffement pourrait s'expliquer par deux phénomènes conjoints : l'upwelling pélagique déclenché par la grande gyre cyclonique qui se forme occasionnellement autours de SHL2 et l'enfoncement et la fluctuation de la thermocline durant cette période (N. Peng and D. A. Barry. 2022.Communication personnelle.)





Évolution interannuelles des différences de température moyenne dans l'hypolimnion profond (250m -309m) entre deux campagnes successives depuis 2015 (gauche) et profils des températures entre 50 et 300 mètres pour les 4 campagnes d'août à octobre 2022 (droite).

Figure 6 Long-term changes in the difference of average temperature in the deep hypolimnion (250m-309m) between two successive campaigns since 2015 (left). Vertical profiles of temperature between 50m and 300m for the 4 campaigns from August to October 2022 (right).

#### 2.2. VARIATION INTERANNUELLE DE LA TEMPÉRATURE DE L'EAU

La variation interannuelle de la température à 5m et 309m est présentée dans la figure 6. La variabilité de la couche d'eau de surface est plus marquée que la couche d'eau à 309 m. Les dernières années ont connu les températures de surface les plus élevées dans la chronique des données.

Dans la couche d'eau profonde, la température de l'eau est passée de 5.1 °C en 2012 à 6.1 °C en 2022, soit une augmentation de 1°C en 10 ans. Cette hausse de température s'explique par l'absence de brassage hivernal complet (Figure 7).



- Figure 7 Évolution de la température moyenne annuelle de l'eau dans le lac aux profondeurs de 5 et 309 m de 1973 à 2022, Léman Grand Lac (SHL2). Les barres en jaune représentent les hivers qui ont conduit à une homogénéisation de la colonne d'eau (soit par l'effet de mélange convective ou d'écoulements de densité).
- Figure 7 Inter-annual changes in annual mean water temperature in the lake at depths of 5 and 309 meters from 1973 to 2022, Lake Geneva Grand Lac (SHL2). The yellow shades represent winters when the water column has been homogeneized (due to convective mixing and density currents).

La température moyenne annuelle dans la couche 0-10 m montre une tendance au réchauffement statistiquement significative depuis 1973 (p-value < 0.005) (Figure 8). En 2022, la température de cette couche est de 13.8°C, soit du même ordre de grandeur que l'année 2020 qui est la deuxième année la plus chaude enregistrée en France.



- Figure 8 Évolution de la température moyenne annuelle de l'eau de la couche 0-10m de 1973 à 2022, Léman Grand Lac (SHL2)
- Figure 8 Inter-annual changes in the annual average water temperature of the 0-10m top layer from 1973 to 2022, Lake Geneva - Grand Lac (SHL2)

#### 3. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ASSOCIE À L'ACTIVITE PHYTOPLANCTONIQUE

#### **3.1. TRANSPARENCE DE L'EAU**

La dynamique de transparence pour l'année 2022 est représentée sur la figure 9. En général, la transparence de l'année 2022 est nettement plus importante qu'en 2021.

La transparence est de 13.2 m le 08 mars 2022. Par la suite, la reprise de l'activité photosynthétique, conduit à l'augmentation de la biomasse phytoplanctonique et provoque une diminution progressive de la transparence, jusqu'à une valeur de 6 m le 10 mai 2022.

Après cette date, la transparence augmente à 11.4 m en raison de la baisse de l'abondance de la communauté phytoplanctonique alors fortement broutée par le zooplancton. La transparence est de 7.5 m le 17 août et diminue à 6.6 m en octobre 2022. Enfin, sur la dernière partie de l'année, la transparence augmente progressivement et atteint 13.2 m le 20 décembre 2022 (Figure 9).





#### 3.2. PH

Le pH dépend de la température, par conséquent, cette mesure est corrigée puis exprimée par convention à 25°C.

La figure 10 représente l'évolution saisonnière du pH dans la colonne d'eau du lac. À l'issue du brassage hivernal qui s'est étendu jusqu'à 130 m, le pH de la colonne d'eau oscille entre 7.5 et 8.5 (Figure 10).

En présence des conditions propices (lumière et température), la reprise de l'activité phytoplanctonique printanière provoque une augmentation du pH dans les premiers mètres de la colonne d'eau habituellement dès le début du printemps. Cette hausse est provoquée par la consommation de  $CO_2$  lors de la photosynthèse. Le  $CO_2$  étant consommé, l'équilibre acido-basique du milieu est modifié et le pH augmente. Durant l'été, le pH reste élevé dans les dix premiers mètres. Le pH diminue progressivement par la suite et le pic du pH s'enfonce en raison de la déstratification de la masse d'eau et de la diminution de l'activité phytoplanctonique à partir de l'automne.



Figure 10pH des eaux du lac en fonction de la profondeur, Léman - Grand Lac (SHL2).Figure 10Vertical profiles of pH, Lake Geneva - Grand Lac (SHL2).

#### **3.3. OXYGENE DISSOUS**

La figure 11 montre l'évolution des profils de saturation en oxygène dans la colonne d'eau du lac entre 0 et 30 m.

L'activité phytoplanctonique printanière engendre une sursaturation en oxygène à la surface qui atteint un pic de 152 % à 9.6 m le 23 mai 2022. Par la suite, l'oxygène dissous dans la couche d'eau superficielle reste en sursaturation jusqu'à l'été. À partir de l'automne, l'oxygène dans la couche 0-30 m diminue progressivement à cause de la baisse de l'activité photosynthétique. Ce phénomène peut aussi s'expliquer par la diffusion d'oxygène vers la couche d'eau inférieure qui est désoxygénée du fait de l'activité bactérienne qui y règne et du dégazage vers l'atmosphère lors de la sursaturation en oxygène dissous de l'épilimnion. Durant cette période, l'enfoncement de la thermocline se met en place. La diminution des concentrations en oxygène dissous de l'épilimnion induite par le transfert d'oxygène vers la couche d'eau plus profonde est observée avec un minimum à environ 60 % à 20 m durant le reste de l'année.





En 2022, le brassage hivernal ne permet pas de redistribuer l'oxygène dissous dans l'ensemble de la colonne d'eau. À l'issue de ce brassage, la concentration en oxygène dissous au fond du lac est de 2.3 mgO<sub>2</sub>/L. Cette concentration est inférieure à la valeur minimale de 4 mgO<sub>2</sub>/L relative aux exigences sur la qualité des eaux en Suisse. Les concentrations demeurent inférieures au seuil de 4 mgO<sub>2</sub>/L toute au long de l'année 2022.

L'Annexe 2 de l'Ordonnance suisse sur la protection des eaux (OEaux) du 28 octobre 1998 stipule pour les lacs que : "La teneur en oxygène de l'eau ne soit, à aucun moment et à aucune profondeur, inférieure à 4 mg/l  $O_2$ ; elle doit en outre suffire pour que les animaux moins sensibles, tels que les vers, puissent peupler le fond du lac durant toute l'année et en nombre aussi proche que possible de la densité naturelle. Les conditions naturelles particulières sont réservées.".

La figure 12 présente la distribution de concentration en oxygène dissous à 309 m. De manière général, les brassages complets montrent un effet bénéfique en termes d'oxygène dissous pour le lac. Le cas du brassage complet en 2012 illustre ce phénomène, avec une recharge en oxygène (>4 mg/L) jusqu'au fond du lac. Mais depuis cette date, l'absence de brassage complet à conduit à un maintien des concentrations d'oxygène au fond du lac inférieur au seuil de 4 mg/L depuis 2016. En 2022, la répartition des concentrations en oxygène à 309 m est comprise dans une faible gamme de variation : 1.6 mgO<sub>2</sub>/L (1<sup>er</sup> quantile) et 2.5 mgO<sub>2</sub>/L (3<sup>ème</sup> quantile). La valeur maximale est de 3 mgO<sub>2</sub>/L. La valeur minimale est de 0.9 mgO<sub>2</sub>/L, soit la concentration la plus faible depuis 2012.



Figure 12 Évolution de la concentration en oxygène dissous dans les eaux à 309 m de 1972 à 2022, Léman - Grand Lac (SHL2)

Figure 12 Long-term changes in dissolved oxygen concentrations measured at 309 m from 1972 to 2022, Lake Geneva - Grand Lac (SHL2).

La désoxygénation de la couche d'eau profonde entraînerait plusieurs phénomènes propres aux conditions réductrices en situation d'anoxie : la réduction de certains métaux comme le manganèse et le fer, la formation d'azote ammoniacal, le relargage de phosphore à partir des sédiments et des eaux interstitielles. Ces phénomènes induisent la remise en solution dans l'eau des éléments liés aux sédiments qui sont solubles en conditions réduites, notamment la silice présente dans les eaux interstitielles et les sédiments.

#### **3.4. MATIÈRE PARTICULAIRE**

La matière particulaire dans la couche d'eau superficielle est en partie composée de cellules phytoplanctoniques, il s'agit donc d'un indicateur de l'abondance phytoplanctonique en suspension dans l'eau. Les concentrations en carbone organique particulaire (COP) correspondent donc essentiellement à la quantité en carbone contenue dans l'ensemble du phytoplancton. Les éléments nutritifs étant consommé par le phytoplancton, le phosphore évolue inversement aux abondances de phytoplancton et de carbone organique particulaire (COP).

Ainsi, le premier pic printanier du carbone organique particulaire est observé au mois de mai 2022 avec un pic à 10 m (Figure 13). Le deuxième pic plus marqué du carbone organique particulaire est observé au mois de juin à 20 m. Les deux premiers pics du carbone organique correspondent aux périodes où la biomasse phytoplanctonique est importante.





Figure 13 Concentration of particulate organic carbon in lake's water surface layers (0, 10, and 20 m), Lake Geneva - Grand Lac (SHL2)

Les figures 14 a, b et c mettent respectivement en évidence la dynamique annuelle de la matière particulaire : COP, azote organique particulaire (NOP) et le phosphore particulaire (Ppart). Le carbone organique particulaire et l'azote organique particulaire ne présentent pas de tendance d'évolution particulière depuis l'année 2012. Le phosphore particulaire semble montrer une diminution au cours de cette série temporelle depuis l'année 2008.





- a) Carbone organique particulaire,
- b) Azote organique particulaire,
- c) Phosphore total particulaire



- a) Particulate organic carbon,
- b) Particulate organic nitrogen,
- c) Particulate total phosphorus

La carence en phosphore disponible pour les cellules algales est souvent observée pendant la période estivale. La figure 15 décrit le rapport N:P entre 1986 et 2022 qui traduit une carence en phosphore quand ce rapport est supérieur à 7, en se référant à la stœchiométrie de la réaction globale de la photosynthèse (Pourriot et Meybeck, 1995). Selon la théorie du « Facteur limitant », une baisse de phosphore aura un effet notable sur l'abondance du phytoplancton dès lors que ce rapport est supérieur à 7. L'année 2022 indique une carence en phosphore pour plus de la moitié des échantillons et similaire à celle observée en 2021.







#### 4. ELEMENTS NUTRITIFS ET CHLORURES

#### 4.1. PHOSPHORE TOTAL ET ORTHOPHOSPHATES

Le brassage hivernal des eaux du Léman a deux effets pour l'écosystème du lac : réoxygénation des eaux profondes et remise à disposition des nutriments dans la colonne d'eau à partir de la charge interne (quantité des nutriments remobilisables dans un lac souvent en lien avec le brassage hivernal) présente dans l'hypolimnion profond (250-309m). Or, l'hiver 2022 n'a pas permis un brassage complet, par conséquent les nutriments n'ont pas été redistribués de manière homogène tout le long de la colonne d'eau (Figure 16).

La figure 16 représente la moyenne pondérée des orthophosphates (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) de la couche 0 - 30 m et des eaux profondes (250-309 m) de 1981 à 2022. Dans la couche 0-30 m, l'amplitude de la variabilité saisonnière des orthophosphates est plus importante avant les années 90. Cette amplitude diminue nettement au cours du temps et atteint une concentration moyenne annuelle pondérée en orthophosphates de 3.9  $\mu$ gP/L dans la couche 0-30 m en 2022.

Dans la couche d'eau profonde (250-309 m), la concentration en orthophosphates présente une modification temporelle sur le long terme. Les dates d'homogénéisation thermique hivernale qui indiquent un brassage complet de la colonne d'eau correspondent à des réductions très marquées de la concentration en orthophosphates mesurée dans la couche d'eau profonde. Depuis 2018, la concentration moyenne annuelle pondérée en orthophosphates présente une légère baisse. En 2022, elle est de 37.3 µgP/L. La longueur de la série, nous permet dorénavant de distinguer une dynamique particulière en 3 phases : 1) chute brutale des concentrations en raison du brassage total, 2) augmentation progressive sur plusieurs années en absence de brassage hivernal complet en raison de la minéralisation de la matière organique qui sédimente et 3) une baisse progressive des concentrations dont les raisons restent à déterminer mais sont probablement liées à des processus hydrologiques ou chimiques, voir biochimiques et/ou diagénétique-sédimentaire.



Figure 16 Concentration moyenne pondérée en orthophosphates (P-PO4<sup>3-</sup>) dans la couche 0 - 30 m et la couche profonde (250 - 309m), Léman - Grand Lac (SHL2) de 1981 à 2022. Les barres en jaune représentent les hivers qui ont conduit à une homogénéisation de la colonne d'eau (soit par l'effet de mélange convective ou d'écoulements de densité).



La figure 17 représente la moyenne pondérée du phosphore total (P-Ptot) dans la couche 0 - 30 m, et des eaux profondes (250-309 m) de 1981 à 2027.

La même observation que pour les orthophosphates est faite pour la concentration en phosphore total, à savoir que la concentration en phosphore total diminuait progressivement dans les 30 premiers mètres et de façon nette au fond après chaque homogénéisation hivernale complète avec une dynamique en 3 temps comme décrite précédemment. La concentration annuelle moyenne pondérée en phosphore total dans la couche 0-30 m en 2021 est de 9.2 µgP/L. La concentration en phosphore totale dans la couche d'eau profonde est de 39.7 µgP/L.



- Figure 17 Concentration moyenne pondérée en phosphore totale (P-Ptot) dans la couche 0 30 m et la couche profonde (250 309m), Léman Grand Lac (SHL2) de 1981 à 2022. Les barres en jaune représentent les hivers qui ont conduit à une homogénéisation de la colonne d'eau (soit par l'effet de mélange convective ou d'écoulements de densité).
- Figure 17 Concentration of total phosphorus (P-Ptot) in the 0-30m layers and bottom layers (250 309m), Lake Geneva - Grand Lac (SHL2) from 1981 to 2022. The yellow shades represent winters when the water column has been homogeneized (due to convective mixing and density currents).
En 2022, la concentration moyenne annuelle pondérée en phosphore total estimée sur l'ensemble du grand lac est de 16.9 µgP/L, soit une légère augmentation de 0.9 µgP/L par rapport à l'année 2021 (Figure 18). La concentration moyenne annuelle pondérée en orthophosphates est de 13.5 µgP/L en 2021, soit une augmentation de 1.3 µgP/L par rapport à l'année 2021.





Figure 18 Long-term change in weighted mean annual total concentration of orthophosphate and total phosphorus in the entire mass of lake's water from 1973 to 2022, Lake Geneva - Grand Lac (SHL2)

La figure 19 présente la teneur en orthophosphates à 309 m depuis 2012. En raison d'absence du brassage complet depuis cette date, les conditions hypoxiques au fond du lac s'accentuent. En 2022, un probable relargage du phosphore au fond est observé à partir du mois d'août. Les augmentations soudaines de phosphore observées au cour de la chronique (octobre 2017 et 2018, août 2022) pourraient également être dues à l'arrivée, par écoulement de densité, d'une masse d'eau enrichie en nutriment. En Octobre, la concentration en orthophosphates est à 95µgP/L, ce qui représente la valeur la plus élevée depuis le dernier brassage complet en 2012 (Figure 19).





#### 4.2. AZOTE TOTAL, AZOTE NITRIQUE ET AZOTE AMMONIACAL

L'azote nitrique ou nitrate est un élément nutritif essentiel au développement des micro-organismes photosynthétiques. L'évolution des concentrations de nitrate à 5 profondeurs discrètes de la couche de surface (0-30m) au cours des 3 dernières années est présentée dans la figure 20. Le brassage hivernal remobilise les nitrates de la couche d'eau plus profonde à la surface. Les concentrations sont maximales en début de l'année. Le développement photosynthétique consomme cette source de nitrate, ce qui diminue la concentration de nitrate entre 0 m- et 15m du printemps à l'été. La teneur en nitrate augmente à partir de l'automne en raison de l'enfoncement de la thermocline. À 30m, les activités photo synthétiques sont limitées; les concentrations de nitrate sont donc plutôt constantes.







En 2022, la concentration moyenne en azote total reste stable par rapport à l'année 2021. La concentration moyenne annuelle en nitrates en 2022 est de 565  $\mu$ gN/L et reste similaire à celle de 2021 (Figure 19). Les concentrations en nitrates dans les eaux du Léman restent donc conforme à l'exigence de l'ordonnance sur la protection des eaux Suisse qui édicte une limite à 560  $\mu$ gN/L.





Figure 21 Change in the weighted mean annual total concentration of total nitrogen and nitrate in the entire mass of lake's water from 1973 to 2022, Lake Geneva - Grand Lac (SHL2)

La concentration en ammonium en 2022 est faible en début de l'année et augmente au fur et à mesures de l'activité zooplanctonique en raison des excrétions de ces organismes mais également des poissons et de la dégradation microbienne de la matière organique (RASCONI et al, ce rapport). Ces concentrations en ammonium en hausses sont à corréler avec une activité zooplanctonique importante liée à l'importance de la biomasse phytoplanctonique à cette période (Figure 22)



Figure 22 Concentration en azote ammoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) dans l'eau de la couche d'eau superficielle (0, 5, 10, 15 et 20 m), Léman - Grand Lac (SHL2)

Figure 22 Concentration of ammonium in surface layers (0, 5, 10, 15 and 20 m), Lake Geneva - Grand Lac (SHL2)

### 4.3. SILICE

La silice constitue une source nutritive importante pour les diatomées afin de construire leur frustule. La variation saisonnière de silice est souvent en corrélation avec la dynamique de développement des diatomées. Pour la couche d'eau superficielle 0 - 30 m, la plus forte concentration en silice est de 1.12 mgSiO<sub>2</sub>/L avant le brassage hivernal. La concentration moyenne annuelle en 2022 est de 0.60 mgSiO<sub>2</sub>/L, soit du même ordre de grandeur que l'année 2021.

La concentration en silice diminue progressivement au cours des mois pour atteindre une valeur minimale de 0.27 mgSiO<sub>2</sub>/L pendant l'été 2022. À partir de l'automne, la consommation de la silice par le phytoplancton diminue nettement. En parallèle, l'enfoncement de la thermocline s'accompagne d'une remobilisation de la silice présente dans le haut de l'hypolimnion, entraînant une nouvelle hausse des teneurs en silice en surface du lac (Figure 23). Depuis les dernières homogénéisations thermiques complètes en 2005, 2006 et 2012, la silice dans la couche d'eau profonde n'est pas redistribuée dans l'ensemble de la colonne d'eau. Comme pour le phosphore, la concentration en silice diminue nettement dans la couche d'eau profonde après chaque homogénéisation thermique hivernale complète.



- Figure 23 Concentration moyenne pondérée en silice (SiO<sub>2</sub>) dans la couche 0 30 m et la couche profonde (250 309 m), Léman Grand Lac (SHL2) de 1981 à 2022. Les barres en jaune représentent les hivers qui ont conduit à une homogénéisation de la colonne d'eau (soit par l'effet de mélange convective ou d'écoulements de densité).
- Figure 23 Concentration of silicia (SiO<sub>2</sub>) in the 0-30m layer and bottom layer (250 309m), Lake Geneva Grand Lac (SHL2) from 1981 to 2022. The yellow shades represent winters when the water column has been homogeneized (due to convective mixing and density currents).

### 4.4. CHLORURE

Les concentrations des ions chlorures dans le Léman sont en constante augmentation de 1973 à 2016 et semblaient s'être stabilisés entre 2016 et 2021 (figure 24). En 2022, le stock de chlorure est égal à 920 000 tonnes, soit une moyenne annuelle pondérée de 10.70 mg/L contre 893 000 tonnes et 10.40 mg/L en 2021. Les apports via les affluents du Léman expliquent une majeure partie de ces teneurs (KLEIN, 2016) qui reflètent une utilisation de produits chimiques à base de chlorure dans le secteur industriel (saline, métallurgie et industrie pharmaceutique ...) et l'usage de sel de déneigement dans le bassin versant du lac (GUMY et DE ALENCASTRO, 2001).



Figure 24 Évolution du stock de chlorures pour l'ensemble de la masse d'eau du lac de 1973 à 2022, Léman - Grand Lac (SHL2)

## **BIBLIOGRAPHIE**

OEaux (1998) : Ordonnance sur la protection des eaux du 28 octobre 1998 (Suisse).

Peng N. and Barry D. A. 2022. Personal communication.

POURRIOT, Roger et MEYBECK, Michel. Limnologie générale. 1995 - chapitre Production primaire autotrophe p 228 – 252

RASCONI, S., ANNEVILLE, O., LAINE, L. (2023) : Zooplancton du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2022.

RIMET, F. (2023) Phytoplancton du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2022.

SCHWEFEL, Robert, GAUDARD, Adrien, WÜEST, Alfred, et al.Effects of climate change on deepwater oxygen and winter mixing in a deep lake (Lake G eneva): Comparing observational findings and modeling. Water Resources Research, 2016, vol. 52, no 11, p. 8811-8826.

SOERE OLA-IS, AnaEE-France, INRAE Thonon-les-Bains, 2022, developed by Eco-Informatics ORE INRAE Team

Figure 24 Change in stock of chloride in the entire mass of lake's water from 1973 to 2022, Lake Geneva - Grand Lac (SHL2)

# ANNEXES

### **ANNEXE I**

La concentration moyenne pondérée est calculée en prenant en compte le volume de la couche d'eau considérée :

$$C_{moyennepondérée} = \frac{\sum Ci * Vi}{\sum Vi}$$

Avec

Ci : Concentration obtenue des mesures ou analyses du laboratoire à la profondeur d'échantillonnage

Vi : Volume de la strate qui correspond à la profondeur d'échantillonnage

Les volumes des strates qui permettent de calculer les concentrations moyennes pondérées sont présentés ci-dessous.

Tableau 2. Volume des strates des couches d'eau

Table 2. Volume of the strata of the water layers

| Partie du lac | Année            | Niveau (m) | Volume (km3) | Année              | Niveau (m) | Volume (km3) | Année     | Niveau (m) | Volume (km3) |
|---------------|------------------|------------|--------------|--------------------|------------|--------------|-----------|------------|--------------|
| Grand Lac     | 1957 - mars 1976 | 0          | 1.2388       | dès 04.1976 - 1980 | 0          | 1.2388       | 1990-1981 | 0.0        | 0.6200       |
|               |                  | 5          | 1.8516       |                    | 5          | 1.8516       |           | 2.5        | 1.2376       |
|               |                  | 10         | 1.2279       |                    | 10         | 1.2279       |           | 5.0        | 1.2328       |
|               |                  | 20         | 1.8310       |                    | 20         | 1.8310       |           | 7.5        | 1.2279       |
|               |                  | 30         | 2.4268       |                    | 30         | 2.4268       |           | 10.0       | 1.8310       |
|               |                  | 40         | 3.5583       |                    | 40         | 3.5583       |           | 15.0       | 2.4268       |
|               |                  | 50         | 6.7501       |                    | 50         | 6.7501       |           | 20.0       | 3.5583       |
|               |                  | 100        | 14.2477      |                    | 100        | 14.2477      |           | 30.0       | 6.7501       |
|               |                  | 150        | 16.5454      |                    | 150        | 16.5454      |           | 50.0       | 14.2477      |
|               |                  | 200        | 20.0474      |                    | 200        | 14.0402      |           | 100.0      | 23.5655      |
|               |                  | 250        | 13.3846      |                    | 225        | 12.0143      |           | 200.0      | 19.0344      |
|               |                  | 300        | 2.5840       |                    | 250        | 6.0745       |           | 250.0      | 6.0745       |
|               |                  |            |              |                    | 275        | 2.6058       |           | 275.0      | 1.6991       |
|               |                  |            |              |                    | 309        | 1.2811       |           | 280.0      | 0.4539       |
|               |                  |            |              |                    |            |              |           | 285.0      | 0.4134       |
|               |                  |            |              |                    |            |              |           | 290.0      | 0.3821       |
|               |                  |            |              |                    |            |              |           | 295.0      | 0.3628       |
|               |                  |            |              |                    |            |              |           | 300.0      | 0.3034       |
|               |                  |            |              |                    |            |              |           | 305.0      | 0.2451       |
|               |                  |            |              |                    |            |              |           | 309.0      | 0.0271       |

| Partie du lac | Année     | Niveau (m) | Volume (km3) | Année     | Niveau (m) | Volume (km3) | Année    | Niveau (m) | Volume (km3) |
|---------------|-----------|------------|--------------|-----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|
| Grand Lac     | 1992-1991 | 0.0        | 0.6200       | 2001-1993 | 0          | 0.6200       | dès 2002 | 0          | 0.6200       |
|               |           | 2.5        | 1.2376       |           | 2.5        | 1.2376       |          | 2.5        | 1.2376       |
|               |           | 5.0        | 1.2328       |           | 5          | 1.2328       |          | 5          | 1.2328       |
|               |           | 7.5        | 1.2279       |           | 7.5        | 1.2279       |          | 7.5        | 1.2279       |
|               |           | 10.0       | 1.8310       |           | 10         | 1.8310       |          | 10         | 1.8310       |
|               |           | 15.0       | 2.4268       |           | 15         | 2.4268       |          | 15         | 2.4268       |
|               |           | 20.0       | 3.5583       |           | 20         | 3.5583       |          | 20         | 2.3722       |
|               |           | 30.0       | 6.7501       |           | 30         | 6.7501       |          | 25         | 2.3111       |
|               |           | 50.0       | 14.2477      |           | 50         | 14.2477      |          | 30         | 2.2500       |
|               |           | 100.0      | 16.5454      |           | 100        | 16.5454      |          | 35         | 4.3928       |
|               |           | 150.0      | 14.0402      |           | 150        | 14.0402      |          | 50         | 13.2300      |
|               |           | 200.0      | 12.0143      |           | 200        | 12.0143      |          | 100        | 16.5454      |
|               |           | 250.0      | 6.0745       |           | 250        | 6.0745       |          | 150        | 14.0402      |
|               |           | 275.0      | 1.6991       |           | 275        | 2.1530       |          | 200        | 12.0143      |
|               |           | 280.0      | 0.4539       |           | 290        | 0.9769       |          | 250        | 6.0745       |
|               |           | 285.0      | 0.4134       |           | 300        | 0.4848       |          | 275        | 2.1530       |
|               |           | 290.0      | 0.3821       |           | 305        | 0.2451       |          | 290        | 0.9769       |
|               |           | 295.0      | 0.3628       |           | 309        | 0.0271       |          | 300        | 0.4848       |
|               |           | 300.0      | 0.3034       |           |            |              |          | 305        | 0.2451       |
|               |           | 305.0      | 0.2451       |           |            |              |          | 309        | 0.0271       |
|               |           | 309.0      | 0.0271       |           |            |              |          |            |              |

### ANNEXE II

- Tableau 3Concentrations annuelles moyennes pondérées de 1957 à 2022, Léman Grand Lac (SHL2). Calcul à partir des<br/>données extraites de la SOERE SI-OLA selon les coefficients de pondérations dans l'annexe I
- Table 3Mean annual weighted concentrations from 1957 to 2022, Lake Geneva Grand Lac (SHL2). Calculation based<br/>on database extracted from, SOERE OLA-IS according to ponderation coefficient in Annexe I

|       | Oxygène      | Ptot                | PO4 <sup>3-</sup>   | Ntot    | $\sum$ Nmin         | ${\rm NH_4}^+$      | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CI                   | COP               | NOP                 | Ppart               | Transparence | Transparence  |
|-------|--------------|---------------------|---------------------|---------|---------------------|---------------------|------------------------------|----------------------|-------------------|---------------------|---------------------|--------------|---------------|
| Année | mg∙L-1       | µgP·L <sup>-1</sup> | µgP·L <sup>-1</sup> | µgN·L⁻¹ | µgN·L <sup>-1</sup> | µgN·L <sup>-1</sup> | µgN·L <sup>-1</sup>          | mgCl·L <sup>-1</sup> | µgC·L⁻¹           | µgN·L <sup>-1</sup> | µgP·L <sup>-1</sup> | 12 mois      | mai-septembre |
|       |              |                     |                     |         |                     |                     |                              |                      |                   |                     |                     | mètre        | mètre         |
| 1973  | 8.78         | 75.36               | 62.39               | 584.40  | 466.94              | 7.39                | 458.60                       | 3.01                 |                   |                     |                     |              |               |
| 1974  | 8.14         | 78.39               | 68.72               | 597.00  | 484.80              | 10.64               | 473.96                       | 3.22                 |                   |                     |                     | 8.46         | 5.98          |
| 1975  | 7.96         | 82.51               | 73.76               | 607.69  | 503.41              | 7.88                | 495.07                       | 3.40                 |                   |                     |                     | 7.30         | 3.78          |
| 1976  | 7.22         | 91.33               | 82.17               | 617.11  | 513.46              | 8.80                | 504.64                       | 3.58                 |                   |                     |                     | 8.18         | 4.00          |
| 1977  | 7.05         | 96.35               | 86.57               | 608.13  | 513.05              | 6.59                | 505.57                       | 3.85                 |                   |                     |                     | 7.95         | 5.18          |
| 1978  | 7.55         | 98.56               | 88.20               | 618.18  | 515.47              | 21.17               | 508.11                       | 3.97                 |                   |                     |                     | 7.27         | 5.64          |
| 1979  | 8.48         | 88.52               | 79.38               | 648.04  | 528.35              | 5.87                | 521.57                       | 4.16                 |                   |                     |                     | 10.42        | 5.86          |
| 1980  | 8.30         | 89.96               | 82.50               | 663.31  | 554.25              | 6.14                | 547.20                       | 4.35                 |                   |                     |                     | 8.88         | 6.04          |
| 1981  | 9.37         | 81.85               | 70.80               | 687.95  | 506.76              | 9.01                | 496.75                       | 4.53                 |                   |                     |                     | 8.10         | 5.82          |
| 1982  | 9.27         | 76.99               | 68.96               | 674.52  | 528.10              | 8.64                | 518.31                       | 4.60                 |                   |                     |                     | 7.28         | 5.53          |
| 1983  | 9.16         | 75.42               | 66.86               | 692.93  | 561.01              | 10.25               | 549.51                       | 4.70                 |                   |                     |                     | 7.86         | 6.35          |
| 1984  | 9.52         | 75.56               | 66.73               | 707.01  | 565.35              | 11.33               | 553.01                       | 4.88                 |                   |                     |                     | 7.35         | 5.58          |
| 1985  | 9.53         | 73.09               | 65.11               | 727.24  | 572.04              | 13.54               | 557.96                       | 5.12                 |                   |                     | 3.19                | 8.28         | 4.94          |
| 1986  | 9.83         | 71.80               | 61.96               | 717.64  | 558.88              | 6.77                | 551.31                       | 5.30                 | 110.4             | 18.97               | 3.06                | 7.50         | 4.32          |
| 1987  | 9.62         | 67.75               | 58.42               | 714.05  | 573.85              | 6.58                | 566.48                       | 5.40                 | 71.9              | 13.91               | 2.93                | 8.01         | 4.71          |
| 1988  | 9.33         | 61.82               | 54.55               | 708.89  | 593.73              | 5.37                | 587.52                       | 5.60                 | 115.3             | 17.17               | 2.62                | 7.18         | 5.19          |
| 1989  | 8.64         | 58.41               | 51.76               | 711.99  | 604.15              | 5.76                | 597.65                       | 5.67                 | 93.2              | 14.23               | 2.11                | 10.02        | 6.21          |
| 1990  | 8.34         | 55.21               | 48.21               | 688.11  | 589.61              | 5.65                | 583.02                       | 5.80                 | 100.9             | 16.07               | 2.45                | 7.94         | 6.07          |
| 1991  | 8.49         | 52.27               | 45.29               | 659.85  | 579.60              | 5.94                | 5/2./2                       | 6.00                 | 91.5              | 15.08               | 2.55                | 7.84         | 5.86          |
| 1992  | 8.42         | 49.89               | 40.81               | 690.27  | 5/6.3/              | 5.44                | 569.73                       | 6.16                 | 91.2              | 17.67               | 2.81                | 6.//         | 5.20          |
| 1993  | 8.29         | 47.27               | 40.40               | 655.96  | 581.32              | 3.27                | 577.19                       | 6.18                 | 88.1              | 13.32               | 2.32                | 8.23         | 5.42          |
| 1994  | 8.33         | 44.76               | 39.44               | 659.88  | 580.01              | 4.05                | 575.04                       | 6.29                 | 83.0              | 14.04               | 2.17                | 7.10         | 5.87          |
| 1995  | 8.22         | 41.18               | 36.94               | 667.46  | 575.08              | 3.48                | 570.44                       | 6.47                 | 88.2              | 12.75               | 2.21                | 7.07         | 5.89          |
| 1990  | 0.27         | 40.88               | 30.02               | 680.93  | 5/4.1/              | 4.40                | 508.04                       | 0.00                 | 107.4             | 22.32               | 2.31                | 7.17         | 4.50          |
| 1997  | 0.41<br>0.25 | 20.25               | 33.09               | 652 72  | 508.32              | 4.20                | 503.00                       | 0.90                 | 107.4             | 23.12               | 2.19                | 6.17         | 0.73          |
| 1990  | 8.25         | 39.33               | 34.04               | 664.45  | 560.04              | 3.96                | 556.21                       | 7.00                 | 103.1             | 12 24               | 2.22                | 0.56<br>8 10 | 5.03          |
| 2000  | 9.02         | 36.51               | 34.90               | 629.10  | 557.97              | 3.80                | 553 71                       | 7.20                 | 109.8             | 13.24               | 2.20                | 7 58         | 5.72          |
| 2000  | 8 51         | 34.03               | 28.82               | 683.60  | 570 39              | 4.40                | 567.65                       | 7.42                 | 95.6              | 13.07               | 2.47                | 6.29         | 5.06          |
| 2002  | 0.51         | 24.03               | 20.02               | 646.16  | 570.35              | 2.07                | 567.05                       | 7.01                 | 04.4 <sup>b</sup> | 12.07               | 2.04                | 6.79         | 4.28          |
| 2002  | 8.45<br>8.60 | 34.02               | 29.27               | 624.20  | 559.20              | 3.97                | 530.52                       | 7.65                 | 94.4              | 13.4                | 2.02                | 6.78         | 4.28          |
| 2003  | 0.00         | 32.60<br>20 E1      | 27.70               | 695 03  | 576.00<br>611 EE    | 2.02                | 609.07                       | 0.47                 | 93.Z              | 15.77               | 2.32                | 6.92         | 4.00<br>E 0E  |
| 2004  | 9.10         | 29.31               | 20.00               | 628.02  | 522 75              | 3.03                | 584 72                       | 0.00                 | 128 5             | 22.02               | 2.56                | 6.14         | 5.35          |
| 2005  | 9.20         | 27.68               | 24.00               | 655.90  | 590.75              | 2.75                | 586 72                       | 8.61                 | 109.3             | 19.04               | 2.50                | 7 12         | 6.83          |
| 2000  | 9.00         | 27.00               | 22.03               | 665.25  | 593.89              | 3.76                | 590.72                       | 8.63                 | 105.5             | 17.57               | 2.43                | 6.40         | 5 33          |
| 2008  | 8.84         | 23.70               | 20.54               | 634.96  | 530.55              | 3.73                | 525 71                       | 8 65                 | 103.5             | 11.66               | 2.42                | 8.04         | 6.20          |
| 2009  | 9.30         | 22.82               | 19 38               | 605.24  | 472 54              | 4 39                | 468 35                       | 8 90                 | 114.3             | 11.34               | 1.78                | 7.26         | 5.20          |
| 2010  | 9.18         | 22.37               | 19 36               | 626.72  | 503 40              | 3.71                | 498 35                       | 9.15                 | 110.0             | 8.74                | 2.05                | 6.83         | 5 52          |
| 2011  | 8.96         | 22.62               | 19.66               | 569.53  | 462.87              | 4.66                | 457.37                       | 9.37                 | 86.6              | 9.72                | 2.05                | 6.84         | 6.42          |
| 2012  | 9.25         | 21.63               | 16.87               | 568.42  | 470.84              | 5.70                | 462.95                       | 9.56                 | 99.7              | 10.13               | 2.62                | 6.47         | 4.24          |
| 2013  | 9.20         | 19.79               | 17.09               | 624.52  | 597.08              | 3.83                | 592.33                       | 9.86                 | 92.5              | 9.40                | 2.22                | 7.71         | 7.00          |
| 2014  | 8.55         | 20.52               | 16.75               | 619.85  | 576.48              | 3.79                | 571.51                       | 10.14                | 95.9              | 10.65               | 2.02                | 7.57         | 5.83          |
| 2015  | 8.53         | 19.03               | 15.84               | 635.13  | 581.96              | 4.89                | 575.48                       | 10.38                | 100.9             | 8.78                | 2.09                | 8.56         | 6.94          |
| 2016  | 8.07         | 19.02               | 15.82               | 648.79  | 732.01              | 4.66                | 725.91                       | 10.48                | 91.5              | 8.36                | 1.91                | 7.40         | 6.05          |
| 2017  | 8.21         | 17.75               | 14.79               | 667.02  | 573.17              | 3.55                | 568.11                       | 10.31                | 96.6              | 12.05               | 1.99                | 8.63         | 6.48          |
| 2018  | 8.57         | 19.90               | 14.49               | 696.21  | 571.97              | 3.95                | 566.38                       | 10.37                | 79.73             | 11.6                | 2.28                | 6.70         | 4.56          |
| 2019  | 8.58         | 16.21               | 11.93               | 667.08  | 548.31              | 4.27                | 542.73                       | 10.50                | 72.92             | 13.1                | 2.19                | 8.20         | 7.05          |
| 2020  | 8.02         | 16.92               | 13.05               | 672.41  | 547.19              | 3.89                | 541.86                       | 10.30                | 77.43             | 13.2                | 2.60                | 8.06         | 7.56          |
| 2021  | 8.10         | 16.00               | 12.17               | 652.56  | 556.46              | 5.52                | 549.26                       | 10.39                | 84.05             | 14.1                | 2.09                | 6.80         | 5.10          |
| 2022  | 8.01         | 16.90               | 13.45               | 665.98  | 572.02              | 5.05                | 565.64                       | 10.70                | 75.15             | 12.3                | 2.43                | 9.83         | 8.85          |

b : valeurs interpolées

### ANNEXE III

 Tableau 4
 Stocks annuels en tonnes de 1957 à 2022, Léman - Grand Lac (SHL2)

 Table 4
 Annual total content in metric tons from 1957 to 2022, Lake Geneva - Grand Lac (SHL2)

| Annéa | Oxygène | Ptot   | P-PO4 <sup>3-</sup> | Ntot   | Nmin   | N-NH4 <sup>+</sup> | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl     | СОР               | Ppart  | Npart             |
|-------|---------|--------|---------------------|--------|--------|--------------------|--------------------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|
| Annee | tonnes  | tonnes | tonnes              | tonnes | tonnes | tonnes             | tonnes                         | tonnes | tonnes            | tonnes | tonnes            |
| 1973  | 754752  | 6481   | 5365                | 50258  | 40157  | 635                | 39440                          | 258645 |                   |        |                   |
| 1974  | 699850  | 6741   | 5910                | 51342  | 41693  | 915                | 40760                          | 276825 |                   |        |                   |
| 1975  | 684518  | 7096   | 6344                | 52262  | 43293  | 678                | 42576                          | 292158 |                   |        |                   |
| 1976  | 620945  | 7854   | 7067                | 53072  | 44157  | 757                | 43399                          | 307846 |                   |        |                   |
| 1977  | 606011  | 8286   | 7445                | 52300  | 44122  | 567                | 43479                          | 330756 |                   |        |                   |
| 1978  | 649332  | 8476   | 7585                | 53164  | 44331  | 1820               | 43697                          | 341584 |                   |        |                   |
| 1979  | 729640  | 7613   | 6826                | 55731  | 45438  | 505                | 44855                          | 357827 |                   |        |                   |
| 1980  | 713880  | 7737   | 7095                | 57044  | 47666  | 528                | 47060                          | 374291 |                   |        |                   |
| 1981  | 805457  | 7039   | 6089                | 59163  | 43581  | 775                | 42721                          | 389682 |                   |        |                   |
| 1982  | 797560  | 6621   | 5931                | 58009  | 45417  | 743                | 44574                          | 395186 |                   |        |                   |
| 1983  | 787909  | 6486   | 5750                | 59592  | 48247  | 881                | 47258                          | 404467 |                   |        |                   |
| 1984  | 818624  | 6498   | 5739                | 60803  | 48620  | 974                | 47559                          | 419641 |                   |        |                   |
| 1985  | 819979  | 6286   | 5600                | 62542  | 49195  | 1164               | 47985                          | 440308 |                   |        |                   |
| 1986  | 845574  | 6175   | 5329                | 61717  | 48064  | 582                | 47413                          | 455880 | 9495              | 263    | 1632              |
| 1987  | 827109  | 5827   | 5024                | 61408  | 49351  | 565                | 48718                          | 463978 | 6187              | 252    | 1197              |
| 1988  | 802149  | 5316   | 4691                | 60965  | 51061  | 461                | 50527                          | 481840 | 9912              | 225    | 1477              |
| 1989  | 743387  | 5023   | 4452                | 61232  | 51957  | 495                | 51398                          | 487935 | 8016              | 181    | 1224              |
| 1990  | 717603  | 4748   | 4146                | 59177  | 50706  | 486                | 50140                          | 498688 | 8676              | 211    | 1382              |
| 1991  | 730179  | 4495   | 3895                | 56747  | 49846  | 511                | 49254                          | 515859 | 7869              | 219    | 1296              |
| 1992  | 724135  | 4291   | 3510                | 59363  | 49568  | 467                | 48997                          | 530155 | 7839              | 242    | 1520              |
| 1993  | 712729  | 4065   | 3474                | 56413  | 49993  | 282                | 49638                          | 531618 | 7575              | 199    | 1146              |
| 1994  | 716736  | 3849   | 3392                | 56750  | 49881  | 349                | 49453                          | 540857 | 7192              | 187    | 1207              |
| 1995  | 706729  | 3541   | 3177                | 57402  | 49457  | 300                | 49058                          | 556198 | 7585              | 190    | 1097              |
| 1996  | 711214  | 3515   | 3098                | 58560  | 49379  | 383                | 48903                          | 574455 | 9238              | 199    | 1920              |
| 1997  | 723582  | 3240   | 2897                | 57897  | 48875  | 362                | 48423                          | 598270 | 9240              | 188    | 1988              |
| 1998  | 709186  | 3384   | 2996                | 56134  | 47862  | 732                | 47330                          | 607035 | 8867              | 191    | 1983              |
| 1999  | 750310  | 3380   | 3009                | 57143  | 48201  | 332                | 47834                          | 619195 | 7998              | 196    | 1139              |
| 2000  | 781665  | 3140   | 2736                | 54103  | 47985  | 384                | 47619                          | 637923 | 9447              | 213    | 1268              |
| 2001  | 732118  | 2927   | 2478                | 58789  | 49054  | 371                | 48818                          | 654269 | 8219              | 201    | 1124              |
| 2002  | 726872  | 2926   | 2517                | 55570  | 48091  | 341                | 47861                          | 675317 | 8119 <sup>b</sup> | 173    | 1154 <sup>b</sup> |
| 2003  | 739242  | 2821   | 2387                | 54558  | 49766  | 319                | 49456                          | 728063 | 8019              | 199    | 1184              |
| 2004  | 787556  | 2538   | 2241                | 58912  | 52594  | 261                | 52294                          | 695142 | 8469              | 222    | 1350              |
| 2005  | 798444  | 2529   | 2071                | 54015  | 50633  | 326                | 50287                          | 725507 | 11054             | 254    | 1894              |
| 2006  | 842395  | 2381   | 1946                | 56408  | 50769  | 241                | 50458                          | 740676 | 9402              | 209    | 1637              |
| 2007  | 773780  | 2217   | 1801                | 57211  | 51074  | 323                | 50753                          | 741952 | 9861              | 208    | 1511              |
| 2008  | 760175  | 2384   | 1847                | 54607  | 45627  | 321                | 45211                          | 743509 | 8897              | 184    | 1003              |
| 2009  | 799905  | 1962   | 1667                | 52050  | 40639  | 377                | 40278                          | 765090 | 9832              | 153    | 976               |
| 2010  | 789390  | 1924   | 1665                | 53898  | 43293  | 319                | 42858                          | 787041 | 9462              | 176    | 751               |
| 2011  | 770351  | 1945   | 1690                | 48980  | 39807  | 401                | 39334                          | 805638 | 7450              | 177    | 835               |
| 2012  | 795700  | 1860   | 1451                | 48884  | 40492  | 491                | 39814                          | 822136 | 8575              | 225    | 872               |
| 2013  | 790938  | 1702   | 1469                | 53708  | 51349  | 329                | 50941                          | 847951 | 7952              | 191    | 808               |
| 2014  | 735592  | 1765   | 1440                | 53307  | 49578  | 326                | 49150                          | 871926 | 8248              | 174    | 916               |
| 2015  | 733428  | 1637   | 1363                | 54621  | 50049  | 421                | 49491                          | 893011 | 8675              | 180    | 755               |
| 2016  | 694048  | 1636   | 1361                | 55796  | 62953  | 400                | 62429                          | 900917 | 7865              | 165    | 719               |
| 2017  | 706053  | 1527   | 1272                | 57364  | 49293  | 306                | 48857                          | 886772 | 8312              | 171    | 1036              |
| 2018  | 737418  | 1712   | 1246                | 59874  | 49189  | 340                | 48709                          | 891953 | 6857              | 196    | 995               |
| 2019  | 737713  | 1394   | 1026                | 57369  | 47154  | 367                | 46675                          | 903380 | 6271              | 188    | 1124              |
| 2020  | 689356  | 1456   | 1123                | 57827  | 47058  | 335                | 46600                          | 886212 | 6659              | 224    | 1139              |
| 2021  | 696223  | 1376   | 1047                | 56120  | 47855  | 475                | 47236                          | 893750 | 7228              | 180    | 1211              |
| 2022  | 688645  | 1454   | 1157                | 57274  | 49194  | 434                | 48645                          | 920275 | 860               | 209    | 860               |

b : valeurs interpolées

### **ANNEXE IV**

Tableau 5Incertitudes élargies des principales analyses physico-chimiquesTable 5Expanded uncertainties of main physico-chemical analysis

| Paramàtra        | Unitó                  | Incertitude élargie * |  |  |
|------------------|------------------------|-----------------------|--|--|
| Parametre        | Unite                  | U (%)                 |  |  |
| pН               |                        | 0.4                   |  |  |
| TAC              | meq·L <sup>-1</sup>    | 1.8                   |  |  |
| χ                | S·cm <sup>-1</sup>     | 1.1                   |  |  |
| NO <sub>3</sub>  | µgN∙L⁻¹                | 5.1                   |  |  |
| $NH_4^+$         | µgN∙L⁻¹                | 11.2                  |  |  |
| Ntot             | µgN∙L⁻¹                | 10.9                  |  |  |
| NOP              | µgN∙L⁻¹                | 6.0                   |  |  |
| PO4 3-           | µgP∙L⁻¹                | 6.2                   |  |  |
| Ptot             | µgP∙L⁻¹                | 8.4                   |  |  |
| Ppart            | µgP∙L⁻¹                | 8.0                   |  |  |
| COP              | µgC·L⁻¹                | 3.0                   |  |  |
| CI               | mgCl⁻·L⁻¹              | 4.4                   |  |  |
| SiO <sub>2</sub> | mgSiO₂·L <sup>-1</sup> | 3.9                   |  |  |

\* Incertitudes calculées avec la validation des méthodes pour des valeurs proches de celles observées sur les échantillons de SHL2 avec un facteur d'élargissement de 2

#### ANNEXE V

# MÉTÉOROLOGIE

### 1. INTRODUCTION

Le réseau de mesure est constitué des stations climatiques de l'Institut suisse de Météorologie de Genève-Cointrin, Changins, Pully et du laboratoire de l'INRAE de Thonon-les-Bains. Les paramètres climatiques examinés sont : la température de l'air, la pluviométrie, le rayonnement global, le vent et la Rose des vents à Changins.

Rappel : MétéoSuisse, ainsi que MétéoFrance utilisent une période de référence de 30 ans pour classer les événements météorologiques actuels. Le choix de cette période dite de référence est basé sur les spécifications de l'Organisation météorologique mondiale (OMM). La période de référence la plus récente, 1991-2020, est utilisée à partir de janvier 2022.

### 2. TEMPÉRATURE DE L'AIR

En 2022, à part trois mois avec des températures conformes à leurs normales (janvier, avril, septembre); le reste de l'année, les températures moyennes mensuelles sont toutes supérieures à leurs normales (tableau 1.1, figure 1.1). Les mois de mai à août et octobre furent particulièrement chauds (moyenne inter-stations de +2.3 à +3.3 °C de plus que la normale)

|           | Genève | Changins | Pully | Thonon | inter-stations<br>1991 - 2020 |
|-----------|--------|----------|-------|--------|-------------------------------|
| Janvier   | 2      | 2.1      | 2.8   | 3.2    | 2.6                           |
| Février   | 5.1    | 5.1      | 5.4   | 5.6    | 3.2                           |
| Mars      | 7.4    | 7.7      | 8.1   | 7.8    | 6.9                           |
| Avril     | 10.3   | 10.3     | 10.4  | 10.4   | 10.5                          |
| Mai       | 17.6   | 17.4     | 17.7  | 17.7   | 14.6                          |
| Juin      | 21.2   | 20.8     | 21.1  | 21.4   | 18.4                          |
| Juillet   | 23.6   | 23.5     | 23.4  | 23.2   | 20.6                          |
| Août      | 22.3   | 22.5     | 22.6  | 22.4   | 20.2                          |
| Septembre | 15.9   | 15.7     | 16.3  | 16.6   | 16.0                          |
| Octobre   | 14.7   | 14.4     | 15.2  | 15.2   | 11.6                          |
| Novembre  | 8.2    | 8.2      | 9.1   | 9.2    | 6.5                           |
| Décembre  | 5.1    | 4.7      | 5.1   | 5.6    | 3.3                           |
| Moyenne   | 12.8   | 12.7     | 13.1  | 13.2   | 11.2                          |

Tableau 1.1: Température moyenne mensuelle de l'air à chaque station en 2022 (°C).Table 1.1: Mean monthly air temperature for each station in 2022 (°C).

En 2022, la température moyenne annuelle inter-stations est de 12.9°C avec 0.6°C de plus que les années les plus chaudes (2018-2022). L'année 2022 se classe donc au 1er rang (sur 32) de la chronologie 1991 - 2022 (la dernière étant 1996 avec 10.2 °C) (tableau 1.2, figure 1.2).

| Tableau 1.2. | Température moyenne annuelle de l'air de l'inter-stations (°C). |  |
|--------------|---|--|
|              |   |  |

Table 1.2.Mean annual air temperature at the inter-stations (°C).

| Années | Température<br>moyenne annuelle | Années | Température<br>moyenne annuelle |  |
|--------|---------------------------------|--------|---------------------------------|--|
| 1991   | 10.4                            | 2007   | 11.4                            |  |
| 1992   | 10.9                            | 2008   | 10.9                            |  |
| 1993   | 10.4                            | 2009   | 11.3                            |  |
| 1994   | 11.9                            | 2010   | 10.3                            |  |
| 1995   | 10.9                            | 2011   | 11.8                            |  |
| 1996   | 10.2                            | 2012   | 11.1                            |  |
| 1997   | 11.1                            | 2013   | 10.3                            |  |
| 1998   | 11.0                            | 2014   | 11.7                            |  |
| 1999   | 11.0                            | 2015   | 11.7                            |  |
| 2000   | 11.6                            | 2016   | 11.2                            |  |
| 2001   | 11.0                            | 2017   | 11.5                            |  |
| 2002   | 11.5                            | 2018   | 12.3                            |  |
| 2003   | 11.7                            | 2019   | 11.8                            |  |
| 2004   | 11.0                            | 2020   | 12.3                            |  |
| 2005   | 10.6                            | 2021   | 11.0                            |  |
| 2006   | 11.3                            | 2022   | 12.9                            |  |



Figure 1.1. Moyenne mensuelle de la température de l'air de chaque station en 2022 (histogramme) et celle de l'interstations pendant la période 1991 - 2020 (courbe).

Figure 1.1. Mean monthly air temperature at each station in 2022 (histogram) and the mean inter-stations value for the period 1991 - 2020 (curve).



Figure 1.2.Température moyenne annuelle de l'air pour l'inter-station (°C).Figure 1.2.Mean annual air temperature for the inter-stations (°C).

## 3. PLUVIOMÉTRIE

La pluviométrie de l'année 2022 sur le bassin lémanique est de 824 mm, soit 183 mm inférieur à la normale interstations (1'006.2 mm) relevée sur les 4 stations entre 1991 et 2020. Pully est la station la plus arrosée avec 925 mm, Genève avec 694 mm a les précipitations les moins importantes (tableau 2.1, figure 2.1).

Après huit mois très déficitaires (-295 mm par rapport à la période janvier – août de la normale de l'inter-station), les quatre derniers mois permirent d'atténuer le déficit global.

Tableau 2.1. Pluviométrie mensuelle (mm) à chaque station en 2021.

Table 2.1. Monthly rainfall (mm) at each station in 2021.

|              | Genève | Changins | Pully | Thonon | Inter-stations<br>1991 - 2020 |
|--------------|--------|----------|-------|--------|-------------------------------|
| Janvier      | 27.5   | 33.2     | 37.2  | 36.5   | 72.7                          |
| Février      | 48.9   | 56.3     | 64.3  | 34.5   | 58.5                          |
| Mars         | 18.4   | 16       | 13.3  | 25.5   | 64.4                          |
| Avril        | 54     | 68.5     | 78.1  | 32.0   | 73.0                          |
| Mai          | 12     | 10.4     | 26.4  | 22.5   | 92.6                          |
| Juin         | 63.9   | 75       | 98.3  | 96.5   | 91.0                          |
| Juillet      | 5      | 12.4     | 25.6  | 43.0   | 88.3                          |
| Août         | 48     | 44.1     | 38.6  | 81.5   | 91.5                          |
| Septembre    | 120.1  | 159.7    | 183.5 | 165.0  | 90.1                          |
| Octobre      | 76.8   | 97.3     | 109.1 | 107.0  | 100.2                         |
| Novembre     | 106.5  | 105.7    | 114.7 | 116.5  | 91.8                          |
| Décembre     | 112.7  | 121.6    | 136.2 | 114.5  | 92.1                          |
| Total annuel | 693.8  | 800.2    | 925.3 | 875.0  | 1'006.2                       |

En inter-stations, l'année 2022 se classe au 27<sup>e</sup> rang (sur 32) de la chronologie pluviométrique 1991 - 2022 (la 1<sup>ere</sup> étant 2001 avec 1'299 mm, la dernière étant 2011 avec 750 mm) (tableau 2.2, figure 2.2).

Tableau 2.2. Pluviométrie annuelle de l'inter-stations (mm).

Table 2.2.Annual rainfall at the inter-stations (mm).

| Années | Pluviométrie<br>total annuel | Années | Pluviométrie<br>total annuel |  |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--|
| 1991   | 860.3                        | 2007   | 1'135.7                      |  |
| 1992   | 1'057.8                      | 2008   | 1'047.8                      |  |
| 1993   | 1'060.5                      | 2009   | 849.9                        |  |
| 1994   | 1'124.1                      | 2010   | 815.5                        |  |
| 1995   | 1'194.7                      | 2011   | 750.1                        |  |
| 1996   | 972.8                        | 2012   | 1'092.3                      |  |
| 1997   | 1'022.9                      | 2013   | 1'219.0                      |  |
| 1998   | 924.6                        | 2014   | 1'068.1                      |  |
| 1999   | 1'266.0                      | 2015   | 808.7                        |  |
| 2000   | 1'028.2                      | 2016   | 1'115.0                      |  |
| 2001   | 1'298.7                      | 2017   | 833.7                        |  |
| 2002   | 1'169.5                      | 2018   | 916.9                        |  |
| 2003   | 760.6                        | 2019   | 1'004.1                      |  |
| 2004   | 980.0                        | 2020   | 971.1                        |  |
| 2005   | 775.1                        | 2021   | 1'104.3                      |  |
| 2006   | 1'069.2                      | 2022   | 823.6                        |  |



- Figure 2.1. Pluviométrie mensuelle de chaque station en 2022 (histogrammes) et de l'inter-stations pendant la période 1991 2020 (courbe).
- Figure 2.1. Monthly rainfall at each station in 2022 (histogram) and the mean inter-stations value for the period 1991 2020 (curve).



Figure 2.2. Pluviométrie annuelle pour l'inter-stations (mm).

Figure 2.2. Annual rainfall at the inter-stations (mm).

## 4. INSOLATION

À part les mois de septembre, novembre et décembre où l'insolation mesurée fut conforme à la normale, le reste de l'année fut très excédentaire (tableau 3.1, figure 3.1). Par rapport à la normale inter-stations l'excédent est sur l'année de 410.6 heures soit l'équivalent de la somme des 4 derniers mois de l'inter-stations normale (430.6h).

| Tableau 3.1. | Insolation mensuelle à chaque station en 2022 (h). |
|--------------|--|
|              |  |

Table 3.1. Monthly insolation at each station in 2022 (h).

|              | Genève  | Changins | Pully   | Thonon  | inter-stations<br>1991 - 2020 |
|--------------|---------|----------|---------|---------|-------------------------------|
| Janvier      | 108     | 132.3    | 132.1   | 82      | 66.4                          |
| Février      | 150.3   | 156.6    | 143.4   | 149     | 102.4                         |
| Mars         | 207.7   | 223.9    | 223.2   | 223     | 168.5                         |
| Avril        | 216.9   | 224.5    | 208.9   | 228     | 195.4                         |
| Mai          | 285.8   | 279.6    | 291.3   | 314     | 220.0                         |
| Juin         | 268.7   | 263.7    | 261.3   | 294     | 250.2                         |
| Juillet      | 374.5   | 366.7    | 347     | 370     | 269.4                         |
| Août         | 285.4   | 287.3    | 278.5   | 276     | 243.9                         |
| Septembre    | 179     | 185.6    | 173.9   | 195     | 189.4                         |
| Octobre      | 155.5   | 152.9    | 160.5   | 157     | 124.1                         |
| Novembre     | 71.1    | 76.1     | 75      | 67      | 70.2                          |
| Décembre     | 39.8    | 41.7     | 34.8    | 27      | 51.0                          |
| Total annuel | 2'342.7 | 2'390.9  | 2'329.9 | 2'382.4 | 1'950.9                       |

L'année 2022 avec une moyenne inter-stations de 2'361.5 heures est une année très ensoleillée. Avec ces 2'292h d'ensoleillements, elle se classe première sur la période 1981 - 2022 avec plus de 71 heures par rapport à la 2<sup>e</sup> (2003) avec 2'290 h, (la dernière étant 1993 avec 1'669.2h), cf tableau 3.2 et figure 3.3.

Tableau 3.2. Insolation annuelle de l'inter-stations (h).

| Table 3.2. | Annual insolation at the inter-stations (h). |
|------------|--|
|------------|--|

| Années | Insolation<br>total annuel | Années | Insolation<br>total annuel |
|--------|----------------------------|--------|----------------------------|
| 1991   | 1'870.0                    | 2007   | 2'096.7                    |
| 1992   | 1'676.1                    | 2008   | 1'961.9                    |
| 1993   | 1'669.2                    | 2009   | 2'028.4                    |
| 1994   | 1'707.5                    | 2010   | 1'817.3                    |
| 1995   | 1'896.5                    | 2011   | 2'203.0                    |
| 1996   | 1'769.3                    | 2012   | 2'008.4                    |
| 1997   | 1'948.4                    | 2013   | 1'813.2                    |
| 1998   | 1'981.7                    | 2014   | 1'902.8                    |
| 1999   | 1'770.1                    | 2015   | 2'043.9                    |
| 2000   | 1'998.9                    | 2016   | 1'847.7                    |
| 2001   | 1'837.6                    | 2017   | 2'089.5                    |
| 2002   | 1'828.6                    | 2018   | 2'042.3                    |
| 2003   | 2'290.5                    | 2019   | 2'152.8                    |
| 2004   | 2'000.1                    | 2020   | 2'150.6                    |
| 2005   | 2'138.4                    | 2021   | 1'994.3                    |
| 2006   | 1'992.4                    | 2022   | 2'361.5                    |



Figure 3.1. Moyenne mensuelle de l'insolation de chaque station en 2022 (histogramme) et celle de l'inter-stations pendant la période 1991 - 2020 (courbe).

Figure 3.1. Monthly insolation at each station in 2022 (histogram), and the mean inter-stations value for the period 1991 - 2020 (curve).





### 5. RAYONNEMENT

La moyenne inter-stations du rayonnement pour l'année 2022 est de 14.4 MJ·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> (tableau 4.1, figure 4.1).

Tableau 4.1. Rayonnement global mensuel à chaque station en 2022 (moyenne journalière en MJ·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>).
 Table 4.1. Global monthly solar irradiation at each station in 2022 (mean daily irradiation in MJ·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>).

|                  | Genève | Changins | Pully | Thonon | Inter-stations<br>1991 - 2020 |
|------------------|--------|----------|-------|--------|-------------------------------|
| Janvier          | 5.1    | 5.5      | 5.7   | 4.2    | 3.8                           |
| Février          | 9.2    | 9.1      | 8.8   | 8.6    | 7.0                           |
| Mars             | 14.1   | 14.2     | 15.1  | 13.8   | 11.9                          |
| Avril            | 18.2   | 17.8     | 17.5  | 17.6   | 16.5                          |
| Mai              | 23.5   | 23.3     | 23.6  | 23.8   | 19.6                          |
| Juin             | 23.9   | 23.8     | 23.2  | 23.9   | 22.2                          |
| Juillet          | 27.1   | 27.2     | 26.2  | 27.0   | 21.9                          |
| Août             | 21.2   | 21.0     | 20.6  | 20.4   | 18.7                          |
| Septembre        | 15.0   | 14.5     | 14.2  | 14.2   | 13.9                          |
| Octobre          | 9.6    | 9.3      | 9.5   | 9.2    | 8.2                           |
| Novembre         | 4.7    | 4.9      | 5.1   | 4.2    | 4.4                           |
| Décembre         | 2.6    | 2.8      | 2.9   | 2.1    | 3.0                           |
| Moyenne annuelle | 14.5   | 14.5     | 14.4  | 14.1   | 12.6                          |

Pour l'inter-stations en 2022, le rayonnement global annuel obtenu est de 5'243. MJ·m<sup>-2</sup>, ce qui classe l'année, première sur la période 1991 – 2022 (tableau 4.2, figure 4.2).

Tableau 4.2. Rayonnement global annuel en inter-stations (MJ·m<sup>-2</sup>).

Table 4.2. Global annual solar irradiation at the inter-stations (MJ·m<sup>-2</sup>).

| Années | Rayonnement global<br>total annuel | Années | Rayonnement global<br>total annuel |
|--------|------------------------------------|--------|------------------------------------|
| 1991   | 4'415                              | 2007   | 4'671                              |
| 1992   | 4'219                              | 2008   | 4'486                              |
| 1993   | 4'126                              | 2009   | 4'837                              |
| 1994   | 4'100                              | 2010   | 4'575                              |
| 1995   | 4'339                              | 2011   | 5'000                              |
| 1996   | 4'310                              | 2012   | 4'747                              |
| 1997   | 4'405                              | 2013   | 4'547                              |
| 1998   | 4'378                              | 2014   | 4'653                              |
| 1999   | 4'188                              | 2015   | 4'869                              |
| 2000   | 4'488                              | 2016   | 4'584                              |
| 2001   | 4'310                              | 2017   | 4'923                              |
| 2002   | 4'337                              | 2018   | 4'922                              |
| 2003   | 4'894                              | 2019   | 4'981                              |
| 2004   | 4'858                              | 2020   | 4'995                              |
| 2005   | 4'712                              | 2021   | 4'840                              |
| 2006   | 4'593                              | 2022   | 5'243                              |

- Figure 4.1. Moyenne mensuelle du rayonnement global de chaque station en 2022 (histogrammes) et de l'inter-stations pendant la période 1991 2020 (courbe).
- Figure 4.1. Mean monthly global solar irradiation at each station in 2022 (histogram) and the mean inter-stations value for the period 1991 2020 (curve).



Figure 4.2. Rayonnement global annuel de l'inter-stations (MJ·m<sup>-2</sup>).

Figure 4.2. Global annual solar irradiation at the inter-stations (MJ·m<sup>-2</sup>).

### 6. VENT

### 6.1. VITESSE DU VENT

En 2022 à Changins, station de référence, au mois de mars la moyenne est inférieure de 1 m/s à la normale du mois, le troisième trimestre fut lui venteux, et le quatrième trimestre de l'année les moyennes mensuelles furent inférieures à leurs normales (particulièrement au mois d'octobre : 0.7 m/s de moins, tableau 5.1, figure 5.1 et tableau 5.2).

Tableau 5.1. Moyenne mensuelle de la vitesse du vent en 2021 m/s

Table 5.1. Mean monthly wind speeds in 2021 m/s

|                  | Genève | Changins | Pully | Thonon | Changins<br>1991-2020 |
|------------------|--------|----------|-------|--------|-----------------------|
| Janvier          | 2.8    | 3        | 1.8   | 1.7    | 2.5                   |
| Février          | 2.7    | 3        | 1.9   | 1.4    | 2.8                   |
| Mars             | 1.9    | 2.1      | 1.7   | 0.9    | 3.1                   |
| Avril            | 2.9    | 3.1      | 2     | 1.5    | 3.0                   |
| Mai              | 2.7    | 2.8      | 1.9   | 1.2    | 2.8                   |
| Juin             | 2.4    | 2.4      | 1.7   | 1.2    | 2.6                   |
| Juillet          | 2.7    | 2.9      | 2     | 1.5    | 2.6                   |
| Août             | 2.3    | 2.6      | 1.8   | 1.2    | 2.6                   |
| Septembre        | 2.4    | 2.5      | 1.9   | 1.4    | 2.4                   |
| Octobre          | 1.6    | 1.6      | 1.4   | 0.8    | 2.3                   |
| Novembre         | 1.9    | 2        | 1.6   | 1.0    | 2.3                   |
| Décembre         | 2.2    | 2.2      | 1.5   | 1.6    | 2.5                   |
| Moyenne annuelle | 2.4    | 2.4      | 1.8   | 1.3    | 2.6                   |

Pour l'année 2022 à Changins, il a été enregistré 19 jours de vent fort (> 5 m/s) dont 15 jours durant le 1<sup>er</sup> semestre. Le maximum de vent moyen journalier a été relevé le 18 mars pour l'année 2022 avec une vitesse de 8.9 m/s (figure 5.2).

Tableau 5.2. Vent moyen annuel à Changins m/s

Table 5.2. Mean annual wind speed at Changins m/s

| Années | Vent moyen annuel | Années | Vent moyen annuel |
|--------|-------------------|--------|-------------------|
| 1991   | 3.2               | 2007   | 2.7               |
| 1992   | 2.8               | 2008   | 2.5               |
| 1993   | 2.9               | 2009   | 2.6               |
| 1994   | 2.7               | 2010   | 2.6               |
| 1995   | 2.9               | 2011   | 2.2               |
| 1996   | 2.7               | 2012   | 2.6               |
| 1997   | 2.5               | 2013   | 2.4               |
| 1998   | 3.0               | 2014   | 2.3               |
| 1999   | 2.9               | 2015   | 2.5               |
| 2000   | 2.6               | 2016   | 2.4               |
| 2001   | 2.8               | 2017   | 2.4               |
| 2002   | 2.6               | 2018   | 2.6               |
| 2003   | 2.3               | 2019   | 2.1               |
| 2004   | 2.4               | 2020   | 2.6               |
| 2005   | 2.2               | 2021   | 2.7               |
| 2006   | 2.4               | 2022   | 2.5               |



Figure 5.1. Moyenne mensuelle de la vitesse de vent de chaque station en 2022 (histogramme) et celle de Changins pendant la période 1991 - 2020 (courbe).





Figure 5.2.Répartition annuelle (en 2022) des vents forts (> 5m/s) à Changins.Figure 5.2.Annual distribution (in 2022) of strong winds (> 5 m/s) at Changins.

### 6.2. ROSE DES VENTS

Pour l'année 2022 à Changins, 60.7 % des vents (figure 5.3) se répartissent selon le demi-cercle S-O-N. 69 % des vents enregistrés ont une vitesse entre 0 et 3 m/s. Les vents qui sont supérieurs à 5 m/s représentent 13.8 % des vents totaux, 54.8 % de ceux-ci sont d'origine N-E ; et 36.8 % sont d'origine opposée S-O.



- Figure 5.3. Rose des vents à Changins en 2022 (pourcentage d'occurrence des vents horaires par direction et par classe de force).
- Figure 5.3. Wind rose at Changins in 2022 (frequency of hourly wind direction occurrence by strength).

# PHYTOPLANCTON DU LEMAN

# THE PHYTOPLANKTON OF LAKE GENEVA

### CAMPAGNE 2022

PAR

### **Frédéric RIMET**

INRA UMR CARRTEL, CS 50 511, F - 74203 THONON LES BAINS CEDEX

#### RESUME

En 2022, 18 campagnes de prélèvements ont été effectuées à la station SHL2 afin d'analyser l'évolution qualitative et quantitative des communautés phytoplanctoniques. Le début de l'année se caractérise par des biomasses dominées par des taxons indicateurs de milieux brassés et oligotrophes (petites diatomées centriques, et Cryptophycées). Puis à partir d'avril, la biomasse augmente pour atteindre un maximum le 10 mai (2142 µg/L) et la composition taxonomique change fortement : le compartiment est dominé par une Xanthophycée filamenteuse (Tribonema ambiguum) caractéristique de milieux stratifiés et se développant dans le métalimnion, mais aussi par des espèces de Dinobryon spp., des Chrysophycées mixotrophes se trouvant habituellement dans les couches de surfaces pauvres en nutriments. En juin et début juillet, ce sont des cyanobactéries filamenteuses potentiellement toxiques qui dominent le compartiment, les seuils d'alerte sanitaires ne sont pas dépassés. Tout comme Tribonema anbiguum, ces taxons se développent aussi dans le métalimnion. À partir du mois d'aout jusqu'à la mi-octobre, ce sont plusieurs espèces de Dinophycées qui vont dominer le phytoplancton : ce sont des taxons habituellement indicateurs d'épilimnion estivaux bien stratifiés et riches en nutriments. En décembre, la biomasse diminue fortement et est dominée par des cryptophycées et une Chlorophycée indicatrice de milieux riches en nutriments.

La biomasse annuelle moyenne de 2022 (1108  $\mu$ g/L) est faible par rapport aux 10 dernières années. L'objectif de la CIPEL de maintenir une biomasse du phytoplancton relativement basse (<1000  $\mu$ g/L) n'est cependant pas atteint. La proportion de la biomasse représentée par des taxons indicateurs de faibles profondeurs est toujours importante depuis plus d'une dizaine d'année. La proportion des taxons indicateurs de milieux oligotrophes est plus élevée que dans les années 1970-80 et demeure stable depuis plus de dix ans. Les taxons indicateurs d'épilimnion eutrophes restent faibles.

Enfin, l'indice de Brettum qui évalue le niveau trophique du lac en se basant sur la composition en espèces du phytoplancton, donne un état écologique du lac de qualité « moyenne » pour l'année 2022 (classification selon « intercalibration lake type »). La valeur de 2022 est la plus élevée de la chronique avec celle de 2020 (2020 et 2022 : 3.78). Cette valeur est très proche de la limite entre la qualité moyenne et bonne (limite : 3.83).

### ABSTRACT

In 2022, 18 sampling campaigns were carried out at the SHL2 station to analyze the qualitative changes of the phytoplankton communities. The beginning of the year was characterized by biomasses dominated by taxa indicative of mixed and oligotrophic environments (small and centric diatoms Cryptophyceae). Then, beginning in April, the biomass increased, reaching a maximum on 10 May (2142 µg/L), and the taxonomic composition changed radically: the compartment was dominated by a filamentous Xanthophyceae (Tribonema ambiguum), characteristic of stratified milieux and developing in the metalimnion, but also by Dinobryon spp., mixotrophic Chrysophyceae that are usually found in surface layers that are poor in nutrients. In June and at the beginning of July, potentially toxic filamentous cyanobacteria dominated the compartment, but health alert thresholds were not surpassed. Like Tribonema ambiguum, these taxa also develop in the metalimnion. Starting in August until mid-October, several Dinophyceae species dominated the phytoplankton: these were taxa usually indicative of clearly stratified summer epilimnion rich in nutrients. In December, the biomass strongly decreased and was dominated by Cryptophyceae and a Chlorophyceae indicating environments rich in nutrients.

The mean annual biomass in 2022 (1108  $\mu$ g/L) was low compared to the last 10 years. The CIPEL's objective of maintaining a relatively low phytoplankton biomass (<1000  $\mu$ g/L) was not reached, however. The proportion of the biomass accounted for by taxa indicative of low depths has been high for about 10 years. The proportion of taxa indicative of oligotrophic milieux was higher than in the 1970s and 1980s and has remained stable for more than 10 years. The taxa indicative of eutrophic epilimnion remained low.

Finally, the Brettum Index, which evaluates the lake's trophic level based on the composition in phytoplankton species, gives an intermediate ecological condition for the lake for 2022 (intercalibration lake type classification). The 2022 value was the highest of the report, as was the 2020 value (2020 and 2022: 3.78). This value is very close to the threshold between intermediary and good quality (threshold: 3.83).

### 1. INTRODUCTION

Le phytoplancton est le principal producteur primaire des réseaux trophiques des écosystèmes pélagiques. Il constitue de ce fait un élément essentiel dans la compréhension du fonctionnement des lacs. Il présente une diversité exceptionnelle et sa composition en espèces change entre les saisons et d'année en année. C'est par conséquent un indicateur écologique de choix pour les lacs.

Le compartiment phytoplanctonique a fait l'objet d'un suivi durant l'année 2022 à la station SHL2, localisée au centre du Grand Lac au point le plus profond, entre Evian et Lausanne. Cette étude comporte l'analyse de l'évolution qualitative et quantitative des communautés phytoplanctoniques. Différentes métriques, telles que la biomasse, la diversité (indice de Shannon, Weaver & Shannon 1949), les groupes fonctionnels de Reynolds et al. (2002), ainsi que l'indice trophique de Brettum (1989), ont été calculés sur toute la série chronologique (1974-2022). Les concentrations en chlorophylle *a*, la production phytoplanctonique et les picocyanobactéries font l'objet de chapitres séparés.

## 2. METHODES

Pour le Grand Lac, le phytoplancton a été récolté de janvier à décembre 2022 dans les 18 premiers mètres de la colonne d'eau à l'aide d'une cloche intégratrice d'eau brute (Cloche IWS). Ces prélèvements ont été effectués une fois par mois en janvier, février, juillet, septembre, et décembre, deux fois par mois en mars, avril, mai, juin, octobre et trois fois pour le mois d'aout. Au total, 18 campagnes ont été menées en 2022.

Les échantillons d'eau brute sont fixés au Lugol ; puis des sous-échantillons d'un volume de 25 mL sont prélevés et mis à sédimenter. Les examens qualitatifs et quantitatifs se font au microscope inversé selon la technique Utermöhl (1958), méthode maintenant normalisée au niveau français et européen (Afnor 2006). Les résultats des biomasses algales sont exprimés en µg/L. Le détail des protocoles est donné dans Druart & Rimet (2008), il est téléchargeable sur le site <u>https://www6.lyon-grenoble.inrae.fr/carrtel</u>

Différentes métriques ont été calculées à partir des listes floristiques :

- la biomasse des classes algales (sensus Bourelly 1972, 1981, 1985),
- la biomasse des taxons dominants,
- la biomasse des classes de tailles (micro et nanophytoplancton),
- la diversité phytoplanctonique (indice de Shannon, Weaver & Shannon 1949),
- un indice de qualité trophique (Indice de Brettum calculé selon Kaiblinger et al, 2009).
- les groupes fonctionnels (ou guildes écologiques) selon Reynolds et al. (2002),

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. EVOLUTION SAISONNIÈRE DE L'ANNÉE 2022

#### 3.1.1. EVOLUTION DES CLASSES D'ALGUES ET DES TAXONS DOMINANTS

Pour le Grand Lac, plusieurs phases peuvent être distinguées au cours de l'année 2022 (figures 1 et 2) :

- Une phase hivernale (19 janvier au 21 mars) : cette phase est caractérisée des biomasses dominées par des petites diatomées centriques (Cyclotella costei) et des Cryptophycées de petites taille (Plagioselmis spp.) qui sont habituellement observées à cette période, et adaptées aux milieux brassés et oligotrophes. On note la présence dans une moindre mesure des diatomées pennées (Asterionella formosa), qui sont normalement observées plus tard dans la saison, lorsque la masse d'eau se stratifie.



- Figure 1: Variations de la biomasse du phytoplancton par classe algale (sensu Bourrelly 1972, 1981, 1985) dans le Grand Lac (SHL 2) en 2022.
- Figure 1: Annual change in the biomass of phytoplankton groups (sensu Bourrelly, 1972, 1981, 1985) in Upper Lake Geneva during 2022.



Figure 2: Variations de la biomasse des principaux taxons du phytoplancton dans le Grand Lac (SHL 2) en 2022.Figure 2: Annual change in the biomass of the dominant phytoplankton taxa in Upper Lake Geneva during 2022.

- Une phase printanière (12 avril au 25 mai) : la biomasse augmente pour atteindre le maximum de l'année le 10 mai (2142 µg/L). Pendant cette période on observe un changement de communauté important par rapport à la période hivernale : l'espèce de Xanthophycées *Tribonema ambiguum* domine le compartiment. C'est une espèce filamenteuse qui est typique des milieux stratifiés avec de faibles luminosités (Padisak et al. 2009), elle est habituellement présente au niveau du métalimnion à l'interface d'une couche profonde riche en nutriment (hypolimnion) et d'une couche de surface pauvre en nutriments (épilimnion). Les autres espèces qui sont abondantes pendant cette période sont des *Dinobryon* spp. (dont *Dinobryon divergens* est l'espèce la plus abondante ce genre) qui sont présentes dans les couches de surface qui sont les plus pauvres en nutriments. Ce sont des taxons mixotrophes adaptés à ce type de milieux déprimés en nutriments (Padisak et al. 2009). Ce type de communautés est habituellement observé dans le Léman plus tard dans la saison (normalement l'été).

- Une phase estivale précoce (7 juin au 5 juillet) : à cette période la composition taxonomique de la communauté change à nouveau fortement par rapport à la phase printanière. Les cyanobactéries dominent le compartiment, avec en particulier la présence de *Aphanizomenon gracile*. Il s'agit d'une espèce hétérocystée, potentiellement toxique, et proche de *Aphanizomenon flos-aquae* mais dont les filaments sont moins larges. Ce type de taxon filamenteux est adapté aux milieux stratifiés et déprimés en azote (Padisak et al. 2009). On note aussi à cette période la présence de *Planktothrix rubescens*, une autre espèce filamenteuse de cyanobactérie potentiellement toxique, avec des biomasses de l'ordre de 100-300 μg/L.

- Une phase estivale et automnale (1 aout au 17 octobre) : cette longue phase de fin d'année est largement dominée par des Dinophycées, principalement *Ceratium hirundinella* et *Peridinium willei*, mais aussi dans une moindre mesure par d'autres espèces de Dinophycées comme *Gymnodinium helveticum* et *Peridinium inconspicuum*. La plupart de ces taxons sont indicateurs d'épilimnion estivaux, bien stratifiés et riches en nutriments. Les biomasses de cette période sont élevées par rapport à la normale.

- Une phase hivernale (20 décembre) : la biomasse diminue fortement et est dominée par des Cryptophycées (*Plagioselmis* spp. et *Cryptomonas*) dont la présence à cette période est classique, mais également par une espèce de Chlorophycée (*Monoraphidium minutum*), habituellement caractéristique de milieux riches en nutriments.

#### **3.1.2. EVOLUTION DU MICRO ET DU NANOPHYTOPLANCTON**

Les taxons nanophytoplanctoniques ont une longueur inférieure à 20  $\mu$ m et un biovolume inférieur à 10 000  $\mu$ m<sup>3</sup>, ceux du microphytoplancton une longueur supérieure à 20  $\mu$ m et/ou un biovolume supérieur à 10 000  $\mu$ m<sup>3</sup>. Le nanophytoplancton est préférentiellement brouté par le zooplancton.

La figure 3 présente la dynamique de ces deux compartiments dans le Grand Lac pour l'année 2022.



Figure 3: Variations de la biomasse par classes de taille dans le Grand Lac (SHL 2) en 2022.

Figure 3: Annual change of size classes biomass in Upper Lake Geneva during 2022.

En 2022, le microphytoplancton domine largement la biomasse toute l'année (en moyenne 74 % de la biomasse), sauf en février et mars où il représente 35% et 45% de la biomasse respectivement (soit sensiblement à la même période depuis 2017) mais également en décembre où il représente 49%. La figure 4 présente l'évolution interannuelle des principales classes d'algues (sensus Bourrelly 1972, 1981, 1985) dans

#### **3.2. EVOLUTION INTERANNUELLE**

le Grand Lac.

#### **3.2.1. EVOLUTION DES CLASSES D'ALGUES**



Figure 4: Inter-annual change in annual mean biomass of phytoplankton groups in Upper Lake Geneva. The CIPEL aimed at not exceeding the average annual biomass of 1000 μg/L in Lake Geneva.

La biomasse de l'année 2022 présente une biomasse annuelle moyenne faible (1108  $\mu$ g/L) par rapport aux 10 dernières années : seule la biomasse de 2016 (1011  $\mu$ g/L) est inférieure. Cette biomasse annuelle reste cependant toujours supérieure à l'objectif proposé par la CIPEL, qui est de ne pas dépasser 1000  $\mu$ g/L.

Les proportions des différentes classes algales sont sensiblement équivalentes aux années précédentes.

#### **3.2.2. EVOLUTION DE LA DIVERSITÉ**

Un indice de diversité annuelle a été calculé sur la chronique 1974-2022. Pour chaque prélèvement, l'indice de Shannon est calculé. Un indice moyen pour chaque mois est calculé, puis à partir de ces indices mensuels, un indice annuel moyen est calculé, ainsi que le 10e et 90e centile. L'évolution de ces valeurs est donnée sur la figure 5.





Figure 5: Interannual changes of the Shannon diversity index in the Upper lake of Geneva. The line represents the evolution of average diversity, extremities of the vertical bars the 10<sup>th</sup> and 90<sup>th</sup> percentiles.

La diversité peut être un indicateur de niveau trophique (concentrations en nutriments) en milieu aquatique : des relations sont régulièrement établies entre diversité et concentration en nutriments (ex. Russel-Hunter 1970, Schelske & Stoermer 1971). L'indice est relativement stable sur toute la chronique depuis 1974. Cependant, ce sont les années récentes, qui présentent les diversités les plus élevées et dont 2022 fait partie (par ordre de diversité décroissante : 2010, 2017, 2016, 2012, 2015, 2022, 1990, 2018).

Toutefois, certaines années (2001, 2007 et 2009) présentent de faibles diversités. Cela correspond aux blooms de *Mougeotia gracillima* (Zygophycées) qui ont dominé fortement le peuplement phytoplanctonique.

### 3.2.3. EVOLUTION DE L'INDICE TROPHIQUE PHYTOPLANCTON BRETTUM

L'état trophique des lacs peut aussi être évalué à partir d'indices basés sur la composition taxonomique et la biomasse phytoplanctonique. Une étude (Kaiblinger 2008, Kaiblinger *et al.* 2009) a montré que l'indice de Brettum (1989) est bien adapté pour évaluer le niveau trophique des grands lacs alpins. Cet indice donne pour 133 taxons leur préférence par rapport à la concentration en Ptot (phosphore total) selon sept classes. Ces classes de concentration en Ptot telles que définies dans l'indice de Brettum sont indiquées dans le tableau 1 avec leur correspondance au niveau trophique. Plus cet indice est élevé, plus l'état trophique est faible (oligotrophe).

Tableau 1 :Classes de qualité définies dans l'indice de Brettum. [Ptot] : concentration en phosphore total en μg/L.Table 1 :Quality categories defined in the Brettum Index. [Ptot]: in total phosphorus in μg/L.

| Classes | [Ptot]     | Etat trophique    |  |
|---------|------------|-------------------|--|
| 6       | <= 5 μg/L  | Ultra-oligotrophe |  |
| 5       | 5-8 μg/L   | Oligotrophe       |  |
| 4       | 8-15 μg/L  | Oligo-mesotrophe  |  |
| 3       | 15-30 μg/L | Meso-eutrophe     |  |
| 2       | 30-60 μg/L | Eutrophe          |  |
| 1       | > 60 μg/L  | Hyper-eutrophe    |  |

La figure 6 présente l'évolution de cet indice pour le Grand Lac. Les limites de classes de qualités écologiques sont reprises de l'exercice d'intercalibration européen de Wolfram *et al.* (2007).



Globalement une amélioration de la qualité des eaux est observable depuis 1974. Entre 1974 et 1980 le lac était eutrophe (état médiocre) selon l'indice de Brettum. L'indice présente un état méso-eutrophe actuellement, indiquant une amélioration de l'état trophique.

L'année 2022 classe le lac dans un état moyen (valeur = 3.78), mais nous sommes très proche de la limite entre la qualité moyenne et bonne (3.83). Cette valeur est la plus élevée avec celle de 2020 (également 3.78). Nous sommes cependant toujours éloignés de l'objectif de la Cipel (4), et de la valeur de référence (4.62).

#### **3.2.4. EVOLUTION DES GROUPES FONCTIONNELS**

La dynamique interannuelle de certains groupes fonctionnels de Reynolds *et al.* (2002) est donnée à la figure 7. L'annexe 1 présente la liste des différents groupes fonctionnels de Reynolds *et al.* (2002).



Figure 7: Evolution de la dynamique interannuelle des groupes fonctionnels Lm, E et D de Reynolds et al. (2002), dans le Grand Lac (SHL2)

Le groupe Lm rassemble les taxons caractéristiques des épilimnions eutrophes bien stratifiés. Une diminution de leur biomasse de l'année 1975 à l'année 2022 est observée (figure 7).

Le groupe E, qui rassemble des taxons caractéristiques des milieux oligotrophes, présente une dynamique inverse avec une stabilisation depuis une dizaine d'années. Ces dynamiques indiquent une ré-oligotrophisation de la masse d'eau.

Le groupe D rassemble les taxons indicateurs (dont *Ulnaria acus, Achnanthidium catenatum*) des milieux turbides et/ou de faible profondeur selon Reynolds et al. (2002). Une augmentation de leur biomasse est observée ces dernières années. Depuis 2014, les biomasses de ces taxons sont très élevées par rapport à l'ensemble de la chronique.

Figure 7: Long-term changes in annual biomass of functional groups Lm, E and D identified according to Reynolds et al. (2002)

## BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR, 2006. NF EN 15204. Qualité de l'eau Norme guide pour le dénombrement du phytoplancton par microscopie inversée (méthode Utermöhl). Afnor: 41 pp.
- Bourrelly, P., 1972. Les Algues d'eau douce, Tome I: Les Algues vertes. 572pp.
- Bourrelly, P., 1981. Les Algues d'eau douce, Tome II: Les Algues jaunes et brunes. 517pp.
- Bourrelly, P., 1985. Les Algues d'eau douce, Tome III: Les Algues bleues et rouges. 606pp.
- Brettum, P., 1989. Algen als Indikatoren für die Gewässerqualität in norwegischen Binnenseen. Norsk Institutt for vannforskning NIVA, Norway: 102 pp.
- Druart, J.C. & Rimet F., 2008. Protocoles d'analyse du phytoplankton du l'INRA : prélèvement, dénombrement et biovolumes. INRA Thonon, Rapport SHL 283 2008, 96 pp.
- Kaiblinger, K., 2008. Water quality assessment in lakes with special focus on Phytoplankton indices used within the EU Water Framework Directive (WFD). Rapport I.L. 277/08, DEC0470, INRA Thonon, France. 45 pp.
- Kaiblinger, C., Anneville, O., Tadonleke, R., Rimet, F., Druart, J. C., Guillard, J. & Dokulil, M. T. 2009. Central European water quality indices applied to long-term data from peri-alpine lakes: test and possible improvements. Hydrobiologia 633: 67-74.
- Padisak, J., L. O. Crossetti, & L. Naselli-Flores, 2009. Use and misuse in the application of the phytoplankton functional classification: a critical review with updates. Hydrobiologia 621: 1–19.
- Reynolds, C. S., Huszar, V., Kruk, C., Naselli-Flores, L. & Melo, S. 2002. Toward a functional classification of the freshwater phytoplancton. J. Plankton Res. 24: 417-428.
- Rimet, F., Druart, J.C., Anneville, O., 2009. Exploring the dynamics of plankton diatom communities in Lake Geneva using emergent self-organizing maps (1974-2007). Ecological Informatics 4, 99–110.
- Russel-Hunter, 1970, Aquatic productivity, New-York.
- Schelske and E. F. Stoermer, 1971, Eutrophication, silica depletion, and predicted changes in algal quality in Lake Michigan. Science 173 : 423-424.
- Utermöhl, H., 1958. Zür Vervollkommung der quantitative Phytoplankton Methodik. Mitt. Internat. Ver. Theor. Anqew. Limnol. 9: 1-38.
- Weaver, W. & Shannon, C. E., 1949. The Mathematical Theory of Communication. Urbana, Illinois University of Illinois Press.
- Wolfram, G., Dokulil, M., Pall, K., Reichmann, M., Schulz, L., Argillier, C., de Bortoli, J., Martinez, J. P., Rioury, C., Hoehn, E., Riedmuller, U., Schaumburg, J., Stelzer, D., Buzzi, F., Dalmiglio, A., Morabito, G., Marchetto, A., Remec-Rekar, S.& Urbanic, G., 2007. Intercalibration Exercise, Technical Report + Annexes, Alpine GIG (Lakes). Vienna -Ispra.

## ANNEXE

ANNEXE I : Définition des groupes fonctionnels selon Reynolds et al. (2002).

JOURNAL OF PLANKTON RESEARCH VOLUME 24 NUMBER 5 PAGES 417-428 2002

Table I: Trait-separated functional groups of phytoplankton (updated from Reynolds, 1997)

| Codon  | Habitat                           | Typical representatives   | Tolerances       | Sensitivities               |
|--------|-----------------------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------|
| A      | Clear, often well-mixed,          | Urosolenia,               | Nutrient         | pH rise                     |
|        | base poor, iakes                  | Cyclotella comensis       | deficiency       |                             |
| в      | Vertically mixed, mesotrophic     | Aulacoseira subarctica    | Light            | pH rise,                    |
|        | small-medium lakes                | Aulacoseira islandica     | deficiency       | Si depletion                |
|        |                                   |                           |                  | stratification              |
| 2      | Mixed, eutrophic small-           | Asterionella formesa      | Light, C         | Si exhaustion               |
|        | medium lakes                      | Aulacoseira ambigua       | deficiencies     | stratification              |
|        |                                   | Stephanodiscus rotula     |                  |                             |
| )      | Shallow, enriched turbid          | Synedra acus              | Flushing         | nutrient                    |
|        | waters, including rivers          | Nitzschia spp             |                  | depletion                   |
|        | 3                                 | Stephanodiscus hantzschii |                  |                             |
| J      | mesotrophic epilimnia             | Tabellaria                | Nutrient         | stratification              |
|        |                                   | Cosmarium                 | deficiency       | pH rise                     |
|        |                                   | Staurodesmus              |                  |                             |
| E.     | eutrophic epilimnia               | Fragilaria crotonensis    | Mild light and   | stratification              |
|        |                                   | Aulacoseira granulata     | C deficiency     | Si depletion                |
|        |                                   | Closterium aciculare      |                  |                             |
|        |                                   | Staurastrum pingue        |                  |                             |
|        | deep, well-mixed epilimnia        | Geminella                 | Light deficiency | Nutrient                    |
|        |                                   | Mougeotia                 |                  | deficiency                  |
|        |                                   | Tribonema                 |                  |                             |
| 1      | turbid mixed layers               | Planktothrix agardhii     | highly light     | flushing                    |
|        |                                   | Limnothrix redekei        | deficient        |                             |
|        |                                   | Pseudanabaena             | conditions       |                             |
| 2      | shallow, turbid mixed layers      | Spirulina                 | light            | flushing                    |
|        |                                   | Arthrospira               | deficient        |                             |
|        |                                   | Raphidiopsis              | conditions       |                             |
| N      | warm mixed layers                 | Cylindrospermopsis        | light-,nitrogen- | flushing                    |
|        |                                   | Anabaena minutissima      | deficient        |                             |
|        |                                   |                           | conditions       |                             |
|        | clear, mixed layers               | Synechococcus             | low nutrient     | light deficiency            |
|        |                                   | prokaryote picoplankton   |                  | grazing                     |
| 3      | shallow, clear, mixed             | Koliella                  | low base         | mixing,                     |
|        | layers                            | Chrysococcus              | status           | grazing                     |
|        |                                   | eukaryote picoplankton    |                  |                             |
| 2      | shallow, clear mixed layers       | Plagioselmis              | stratification   | mixing,                     |
|        | in meso-eutrophic lakes           | Chrysochromulina          |                  | filter feeding              |
| 1      | shallow mixed layers in           | Chlorella, Ankyra         | stratification   | nutrient deficiency         |
|        | enriched conditions               | Monoraphidium             |                  | filter feeding              |
| 4<br>1 | usually, small, enriched<br>lakes | Cryptomonas               | low light        | phagotrophs!                |
|        | usually small, oligotrophic,      | Dinobryon                 | low nutrients    | CO <sub>2</sub> deficiency  |
|        | base poor lakes or                | Mallomonas                | (resort to       | - And School Angelon (A.S.) |
|        | heterotrophic ponds               | (Synura)                  | mixotrophy)      |                             |
|        | Clear epilimnia                   | colonial Chlorophytes     | low nutrients    | 7CO <sub>2</sub> deficiency |
|        |                                   | e.g. Botryococcus         | high turbidity   |                             |
|        |                                   | Pseudosphaerocystis       | -                |                             |
|        |                                   | Coenochioris              |                  |                             |
|        |                                   | Oocystis lacustris        |                  |                             |

C.S.RE YNOLDS ET AL. FUNCTIONAL CLASSIFICATION OF FRESHWATER PHYTOPLANKTON

| Codon | Habitat                       | Typical representatives | Tolerances        | Sensitivities              |
|-------|-------------------------------|-------------------------|-------------------|----------------------------|
| G     | Short, nutrient-              | Eudorina                | high light        | nutrient deficiency        |
|       | rich water columns            | Volvox                  |                   |                            |
| J     | shallow, enriched lakes       | Pediastrum, Coelastrum  |                   | settling into low          |
|       | ponds and rivers              | Scenedesmus             |                   | light                      |
|       |                               | Golenkinia              |                   |                            |
| к     | short, nutrient-rich          | Aphanothece             |                   | deep mixing                |
|       | columns                       | Aphanocapsa             |                   |                            |
| H1    | dinitrogen-fixing             | Anabaena flos-aquae     | low nitrogen      | mixing, poor light,        |
|       | Nostocaleans                  | Aphanizomenon           | low carbon,       | low phosphorus             |
| H2    | dinitrogen-fixing             | Anabaena lemmermanni    | low nitrogen      | mixing, poor light,        |
|       | Nostocaleans of               | Gloeotrichia echinulata |                   |                            |
|       | larger mesotrophic lakes      |                         |                   |                            |
| U     | summer epilimnia              | Uroglena                | low nutrients     | CO <sub>2</sub> deficiency |
| Lo    | summer epilimnia in           | Peridinium              | segregated        | prolonged or deep          |
|       | mesotrophic lakes             | Woronichinia            | nutrients         | mixing                     |
|       |                               | Merismopedia            |                   |                            |
| LM    | summer epilimnia in           | Ceratium                | very low C,       | mixing, poor               |
|       | eutrophic lakes               | Microcystis             |                   | stratification light       |
| М     | dielly mixed layers of small  | Microcystis             | high insolation   | flushing, low total        |
|       | eutrophic, low latitude lakes | Sphaerocavum            |                   | light                      |
| R     | metalimnia of mesotrophic     | P. rubescens            | low light, strong | instability                |
|       | stratified lakes              | P. mougeotii            | segregation       |                            |
| v     | metalimnia of eutrophic       | Chromatium,             | very low light,   | instability                |
|       | stratified lakes              | Chlorobium              | strong            |                            |
|       |                               |                         | segregation       |                            |
| W1    | small organic ponds           | Euglenoids, Synura      | high BOD          | grazing                    |
|       |                               | Gonium                  |                   |                            |
| W2    | shallow mesotrophic lakes     | bottom-d welling        | ?                 | ?                          |
|       |                               | Trachelomonas           |                   |                            |
| ٥     | small humic lakes             | Gonyostomum             | high colour       | ?                          |

Table I: continued

# ETUDE RELATIVE AUX PICOCYANOBACTÉRIES

# **ABOUT PICOCYANOBACTERIA**

### **CAMPAGNE 2022**

PAR

### **Stéphan JACQUET**

UNIVERSITÉ SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL, 75 BIS AVENUE DE CORZENT, THONON-LES-BAINS, FRANCE

#### RÉSUMÉ

Les picocyanobactéries sont une composante ubiquiste du phytoplancton, pris en considération depuis 2014 dans le cadre de ce suivi. Longtemps négligées en raison de leur petite taille (<2-3 µm), la distribution et la dynamique de cette communauté est proposée à partir de l'analyse de leur abondance par cytométrie en flux. L'étude portant sur les neuf dernières années, de 2014 à 2022 inclus, révèle des abondances pouvant dépasser 105 cellules mL-1 en période estivale. Des valeurs élevées sont enregistrées en 2022, surtout en milieu et fin d'été (aout et septembre). La biomasse relative de cette communauté, représentative majoritaire du picophytoplancton, reste encore modeste comparativement à celle du nano- et du microphytoplancton, ne dépassant pas 10 % en moyenne à l'échelle de l'année. Toutefois, à certaines périodes de l'année (en été), la biomasse des picocyanobactéries a largement pu dépasser celle des formes nanoplanctoniques plus grosses. Il est attendu que la proportion de ces petites formes phytoplanctoniques, dont le rôle fonctionnel est important, croisse régulièrement avec la ré-oligotrophisation de l'écosystème et le réchauffement de ses eaux.

#### ABSTRACT

Picocyanobacteria are a ubiquitous component of the phytoplankton having been neglected until recently because of their small size (< 2-3  $\mu$ m). Distribution and dynamics of this community is proposed based on the analysis of their abundance using flow cytometry. The study on the last 9 years, from 2014 to 2022, reveals abundances of this community exceeding regularly 105 cells mL-1, especially during the summer. In 2022, such concentrations were observed in August and September. The relative biomass of this major representative community of the picoplankton remains modest compared to the nano - and microphytoplancton, not more than 10% on average across the year. However, at certain times of the year (e.g. in summer) the picocyanobacterial biomass could significantly exceed that of the larger nanoplanktonic forms. It is expected, along with the reoligotrophication of Lake Geneva and warming of surface waters, which the proportion of these representative small cells will increase in the future.

## 1. INTRODUCTION

Prendre en compte la structure en taille des communautés phytoplanctoniques (pico-, nano-, micro- phytoplancton) dans la compréhension du fonctionnement écologique des milieux aquatiques est particulièrement pertinente (Beaty & Parker 1996, Rekik et al. 2015, Pomati et al. 2019). Les dénombrements phytoplanctoniques effectués en microscopie dans le cadre du suivi écologique des lacs ne permettent pas d'identifier et quantifier précisément la part des espèces de très petite taille (appartenant au picoplancton) qui incluent notamment et majoritairement les picocyanobactéries dans les grands lacs péri-alpins (Personnic et al. 2009).

Les picocyanobactéries sont des espèces unicellulaires (surtout) de cyanobactéries de taille <2-3 µm, à priori non toxiques, qui possèdent des avantages compétitifs sur les plus grosses cellules (vis-à-vis de l'utilisation des ressources nutritives et de la lumière, typiquement). En effet, une petite taille et un rapport surface/volume supérieur aux autres formes planctoniques (plus grandes, plus larges) confèrent aux cellules picophytoplanctoniques une acquisition plus efficace des éléments nutritifs et une meilleure absorption de la lumière incidente (Stockner et al. 2000). Cela permet l'entretien minimal du métabolisme cellulaire et in fine de dominer dans certains environnements (oligotrophes à ultra-oligotrophes typiquement).

Les picocyanobactéries sont prédominantes au sein du picophytoplancton et particulièrement bien représentées dans les grands lacs péri-alpins (Personnic et al. 2009, Domaizon et al. 2013, Zhong et al. 2013, Jacquet et al. 2016) ou d'autres écosystèmes (Stockner et al. 2000, Takasu et al. 2015) avec des proportions en termes de biomasse relative pouvant varier entre 10 et 70%. D'autres formes picoplanctoniques, appartenant aux eucaryotes (e.g. Chlorella spp), sont également présentes et souvent dénombrées comme un tout et inclues dans le nanophytoplancton. Dans la suite de ce rapport, seules les picocyanobactéries sont prises en compte, en raison de leur diversité, abondance, ubiquité, ainsi que de leur potentiel bio-indicateur d'état et fonctionnel (Ezzedine & Jacquet en révision).

Dans les écosystèmes pauvres à moyennement riches en nutriments (oligo- à faiblement eutrophe), les picocyanobactéries sont toujours observées et susceptibles de participer significativement, au moins à certains moments de l'année et en zone épilimnique, à la biomasse et production primaire totales, et donc au soutien de la production secondaire zooplanctonique (Ammini et al. 2014, Jacquet et al. 2016). Pour donner un ordre d'idée, les données acquises par S. Jacquet (INRAE CARRTEL) sur la période s'étalant de 2003 à 2021, montrent que la proportion des picocyanobactéries (en termes de biomasse) fluctue entre 3 et 45 % de la biomasse phytoplanctonique totale dans le lac d'Annecy (oligotrophe depuis longtemps) mais n'excède pas encore 20 % au lac du Bourget (pourtant oligomésotrophe depuis une dizaine d'année). La proportion de ce groupe peut occasionnellement être équivalente, voire dépasser celle des formes nano- et microphytoplanctoniques, en particulier au début du printemps et au milieu de l'été. Les picocyanobactéries sont, par ailleurs, susceptibles de réagir positivement au réchauffement de la masse d'eau, y compris en système oligo-mésotrophe, tout comme à certains xénobiotiques comme le glyphosate (Castro Berman et al. 2020).

La communauté des picocyanobactéries (représentantes majeures du picophytoplancton) étant susceptibles d'être un indicateur trophique, fonctionnel et/ou en réponse aux changements globaux (e.g. la température), il est proposé au sein de ce chapitre de décrire l'évolution dans le Léman (i) des abondances de la communauté picocyanobactérienne, considérées à six profondeurs différentes (de la proche surface à 50 m de profondeur) et mises en relation avec les principaux facteurs environnementaux pour l'année 2021 ; (ii) des abondances moyennes des picocyanobactéries permettant de révéler leur importance quantitative et leur dynamique depuis 2014 comparativement au phytoplancton total ; et (iii) la proportion en terme de biomasse du pico-, nano- et microphytoplancton pour révéler et comparer l'importance des picocyanobactéries au sein de différents lacs périalpins (e.g. Annecy, Bourget, Léman).

### 2. MATERIELS ET METHODES

### **2.1. CYTOMÉTRIE EN FLUX**

Les abondances picocyanobactériennes dans le Léman sont mesurées aux profondeurs suivantes : 2.5, 10, 15, 20, 30 et 50 m, ainsi que sur un prélèvement d'un échantillon d'eau intégré de 0 à 18 m (en lien avec le suivi phytoplanctonique classique - Rimet 2021).

L'analyse de ce compartiment biologique est rendue possible grâce à la cytométrie en flux, une technique qui permet de compter et d'étudier rapidement de nombreuses caractéristiques d'un grand nombre de cellules ou particules (plusieurs dizaines de milliers) placées en suspension dans un liquide et qui vont être considérées une par une. Empruntée au domaine médical et appliquée à l'Océanographie (dès les années 1985), la cytométrie en flux a notamment permis de découvrir l'organisme (procaryote) photosynthétique le plus petit et le plus abondant de
l'océan mondial (e.g. Prochlorococcus, Chisholm et al. 1988) et aussi le plus petit eucaryote photosynthétique, Ostreococcus tauri (Courties et al. 1994). Depuis cette époque, cette technique est devenue incontournable et constitue un outil d'analyse rapide et fiable particulièrement bien adapté au comptage et à l'étude des petits organismes phytoplanctoniques, bactériens et viraux en milieux marin et d'eau douce. Le principe de fonctionnement est basé sur la mise en suspension des cellules ou particules que l'on veut étudier dans un milieu liquide. Les cellules sont poussées par un fluide liquide, ici de l'eau milliQ, à travers un système de pompe et envoyées une à une (après leur alignement) devant un (ou plusieurs) faisceau(x) laser qui permet(tent), en plus de les compter, de mesurer ou d'évaluer certains paramètres cellulaires : taille, volume, granulométrie, fluorescence, etc. Différents paramètres vont donc être observés : la lumière diffractée, mesurée en face du rayon laser, permet d'évaluer la taille des cellules (FSC) ; la lumière diffractée, mesurée sur le côté à 90° (SSC) donne une mesure de la granularité de la cellule qui correspond à la complexité de la cellule (densité des organites, irrégularités internes ou de surface). Ces deux paramètres (FSC et SSC) sont donc globalement proportionnels à la taille et à la complexité des cellules. Cela permet un premier tri des catégories cellulaires, mais ne suffit pas pour une reconnaissance précise. Pour le phytoplancton, la chlorophylle, la phycocyanine (PC) ou encore la phycoérythrine (PE) sont des pigments qui permettent de discriminer différentes populations et c'est la fluorescence de ce dernier type de pigment (PE), associé à des valeurs relativement faibles pour le FSC ou SSC, qui permettent de reconnaitre sans ambiguïté les picocyanobactéries (Fig. 1). Les intensités lumineuses mesurées sont très faibles, les détecteurs utilisés sont des photomultiplicateurs. L'appareil est relié à un ordinateur qui enregistre les données et affiche les résultats des mesures. L'analyse finale peut être opérée sur son propre PC à partir de logiciels dédiés.



Figure 1: Exemples de cytogrammes (représentations biparamétriques) révélant notamment la communauté des picocyanobactéries à différentes profondeurs et dates dans le Léman. SSC signifie side scatter et correspond à un paramètre relatif à la taille, à la forme et à l'indice de réfraction des cellules.

Figure 1: Examples of cytograms (biparametric representations) showing the picocyanobacterial community for different depths at different periods of the year in Lake Geneva. SSC corresponds to Side SCatter and is a proxy of cell size, shape and refractive index.

#### 2.2. ANALYSES STATISTIQUES

Une analyse en composantes principales (ACP) est proposée à partir d'un nombre limité de variables prises aux profondeurs suivantes (2.5, 10, 15, 20, 30 et 50 m) afin de déterminer les facteurs principaux intervenant dans la distribution et la dynamique observées de la communauté des picocyanobactéries. Le seuil de significativité des corrélations a été fixé à 99 %.

## 3. RÉSULTATS POUR L'ANNÉE 2022

## **3.1. CYTOMÉTRIE EN FLUX**

La dynamique de la communauté picocyanobactérienne révèle une saisonnalité marquée avec des concentrations cellulaires augmentant pendant le printemps et l'été, avant de diminuer à la fin de l'automne et en hiver. En 2022, les valeurs maximales ont surtout été observées en août et en septembre, avec plus de 10<sup>5</sup> cellules/mL (Fig. 2). Ces valeurs ont toujours été enregistrées entre la surface et 15 m de profondeur. Fait remarquable, ces concentrations élevées ont aussi été enregistrées au tout début de l'été (fin juin) à 15 et 20 m de profondeur. Comparativement aux deux années précédentes (2020 et 2021), les concentrations avec plus de 10<sup>5</sup> cellules/mL ont donc été enregistrées sur une fenêtre temporelle assez large, comme en 2019. La concentration cellulaire des picocyanobactéries reste bien visible et marquée toute l'année sur la tranche d'eau 0-50 m. Il y a toujours à minima plusieurs centaines de cellules par mL détectées.





Figure 2: Distribution and dynamics of picocyanobacteria (in cells / mL) in 2022 between surface and 50 m deep in Lake Geneva at SHL2. The scale for the numbers is as follows: 1e+2= 100; 1e+3= 1000; etc.

En considérant la valeur de l'échantillon d'eau intégré de 0 à 18 m afin de pouvoir la comparer à l'ensemble du phytoplancton, la proportion des picocyanobactéries en termes de biomasse phytoplanctonique totale a été de 6,5 %, soit plus du double de la valeur de 2021 (3,1 %) et aussi légèrement supérieure aux années antérieures (5,7 % en 2020, 5,9 % en 2019, 6,1 % en 2018). Comparativement, les proportions relatives du nano- et microphytoplancton ont été approximativement de 23,9 % et de 69,6 % en 2022 (des valeurs comparables à 2018, le nanophytoplancton étant de nouveau en hausse depuis 2019). A titre comparatif, les proportions picocyanobactériennes en 2022 ont été de 19,8 % et 20,2 % aux lacs du Bourget et d'Annecy, respectivement.

Dans le détail, les picocyanobactéries ont représenté entre 15 à 20 % de la biomasse phytoplanctonique totale intégrée sur la couche d'eau 0-18 m, au cours des mois d'août et septembre. Ces valeurs sont comparables à 2020, 2021 ayant été en forte baisse avec comme hypothèse explicative les mauvaises conditions météorologiques estivales observées en 2021 (Jacquet 2022).

#### **3.2. ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES**

Une analyse en composantes principales a été proposée pour l'année 2022 (n=108 ; Fig. 3) afin de déterminer les liens existants entre certains facteurs environnementaux et la dynamique, ainsi que la distribution de cette communauté (notée « picocyanos » ci-dessous). La variance totale expliquée à partir des deux principaux axes est relativement élevée, soit 66,3 %, une valeur comparable voire légèrement supérieure aux années précédentes. La température (notée Temp) reste un facteur clef (r=0,79; p<0,01; comme les années précédentes), ce que des expériences au laboratoire avec des cultures de picocyanobactéries isolées des grands lacs péri-alpins ont également confirmé avec un optimum de croissance entre 20 et 25°C (Reymann & Jacquet 2015). La variable « profondeur », notée « prof », peut être notamment considérée comme un indicateur de la lumière et une relation négative existe entre les picocyanobactéries et la profondeur (r=-0,60 ; p<0,01). Comme les années précédentes, il n'existe pas de relations marquées entre les nutriments phosphorés et les picocyanobactéries. Une relation négative est donnée avec la conductivité (r=-0,77; p<0,01) et surtout les nitrates (r=-0,80; p<0,01), cette dernière relation ayant aussi été marquée en 2020 et 2021. Ce dernier résultat ne pouvant pas être interprété sans une expérience au laboratoire, une étude a été menée en 2019 et 2021 consistant à enrichir des échantillons naturels prélevés dans différents lacs, dont le Léman, avec différentes concentrations en nitrates. Il s'est avéré que la croissance des picocyanobactéries était fortement stimulée par l'ajout de NO3 (Guilmot & Jacquet 2020, Peloux 2021), suggérant le caractère limitant de cette ressource à certaines périodes de l'année. Parmi les facteurs clefs, ici non pris en compte dans l'ACP car non mesurés, une hypothèse serait celle de l'importance des interactions biotiques (filtration et/ou broutage par les moules quagga, le métazooplancton, les organismes unicellulaires flagellés et ciliés, et aussi l'impact de la lyse virale) qu'il serait intéressant de prendre en compte à l'avenir.



Figure 3: Analyse en composantes principales (ACP) effectuée avec quelques paramètres sur l'ensemble de l'année 2022, dans le Léman, à la station SHL2. La variance totale expliquée est de 66,3%.

Figure 3: Principal Component Analysis with a selection of parameters in 2022 at SHL2. The total variance is about 66.3%.

## 4. EVOLUTION DEPUIS 2014

Les concentrations annuelles moyennes des picocyanobactéries sur la zone 2.5-20 m ou 0-18 m dépassent régulièrement les 10<sup>5</sup> cellules/mL. Ces fortes valeurs comparativement aux autres groupes phytoplanctoniques en général, sont surtout observées autour de la période estivale, les concentrations maximales étant observées de juillet à octobre (Fig. 4). Depuis 2019, une baisse assez marquée des abondances des picocyanobactéries est observée sur la zone 0-18 m, à relier peut-être à (i) un échantillonnage trop espacé et n'ayant pas permis d'obtenir le pic de concentration estivale et/ou (ii) à une météorologie défavorable (cas très probable en 2021) ayant freiné le développement de cette communauté. En 2022, cette tendance à la baisse s'est infléchie et des valeurs plus élevées ont été enregistrées.

La distribution des picocyanobactéries révèle sur les neuf dernières années que la zone où leur abondance (exprimée en nombre de cellules par mL) est la plus forte reste la zone épilimnique (0-20 m). Ces résultats sont à relier majoritairement à la quantité de lumière et aux températures élevées proches de la surface, des paramètres pour lesquels il est connu que cette communauté montre une sensibilité marquée (Fig. 5). A noter qu'en 2022, des valeurs élevées ont pu être enregistrées jusque 20 m de profondeur. L'approfondissement de la distribution des picocyanobactéries est attendu avec la réoligotrophisation. En effet, cette communauté est composée de populations riches en phycoérythrine, un pigment accessoire majoritaire, ce qui confère aux cellules un avantage compétitif sur la majorité des autres espèces phytoplanctoniques. Ce pigment permet d'utiliser les longueurs d'onde vertes de la lumière, c'est-à-dire le spectre de lumière majoritaire voire unique en profondeur. Au lac du Bourget, ce phénomène est déjà bien en place et a été décrit plusieurs fois (Jacquet et al. 2022).

Sur la période de 2014 à 2022, la proportion annuelle (en termes de biomasse) des picocyanobactéries fluctue entre 3,1 (en 2021) et 10,1 % (en 2016) révélant des disparités entre les années (Fig. 6). 2021 était apparu comme l'année où la biomasse relative était la plus basse sur la chronique après des valeurs assez constantes variant entre 5,5 et 7 % sur la période 2017-2020, que l'on retrouve en 2022. Le suivi à long terme de cette communauté doit se poursuivre pour permettre de confirmer (i) que la proportion pico(phyto)planctonique augmentera majoritairement avec la réoligotrophisation du lac mais aussi possiblement avec le réchauffement de ses eaux (une hypothèse qui mériterait d'être testée en parallèle en conditions contrôlées de laboratoire) et (ii) que ce groupe indiquera une évolution du niveau trophique et de qualité des eaux du lac associées à un changement de son fonctionnement écologique.









Figure 5: Evolution des concentrations de picocyanobactéries entre 2.5 et 50 m, de 2014 à 2022 inclus, dans le Léman à la station SHL2.

Figure 5: Picocyanobacterial concentrations between 2.5 and 50 m depth from 2014 to 2022, at SHL2.





Figure 6: Evolution of the average proportion (in %) of the pico-, nano- and microphytoplankton biomass in Lake Geneva at SHL2 for the period 2014-2022.

La comparaison avec les deux autres lacs permet de constater, sur la période 2014-2022, le caractère bio-indicateur de ce compartiment en lien avec le statut trophique de l'écosystème. Ainsi, la proportion la plus forte est trouvée au lac d'Annecy qui est oligotrophe depuis longtemps, et la proportion la plus faible est celle du Léman, toujours mésotrophe et en voie de ré-oligotrophisation. Comparativement, le lac du Bourget (longtemps oligo-mésotrophe et depuis peu oligotrophe) se situe entre les deux (Fig. 7) mais on peut constater que la différence s'estompe entre ce dernier et le Léman (avec des valeurs de proportion picoplanctonique de 20% pour Annecy, 11% pour le Bourget et 9% pour le Léman).





Figure 7: Evolution of the average proportion (in %) of the pico-, nano- and microphytoplankton biomass in Lakes Annecy, Bourget and Geneva for the period 2014-2022.

## 5. CONCLUSION

Le picophytoplancton, majoritairement représenté par les picocyanobactéries, est une composante majeure du phytoplancton présente dans le Léman toute l'année et à toutes les profondeurs. En plus de son rôle fonctionnel dans la production primaire globale ou en tant que communauté proie potentielle pour le zooplancton uni- et pluricellulaire, ce compartiment biologique est susceptible d'être un marqueur important de l'état de santé de l'écosystème. Ainsi, le suivi détaillé de ce compartiment sur le long-terme devrait permettre de confirmer que ce groupe est un indicateur clef de l'évolution du statut trophique de l'écosystème mais aussi de sa réponse corrélée au réchauffement climatique, c'est-à-dire à l'augmentation des températures des eaux de surface.

#### **BIBLIOGRAPHIE**

- Ammini, P., Zhong, X., Angia Sriram, P.R., Jacquet, S. (2014). Dynamics of auto- and heterotrophic picoplankton and associated viruses in Lake Geneva. Hydrology and Earth System Sciences Discussion 18, 1073-1084.
- Beaty, M.H., Parker, B.C. (1996). Relative importance of pico-, nano-, and microplankton to the productivity of Mountain Lake, Virginia. Hydrobiologia 331, 121–129.
- Castro Berman, M., Llames, M.E., Minotti, P., Fermani, P., Quiroga, M.V., Ferraro, M.A., Metz, S., Zagarese, H.E. (2020). Field evidence supports former experimental claims on the stimulatory effect of glyphosate on picocyanobacteria communities. Science of the Total Environment 701, 134601.
- Chisholm, S.W., Olson, R.J., Zettler, E.R., Goericke, R., Waterbury, J.B., Welschmeyer, N.A. (1988). A novel free-living prochlorophyte abundant in the oceanic euphotic zone. Nature 334, 340-343.
- Courties, C., Vaquer, A., Trousselier, M., Lautier, J., Chrétiennot-Dinet, M.J., Neveux, J., Machado, C., Claustre, H. (1994). Smallest eukaryotic organism. Nature 370, 255.
- Domaizon, I., Savichtcheva, O., Debroas, D., Arnaud, F., Villar, C., Pignol, C., Alric, B., Perga, M.E. (2013). DNA from lake sediments reveals the long-term dynamics and diversity of *Synechococcus* assemblages. Biogeosciences 10, 3817-3838.
- Ezzedine, J., Jacquet, S. (soumis). Picocyanobacteria in lakes: a multi-proxy functional indicator?
- Guilmot, S., Jacquet, S. (2020). Le picoplancton: Vers un nouveau bio-indicateur global lacustre (PICOMIL). Rapport du pôle ECLA.
- Jacquet, S., Barbet, D., Barbier, C., Cachera, S., Colon, M., Espinat, L., Girel, C., Guillard, J., Hamelet, V., Hustache, J.C., Lacroix, D., Laine, L., Leberre, B., Neasat, J., Paolini, G., Perga, M.E., Perney, P., Rimet, F. (2016). Suivi environnemental des eaux du lac du Bourget pour l'année 2015. Rapport INRA-CISALB-CALB, 205 pp.
- Jacquet, S., Cachera, S., Crépin, L., Goulon, C., Guillard, J., Hamelet, V., Hustache, J.C., Laine, L., Perney, P., Quétin, Ph., Raphy, J., Rasconi, S., Rautureau, C., Rimet, F., Tran-Khac, V. (2022). Suivi environnemental des eaux du lac du Bourget pour l'année 2021. *Rapport INRAE-CISALB*, 179 pp.
- Jacquet, S. (2022). Etude relative aux picocyanobactéries. Rapport de la CIPEL pour l'année 2021.
- Peloux, A. 2021. Les picocyanobactéries lacustres peuvent-elles être considérées comme un bio-indicateur fonctionnel ? Rapport de stage M2, Université de Lorraine, 46 pp.
- Personnic, S., Domaizon, I., Dorigo, U., Berdjeb, L., Jacquet, S. (2009). Seasonal and spatial variability of virio, bacterio- and picophytoplanktonic abundances in three peri-alpine lakes. Hydrobiologia 627, 99-111.
- Pomati, F., Shurin, J.B., Andersen, K.H., Tellenbach, C., Barton, A.D. (2019). Interacting temperature, nutrients and zooplankton grazing control phytoplankton size-abundance relationships in eight Swiss Lakes. Frontiers in Microbiology 10, 3155, 17 p.
- Rekik, A., Denis, M., Maalej, S., Ayadi, H. (2015). Spatial and seasonal variability of pico-, nano- and microphytoplankton at the bottom seawater in the north coast of Sfax, Eastern Mediterranean Sea. Environmental science and pollution research international. 22. 10.1007/s11356-015-4811-1.
- Reymann, Q., Jacquet, S. (2015). Importance des facteurs environnementaux sur la croissance, la dynamique et la distribution des picocyanobactéries lacustres. Master 2 Biologie des micro-organismes spécialité micro-organismes, Université de Strasbourg.
- Rimet, F. (2021). Le phytoplancton du Léman. Rapport CIPEL pour l'année 2020.
- Stockner, J., Callieri, C., Cronberg, G. (2000). Picoplankton and other non-bloom-forming cyanobacteria in lakes. Dans The Ecology of Cyanobacteria. p. 195-231.
- Takasu, H., Ushio, M., LeClair, J.E., Nakano, S. (2015). High contribution of *Synechococcus* to phytoplankton biomass in the aphotic hypolimnion in a deep freshwater lake (Lake Biwa, Japan). Aquatic Microbial Ecology 75, 69–79.
- Zhong, X., Berdjeb, L., Jacquet, S. (2013). Temporal dynamics and structure of picocyanobacteria and cyanomyoviruses in two large and deep peri-alpine lakes. FEMS Microbiology Ecology 86, 312-326.

# BIOMASSE CHLOROPHYLIENNE ET PRODUCTION PRIMAIRE DANS LE LÉMAN

# CHLOROPHYLL A BIOMASS AND PRIMARY PRODUCTION IN LAKE GENEVA

#### CAMPAGNE 2022

PAR

## Serena RASCONI, Orlane ANNEVILLE, Frédéric RIMET et Pascal PERNEY

INRAE-UMR CARRTEL, CS 50 511, F-74203 THONON LES BAINS CEDEX

#### RÉSUMÉ

La dynamique saisonnière des concentrations de chlorophylle a en 2022 a montré un démarrage de croissance à la fin du mois de mars, correspondant à une baisse de la transparence dans la couche supérieure de la colonne d'eau. Néanmoins, la production primaire a montré un premier pic d'activité au mois de février, mais qui n'aurait pas donné lieu à une augmentation de chlorophylle a. Les concentrations de chlorophylle a mesurées en été (juin-juillet) ont été plus élevées que celles mesurées le reste de l'année. Un dernier pic de biomasse chlorophyllienne correspondant au pic plus important de production a été observé en octobre à la profondeur de 2.5m. Ensuite les valeurs de chlorophylle a et de production ont baissé rapidement et ont atteint des valeurs minimales typiques de la saison hivernale correspondant à une augmentation de la transparence de l'eau.

En termes d'évolution interannuelle, les concentrations moyennes de chlorophylle a et les valeurs de production primaire en mars-mai ont été moins élevées en 2022 que celles observées en 2021, mais cohérentes avec les valeurs mesurées dans les années précédentes. En revanche, en juin-août les valeurs de production primaire ont été plus faibles en comparaison aux valeurs observées précédemment, bien que les valeurs de chlorophylle aient présenté des valeurs plus élevées comparées aux années précédentes. En automne 2022, les valeurs de chlorophylle a et de production primaire moyenne ont été cohérentes avec les valeurs observées en 2021 et les années précédentes.

A l'échelle interannuelle, la tendance à la baisse des concentrations moyennes annuelles de chlorophylle a, observée depuis 2018, est confirmée.

#### ABSTRACT

In 2022 chlorophyll a concentration started to increase at the end of March, corresponding to the lowering of the transparency. However, the measured primary production showed a first peak of the activity in February but it did not correspond to an increase in chlorophyll a concentration. Chlorophyll a concentration measured during summer (June -July) were higher compared to the values measured during the rest of the year. In October a last peak of chlorophyll a concentration was observed, corresponding with the year maximum of the primary production recorded at 2.5m. Following this peak, the chlorophyll a concentration rapidly decreased and reached the low values typical of the winter period and corresponding to high water transparency.

In the inter annual trend, in March-May 2022 chlorophyll a concentration and the primary production were lower compared to 2021. In June-August the primary production values were lower compared to the previous years, although the chlorophyll a values were higher compared to the previous years. During autumn, the average chla concentration and primary production was consistent with the values measured in 2021 and similar compared to the previous years' measures.

The annual average concentration trend of Chlorophyll a is decreasing since 2018.

## 1. INTRODUCTION

Ce rapport présente les données de concentration en chlorophylle *a* (utilisée comme estimateur de la biomasse phytoplanctonique) et de production primaire mesurées à la station SHL2 tout au long de l'année 2022. L'évolution interannuelle de ces paramètres est également présentée pour la période 2015-2022.

# 2. METHODES

L'échantillonnage a été réalisé aux profondeurs habituelles de 0, 1, 2.5, 3.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30 m pour la chlorophylle *a* et de 0, 1, 2.5, 3.5, 5, 7.5, 10, 15 et 20 m pour la production primaire. La transparence de l'eau a été mesurée à l'aide d'un disque de Secchi noir et blanc standard. Dix-huit campagnes ont été effectuées en 2022, mensuelles pendant les mois de janvier, février, juillet, septembre et décembre, trois campagnes ont eu lieu en août et deux pour les autres mois. À cause des contraintes techniques et météorologiques l'échantillonnage en novembre n'a pas pu être effectué.

La concentration en chlorophylle *a* a été analysée au spectrophotomètre. Historiquement, la concentration brute en chlorophylle *a* (ici notée ChlA) a été calculée suivant l'équation de STRICKLAND & PARSONS (1968) à partir des absorbances mesurées aux longueurs d'ondes suivantes : 750, 665, 645 et 630nm (Norme NF T90-117 AFNOR, 1999). L'adoption de la méthode de SCOR-UNESCO depuis 2013 nécessite de mesurer en plus l'absorbance à 410 nm, correspondant aux phéopigments, dans l'objectif de corriger la concentration brute pour la dégradation de la chlorophylle (notée Chla, NF T90-117 AFNOR 1999). Le taux de dégradation étant en moyenne <3 %, les deux mesures de la concentration en chlorophylle *a* (ChlA et Chla) sont intimement corrélées (régression linéaire comparant toutes les mesures pour la période 2013-2022 :  $R^2 = 0.94$ , p < 0.001). Les mesures de Chla sont donc présentées pour le suivi de l'année 2022 et l'évolution comparative avec les mesures de production primaire à partir de l'année 2015 sur les eaux de surface 0 à 20 m. L'évolution interannuelle des biomasses chlorophylliennes a été quantifiée à partir des valeurs moyennes de ChlA sur les eaux de surface de 0 à 30 m et présentée pour la période 1977-2022.

La production primaire (PP) a été mesurée selon le protocole établi en 2014 (PERGA, TADONLEKE & PERNEY, 2015), par la méthode d'incubation et d'incorporation du NaH<sup>13</sup>CO<sub>3</sub>. Les valeurs sont exprimées en masse de carbone fixée par litre et par heure ( $\mu$ gC L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

# 3. RESULTATS ET DISCUSSION

## **3.1. DYNAMIQUE SAISONNIERE**

Les concentrations moyennes pondérées en fonction de l'épaisseur des couches et les concentrations maximales en chlorophylle *a* (Chla) mesurées sur les 30 premiers mètres ont présenté des valeurs faibles en janvier et février et une augmentation à partir de la deuxième moitié du mois de mars (21 mars, 4.07 µg L<sup>-1</sup>, figure 1a). Cette augmentation de biomasse chlorophyllienne correspond à la période de croissance printanière dominée par *Tribonema* et *Dinobryon* (RIMET 2022, ce rapport), période pendant laquelle une baisse de la transparence et un pic de production primaire (transparence 8m, figure 1a et production maximum 7.72 µgC L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, figure 1b) ont également été observés. Au printemps, les valeurs ont été variables et des pics de production importants ont été observés jusqu'à 5 m de profondeur pendant toute la saison (le pic en mai était de 10.4 µgC L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, figure 2).

En début d'été (juin), une baisse de la production primaire et de la biomasse chlorophyllienne a été observée en raison d'un pic d'abondance du zooplancton herbivore (RASCONI et al 2022, ce rapport) et probablement de concentrations limitantes en nutriments. La biomasse phytoplanctonique s'était drastiquement réduite pendant cette période (RIMET 2022, ce rapport), notamment les diatomées de petite taille qui constituent une des sources de nourriture préférée du zooplancton. En juillet, malgré la présence d'un pic important de Chla à 15m (5 juillet, 18.9 μg /L) qui correspondait à un pic de production (7  $\mu$ gC L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), les concentrations moyennes en chlorophylle a sont équivalentes à celles observées au printemps. Les concentrations de Chla se maintiennent à des concentrations faibles (maximum 3.6 µg/L à 7.5m) en août puis en septembre, une nouvelle phase de croissance de la biomasse chlorophyllienne et de la production primaire a été observée, le pic maximum de production de l'année (15.18 μgC L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) a été enregistré le 17 octobre à la profondeur de 3.5 m. Par ailleurs, ce pic de production correspond à une augmentation de la biomasse chlorophyllienne qui toutefois présente des concentrations inférieures à celles observées au printemps. Cet écart entre le maximum de production primaire et le maximum de chlorophylle est cohérent avec les années précédentes et s'expliquerait par une différence dans la composition du phytoplancton. En effet, le pic maximum de biomasse phytoplanctonique observé à l'automne est composé principalement des Dinophycées, des espèces mixotrophes (RIMET 2022, ce rapport) caractérisées par la présence de pigments photosynthétiques supplémentaires autres que la chlorophylle *a*, tels que les caroténoïdes.

Suite à ce pic, une baisse de la production primaire et des concentrations en chlorophylle a est constatée. En décembre, les concentrations en chlorophylle a et la production primaire ont été à ce moment nettement plus faibles que celles observées les mois précédents. Cette baisse de l'activité phytoplanctonique est associée à une augmentation de la transparence et une baisse de la population zooplanctonique (RASCONI et al 2022, ce rapport).

### **3.2. DYNAMIQUE INTERANNUELLE**

Les valeurs moyennes de chlorophylle *a* et de production primaire (figure 3) mesurées au printemps (mars-mai) en 2022 ont été moins élevées que les valeurs observées l'années précédente (4.08 µg L<sup>-1</sup> en 2022 et 7.02 µg L<sup>-1</sup> en 2021 pour la chlorophylle *a* ; 3.39 µgC L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> en 2022 et 5.61 µgC L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> en 2021 pour la production primaire) et similaires avec les valeurs mesurées depuis 2016. Seules les valeurs de production primaire mesurées en 2019 étaient plus faibles (1.18 µgC L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) et les valeurs de Chla mesurées en 2021 étaient comparables à celles mesurées en 2020 (7 µg L<sup>-1</sup>). Cependant, en 2020, la production primaire n'a pas pu être mesurée à cause de l'interruption des échantillonnages due à la pandémie de COVID19 et la Chla n'avait été mesurée qu'en mai.

Au cours de la période estivale (juin-août 2022) une augmentation de la concentration en Chla a été observée, correspondant cependant à une baisse de la production primaire. En 2022, les valeurs de production primaire moyennes estivales (2.77  $\mu$ gC L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>) ont été plus basses que les valeurs de printemps, mais pas la Chla (8.6  $\mu$ g L<sup>-1</sup>). La production primaire a également diminué par rapport aux valeurs mesurées les années précédentes.

En automne (septembre-novembre), les valeurs en Chla ont été stables par rapport aux valeurs mesurées en 2020 (5.5  $\mu$ g L<sup>-1</sup> et 5.7  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, respectivement en 2022 et 2021), ainsi que les valeurs de production primaire (respectivement 3.6  $\mu$ gC L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> et 3.7  $\mu$ gC L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

Sur une période plus longue, les moyennes annuelles en chlorophylle *a* (calculées de février à novembre pour éviter les valeurs manquantes) mesurées avec la méthode Strickland Parsons (ChIA) et pondérées sur les 30 premiers mètres de profondeur, ont présenté des fluctuations interannuelles (figure 4). Après une période d'augmentation des valeurs pendant les années 1980 jusqu'à la moitié des années 1990, une diminution depuis la fin des années 90 est observée. Les valeurs depuis 2008 sont en majorité au-dessous de la valeur correspondant à la moyenne calculée sur la période 1976-2022 (3.96 µgL<sup>-1</sup>) et les concentrations moyennes annuelles de chlorophylle *a* observées depuis 2018 sont stables autour de cette moyenne (figure 4). Par ailleurs, une baisse des concentrations en chlorophylle *a* s'observe dans les couches de surface alors que les concentrations mesurées dans les couches plus profondes semblent présenter une légère augmentation. Cette évolution est donc en accord avec l'hypothèse d'un enfoncement du phytoplancton (Anneville et al 2001) qui tend à se poursuivre ces dernières années. Enfin, cette évolution met également en évidence une tendance à la ré-oligotrophisation qui s'exprime en termes de phosphore mais aussi sur la concentration de chlorophylle dans les 10 premiers mètres de la colonne d'eau.

# **BIBLIOGRAPHIE**

- Anneville O., Ginot V. et Angeli N. (2001). Evolution de l'état de santé du Léman évaluée par l'analyse des séries chronologiques du phytoplancton. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2000, p. 161-189.
- Blanc, P., Pelletier, J.P., et Moille, J.P. (1993). Variabilité spatiale et temporelle des paramètres physico-chimiques et biologiques dans l'eau du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1992, p. 113-162.
- Perga, M.E., Tadonleke, R., et Perney, P. (2015). Mesures de la production primaire : Transition des protocoles 14C 13C. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2014. p. 163-171.
- Rasconi, S., Anneville, O., et Lainé, L. (2022). Zooplancton du Léman. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2022. 86 pp.
- Rimet, F. (2022): Phytoplancton du Léman. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2022. Xxx pp
- Strickland, J.D.H. et Parsons, T.R. (1968). A practical handbook of seawater analysis. Bull. Fish. Res. Board Canada, 167, 311 pp.
- Tran Khac, V., Quetin, P., et Anneville, O. (2022). Evolution physico-chimique des eaux du Léman et données météorologiques. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2022. 18 pp.







Figure 1: Annual dynamic of a. water transparency and averaged and maximum Chla concentration measured between 0 and 30 m b. average and maximum primary production measured between 0 and 20 m (Lake Geneva, SHL2. The dates correspond to the sampling dates).



- Figure 2 : Profils verticaux de production primaire (bleu) et chlorophylle a (vert) enregistrés à la station SHL2 en 2022. Les dates correspondent aux dates de campagnes.
- Figure 2: Primary production (blue line) and chlorophyll a concentration (green line) measured during 2022 (Lake Geneva, SHL2. The dates correspond to the sampling dates).



- Figure 3 : Evolution interannuelle des moyennes saisonnières sur 20 m des concentrations en Chla et de production primaire (PP), mesurées à la station SHL2. Pour la période mars-mai 2020 la Chla a été mesurée qu'en mai à cause de l'interruption des échantillonnages due à la pandémie de COVID19.
- Figure 3: Inter annual seasonal averages of Chla concentration and primary production measured at the depth 0-20 m (Lake Geneva, SHL2). For the period March-May 2020 the Chla concentrations have been measured only in May because of a sampling interruption due to the COVID19 pandemic.





- Figure 4 : Evolution entre 1976 et 2022 des moyennes annuelles, pondérées sur les 30 premiers mètres, des concentrations en chlorophylle *a* mesurées selon la méthode Strickland Parsons de février à novembre (Léman, SHL2). La ligne horizontale indique la valeur correspondant à la moyenne calculée sur toute la période (3.96 µg L<sup>-1</sup>)
- Figure 4: Long-term dynamic (1976-2022) of Chla concentration measured with the Strickland Parsons method. Values are the average of the concentrations measured at every depth weighted for the layer- thickness from February to November (Lake Geneva, SHL2). The red line indicates the average value on the entire period (3.96 µgL<sup>-1</sup>).

# ZOOPLANCTON DU LÉMAN THE ZOOPLANCTON OF LAKE GENEVA

#### CAMPAGNE 2022

#### PAR

#### Serena RASCONI, Orlane ANNEVILLE et Leslie LAINÉ

INRAE-UMR CARRTEL, CS 50 511, F-74203 THONON LES BAINS CEDEX

#### RESUMÉ

Le zooplancton microcrustacéen du Léman en 2022 a été dominé, comme dans les années précédentes, par <u>Eudiaptomus gracilis</u>, unique représentant des copépodes calanoïdes. En fin d'hiver (janvier et février), l'abondance du zooplancton était faible. Le développement printanier a été observé à partir du mois de mars et un premier pic des abondances a été atteint fin avril. Les abondances du zooplancton microcrustacéen ont été moins importantes pendant les mois d'été. Le pic d'abondance plus important a été atteint fin d'été, représenté en majorité par les calanoïdes et les cladocères. Enfin, un troisième pic du calanoïde <u>Eudiaptomus gracilis</u> a eu lieu en octobre avant d'observer une baisse des abondances typiques des mois d'hiver.

A l'échelle interannuelle, les effectifs de la communauté microcrustacéenne présentent une tendance à la baisse depuis la fin des années 80 et sont particulièrement bas depuis 2020, bien que en 2022 on observe une légère augmentation comparée à 2021. Les cladocères herbivores, qui avaient montré une baisse constante de leur abondance depuis 2014 et des effectifs particulièrement faibles en 2020, sont stables en 2022. Les groupes des cyclopoïdes, calanoïdes et cladocères carnivores ont présenté des valeurs d'abondance en légère augmentation par rapport aux valeurs mesurées en 2021.

La communauté des rotifères a présenté un premier pic d'abondance plus important en avril et un deuxième moins important en juillet. Les abondances sont plus faibles pendant l'été, cependant un dernier pic est atteint en octobre. L'espèce dominante a été <u>Synchaeta sp.</u> en avril et <u>Keratella cochlearis</u> en automne.

L'évolution interannuelle de l'abondance des larves des mollusques <u>Dreissena sp</u>. était stable depuis les années 2000 avec une saisonnalité marquée par de fortes abondances en été. Cependant, un changement dans la phénologie a été observé depuis 2017, probablement dû à l'arrivée d'une nouvelle espèce de Dreissena (<u>Dreissena bugensis</u>) et la présence des larves observées durant les mois d'hiver a été confirmé en 2022.

#### ABSTRACT

The microcrustacean zooplankton of Lake Geneva was dominated in 2022, as during the previous years, by the copepods calanoids, only represented by the species <u>Eudiaptomus gracilis</u>. During winter (January and February) the abundance was low. The spring development started in March and a first peak was observed at the end of April. The abundance values were lower during summer. The major peak was observed at the end of summer represented by the cladocerans and the calanoids. A third final peak of the calanoid <u>Eudiaptomus gracilis</u> was recorded in October before observing the lowering of the abundance typical of the winter period.

The long-term dynamic confirmed the downward trend observed since the end of the 80's. The values were very low since 2020 for almost all the zooplankton groups. However, in 2022 we observed a slight increase compared to the very low values observed in 2021, notably for the cyclopoids, calanoïds and carnivorous cladocerans. The herbivorous cladocerans were lower than in the 80's but remained stable compared to the previous years.

The rotifers community presented a first major abundance peak in April and a second one less important in July. The abundance decreased during summer and reached again higher values in October. The community was dominated during springtime by the species <u>Synchaeta sp.</u> and <u>Keratella cochlearis in autumn</u>.

The abundance of the mollusc larvae Dreissena sp. has remained stable since the 2000s and has been showing a recurrent seasonality with higher abundance in summer. However, a change in the phenology was observed in 2017, probably due to the arrival of a new species of Dreissena (Dreissena bugensis), and the presence of the larvae during the winter months is observed also in 2022.

# 1. INTRODUCTION

Le zooplancton comprend deux principales classes : les crustacés et les rotifères. Il constitue un maillon majeur dans le fonctionnement de l'écosystème car il est à la fois un régulateur d'abondance du phytoplancton (Anneville et al. 2019) et une source de nourriture pour les consommateurs secondaires. Il représente donc un lien trophique essentiel pour le transfert de la biomasse phytoplanctonique aux consommateurs supérieurs. Il constitue également un compartiment hétérogène en termes de taille, stade de vie (adultes vs nauplii), stratégies trophiques (herbivores vs carnivores), ainsi qu'en terme de qualité nutritionnelle pour les consommateurs. Il est donc très important d'effectuer un suivi complet et d'identifier les différents taxons, leurs traits fonctionnels et les interactions avec les autres compartiments du réseau pélagique. Ceci permet d'évaluer de manière approfondie le rôle du zooplancton dans les processus de fonctionnement de l'écosystème, tels que la capacité des herbivores à contrôler les biomasses phytoplanctoniques (et par conséquence l'impact sur la qualité du milieu), ou d'estimer la quantité de proies disponibles et leur qualité nutritionnelle pour les niveaux trophiques supérieurs, tel que les poissons (et donc l'impact en termes de services écosystémiques). Le suivi de la CIPEL porte sur les rotifères (organismes filtreurs d'algues, bactéries et flagellés, dont la taille se situe entre 50  $\mu$ m et 2000  $\mu$ m) et les microcrustacés (i.e. les crustacés entomostracés herbivores et carnivores, dont la taille se situe entre 200  $\mu$ m et 4000  $\mu$ m), récoltés dans le domaine pélagique.

Autre que le zooplancton crustacéen et les rotifères, un troisième groupe peut être observé dans les échantillons. Il s'agit des larves de mollusques de la famille des Dreissenidae (*Dreissena sp.*). Ces organismes sont originaires de la région de la Mer Caspienne et sont désormais répandus dans les canaux et grands lacs européens (BIRNBAUM, 2011). Ils sont connus en France depuis le XIXe siècle. Ils ont été observés dans le Léman depuis les années 60 (BINDER 1965) où ils ont été transportés via les canaux de navigation (BOUQUEREL 2008). Parmi eux, deux espèces sont présentes dans les grands lacs alpins. La moule zébrée (*Dreissena polymorpha*), connue depuis le début du 20ème siècle, était considérée comme la principale espèce invasive. Depuis la deuxième moitié des années 2000, la moule quagga (*Dreissena bugensis*) est aussi apparue comme invasive et supplante progressivement la moule zébrée dans de nombreux lacs européens (HALTINER et al 2022). Ces espèces sont en effet très similaires, bien que la moule quagga puisse se développer en eaux plus profondes. Elle peut s'observer dans des lacs oligotrophes et peut facilement croître à basse température. La phénologie de ces deux espèces est donc différente (MCMAHON 1996), la moule quagga possède une saisonnalité plus ample avec des phases de croissance active également en saison hivernale.

Les données de dynamique saisonnière et les tendances interannuelles des organismes zooplanctoniques sont présentées dans ce chapitre. Ce document traite : (i) des biovolumes sédimentés des microcrustacés, (ii) de la dynamique saisonnière des principaux taxons de microcrustacés et rotifères (iii) des tendances interannuelles observées sur les communautés de microcrustacés (iv) ainsi que l'évolution interannuelle de l'abondance saisonnière des larves du mollusque *Dreissena sp*.

## 2. METHODES

L'échantillonnage a été mensuel pendant les mois de janvier, février, juillet, septembre et décembre, et bimensuel pendant les autres mois. À cause des contraintes techniques et météorologiques l'échantillonnage en novembre n'a pas pu être effectué.

Le site d'échantillonnage est localisé à la station SHL2, située au milieu du lac au point le plus profond (309.7 m). Les microcrustacés et rotifères ont été recueillis respectivement à l'aide d'un filet jumelé à vide de maille de 200 µm et 64 µm. Les prélèvements ont été effectués par un trait vertical réalisé depuis 50 mètres de profondeur jusqu'en surface. Les échantillons ont été fixés au formol à 5% immédiatement après le prélèvement.

De retour en laboratoire, les échantillons prélevés à l'aide du filet de vide de maille de 200 µm (destiné au comptage des microcrustacés), ont été mis à décanter durant 24 heures dans des entonnoirs cylindro-coniques gradués, à l'abri des vibrations, afin de mesurer le biovolume sédimenté. Le volume du phytoplancton déposé au-dessus du zooplancton n'est pas pris en compte. Les microcrustacés ont été ensuite dénombrés par espèce et stade de développement. Le dénombrement a été réalisé au microscope standard sur lame de comptage à partir d'un sous échantillon.

Les rotifères ont été dénombrés à partir de l'échantillon prélevé au filet à vide de maille de 64 µm. Après homogénéisation du prélèvement, une fraction (1 ml ou 0.5 ml en fonction de l'abondance des algues dans le milieu) de l'échantillon a été mise à sédimenter dans une chambre de comptage planctonique (UTERMÖHL, 1958) pendant la nuit, puis examinée au microscope inversé. Le dénombrement a été fait à l'espèce ou au genre suivant les taxons.

Pour chaque catégorie taxonomique (microcrustacés et rotifères), le nombre d'individus a été ramené à l'unité de surface selon l'équation 1.

# 3. RESULTATS ET DISCUSSION

## **3.1. DYNAMIQUE SAISONNIERE DES MICROCRUSTACES**

En 2022, la communauté microcrustacéenne pélagique du Léman était composée des copépodes (dont font partie les calanoïdes et les cyclopoïdes) et des cladocères. Les calanoïdes étaient représentés par la seule espèce *Eudiaptomus gracilis* (herbivore), et les cyclopoïdes étaient représentés par l'espèce *Cyclops prealpinus* (carnivore) et ses formes larvaires (nauplii, herbivores). Les cladocères herbivores étaient représentés par des daphniidés (*Daphnia sp.*) et des bosminidés (*Eubosmina sp.*), les cladocères carnivores étaient représentés par *Leptodora kindtii* et *Bythotrephes longimanus*.

Le biovolume sédimenté était faible en début d'année, les valeurs étaient plus hautes à partir de la deuxième moitié du mois d'avril (figure 1a). Une diminution de la transparence apparaît également à cette période qui traduit un démarrage de l'activité phytoplanctonique (RIMET 2022, ce rapport ; RASCONI et al 2022 ce rapport). Le biovolume a continué d'augmenter jusqu'au mois de juillet où il a atteint un premier pic. Après une diminution, le pic maximal est atteint au mois d'août. Après une autre diminution un dernier pic est observé en septembre, ensuite les biovolumes ont diminué rapidement en fin d'année.

Tout comme dans les années précédentes (2018-2022), la communauté de microcrustacés était largement dominée par les calanoïdes (figure 1b), de manière régulière dans le passé pendant la période printanière (mars-mai) et spécifiquement pour 2022 en septembre-octobre. Les cyclopoïdes ont été également plus abondants que les cladocères pendant la même période au printemps. Cette tendance s'est inversée après l'été, les cladocères étaient plus abondants que les priva abondants que les cyclopoïdes pendant la période septembre-octobre.

En ce qui concerne les copépodes, en 2022, tout comme pour les années précédentes, la communauté des cyclopoïdes était uniquement composée de *Cyclops prealpinus* et de ses formes larvaires (nauplii) (figure 2). L'abondance des cyclopoïdes était au plus bas fin avril et début octobre. Les abondances plus élevées ont été observées en mars, mai et septembre, suite à l'accroissement du nombre de nauplii. Le pic maximum a eu lieu fin mars (42x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>), suivi par une baisse rapide en avril et suivi par une nouvelle phase de croissance en mai, notamment des nauplii (51x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>). Ensuite les effectifs ont commencé à augmenter dès le mois de septembre et un deuxième pic moins important a été observé le 31 août (37x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>) avant de retrouver des valeurs typiquement hivernales avec des abondances d'environ 15x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup> au mois de décembre.

Chez les calanoïdes, *E. gracilis* a suivi en début d'année 2022 une dynamique similaire à *C. prealpinus*, avec des valeurs d'abondance un peu plus hautes en janvier et plus basses en février (figure 3). Le développement printanier a débuté au mois d'avril et un premier pic est observé le 28 (122x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>). Des valeurs plus basses ont été retrouvées pendant la période mai-juin pour ensuite augmenter en fin d'été et le pic d'abondance a été enregistré le 13 septembre (150x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>), suivi par une baisse des effectifs puis une légère augmentation et un dernier pic le 17 octobre (117x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>). Le minimum a été observé en décembre (33x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>). *E. gracilis* est un organisme herbivore qui se nourrit de phytoplancton et il présente une dynamique synchrone avec la biomasse phytoplanctonique (RIMET 2022, ce rapport). Les valeurs les plus élevées ont été observées au printemps pendant la période de croissance de la diatomée *Cyclotella costei* en mars et la période de croissance des Chrysophycées en mai. Ces espèces sont connues pour avoir des petites tailles et constituent une ressource nutritionnelle importante pour les consommateurs de phytoplancton. Suite à la croissance de *E. gracilis*, une pression de prédation importante a probablement été exercée sur ces espèces phytoplanctoniques, qui ont fortement diminué pendant le mois de juin (RIMET 2022, ce rapport).

Chez les cladocères, en 2022, l'abondance des bosminidés herbivores (figure 4a) est restée assez faible pendant toute la période printanière. Les daphniidés ont été majoritaires et un premier pic d'abondance est relevé fin mars (35x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>), suivi par un deuxième plus important fin juin (44x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>). Ensuite, les effectifs ont été plus bas le reste de l'été mais le pic plus important est observé en septembre (91x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>). En ce qui concerne les bosminidés, leurs valeurs d'abondance sont restées très basses tout au cours de 2022, les seules périodes de croissances ont été avrilmai, le pic maximum a été observé le 10 mai (3x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>) et août-septembre, avec des effectifs inférieurs à 10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>.

Les cladocères carnivores (figure 4b) sont restés en 2022, tout comme en 2020 et 2021, quasiment absents pendant la période printanière. Ils ont montré une croissance des abondances à partir du mois de mai, cohérente avec l'année précédente, mais plus précoce par rapport à 2020 où le début de croissance avait été observé à partir de juillet. L'espèce majoritairement représentée pendant la période estivale a été *Leptodora kindtii* qui a atteint le pic maximal le 13 septembre (3.4x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>). En 2021 et 2020, le pic maximum avait été observé plus tôt dans l'année (8 août) et en 2020 avec un nombre d'effectifs d'un ordre de magnitude supérieur (12x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>). Suite à ce pic, les abondances ont diminué progressivement jusqu'aux valeurs minimes de l'hiver. L'espèce *Bythotrephes longimanus* a

présenté une phase de croissance en mai-juin et le pic d'abondance le 7 juin (1.4x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>). Les valeurs ont ensuite baissé et sont restées stables pendant toute la période de juillet à octobre (4-500 ind m<sup>-2</sup>), pour revenir aux valeurs minimes en fin d'année.

Les valeurs d'abondance du zooplancton ont été cohérentes avec le développement saisonnier de ces organismes, qui se caractérise habituellement par une croissance en saison chaude.

## **3.2. AUTRES GROUPES PLANCTONIQUES**

### 3.2.1. ROTIFERES

Les rotifères présentent des tailles plus petites (50-2000  $\mu$ m) que celles du zooplancton crustacéen (200-4000  $\mu$ m) mais des abondances plus élevées d'environ un ordre de magnitude. L'abondance moyenne annuelle étant de 7x10<sup>5</sup> pour les rotifères et de 1x10<sup>5</sup> individus m<sup>-2</sup> pour les microcrustacés.

Dans le Léman, les rotifères sont majoritairement représentés par des espèces des genres *Synchaeta* et *Polyarthra sp*. (filtreurs de flagellés hétérotrophes), et par des espèces des genres *Keratella* (prédateur de flagellés hétérotrophes), tous appartenant à la classe des rotifères *Monogononta*. Ils sont présents dans la colonne d'eau toute l'année sauf en hiver (janvier, février, décembre) où leur abondance est faible.

En moyenne, environ 80% des effectifs d'abondance zooplanctonique en 2022 ont été représentés par les rotifères. La dynamique annuelle (figure 5a) était caractérisée par trois pics d'abondance : en avril, en juin et en octobre (respectivement 25x10<sup>5</sup> ind m<sup>-2</sup>, 15x10<sup>5</sup> ind m<sup>-2</sup> et 18x10<sup>5</sup> ind m<sup>-2</sup>). La communauté était composée de 18 taxons qui se sont succédés en présentant une claire dynamique saisonnière. Lors du premier pic en mars, la communauté était dominée par l'espèce *Synchaeta sp.* qui représentait 89 % des effectifs totaux des rotifères. Suite à ce pic, les valeurs d'abondances ont chuté drastiquement et sont immédiatement remontées au mois de juin. La communauté était cependant plus diversifiée avec trois espèces observées (*Polyarthra sp., Synchaeta sp., Keratella cochlearis*) représentant chacune respectivement 22, 26 et 23 % des effectifs. En octobre, *Keratella cochlearis* est devenue l'espèce principale (68 % de effectifs). Le pic d'abondance de cette espèce a été atteint en octobre (12x10<sup>5</sup> ind m<sup>-2</sup>, figure 5b). Les abondances des rotifères ont baissé ensuite rapidement aux valeurs minimales typiques du mois de décembre.

## 3.3. DYNAMIQUE INTERANNUELLE ET EVOLUTION A LONG-TERME DU ZOOPLANCTON MICROCRUSTACEEN

La majorité des taxons de microcrustacés présente des tendances interannuelles fortement marquées (figure 6). L'abondance de ces consommateurs est contrainte par la disponibilité et la qualité de la ressource alimentaire (matière organique en suspension, biomasse phytoplanctonique, abondance des autres organismes zooplanctoniques pour les espèces prédatrices) et par la pression de prédation exercée par les consommateurs secondaires et supérieurs, tels que les poissons planctivores.

Depuis la fin des années 1980, une tendance à la baisse de l'abondance des microcrustacés est observée. En 2022, ces tendances semblent pour la plupart se confirmer, bien qu'une légère augmentation ait été remarquée par rapport aux valeurs très basses observées l'année précédente. Les valeurs totales de microcrustacées étaient de 12x10<sup>4</sup> ind m<sup>-2</sup> en 2021 et 15x10<sup>4</sup> ind m<sup>-2</sup> en 2022. Les cladocères herbivores en 2022 ont été stables, avec des valeurs également d'environ 40x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup> tout comme en 2021. Les cyclopoïdes avaient aussi fortement diminué en 2020 (24x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>) et 2021 (25x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>), les valeurs en 2022 sont également en légère augmentation (33x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>). Avant 2019, les calanoïdes ne présentaient pas de tendance à la baisse. Au cours des trois dernières années, les effectifs ont cependant baissé considérablement (23x10<sup>4</sup> ind m<sup>-2</sup> en 2019, 12x10<sup>4</sup> ind m<sup>-2</sup> en 2020 et 5x10<sup>4</sup> ind m<sup>-2</sup> en 2021). En 2022 on observe comme pour les autres groupes une légère augmentation (7.3x10<sup>4</sup> ind m<sup>-2</sup>). *L. kindtii* a suivi la tendance à la baisse enregistrée pour la plupart des groupes de microcrustacés avec des abondances également en forte baisse depuis 2020 (2544 ind m<sup>-2</sup> en 2020 et 655 ind m<sup>-2</sup> en 2021) et une augmentation en 2022 (1466 ind m<sup>-2</sup>). En revanche, *B. longimanus* a présenté déjà en 2021 un faible accroissement des effectifs par rapport aux valeurs de 2020 (338 ind m<sup>-2</sup> et 288 ind m<sup>-2</sup> respectivement), confirmé en 2022 (768 ind m<sup>-2</sup>).

L'évolution interannuelle de l'abondance des microcrustacés en 2022 reste cohérente avec les années précédentes et la tendance à la baisse sur le long terme est confirmée, malgré une légère augmentation observée pour tous les groupes. Cette baisse générale reste marquée en 2022 pour le cladocères herbivores avec des valeurs très similaires à 2021, alors que les groupes des cyclopoïdes, calanoïdes et cladocères carnivores ont présenté des valeurs d'abondance en légère augmentation par rapport aux valeurs mesurés en 2021.

#### 3.4. DYNAMIQUE SAISONNIERE DE DREISSENA SP.

Les abondances des larves de mollusques du genre *Dreissena sp.* étaient élevées dans la période estivale des années 2000 (Figure 7). Les valeurs plus élevées avaient été enregistrées jusqu'en 2010, période pendant laquelle les abondances étaient de l'ordre de 29-112x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>. A partir de 2011, une stabilisation des abondances est observée avec des abondances qui n'ont pas dépassé les 10.7x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>. Toutefois, depuis quelques années, il semblerait se produire un changement dans la phénologie habituelle des *Dreissena sp.* Les larves étaient normalement observées saisonnier habituel a changé avec une croissance des larves durant les mois d'hiver. Ce phénomène est très probablement dû à l'arrivée dans le Léman de l'espèce *Dreissena bugensis* en 2015. Cette espèce dont la reproduction a lieu plus précocement contrairement à *Dreissena polymorpha* déjà installée dès les années 1960. Une détermination à l'espèce des larves de *Dreissena sp.* Lés larves de janvier-février. Ce changement de phénologie induit par la reproduction précoce de *D. bugensis* est confirmée en 2022, avec un premier pic d'abondance observé au mois de février (1.3x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>). Le deuxième pic d'abondance, plus important (3x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>) est observé en juin, et le pic majeur est observé en septembre (5x10<sup>3</sup> ind m<sup>-2</sup>), plus cohérent avec la phénologie de *Dreissena polymorpha*.

# BIBLIOGRAPHIE

- Anneville, O., Chang, C.W., Dur, G., Souissi, S., Rimet, F., et Hsieh, C.H (2019). The paradox of re-oligotrophication: the role of bottom-up versus top-down controls on the phytoplankton community. Oikos, 128, 1666-1677.
- Anneville, O., Vogel, C., Lobry, J., et Guillard, J. (2017). Fish communities in the Anthropocene: detecting drivers of changes in the deep peri-alpine Lake Geneva. Inland Waters, 7, 65-76.
- Birnbaum, C. (2011): NOBANIS Invasive Alien Species Fact Sheet *Dreissena polymorpha*. From: Online Database of the European Network on Invasive Alien Species NOBANIS <u>www.nobanis.org</u>.
- Haltiner, L., Zhang, H., Anneville, O., De Ventura, L., DeWeber, J. T., Hesselschwerdt, J., Koss, M., Rasconi, S., Rothhaupt, K.-O., Schick, R., Schmidt, B., Spaak, P., Teiber-Siessegger, P., Wessels, M., Zeh, M., et Dennis, S.R. (2022). The distribution and spread of quagga mussels in perialpine lakes north of the Alps. Aquatic Invasions, 17.
- Lainé, L., Perga, M.E. (2015). Zooplancton du Léman. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2014, 127-136.
- Mcmahon, R.F. (1996). The physiological ecology of the zebra mussel, *Dreissena polymorpha*, in North America and Europe. American Zoologist, 36(3), 339-363.
- Rimet, F. (2022). Phytoplancton du Léman. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2021.
- Vogel, C. (2014). Influence du changement global sur les peuplements piscicoles des lacs perialpins Léman, Bourget et d'Annecy. Rapport de stage. Master 2 recherche, Université Claude Bernard Lyon 1. 27p.
- Utermöhl, H. (1958). Zür Vervollkommung der quantitative Phytoplankton Methodik. Mitt. Internat. Ver. Theor. Anqew. Limnol, 9, 1-38.



- Figure 1 : a. Evolution saisonnière comparée des biovolumes de zooplancton sédimenté et de la transparence des eaux en 2022. b. Evolution saisonnière de l'abondance des grands groupes zooplanctoniques microcrustacés (Léman, SHL2. Les dates correspondent aux dates de campagnes).
- Figure 1: a. Seasonal changes in zooplankton biovolume (black line) and water transparency (grey line) in 2022. b. Seasonal dynamic of the principal microcrustacean groups (Lake Geneva, SHL2. The dates correspond to the sampling dates).



- Figure 2 : Evolution saisonnière de l'abondance des cyclopoïdes en 2022 (Léman, SHL2. Les dates correspondent aux dates de campagnes).
- Figure 2: Seasonal dynamic of cyclopoids abundance in 2022 (Lake Geneva, SHL2. The dates correspond to the sampling dates).





Figure 3: Seasonal dynamic of the calanoids *Eudiaptomus gracilis* in 2022 (Léman, SHL2. The dates correspond to the sampling dates).



Figure 4 : Evolution saisonnière de l'abondance des Cladocères a. herbivores b. carnivores en 2022 (Léman, SHL2. Les dates correspondent aux dates de campagnes).

Figure 4: Seasonal dynamic of the abundance of a. herbivorous and b. carnivorous Cladocera in 2022 (Lake Geneva, SHL2. The dates correspond to the sampling dates).





Figure 5: Seasonal dynamic of a. total abundance and b. the identified taxa of Rotifera in Lake Geneva in 2022. The dates correspond to the sampling dates.

#### Rapport de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman, Campagne 2022, 2023















- Figure 6 : Evolution interannuelle de l'abondance moyenne des différentes catégories de zooplancton microcrustacéen (Léman, SHL2 ; moyenne de mars à septembre). En raison du manque d'échantillons, les années 2001, 2005, 2007, 2009 et 2015 n'ont pas été incluses. Pour l'année 2020 les moyennes ont été calculées de mai à septembre.
- Figure 6: Long-term pattern of abundances of the microcrustacean zooplankton (Lake Geneva, SHL2). Values are averaged for the period March-September, years 2001, 2005, 2007, 2009 and 2015 were not included. For 2020 values are averaged for the period Mai-September.



Figure 7 : Evolution interannuelle de la dynamique saisonnière de *Dreissena sp.* (Léman, SHL2). Les abondances sont exprimées en valeurs logarithmiques.

Figure 7: Interannual variability in seasonal dynamic of *Dreissena sp.* (Lake Geneva, SHL2). Abundances are expressed as logarithmic values.

### Equation 1 :

Abondance = N<sub>ind.ss.ech</sub> x (V<sub>ech.total</sub> / V<sub>ss.ech</sub>) x (H<sub>filtrée</sub> / V<sub>filtré</sub>)

Où : N<sub>ind.ss.ech</sub> est le nombre d'individus dénombrés dans le sous-échantillon, V<sub>ech.total</sub> est le volume de l'échantillon total ajusté (en ml), V<sub>ss.ech</sub> est le volume du sous-échantillon (en ml), H<sub>filtrée</sub> est la hauteur de colonne d'eau filtrée, ou la profondeur du prélèvement (50 m) et V<sub>filtré</sub> est le volume filtré par le filet (4.81 m<sup>3</sup>).

# RÉGIME ALIMENTAIRE DES CORÉGONES DU LÉMAN EN MILIEU PÉLAGIQUE

# WHITEFISH DIET IN THE PELAGIC ZONE OF LAKE GENEVA

#### CAMPAGNE 2022

PAR

## Orlane ANNEVILLE et Valérie HAMELET

Station d'hydrobiologie lacustre (INRAE-UMR/CARRTEL), BP 511, FR – 74203 Thonon les Bains Cedex

#### RÉSUMÉ

L'échantillonnage et l'analyse des contenus stomacaux d'adultes de corégones (<u>Coregonus lavaretus</u>) ont été réalisés selon le même protocole depuis 1999. En 2022, la taille moyenne des corégones analysés était de 43.0 cm. L'alimentation des corégones est principalement composée de cladocères (<u>Daphnia</u>, <u>Bythotrephes longimanus</u> et <u>Leptodora kindtii</u>), y compris les mois durant lesquels la communauté zooplanctonique est dominée par les copépodes. Les contributions relatives de ces 3 proies principales présentent des variations saisonnières très marquées et récurrentes d'une année à l'autre. Néanmoins, depuis 2021, la contribution des daphnies est en augmentation et en 2022, ce taxon représentait la majorité des proies ingérées en période hivernale et printanière. Les Bythotrephes demeurent le principal représentant du bol alimentaire en été et automne et les contributions mesurées en 2022 étaient particulièrement élevées par rapport à celles observées depuis 2005.

#### ABSTRACT

Whitefish (<u>Coregonus lavaretus</u>) sampling and stomach content counting have been carried out using the same protocol since 1999. In 2021, the mean length of the sampled fish was 43.0 cm. Whitefish feeds preferentially on Clacoderan (<u>Daphnia</u>, <u>Bythotrephes longimanus</u> and <u>Leptodora kindtii</u>) even during the months when copepods dominate the zooplankton community. Important modifications in the relative contribution of these target preys are observed at the annual scales. The contributions of daphnia have been increasing since 2021 and daphnia was the dominant prey during winter and spring in 2022. Bythotrephes uses to be the main prey during summer and autumnal, in 2022 its contributions were the highest ever recorded since 2005.

# 1. INTRODUCTION

Les poissons zooplanctonophages comme le corégone (*Coregonus lavaretus*) régulent les communautés planctoniques et influencent leur structure taxonomique (LAZZARO et LACROIX, 1995). Le suivi des contenus stomacaux de corégones mandaté par la CIPEL fournit de la donnée qui permet d'identifier ses principales proies et ainsi d'acquérir une meilleure connaissance sur l'écologie trophique de cette espèce. Dans le Léman, les proies du corégone présentent de fortes fluctuations d'abondance (RASCONI et al., ce rapport) et de dynamique annuelle (ANNEVILLE et al., 2007 ; ANNEVILLE et al., 2010). De telles évolutions dans la communauté zooplanctonique se traduisent, pour le corégone, par des changements en termes de disponibilité et d'accessibilité à ses proies, susceptibles de provoquer un réajustement de son comportement alimentaire ou/et d'impacter l'abondance de la population (ANNEVILLE et HAMELET. 2022). Ainsi, l'investigation des modifications du bol alimentaire du corégone en réponse aux pressions diverses que subit le lac, apporte une connaissance essentielle en un appui à de futurs actions de gestion ou de conservation de cette espèce emblématique mais fragilisée par le réchauffement climatique.

Ce document décrit les changements survenus dans le régime alimentaire du corégone au cours de l'année 2022 et l'évolution interannuelle, saison par saison, survenue depuis 2005.

# 2. MÉTHODOLOGIE

Le régime alimentaire des corégones est étudié à partir d'individus mis à disposition par un pêcheur professionnel pendant la période de pêche (janvier-septembre). Les poissons sont pêchés avec des filets dérivants dont la maille est égale à 48 mm de côté. La profondeur de pose du filet n'est pas fixe au cours de l'année mais varie en fonction du positionnement du poisson. Les filets sont relevés en fin de nuit, ce qui rend ces poissons utilisables pour l'étude des contenus stomacaux (PONTON, 1986). Etant donné la faible variabilité inter-individuelle, un échantillon de 10 poissons peut être considéré comme représentatif (PONTON, 1986, MOOKERJI et al., 1998, GERDEAUX et al., 2002). Chaque mois, un total d'environ 20 poissons sont récoltés pour avoir 10 estomacs suffisamment remplis. Le premier échantillonnage a été effectué le 26 janvier. En 2022, 180 poissons ont ainsi été échantillonnés et 90 individus ont été utilisés pour l'analyse des contenus stomacaux.

Le contenu stomacal est extrait au laboratoire, pesé et conservé dans une solution d'éthanol à 96%. Pour le comptage, le contenu stomacal est placé dans une éprouvette remplie d'eau et le volume du mélange ajusté à 30 ml, 40 ml ou 50 ml en fonction du poids du contenu stomacal. Après agitation, un sous-échantillon de 1 à 6 ml est prélevé pour le comptage qui est ensuite réalisé sous une loupe binoculaire dans une cuvette de Dolfuss. Ce volume est si besoin augmenté de façon à permettre le dénombrement d'au moins 100 individus d'une catégorie de proies, ou 50 individus s'il s'agit de chironomes. Les principales catégories de proies identifiées sont : copépodes (cyclopoïdes et calanoïdes), cladocères (bosmines, daphnies, *Leptodora* et *Bythotrephes*), chironomes (larves et nymphes).

Le volume de chaque catégorie de proie est estimé en multipliant le nombre des proies par un coefficient volumétrique extrait de données bibliographiques ou estimé par assimilation du volume des proies à un volume simple (sphérique ou ellipsoïde) (HYSLOP, 1980). Pour chaque poisson examiné, le pourcentage volumétrique des différentes catégories de proies est calculé.

# 3. RÉSULTATS

## **3.1. TAILLE DES POISSONS**

La taille moyenne des corégones dont les estomacs ont été analysés est de 43.0 cm, le plus petit poisson mesurant 36 cm et le plus gros 53 cm. Les poissons pêchés en février sont globalement plus grands. Les tailles des corégones échantillonnés présentent une tendance à la baisse jusqu'au mois de juin. Ceci est dû à l'apparition d'individus plus jeunes dans l'échantillon analysé (essentiellement des sujets de 4 ans en début d'année, puis 3 et 2 ans). Les tailles de ces poissons plus jeunes (2 ans) augmentent à partir de juillet, ce qui génère une hausse de la médiane de l'échantillon (figure 1).

## 3.2. COMPOSITION DU RÉGIME ALIMENTAIRE

## **3.2.1. DYNAMIQUE ANNUELLE**

L'alimentation des corégones est essentiellement composée de cladocères (figure 2), avec *Bythotrephes* qui dans le Léman est représenté par *B. longimanus* (RASCONI et al., ce rapport) et les daphnies. Ces deux taxons constituent en moyenne respectivement 54.8% et 42.4% du régime alimentaire. Les Leptodora, représentés dans la Léman par *L. kindtii* (RASCONI et al., ce rapport), ne constituent que 2.5% mais leur contribution est largement supérieure à celle des autres groupes identifiés dans les estomacs (copépodes et nymphes de chironomes) et dont les contributions sont inférieures à 0.5%.

Au cours de l'année 2022 le bol alimentaire du corégone présente une dynamique saisonnière très marquée. Il est essentiellement dominé par les daphnies de janvier à avril, puis par les *Bythotrephes* de mai à juin. Les *Leptodora* entrent dans l'alimentation des corégones dès le mois de mai, avec des contributions légèrement plus élevées en juillet et août mais bien plus faibles que celle des *Bythotrephes*.

## **3.2.2. DYNAMIQUE INTER-ANNUELLE**

Alors que depuis sept années consécutives le bol alimentaire des corégones était, en hiver, dominé par des *Bythotrephes* (figure 3), en 2022, les daphnies sont à nouveau la proie principale à cette époque de l'année (77.9%). La contribution des *Bythotrephes* est quant à elle, très basse (21.7%) et équivalente aux plus faibles contributions observées pour cette espèce en hiver.

Au printemps, le bol alimentaire est essentiellement composé de daphnies (74.6%). Les *Bythotrephes* qui depuis 2018 voyaient leurs contributions augmenter, ont une contribution relativement faible (24.7%). Ce changement de dynamique est probablement lié à l'augmentation des effectifs de daphnies observés en 2022 (RASCONI et al. ce rapport), soit une évolution qui suggère une amélioration en terme de disponibilité pour les poissons planctonophages.

Toutefois, en été, les daphnies sont quasiment absentes du bol alimentaire (0.7%) alors que les années précédentes, même si peu représentées, elles avaient une contribution plus élevée. Cette observation suscite donc des interrogations quant à la disponibilité des daphnies en été et l'importance de la prédation des corégones dans la dynamique de ce taxon zooplanctonique. Les cladocères carnivores dont le pic d'abondance est estival (RASCONI et al. ce rapport), sont généralement les proies dominantes observées dans les estomacs à cette période de l'année. En 2022, les corégones s'alimentent essentiellement de *Bythotrephes* dont les contributions sont les plus fortes observées sur la période 2005-2022 (92.5%). Quant aux les *Leptodora*, ils représentent une infime proportion de l'alimentation du corégone (6.6%).

En septembre (figure 3), la contribution de *Leptodora* (1.4%) est très inférieure à celle de 2020 (48.3%) et le bol alimentaire reste largement dominé par *Bythotrephes* (98.4%) qui depuis 2013, constitue la proie dominante à cette époque de l'année.

# 4. CONCLUSION

Comme pour les années précédentes, en 2022 le régime alimentaire de la fraction pélagique de la population de corégone est dominé par les cladocères. La dynamique saisonnière ressemble à celle des années précédentes, avec un pic d'abondance de daphnies au printemps et des contributions maximales pour les cladocères carnivores en période estivale et automnale. Enfin, la tendance à l'augmentation de la contribution des daphnies observée depuis 2021 semble se confirmer en 2022 mais uniquement pour les périodes hivernale et printanière.

Remerciements : Nous remercions Monsieur Desbiolles, pêcheur professionnel, pour nous avoir facilité le travail de prélèvement des estomacs sur les poissons.

# BIBLIOGRAPHIE

- Anneville O. et Hamelet V. (2022). Régime alimentaire des corégones du Léman en milieu pélagique. *Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut.*, Campagne 2021, 104-110.
- Anneville O., Molinero J.C., Souissi S., Balvay G. et Gerdeaux D. (2007) Long-term changes in the copepod community of Lake Geneva. *Journal of Plankton Research*, 29, i49-i59
- Anneville O., Molinero J.C., Souissi S., et Gerdeaux D. (2010) Seasonal and interannual variability of cladoceran communities in two peri-alpine lakes: uncoupled response to the 2003 heat wave. *Journal of Plankton Research*, 32, 913-925.
- Gerdeaux, D., Bergeret, S., Fortin, J. et Baronnet, T. (2002): Diet and seasonal patterns of food intake by *Coregonus lavaretus* in Lake Annecy, comparison with the diet of the other species of the fish community. *Archiv für Hydrobiologie*, 57 (Spec. Iss. Advanc. Limnol.), 199-207.
- Hyslop, E. J. (1980): Stomach content analysis a review of methods and their application. *Journal of Fish Biology*, 17, 411-429.
- Lazzaro, X. et Lacroix, G. 1995. Impact des poissons sur les communautés aquatiques. Limnologie générale. Pourriot et Meybeck, Collection d'écologie 25. Masson (Ed.). 648-686.
- Mookerji, N., Heller, C., Meng, H.J., BÜrgi, H.R. et MÜLLER, R. (1998): Diel and seasonal patterns of food intake and prey selection by *Coregonus sp.* in re-oligotrophicated Lake Lucerne, Switzerland. *Journal of Fish Biology*, 52(3), 443-457.
- Ponton, D. (1986): Croissance et alimentation de deux poissons planctonophages du lac Léman : le corégone (*Coregonus sp.*) et le gardon (*Rutilus rutilus*). Thèse Université Lyon 1, 156 pages + annexes.
- Rasconi, S., Anneville, O., Laine, L. (2023). Zooplancton du Léman. *Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut.*, Campagne 2022.



- Figure 1 : a. Répartition des tailles des poissons prélevés en 2022. Représentation en « boîte à moustache » où la barre en gras au travers de la boîte représente la médiane, le bas et le haut de la boîte correspondant respectivement au premier et troisième quartile.
- Figure 1: a. Distribution of the sizes of fish sampled in 2022. In the Whisker and Box-plot figure, the line through the box is at the same level as the median, the bottom and top of the box are the first and third quartiles respectively.



Figure 2 : Evolution mensuelle des pourcentages volumétriques des différentes catégories de proies dans les estomacs de corégone en 2022 au Léman.

Figure 2: Monthly changes in the percentages volume of the prey species in the stomachs of the whitefish in 2022 in Lake Geneva.

# **ANNEXES**



- Figure 3 : Evolution saisonnière de 2005 à 2022 des contenus stomacaux de corégones au Léman. Pour l'année 2015, le mois d'août n'a pas été pris en compte dans le calcul de la moyenne saisonnière, il en fut de même pour le mois d'octobre en 2009 et 2010, de janvier en 2009 et 2010, et d'octobre en 2022.
- Figure 3: Seasonal changes from 2005 to 2022 in the whitefish stomach contents in Lake Geneva. The months of August in 2015, October in 2009 and 2010, January in 2009 and 2010 and October in 2022 were not taken into account.

# FRAI DU CORÉGONE (COREGONUS SP.) ET DE LA PERCHE (PERCA FLUVIATILIS) DANS LE LÉMAN

# WHITEFISH (COREGONUS SP.) AND PERCH (PERCA FLUVIATILIS) SPAWNING IN LAKE GENEVA

#### CAMPAGNE 2022

PAR

# Chloé GOULON<sup>1,2</sup>, Marine VAUTIER<sup>1,2</sup>, Hervé ROGISSART<sup>1,2</sup>, Isabelle DOMAIZON<sup>1,2</sup>, Clément RAUTUREAU<sup>1,2</sup> et Jean GUILLARD<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> UNIV. SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL, 74200 THONON-LES-BAINS, FRANCE

2 PÔLE R&D ECLA (ECOSYSTÈMES LACUSTRES), OFB – INRAE – USMB, 74200 THONON-LES-BAINS, FRANCE

### RÉSUMÉ

Dans le cadre du développement d'indicateurs de l'impact du changement climatique dans le Léman, les phénologies de la reproduction de deux espèces de poissons, le corégone (Coregonus sp.) et la perche (Perca fluviatilis), sont suivies. Le suivi de la reproduction du corégone s'effectuait depuis 2016 à l'aide de filets benthiques multimailles, mais les données recueillies les dernières années se sont révélées insuffisantes pour mettre en évidence des liens avec les températures. L'échantillonnage n'était en effet plus adapté à l'effectif réduit de la population de géniteurs et les conditions météorologiques défavorables impactaient régulièrement la régularité du suivi. De ce fait, le suivi par pêche aux filets a été remplacé par des méthodes alternatives testées depuis 2018 et qui ont fait leurs preuves : l'ADNe, les comptages visuels et la caméra acoustique. La phénologie de reproduction pour l'hiver 2021/2022 est similaire à celle de l'année précédente aussi bien en termes de températures qu'en termes de dates du pic de reproduction. Les températures mesurées sont proches de celles de l'hiver 2015/2016 qui avaient retardé la reproduction. Une différence dans les structures en taille et/ou âge pourrait contrebalancer les effets des températures élevée. Les liens entre ces facteurs biologiques et les dates de reproduction seraient à investiguer. Ce suivi met également en évidence que les proxy d'activité ou d'abondance obtenus sont plus faibles que l'année précédente (entre deux et six fois), laissant supposer une diminution du nombre d'individus venant se reproduire sur le site étudié. En ce qui concerne la perche, la reproduction est suivie depuis 1984, à l'aide de frayères artificielles installées chaque année sur le même site de référence, à différentes profondeurs, à partir de début avril jusqu'à juin. Les variabilités inter-annuelles observées dans les dynamiques de frai étaient jusqu'à présent liées principalement aux fluctuations de la température de l'eau. Le suivi de la reproduction de la perche en 2022 a été comparé à celui de 2021. Pour la perche, en 2022 la reproduction a débuté au même moment qu'en 2021 et elle s'est accélérée en raison d'un réchauffement plus important en mai 2022 et de la présence de reproductrices de plus petite taille.

#### ABSTRACT

As part of the development of indicators of the impact of climate change in Lake Geneva, the reproductive phenologies of two fish species, whitefish (Coregonus sp.) and perch (Perca fluviatilis), are monitored. The monitoring of whitefish reproduction was carried out since 2016 using benthic multi-mesh nets, but the data collected in recent years were no longer sufficient to highlight links with temperatures. Sampling was no longer adapted to the reduced size of the spawning population and the weather conditions regularly impacted the regularity of monitoring. As a result, this monitoring was replaced by alternative methods tested since 2018 and which proved to be successful: eDNA, visual counting and acoustic camera. Temperatures are close to winter 2015-2016 which resulted to a late breeding. A difference in the structures in size and/or age could offset the effects of high temperatures.

The links between these biological factors and the dates of reproduction should be investigated. Monitoring also highlight that the activities and abundance proxy obtained are lower than the previous year (between two and six times), that can be explained by a reduction in the number of individuals coming to reproduce on the study site. In order to monitor perch reproduction, since 1984, artificial spawning grounds have been set up each year at the same reference site, at different depths, from early April through June. The inter-annual variability observed in the spawning dynamics is mainly linked to fluctuations in water temperature. The monitoring of perch spawning in 2022 was compared to that of 2021. Spawning in 2022 began at the same time as in 2021 and was accelerated due to a greater warming in May 2022 and to the presence of smaller females in the breeding population.

# 1. CONTEXTE ET OBJECTIF

Le changement climatique peut modifier la phénologie des organismes (Walther et al. 2002). Le régime thermique est en effet le principal facteur permettant le déclenchement du frai de nombreux poissons lacustres (Gillet 1989). Chez certaines populations de poissons du Léman des modifications dans la phénologie de la reproduction ont déjà été observées pour le gardon (*Rutilus rutilus*) et pour la perche (*Perca fluviatilis*) (Gillet and Dubois 1995, 2007; Gillet and Quétin 2006; Concastie et al. 2019). Le déclenchement du frai de la perche et du gardon a lieu au printemps et nécessite une hausse de la température de l'eau qui doit atteindre 10 °C. A l'inverse, le corégone (*Coregonus sp.*) et l'omble chevalier (*Salvelinus alpinus*) fraient à la fin de l'automne et au début de l'hiver lorsque les températures de l'eau descendent en dessous d'une valeur seuil (7-8 °C environ pour les deux espèces). Avec le changement climatique, ces valeurs seuils devraient être atteintes plus précocement pour les espèces « d'eau chaude » (perche et gardon) et plus tardivement pour les espèces « d'eau froide » (corégone et omble chevalier), modifiant ainsi les dates de frai pour ces espèces.

L'objectif est de réaliser un suivi sur le long terme de la phénologie du frai du corégone et de la perche afin d'obtenir un indicateur du changement climatique. Plus précisément, il s'agit : 1- d'estimer la date du début/de la fin du frai, son apogée et de préciser le lien avec la température ; 2- de caractériser les géniteurs présents sur les sites de frai (taille, âge).

Pour le corégone, les opérations tests consistant à capturer les géniteurs qui furent menées en 2015/2016 ont permis de confirmer l'intérêt de l'étude et sa faisabilité. Au cours de la période 2016-2019 diverses adaptations de protocole (type de filets, profondeur de pose) ont eu lieu afin d'augmenter les effectifs et d'étudier plus finement la phénologie. Cependant, malgré les adaptations effectuées, les effectifs capturés restaient faibles, en particulier depuis 2017-2018, en lien avec la baisse constatée dans la pêche du stock et donc du nombre de géniteurs. Des méthodes alternatives ont donc été testées depuis 2018 et mises en place afin d'étudier la phénologie afin de pallier au manque d'effectifs de poissons capturés et de plus en mettant en place des méthodes non invasives : comptage visuel, ADN environnemental, caméra acoustique. Les résultats obtenus avec ces méthodes ayant fait leurs preuves, elles ont depuis l'hiver 2021/2022 totalement remplacé le suivi par pose de filets benthiques, et les résultats obtenus avec ces méthodes non-invasives sont présentées dans ce rapport.

Afin de pouvoir suivre la phénologie de reproduction de la perche et d'étudier la population de géniteurs, des frayères artificielles sont mises en place chaque année en avril devant le port de l'UMR CARRTEL (INRAE – USMB), depuis 1984, suivant le protocole de Gillet et Dubois (2007). Des études antérieures ont montré que le nombre de rubans d'œufs déposés sur les frayères artificielles est un indicateur fiable du nombre de génitrices présentes dans la zone (Gillet et al. 2013). Ce dispositif a l'avantage d'attirer de nombreuses femelles et facilite l'observation d'un grand nombre de rubans d'œufs. En 2022, la collecte de données a pu s'effectuer dans de bonnes conditions. Les résultats sont comparés à l'année 2021.

## 2. MATERIEL ET METHODES

## 2.1. COREGONE

## 2.1.1. ADN ENVIRONMENTAL (ADNE)

Le suivi ADNe de la reproduction du corégone dans le Léman a été mis en place depuis 2018 par INRAE, et suite aux résultats positifs obtenus, cette méthode a été retenue pour suivre la phénologie de reproduction du corégone et remplace les pêches scientifiques aux filets maillants qui étaient trop dépendantes des contraintes météorologiques et étaient plus invasives. L'ADNe est l'ADN libéré dans l'environnement par les organismes vivant dans un milieu, et cet ADN libéré est extrait à partir d'une matrice environnementale, ici l'eau. Il s'agit donc d'une méthode non-invasive,

qui permet d'identifier les organismes vivant dans, ou à proximité, du milieu étudié, et de quantifier l'intensité du signal ADN libéré en lien avec le nombre d'individus et/ou leur activité de reproduction (ex : relargage de gamètes). Une approche par PCR digitale (dPCR) appliquée à l'ADNe a été employée pour le suivi de la phénologie du corégone. Il s'agit d'une méthode prometteuse pour estimer l'abondance de poissons (Capo et al. 2020) et qui s'est révélée efficace pour suivre la phénologie de la reproduction du corégone dans son milieu (Vautier et al. 2023).

Le suivi ADNe a été réalisé du 25 novembre 2021 au 25 janvier 2022. Les prélèvements et la filtration des échantillons d'ADNe sont réalisés comme indiqué dans le protocole détaillé de Vautier et al. (2021) et présenté dans Vautier et al., 2023. Une fois par semaine, des échantillons d'eau de 200 mL ont été prélevés en sub-surface (10/20 cm sous la surface de l'eau) tout le long de la zone où les filets étaient installés (Figure 1). En tout, 20 sous-échantillons sont prélevés à chaque sortie, pour un volume total de 4 L d'eau. Les flacons, les bouteilles d'eau et tout le matériel qui sera amené à être en contact avec l'eau prélevée ont été préalablement décontaminés au peroxyde d'hydrogène 10 % puis rincés trois fois à l'eau ultra-pure. Les prélèvements d'eau sont réalisés l'après-midi entre 13h30 et 15h30, soit avant l'arrivée des corégones sur site (détermination de l'arrivée faite par la caméra acoustique, voir protocole ciaprès). Une fois collectée dans les bouteilles, l'eau est filtrée au travers de cartouches stériles (Sterivex de porosité 0.45 µm) dans les 2 h qui suivent le prélèvement. Les échantillons sont ensuite conservés dans du tampon de préservation (EDTA 40 mM, Tris-HCl (pH 8) 50 mM and sucrose 0,75 M), et stockés à -20°C.



Plan d'échantillonnage

- Figure 1 : Plan d'échantillonnages pour le suivi de la reproduction du corégone. Rectangles oranges = transects de comptages visuels. Triangle vert = cône de la caméra acoustique. L'eau pour l'ADNe est prélevée tout le long de la zone (20 x 200 mL = ligne bleue en pointillés représentant le transect)
- Figure 1: Sampling plan for monitoring whitefish reproduction. Orange rectangle = visual counting transect. Green triangle = acoustic camera cone. Water for eDNA is sampled all along the area (20 times 200 mL).

Le suivi par ADNe a été arrêté en se basant sur les comptages par observation visuelle (voir ci-après la description de la méthodologie). L'ADN est extrait des cartouches congelées en suivant le protocole détaillé dans Vautier et al. (2023). Ce protocole utilise le kit d'extraction NucleoSpin® Soil (MACHEREYNAGEL) avec des adaptations spécifiques à l'utilisation des cartouches Sterivex. L'ADN est ensuite élué dans 30 µL de buffer SE préalablement chauffé à 55 °C, quantifié au Nanodrop (Thermo Scientific) et stocké à -20 °C. L'ADN a ensuite été analysé en PCR digitale (dPCR) en suivant le protocole décrit dans Vautier et al., 2023 Les amorces utilisées et ciblant le corégone sont celles décrites dans Hulley et al. (2019). Les dPCR sont réalisées avec le système Bio-Rad QX200 ddPCR (Bio-Rad, Temse, Belgium) avec 4 µL d'ADNe et un volume total de 20 µL. Les analyses ont été faites avec le logiciel Quantasoft de Bio-Rad version 1.7.4.0917. Les résultats sont exprimés en nombre de copies d'ADN par litre d'eau filtré.

## 2.1.2. COMPTAGES VISUELS

Des comptages visuels ont été également effectués sur le même site d'étude afin d'obtenir un indicateur d'activité des corégones (Figure 1). Cet indicateur s'obtient en dénombrant les individus identifiés comme corégone par un/e expert/e (Marine Vautier) depuis la rive au niveau du site d'étude (zone de frai). Ce suivi a été effectué entre le 26 novembre 2021 et le 25 janvier 2022 à raison d'une ou de deux sorties par semaine (deux fois quand l'activité était détectée comme la plus intense). Les poissons identifiés sont comptés depuis la rive du lac sur le même site d'étude après le coucher du soleil (~19h00) et à l'aide d'une lampe torche (450 Lumens). Chaque transect (6 au total) est échantillonné pendant 3 minutes en effectuant un réplica (comptage à l'aller et au retour) toujours par le/la même expert/e. Le risque de double comptage n'est pas exclu mais ce protocole permet d'obtenir un proxy d'activité et non d'abondance. Les poissons ne sont comptabilisés que lorsqu'ils étaient formellement identifiés comme des corégones. Durant le suivi hivernal 2021/2022, 16 opérations de comptage consécutives. Les comptages visuels n'ont pas été systématiquement réalisés les mêmes jours que les prélèvements ADNe. Les comptages visuels ont été arrêtés lorsque plus aucun corégone n'a été observé sur le site d'étude pendant 3 dates consécutives.

## 2.1.3. CAMÉRA ACOUSTIQUE

La caméra acoustique est également une méthode non invasive de plus en plus utilisée pour le suivi des populations piscicoles et l'apport d'informations sur le comportement et la morphologie des individus (Martignac et al. 2015). Cette technologie s'appuie sur l'émission de sons à haute fréquence (de l'ordre du Méga Hertz). Composée de multifaisceaux (nombre = 148), elle offre une résolution d'image proche d'une qualité vidéo (Belcher et al., 2001) en pénétrant l'eau sur de plus longues distances, même avec une turbidité élevée (Mueller et al., 2006). Pour l'observation de la phénologie du corégone sur le Léman, cette technologie a été utilisée (Figure 1) et le matériel employé se compose d'une caméra ARIS Explorer 3000 paramétrée dans la gamme basse de fréquence disponible (1,8 MHz) afin d'obtenir une zone d'échantillonnage représentant un cône dont la portée est de 16.3 m pour une largeur maximale de 8.3 m. En enlevant la zone proche de la caméra (rayon de de 1.1 m) et une zone de détection limitée audelà de 13 m, la surface échantillonnée est d'environ 42 m<sup>2</sup>. La fréquence utilisée est très haute, elle est considérée comme n'ayant pas d'influence sur le comportement des poissons (Simmonds and MacLennan 2005). Le dispositif a été installé à l'extrémité nord du site de la piscine municipale et est positionné en direction de la berge (zone propice à la reproduction du corégone) (Figure 1 et 2). Le dispositif est resté en place du 9 décembre 2021 au 11 février 2022.

Cette technologie génère une grande quantité de données. À raison d'1 To tous les 10 jours, l'enregistrement des fichiers a été fait sur disque dur SSD de 4 To avec un remplacement régulier. Concernant la stratégie d'acquisition des données, elle a été programmée pour un enregistrement en continu avec création d'un nouveau fichier toutes les 10 minutes pour assurer une protection des données et faciliter la gestion post-traitement.

Le pré-traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel ARISfish (ver. 2.6.2 ; Sound Metrics Corp.). L'arrièreplan sur les enregistrements, composé de substrat d'objets statiques ou mobiles renvoyant un écho d'intensité inférieure à 22 cm<sup>2</sup> (Cluster Sizes, Min) a été supprimé à partir de l'algorithme adaptatif « Contiguous Samples Over Threshold » (CSOT) (Sound Metrics, 2019). Ce seuil prend en compte l'énergie minimale renvoyée par l'espèce cible (corégone). Ainsi cet algorithme permet de filtrer les fichiers sources en capturant toutes les données contenant des corégones, tout en supprimant un nombre maximum de données sans passages de corégones. Le volume de données est ainsi réduit afin d'optimiser la suite des analyses.



- Figure 2 :
   vue 3D d'une installation type et du cône de détection avec la transcription de l'image acoustique sous

   ARISFish ; vidéo : <a href="https://www6.lyon-grenoble.inrae.fr/carrtel\_fre/La-communication/Videos/Suivi-de-la-phenologie-du-coregone-Coregonus-lavaretus-sur-le-Leman-avec-la-camera-acoustique-ARIS">https://www6.lyon-grenoble.inrae.fr/carrtel\_fre/La-communication/Videos/Suivi-de-la-phenologie-du-coregone-Coregonus-lavaretus-sur-le-Leman-avec-la-camera-acoustique-ARIS</a>
- Figure 2:
   3D view of a typical installation and the detection cone with the transcription of the acoustic image in

   ARISFish; movie:
   <u>https://www6.lyon-grenoble.inrae.fr/carrtel\_fre/La-communication/Videos/Suivi-de-la-phenologie-du-coregone-Coregonus-lavaretus-sur-le-Leman-avec-la-camera-acoustique-ARIS</u>

Après avoir effectué le pré-traitement, le logiciel Sonar5-pro (ver. 608.32 ; Balk et Lindem, 2021) a été utilisé pour détecter automatiquement les cibles individuelles et extraire les informations (Martignac et al. 2021) afin d'étudier la phénologie du corégone en zone littorale au cours de la saison de reproduction. En post-traitement, seuls les individus présentant les caractéristiques morphométriques similaires à celle du corégone sur le site ont été sélectionnés sur l'ensemble des données, soit des individus de plus de 0,20 m et moins de 0,60 m via R. De plus, les données sur les deux premiers mètres et les zones contenants des échos de macrophytes et/ou des cibles inconnues ont été aussi exclus des analyses. L'indicateur obtenu est un indicateur d'activité en nombre de détections (échos) par pas de temps journalier.
#### **2.1.4. PÊCHES EXCEPTIONNELLES**

Chaque année pendant le pic de reproduction, les pêcheurs professionnels procèdent à des captures de géniteurs afin de récolter les gamètes à des fins d'alevinage, sous couvert de l'administration. Ces pêches sont dites « pêches exceptionnelles ». Pendant l'hiver 2021/2022, les pêches exceptionnelles se sont déroulées sur plusieurs jours sur le site de Thonon. Ces données ne couvrant pas toute la période sont utilisées afin de complémenter les autres méthodes. Le proxy d'abondance est exprimé en nombre d'individus capturés par filet (captures par unité d'effort). Les détails concernant le mode de capture sont présentés dans l'Arrêté portant sur l'autorisation de captures et de ventes de géniteurs de corégone et d'omble chevalier en période de protection des salmonidés du Léman N°DDT-2022-1422.

Pour l'ensemble des méthodes présentées dans ce présent rapport, la détermination du proxy d'abondance ou d'activité et la fréquence d'acquisition des données est présentée au tableau 1.

- Tableau 1 :
   Proxies d'abondance ou d'activités utilisés dans le rapport et fréquences d'acquisition des données pour les différentes méthodes
- Table 1:Abundance or activity proxies used in the present report and frequencies of data acquisition for the different<br/>methods

| Méthodes               | Proxy d'abondance ou d'activité                             | Fréquence d'acquisition des<br>données                              |
|------------------------|---|---|
| ADNe                   | Concentration d'ADN environnemental<br>(copies.L-1)         | 1 fois par semaine  |
| Comptages visuels      | Nombre d'individus identifiés comptés                       | 1 à deux fois par semaine   |
| Caméra acoustique      | Nombre de détections (échos) par pas<br>de temps journalier | En continu puis transformé en pas<br>de temps journalier ou horaire |
| Pêches exceptionnelles | Captures par filet par les pêcheurs<br>professionnels       | Pendant le pic de reproduction                                      |

# 2.2. PERCHE

Afin de pouvoir suivre la phénologie de reproduction de la perche, des frayères artificielles sont mises en place chaque année en avril devant le port de l'UMR CARRTEL - INRAE, depuis 1984, suivant le protocole de Gillet et Dubois (2007) (Figure 3). Ces frayères sont constituées d'un cadre en PVC de 1 m de hauteur et 2 m de largeur, qui maintient un grillage dans lequel sont entrelacées des branches d'if commun (*Taxus baccata*). Les frayères sont stabilisées en position verticale par l'intermédiaire de flotteurs positionnés sur le haut et de poids sur le bas. A partir des années 1990, les frayères sont installées à 4 m, 8 m et 12 m de profondeur, où les perches ont l'habitude de se reproduire (Gillet and Dubois 1995). Une ligne avec des capteurs de température (type Tinytag ; TG-4100) est mise en place dans la zone des frayères pour enregistrer les températures à 4 m, 8 m et 12 m de profondeur. Les frayères sont relevées deux fois par semaine pour compter et mesurer les rubans d'œufs à chaque profondeur avant de les remettre à l'eau. Chaque femelle pond des œufs sous forme d'un ruban unique (Thorpe 1977) dont la longueur et la largeur sont proportionnelles à leur taille (Gillet et al. 1995 ; Dubois et al. 1996). La profondeur de la frayère est vérifiée avant et après chaque relève à l'aide d'un sondeur à main Plastimo ECHOTEST II.



- Figure 3 : Disposition théorique des frayères artificielles à différentes profondeurs (-4, -8 et -12 m) à proximité du port de l'UMR CARRTEL (INRAE- USMB).
- Figure 3: Theoretical layout of artificial spawning grounds at different depths (-4, -8 and -12 m) near the port of UMR CARRTEL (INRAE-USMB).

Pour les deux espèces, le début et la fin du frai sont estimés lorsque les seuils de 10 % et 90 % des effectifs observés (géniteurs ou rubans d'œufs) sont atteints.

# 3. RESULTATS

#### 3.1. COREGONE

#### 3.1.1. HIVER 2021/2022

Les échantillonnages et observations ont tous pu être réalisés au moins une fois par semaine. Les variations des proxies d'abondance et d'activités sont présentés dans le tableau 2 pour le suivi 2021/2022 et pour l'année précédente. Pour l'ensemble des proxies analysés sur l'ensemble de la saison de pêche on note une diminution des proxies d'abondance ou d'activité pour 2021/2022 en comparaison à l'hiver 2020/2021. Cette baisse d'abondance pourrait indiquer une baisse du nombre de géniteurs présents dans la zone échantillonnée.

- Tableau 2 :Proxies d'abondance ou d'activité pour les méthodes qui encadrent toute la période de reproduction pour les<br/>deux dernières années. Pour la caméra acoustiques les données ont été ré-analysées avec la même méthode<br/>(analyse automatique) afin de rentre les données comparables.
- Table 2:Abundance or activity proxies for methods that that cover the entire breeding period for the past two years.For the acoustic camera, the data was re-analyzed with the same method (automatic analysis) in order to use<br/>comparable data.

| Méthodes          | Proxy d'abondance ou d'activité<br>2020/2021 | Proxy d'abondance ou d'activité<br>2021/2022 |  |  |  |
|-------------------|--|--|--|--|--|
| ADNe              | 36 639 copies/L d'eau filtré sur 10<br>dates | 5723 copies/L d'eau filtré sur 10<br>dates   |  |  |  |
| Comptages visuels | 397 corégones comptés                        | 185 corégones comptés                        |  |  |  |
| Caméra acoustique | 14 710 echos sur 36 jours<br>d'acquisition   | 1985 échos sur 52 jours<br>d'acquisitions    |  |  |  |

Les résultats pour 2021/2022 (comparaison ADNe, comptage, captures par pêches exceptionnelles, caméra acoustique) sont présentés en Figure 4. Pour plus d'informations sur les comparaisons entre l'ADNe et le comptage, consulter Vautier et al., 2023.





Au cours de l'hiver 2021/2022, une augmentation des proxies d'abondance a été observée entre le 6 et le 9 décembre (semaine 49) pour les trois méthodes (ADNe, comptages visuel et caméra acoustique).

L'apogée est atteint entre le 21 (semaine 51) et le 27 (semaine 52) décembre pour la dynamique estimée par l'ADNe et le 22 décembre (semaine 51) pour les comptages visuels. Les pêches exceptionnelles mettent en avant une augmentation importante des captures entre le 20 et le 21 décembre (semaine 51), ce qui corrobore l'augmentation des corégones observés lors des comptages visuels effectués les 20 et 22 décembre. Les données journalières obtenues avec la caméra acoustique mettent en évidence une distribution bimodale avec un premier pic le 10 décembre et un second avec une activité importante le 28 décembre. Après le premier pic, une diminution s'observe jusqu'au 20 et 21 décembre 2021. Une nouvelle augmentation de la fréquence des cibles s'observe jusqu'au 25 décembre 2021. Un pic majeur s'observe le 28 décembre 2021 avec près de 236 cibles détectées sur la journée. Lorsque le nombre d'échos est sommé à la semaine la dynamique se rapproche de celles obtenues par les autres méthodes avec une période d'activité majeure entre les semaines 50 et 52. Le pic est obtenu en semaine 51 comme les comptages visuels.

Une baisse d'abondance significative est constatée dès le 30 décembre (semaine 52) pour les comptages visuels, et à partir du 3 janvier (semaine 1) pour l'ADNe. Pour les données de la caméra acoustique, mis à part les fortes valeurs obtenues le 28 décembre la cinétique décroît la même semaine à partir du 30 décembre (semaine 52). Une reprise de l'activité est cependant constatée le 4 janvier (semaine 1) pour ensuite rebaisser la semaine suivante.

Avec un enregistrement en continu, la caméra acoustique permet d'obtenir des informations tous les jours à des pas de temps fins, notamment sur les rythmes d'activité horaires. Ces données mettent en évidence de fortes variations journalières de l'activité de reproduction. Les prélèvements ADNe et les comptages visuels sont ponctuels (prélèvement ou observations durant quelques heures dans la journée, 1 à 2 fois par semaine). Les échelles spatiales sont également différentes, ces deux dernières méthodes intègrent le signal de la reproduction sur l'ensemble du site de Ripaille (plusieurs centaines de mètres), tandis que la caméra n'observe la reproduction que sur quelques mètres. On constate par exemple que le 30 décembre aucun écho n'a été observé avec la caméra acoustique, alors que des corégones ont été observés en comptages visuels. Le 4 janvier de nombreux échos ont été observés avec la caméra, mais ce pic tardif n'a pas été identifié avec la même ampleur par les autres méthodes même si une légère augmentation du nombre d'individus identifié par comptages est à noter pour le 6 janvier. Les méthodes utilisées sont

donc complémentaires, avec une meilleure définition spatiale pour l'ADNe et les comptages visuels alors que la caméra acoustique offre une meilleure définition temporelle. Il existe tout de même des similitudes entre les résultats obtenus avec toutes ces méthodes, avec notamment un début de reproduction entre le 6 et le 9 décembre (semaine 49), et un maximum d'activité estimé entre le 21 et le 28 décembre. Des différences sont constatées entre la caméra et les autres méthodes notamment du point de vue de la distribution lorsque les données sont regardées à l'échelle journalière. Cependant, lorsque les données sont sommées à la semaine (somme des échos obtenus par la caméra) la distribution obtenue par la caméra est proche de celles des comptages visuels et de l'ADNe. L'hypothèse avancée pour expliquer les différences pour certains jours entre la caméra et les deux autres méthodes résiderait dans une plus faible abondance des individus et une répartition moins homogène sur la rive. Il est ainsi possible que la baisse d'activité journalière constatée par la caméra lors du pic obtenu soit due à une répartition différente des poissons le long du littoral. Les comptages visuels nous informent que la distribution diffère selon les transects et les dates avec notamment moins d'observations sur le transect sur lequel la caméra est positionnée (Annexe 2). De plus avec cette faible abondance, les résultats seraient plus sensibles aux variations journalières.

La dynamique de reproduction a été déterminée en 2021/2022 par les comptages visuels qui ont été réalisés avec plus de campagnes que l'ADNe et donc serait le meilleur compromis vis-à-vis des contraintes temporelles et spatiales, mais nécessite la mobilisation de personnel en dehors des heures classiques de travail. Le 12 décembre (10 % de captures totales), la période de reproduction avait débuté. La date correspondant à 50 % des effectifs se situe le 20 décembre, et le 22 décembre correspond à la date où le maximum d'individus observés a été constaté (47 corégones) (Figure 5).



Figure 5 : Effectifs bruts (bleu) et cumulés (en orange, exprimés en pourcentage) de corégones observés par comptage visuel au cours de la saison de reproduction 2021-2022.

Figure 5: Numbers (blue) and cumulative numbers (in orange, expressed as a percentage) of whitefish observed by visual counting during the 2021-2022 breeding season.

#### **3.1.2. COMPARAISON INTERANNUELLE DE LA PHÉNOLOGIE**

Les données obtenues dans le cadre du suivi de la phénologie, exprimées en effectifs cumulés sur l'ensemble des données, ont été comparées aux données des années précédentes, avec les pêches aux filets qui possédaient des captures suffisantes pour étudier la dynamique, c'est-à-dire les hivers 2015-2016 à 2017-2018, et les comptages visuels pour l'hiver 2020/2021 et 2021/2022 (Figure 6). Pour plus de détails sur les années et méthodes d'échantillonnages (filets, ADNe, comptages visuels et caméra acoustique) consulter l'Annexe 1 et Rogissart et al., 2023.

Les données obtenues dans le cadre du suivi de la phénologie, exprimées en effectifs cumulés sur l'ensemble des données, ont été comparées pour les années pour lesquelles il n'y a pas de biais lié à un manque dans l'échantillonnage et à un effectif trop faible (Figure 8). D'après les données analysées, la saison de reproduction débuterait plus précocement que pour les deux premiers hivers de suivis 2015/2016 et 2016/2017. Le début de la reproduction serait proche de l'hiver 2020/2021. Pour ces deux hivers, les températures sont très proches. Les données des températures en sub-surface obtenues en novembre et décembre 2020 et 2021 au point SHL2 confirment les températures élevées observées, similaires à celle obtenues lors de l'hiver 2015/2016 pour laquelle la température de l'eau était particulièrement chaude. Les températures chaudes en 2015/2016 avaient entrainé un décalage dans la période de reproduction.

Comme l'année précédente, une dynamique étroite (début en semaine 50 et fin de la reproduction en semaine 51) et peu en lien avec les températures pourrait s'expliquer par la dominance de peu de générations dans la pêche, mais l'influence des facteurs liés à l'âge et à la taille des individus sur la phénologie serait à approfondir. Des analyses ont débuté avec la caméra acoustique afin de déterminer la taille des individus détectés de façon semi-automatique (Rogissart et al. 2023), ce qui permettra d'avoir en plus du proxy d'activité, une information sur les structures en tailles des individus présents sur le site.



- Figure 6:Effectifs cumulés calculés à partir des pêches aux filets pour les hivers 2015/2016 (trait plein orange),<br/>2016/2017 (trait plein bleu), 2017/2018 (trait plein vert) et calculés à partir des comptages visuels en<br/>2020/2021 (trait plein rouge) et 2021/2022 (trait plein gris). Données de températures moyennes journalières<br/>mesurées à 2 m de profondeur dans le port de INRAE (traits pointillés orange : 2015/2016, bleu : 2016/2017,<br/>vert : 2017/2018, rouge 2020/2021 ; gris : 2021/2022)
- Figure 6: Cumulative numbers obtained from scientific fishing for the winters of 2015/2016 (solid orange line), 2016/2017 (solid blue line), 2017/2018 (solid green line) and calculated from visual counts in 2020 /2021 (solid red line) and 2021/2022 (grey). Daily average temperature data measured at 2 m depth in INRAE port (dotted orange lines: 2015/2016, blue: 2016/2017, green: 2017/2018, red 2020/2021, grey: 2021/2022)

#### 3.2. PERCHE

Les données de 2022 ont été comparées à celles de 2021 (Figure 7). En 2022, 21 relèves de frayères ont pu être effectuées avec 792 rubans récoltés. Le nombre de rubans est 16 fois plus important qu'en 2021 (49 rubans avaient été récoltés). Le nombre de rubans est en lien avec le nombre de génitrices présentes dans la zone (Gillet et al. 2013).

C'est à 8 m et 12 m de profondeur que le nombre de rubans est le plus important (391 et 399 respectivement), avec une quasi-absence de rubans constatée à 4 m de profondeur (2 rubans soit moins de 0.01 % du total). Un changement vers des profondeurs plus importantes a été constaté au cours du temps avec une raréfaction de la dépose des rubans à 4 m au profit des frayères à 8 et 12 m, en particulier depuis 2015 (Goulon et al. 2022).

En 2022, le nombre de rubans à 12 m est équivalent au nombre de ruban à 8 m pouvant souligner la présence d'une forte génération de perches utilisant l'ensemble des substrats disponibles aux profondeurs favorables.



Figure 7 : Nombre de rubans de perches récoltés en a) 2022 et en b) 2021par frayère à -4 m (bleu), -8 m (orange) et -12 m (gris). Les courbes représentent les températures relevées à -4 m (en bleu), à -8 m (en orange) et à -12 m (en gris) de profondeur.

Figure 7: Number of perch ribbons harvested in a) 2022 and b) 2021 per spawning ground at -4 m (blue), -8 m (orange) and -12 m (grey). The curves represent the temperatures recorded at -4 m (in blue), at -8 m (in orange) and at -12 m (in grey) in depth.

En 2022, le frai débute la première semaine de mai comme en 2021 pour des températures proches de 10°C (Figure 8).

Les dates d'apogées diffèrent cependant avec des dates plus précoces pour 2022 en comparaison avec 2021 (12 mai en 2022 contre 20 mai en 2021). La date des 50 % correspond à la date du 11 mai en 2022 tandis qu'en 2021 la date estimée se situerait aux alentours du 17 mai. Enfin la date des 90 % est également plus précoce en 2022 qu'en 2021 (20 mai en 2022 contre aux alentours du 7 juin en 2021)

En 2021 comme en 2022 les températures ont augmenté fin avril expliquant des dates similaires de début de la reproduction. Cependant 2021 a été marqué par de multiples évènements venteux de fortes intensités empêchant les températures d'augmenter avant le 20 mai, ce qui n'est pas le cas en 2022 avec des températures qui augmentent de façon progressive au cours du temps.





Figure 8 : Comparison of average temperatures (at -8 and -12 m depth), between 2022 (blue) and 2021 (red), spawning dynamics for the year 2022 (blue) and 2021 (red) in cumulative numbers of ribbons, expressed in percentage, collected on artificial spawning grounds at all depths (-4, -8 and -12 m).

La structure en taille a également une influence sur la dynamique de la reproduction. Les perches de plus petites tailles ont tendance à frayer de façon plus précoce que celles de plus grandes tailles (Gillet et Dubois 2007). Les tailles des rubans obtenus dans le cadre du suivi de la reproduction de la perche ont pu être comparées entre 2021 et 2022 (Figure 9). En 2022, la taille des rubans est significativement plus faible qu'en 2021 avec une valeur médiane en 2022 à 25 mm contre 35 mm en 2021. Ainsi en 2022, la présence de perches de plus petite taille aurait pu induire une un pic de reproduction plus précoce qu'en 2021. Ceci va dans le même sens que les températures qui ont engendré une dynamique globale de reproduction plus précoce pour cette année de suivi. Le mois de mai est particulièrement chaud (moyenne inter-stations de + 3 degrés par rapport à la moyenne 1991-2020, Annexe V du rapport CIPEL).



Figure 9:Répartition en largeur des rubans collectés en 2021 (rose) et en 2022 (bleu).Figure 9:Distribution in width of the ribbons collected in 2021 (pink) and in 2022 (blue).

# 4. CONCLUSION

Concernant le suivi de la reproduction du corégone, les trois méthodes montrent une bonne concordance et de la complémentarité pour décrire cette phase du cycle de vie. En raison d'une bonne définition spatiale et de bons résultats d'inter-calibration avec la méthode de pêche aux filets (voir Vautier et al., 2023) les données obtenues par comptages visuels en 2021/2022 ont été comparées avec celles obtenues les années précédentes. Cependant il est à souligner que cette méthode reste contraignante pour le personnel (travail de nuit). Les comptages visuels mettent en évidence une dynamique de reproduction similaire à l'hiver 2020/2021 avec des températures proches. Les températures sont similaires à l'hiver 2015/2016 où la reproduction avait été tardive. Ces différences pourraient s'expliquer par des structures en taille et âges différentes. Malheureusement ces méthodes ne permettent pas pour l'instant de caractériser les géniteurs présents sur les sites de frai (taille, âge) même si des développements sont en cours avec la caméra acoustique. Cependant, tous les proxies d'activités obtenus sont plus faibles que l'année précédente (entre deux et six fois), laissant supposer une diminution du nombre d'individus venant se reproduire sur le site de Ripaille.

Pour la perche, la comparaison a pu être effectuée avec l'année 2021. En 2022, le début du frai est similaire à 2021 et la dynamique s'accélère ensuite en lien avec un réchauffement progressif des eaux. Ainsi en 2022, les dates du pic et de la fin de frai sont plus précoces qu'en 2021. La présence de plus petites perches qu'en 2021 pourrait également expliquer ou contribuer à une fraie plus précoce. En 2022, la dynamique du frai serait globalement plus précoce en lien avec les températures de l'eau plus élevées et la présence de plus petites perches dans la population.

# BIBLIOGRAPHIE

- Balk H, Lindem T (2021) Sonar4 and Sonar5-Pro post processing systems: Operator manual version 606.23, 489 p. Lindem Data Acquisition, Oslo (Norway).
- Belcher, E., Matsuyama, B., & Trimble, G. (2001). Object identification with acoustic lenses. In OCEANS, 2001. MTS/IEEE Conference and Exhibition (pp. 6–11). Honolulu, HI: IEEE.
- Capo, E., G. Spong, S. Koizumi, I. Puts, F. Olajos, H. Königsson, J. Karlsson, and P. Byström. 2020. Droplet digital PCR applied to environmental DNA, a promising method to estimate fish population abundance from humic-rich aquatic ecosystems. Environmental DNA 3: 343–352. doi:10.1002/edn3.115
- Concastie, G., J. Guillard, and C. Goulon. 2019. Etude de la dynamique de la population et de la phénologie de la reproduction de la perche (Perca fluviatilis) dans le Léman. suivi halieutique Convention Cantons VD, VS, GE, OFEV.
- Dubois, J.-P., C. Gillet, S. Bonnet, and Y. Chevalier-Weber. 1996. Correlation between the size of mature female perch (Perca fluviatilis L.) and the width of their egg strands in Lake Geneva. Annales Zoologici Fennici **33**: 417–420.
- Gillet, C. 1989. Le déroulement de la fraie des principauxpoissons lacustres. Hydroécol. Appl. 1: 117–143. doi:10.1051/hydro:1989006
- Gillet, C., and J. P. Dubois. 1995. A survey of the spawning of perch (Perca fluviatilis), pike (Esox lucius), and roach (Rutilus rutilus), using artificial spawning substrates in lakes. Hydrobiologia **300–301**: 409–415. doi:10.1007/BF00024482
- Gillet, C., and J. P. Dubois. 2007. Effect of water temperature and size of females on the timing of spawning of perch Perca fluviatilis L. in Lake Geneva from 1984 to 2003. Journal of Fish Biology **70**: 1001–1014. doi:10.1111/j.1095-8649.2007.01359.x
- Gillet, C., J. P. Dubois, and S. Bonnet. 1995. Influence of temperature and size of females on the timing of spawning of perch, Perca fluviatilis, in Lake Geneva from 1984 to 1993. Environ Biol Fish 42: 355–363. doi:10.1007/BF00001465
- Gillet, C., C. Lang, and J. P. Dubois. 2013. Fluctuations of perch populations in Lake Geneva from 1984 to 2011 estimated from the number and size of egg strands collected in two locations exposed to different fishing practices. Fish Manag Ecol **20**: 484–493. doi:10.1111/fme.12037
- Gillet, C., and P. Quétin. 2006. Effect of temperature changes on the reproductive cycle of roach in Lake Geneva from 1983 to 2001. Journal of Fish Biology **69**: 518–534. doi:10.1111/j.1095-8649.2006.01123.x
- Goulon, C., G. Concastie, F. Keck, C. Gillet, L. Espinat, and J. Guillard. 2022. Shifting perch reproduction phenology in response to climate change.
- Martignac, F., A. Daroux, J.-L. Bagliniere, D. Ombredane, and J. Guillard. 2015. The use of acoustic cameras in shallow waters: new hydroacoustic tools for monitoring migratory fish population. A review of DIDSON technology. Fish and Fisheries **16**: 486–510. doi:https://doi.org/10.1111/faf.12071
- Rogissart, H., C. Rautureau, F. Cattanéo, C. Goulon, and J. Guillard. 2023. OPTHYLACS : Suivi de la reproduction du corégone (Coregonus sp.) dans le Léman à l'aide d'une caméra acoustique.
- Simmonds, J., and D. N. MacLennan. 2005. Fisheries acoustics: theory and practice, Blackwell, Oxford, UK.
- Thorpe, J. 1977. Synopsis of biological data on the perch Perca fluviatilis Linnaeus, 1758 and Perca flavescens Mitchill, 1814, Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Vautier, M., C. Chardon, C. Goulon, J. Guillard, and I. Domaizon. 2023. A quantitative eDNA-based approach to monitor fish spawning in lakes: Application to European perch and whitefish. Fisheries Research 264: 106708. doi:10.1016/j.fishres.2023.106708
- Walther, G.-R., E. Post, P. Convey, and others. 2002. Ecological responses to recent climate change. Nature **416**: 389–395. doi:10.1038/416389a

# ANNEXES

# ANNEXE 1.

Comparaison des différentes méthodes de suivi de la reproduction du corégone (filets, ADNe, comptages visuels et caméra acoustique) entre les années 2016 et 2022. Les rectangles représentent la durée des observations. Le trait noir représente le maximum



#### ANNEXE 2.

Nombre de corégones observés par comptages visuels sur les différents transects.



# MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX DU RHÔNE AMONT ET DU LÉMAN

# MICROPOLLUTANTS IN THE WATER OF THE UPPER RHÔNE RIVER AND IN LAKE GENEVA

#### **CAMPAGNE 2022**

PAR

#### Cécile PLAGELLAT

DIRECTION GÉNÉRALE DE L'ENVIRONNEMENT – DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL, URBAIN ET RURAL DIVISION PROTECTION DES EAUX (PRE) – CHIMIE DES EAUX ET PCAM CHEMIN DES BOVERESSES 155 -CP33 CH-1066 EPALINGES

# **Adrien ORIEZ**

SECRÉTARIAT DE LA COMMISSION INTERNATIONALE POUR LA PROTECTION DES EAUX DU LÉMAN AGROSCOPE – CHANGINS – BÂTIMENT DC, CP 1080, CH – 1260 NYON 1

# Nathalie CHEVRE

FACULTÉ DES GÉOSCIENCES ET DE L'ENVIRONNEMENT UNIVERSITÉ DE LAUSANNE, GÉOPOLIS 3630, CH-1015 LAUSANNE

# Hélène BOURGEOIS, Marion JAUSSI, et Thierry PRALONG

SERVICE DE L'ENVIRONNEMENT, SECTION EAUX DE SURFACE ET DÉCHETS AVENUE DE LA GARE 25, CP 670, CH – 1950 SION

# RÉSUMÉ

La surveillance des micropolluants dans les eaux du Rhône amont, principal affluent du Léman, et dans le Léman lui-même, est un enjeu majeur de la CIPEL. Cette surveillance comprend entre autres le suivi de pesticides et de résidus médicamenteux dans les eaux.

Dans le Rhône amont, 129 pesticides, 35 résidus médicamenteux (dont la guanylurée, produit de dégradation de la metformine), 2 anticorrosifs, 4 composés organiques (le 1,4-dioxane, le méthyl tertbutyl éther – MTBE, la benzidine et son métabolite le 4-aminobiphenyl) ont été analysés toutes les deux semaines en 2022. De plus, 17 substances alkylées per- et poly-fluorées (PFAS) ainsi que l'acide trifluoroacétique (TFA)ont été recherchés dans le Rhône à la Porte du Scex. En 2022, la grande majorité des concentrations en pesticides et celles des résidus médicamenteux ont respecté l'Annexe 2 de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux). A une occasion, les substances glyphosate et dinoterb ont dépassé ou atteint la valeur 0.1 µg/L dans le Rhône.

Les charges annuelles totales de pesticides ont été estimées à 167 kg et celles des résidus médicamenteux à 4'777 kg pour 2022. C'est une baisse en comparaison avec 2021 où 259 kg de pesticides avaient transité à la Porte du Scex et 6'314 kg pour les résidus médicamenteux. La charge annuelle du 1,4-dioxane poursuit sa baisse observée déjà en 2021 (230 kg contre 560 kg en 2021 et 798 kg en 2020).

Dans le Léman, 161 pesticides, 76 résidus médicamenteux, 2 anticorrosifs, 4 composés organiques (le 1,4-dioxane, le méthyl tertbutyl éther – MTBE, la benzidine et son métabolite le 4-aminobiphenyl), ainsi que 25 éléments traces métalliques, ont été mesurés au printemps et à l'automne à différentes profondeurs. 18 pyréthrinoïdes ont également été cherchés par l'EAWAG, en complément d'investigations menées en 2021. Ce programme de surveillance de la qualité de l'eau du Léman a une finalité essentiellement de "contrôle de la ressource en eau de boisson", pour permettre l'alimentation en eau potable de plus de 900'000 personnes.

Les teneurs en pesticides et en métaux dans le Léman satisfont aux exigences requises pour l'environnement ainsi que pour les eaux de boisson au sens des législations suisse et française.

Pour les résidus médicamenteux (, seules l'azithromycine, la clarithromycine et le diclofénac ont une valeur seuil définie dans la législation suisse. Leur présence dans l'environnement n'est toutefois pas souhaitable, notamment dans des eaux destinées à l'alimentation en eau potable, comme celles du Léman.

#### ABSTRACT

Monitoring micropollutants in the upstream Rhone River, the main tributary of Lake Geneva, and in Lake Geneva itself, is of major importance to the CIPEL. Surveillance includes monitoring pesticides and pharmaceutical residues in the lake's waters.

In the upstream Rhone River, 129 pesticides, 35 pharmaceutical residues (including guanylurea, breakdown products of metformin), two anticorrosives, four organic compounds (1,4-dioxane, MTBE, benzidine and its metabolite 4-aminobiphenyl) were analyzed every 2 weeks in 2022. Moreover, 17 PFASs as well as trifluoroacetic acid (TFA) were studied in the Rhone at Porte du Scex. In 2022, the vast majority of the pesticide and pharmaceutical residue concentrations respected Annex 2 of the OEaux regulations for the protection of water (Ordonnance sur la protection des eaux; OEaux). On one occasion, glyphosate and dinoterb substances exceeded or reached the value  $0.1 \mu g/L$  in the Rhone.

The total annual loads of pesticides was estimated at 167 kg and those of pharmaceutical residues at 4777 kg for 2022. This is a decrease compared to 2021 when 259 kg of pesticides had transited to Porte du Scex and 6314 kg of pharmaceutical residues. The annual load of 1,4-dioxane continues the decrease already observed in 2021 (230 kg versus 560 kg in 2021 and 798 kg in 2020).

In Lake Geneva, 161 pesticides, 76 pharmaceutical residues, two anticorrosives, four organic compounds (1,4dioxane, MTBE, benzidine and its metabolite 4-aminobiphenyl), as well as 25 metal trace elements, were measured in the spring and autumn at different depths. Eighteen pyrethroids were also studied by EAWAG, in addition to the investigations conducted in 2021.

The objective of this program monitoring the quality of the water of Lake Geneva is essentially one of surveillance of the drinking water resource to provide drinking water to a population of more than 900,000 people.

The pesticide and metal levels in Lake Geneva satisfy the requirements for the environment as well as for drinking water with regard to both Swiss and French legislation.

For pharmaceutical residues only azithromycin, clarithromycin, and diclofenac had a threshold value defined in Swiss legislation. Their presence in the environment is not desirable, however, notably in waters used for drinking water such as Lake Geneva.

# 1. INTRODUCTION

La présence de micropolluants dans les eaux du bassin versant lémanique et du lac est une préoccupation majeure de la CIPEL. Une surveillance active consacrée aux micropolluants dans les eaux du Léman est nécessaire afin de garantir et pérenniser l'usage des eaux du lac pour l'alimentation en eau potable moyennant un traitement réputé simple. De manière bisannuelle, la CIPEL surveille la présence des micropolluants dans les eaux du lac grâce à un programme d'analyses qu'elle actualise régulièrement en fonction de l'évolution de sa connaissance de la provenance de certaines substances et de leurs effets sur les milieux aquatiques ou la santé humaine.

Depuis janvier 2006, un contrôle systématique et continu de la qualité des eaux du Rhône en amont du Léman a également été mis en place par le Service de l'Environnement (SEN) du canton du Valais. En effet, 75 % des eaux qui alimentent le lac proviennent du Rhône.

Le suivi de la qualité des eaux du Rhône s'effectue notamment par des mesures de pesticides utilisés en agriculture, par des particuliers et issus des productions industrielles ainsi que de certains résidus médicamenteux, qui proviennent de l'industrie ou de la consommation domestique. Ces données permettent également de contrôler si les mesures prises par les industries du bassin versant du Rhône sont efficaces ; de vérifier la bonne corrélation entre les résultats du Rhône et les analyses d'autocontrôle effectuées chaque année par les entreprises ; ainsi que le respect des exigences cantonales en matière de micropolluants.

Le but du présent rapport est de mettre en relation les mesures effectuées dans le Rhône amont avec celles réalisées dans le Léman, ceci pour améliorer la compréhension des apports de micropolluants au lac. Le Rhône mis à part, les autres sources potentielles de micropolluants du Léman ne sont pas évaluées dans ce rapport.

# 2. ECHANTILLONNAGE

#### 2.1. RHÔNE

#### 2.1.1. PORTE DU SCEX

La station de prélèvement et d'échantillonnage automatique de la Porte du Scex (coordonnées 2'557'659 / 1'133'280 CH1003+/LV95) est intégrée dans le réseau national de surveillance continue des cours d'eau (NADUF) de la Confédération helvétique (figure 1). Depuis janvier 2006, le système d'échantillonnage permet l'analyse des micropolluants en collectant un échantillon moyen de 2 litres pendant 14 jours, à une fréquence de 3 prises aliquotes par heure. L'échantillon est récolté directement dans un flacon en verre au sein d'une enceinte réfrigérée à 5°C et échangé par un nouveau flacon manuellement. Lorsque le jour du prélèvement est férié, l'OFEV et ses partenaires reportent la collecte de l'échantillon d'un jour. L'échantillon est ensuite expédié rapidement au laboratoire en charge des analyses (Scitec Research SA). En 2022, 25 échantillons composites ont été prélevés. L'échantillon prévu au 8 novembre 2022 n'a pas pu être prélevé en raison d'un problème d'appareillage à la station. La fréquence de prélèvement est majoritairement de 14 jours en 2022 avec quelques exceptions à 13 et 15 jours (Annexe 7).

# 2.2. AMONT-AVAL DES SITES DE VIEGE ET MONTHEY

Du 28 février au 1<sup>er</sup> mars et du 28 au 29 novembre 2022, des échantillons moyens sur 24 heures ont été prélevés par des préleveurs portables ISCO fonctionnant avec des batteries dans le Rhône à 5 lieux différents. Ces 5 points de prélèvement, en amont et en aval de Viège, en aval de Martigny et en amont et en aval de Monthey, permettent d'évaluer ponctuellement l'impact des grands sites industriels. Les deux périodes de prélèvements correspondent à des périodes d'étiage du Rhône. A la fin du prélèvement, les échantillons ont été expédiés au laboratoire en charge des analyses (Scitec Research SA), pour déterminer la concentration de l'ensemble des substances (Annexe 8). A noter que lorsque le volume des prélèvements n'est pas suffisant, ce volume est complété par un prélèvement ponctuel d'eau au moment de la fin de l'échantillonnage. Le préleveur situé à Martigny a été emporté en raison de la montée des eaux lors de la campagne de novembre, un échantillon instantané a été donc effectué le 29 novembre 2022. Plus de détails sont fournis en Annexe 9.

#### 2.3. CONTRÔLES DES INDUSTRIES VALAISANNES

Toutes les grandes industries valaisannes doivent régulièrement analyser leurs eaux usées pour détecter une multitude de micropolluants. Il ne s'agit ici pas seulement de produits phytosanitaires, mais également de résidus médicamenteux. Les résultats des analyses doivent être transmis au Service de l'environnement du canton du Valais (SEN) et, si nécessaire, des mesures supplémentaires sont exigées pour réduire les pollutions à la source ou pour traiter les eaux usées. De plus, il est demandé aux industries de procéder à des investigations afin de déterminer l'écotoxicité et la toxicité humaine de ces multitudes de substances, ce qui est contrôlé par le SEN ou par d'autres autorités. En fonction de la toxicité et en tenant compte de l'état de la technique, le SEN fixe ensuite des limites de charge et/ou de concentration, où les industries doivent prouver par des analyses régulières qu'elles sont respectées.



- Figure 1 : Localisation de la station Porte du Scex sur le Rhône (ID OFEV = 2009, coordonnées 2'557'659 / 1'133'280 CH1003+/LV95) et des sites industriels importants sur le territoire du Valais
- Figure 1 : Location of the Porte du Scex station on the Rhône River (position 2'557'659 / 1'133'280 CH1003+/LV95) and the main industrial sites in Valais

# 2.4. LÉMAN

Pour la surveillance des teneurs en métaux et en pesticides, des échantillons à quatre profondeurs sont prélevés deux fois par année au centre du Léman, à la station SHL2 (figure 2 et tableau 1), au printemps, après le brassage des eaux et en automne, en période de stratification. En 2022, le brassage des eaux a atteint la profondeur de 130 m contre 145 m en 2021. Les échantillons pour les résidus médicamenteux sont prélevés trois fois par année (hiver, début de l'été et automne) à 4 profondeurs. En 2022, un screening à haute résolution a également été réalisé dans le Léman à partir d'échantillons prélevés en juin et octobre à la station SHL2. De plus, dans le cadre de l'action T8.4 de la CIPEL « Elaborer et mettre en œuvre une stratégie de surveillance des micropolluants dans l'eau, les sédiments et les poissons » des analyses supplémentaires ont été effectuées en octobre sur la baie de Vidy et le delta de la Dranse (France).



- Figure 2 : Situation du point de prélèvement station SHL2, Baie de Vidy et Delta de la Dranse
- Figure 2 : Location of the sampling site SHL2 station, Bay of Vidy and Dranse Delta

| Tableau 1 : | Dates des campagnes de prélèvements p | oour 2022 dans le Léman |
|-------------|---------------------------------------|-------------------------|
|-------------|---------------------------------------|-------------------------|

| Table 1 : | Dates of sampling programme for 2022 in Lake Geneva |
|-----------|---|
|-----------|---|

| Station               | Substances   | Profondeurs   | Janv.<br>19/01/2022 | Mars<br>21/03/2022 | Juin<br>21/06/2022 | Oct.<br>04/10/2022 |
|-----------------------|--|---|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                       | Eléments traces métalliques  | mélange 1:1 des niveaux                               |                     | х                  |                    | Х                  |
|                       | (totaux et dissous)  | (Im + 30 m, 200 m + 305 m)                            |                     | v                  |                    | v                  |
|                       | Ivianganese  | 275, 300, 305 et 309 m                                |                     | X                  |                    | X X                |
|                       | Pesticides et metabolites  | 1, 30, 100 et 305 m                                   |                     | X                  | N N                | X                  |
|                       | Residus medicamenteux  | 1,15, 100 et 305 m                                    | X                   |                    | X                  | X                  |
| <b>CU12</b>           | Residus medicamenteux  | 30 m  |                     |                    |                    | X                  |
| SHL2                  | 1-4 Dioxane, Benzotriazole,<br>Tolyltriazole, Benzidine, 4-amno-<br>biphényl et MTBE | 15, 100 m   | х                   |                    | х                  |                    |
|                       | Pyréthrinoïdes et organophosphates   | mélange 1:1 des niveaux<br>(1m + 30 m, 200 m + 305 m) |                     |                    | Х                  | х                  |
|                       | Screening Haute Résolution Masse<br>Spectrométrie (HRMS)                             | mélange 1:1 des niveaux<br>(1m + 30 m, 200 m + 305 m) |                     |                    | х                  | х                  |
|                       | Eléments traces métalliques<br>(dissous)   | Prélèvement avec une<br>bouteille intégratrice        |                     |                    |                    | х                  |
| Delta de<br>la Dranse | Pesticides   | Prélèvement avec une bouteille intégratrice           |                     |                    |                    | х                  |
|                       | Résidus médicamenteux  | Prélèvement avec une bouteille intégratrice           |                     |                    |                    | х                  |
|                       | Eléments traces métalliques<br>(dissous)   | Prélèvement avec une<br>bouteille intégratrice        |                     |                    |                    | х                  |
| Baie de<br>Vidy       | Pesticides   | Prélèvement avec une<br>bouteille intégratrice        |                     |                    |                    | х                  |
|                       | Résidus médicamenteux  | Prélèvement avec une<br>bouteille intégratrice        |                     |                    |                    | х                  |

# 3. METHODOLOGIE

La liste complète des substances recherchées est donnée en Annexe 2 (pesticides), Annexe 3 (résidus médicamenteux), Annexe 4 (autres substances) et Annexe 5 (substances Eawag). Le tableau 2 indique le nombre de substances recherchées par catégorie à la Porte du Scex et à la station SHL2 ainsi que les substances analysées communes.

Pour le Rhône amont, la liste comprend 129 pesticides, 35 principes *résidus médicamenteux*, deux anticorrosifs (le benzotriazole et le tolyltriazole), quatre composés organiques (le 1,4-dioxane, le méthyl tertbutyl éther – MTBE, la benzidine et son métabolite le 4-aminobiphenyl), le mercure (seul élément trace), ainsi que 16 substances alkylées per- et poly-fluorées (PFAS) ainsi que l'acide trifluoroacétique (TFA). Parmi les 35 *résidus médicamenteux* analysés, 10correspondent à une production industrielle connue mais ne sont pas nommés dans ce rapport pour des questions de confidentialité. La substance connue sous le nom d'API-6 n'a pas pu être analysée en 2022 en raison de problèmes analytiques. Les substances cibazépine, NOV-14-BOC et le S-métholachlor ont été retirées pour la campagne 2022. Ces 3 substances n'étaient pas analysées dans le Léman.

Pour le Léman, la liste comprend 161 pesticides, 76 résidus médicamenteux, 2 anticorrosifs (identique au Rhône), 4 composés organiques (identique au Rhône), ainsi que 25 éléments traces métalliques, qui ont été mesurés au printemps et à l'automne à différentes profondeurs. 18 pyréthrinoïdes (pesticides) ont également été recherchés par l'Eawag en 2021. La liste des substances recherchées évolue au fil des années. Par exemple, le glyphosate, le glufonisate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) ont été ajoutés au suivi depuis 2015 et les 4 métabolites du chlorothalonil ont été recherchés pour la première fois en 2020.

Tableau 2 :Evolution du nombre de substances analysées dans le Rhône (Porte du Scex) et dans le Léman (SHL2)Table 2 :Evolution of the number of substances analysed in the Rhone (Porte du Scex) and in Lake Geneva (SHL2)

| Substance   | Pesticides |       | Résidus<br>médicamenteux |       | Anticorrosifs |       | Elémen<br>métal | ts traces<br>lliques | Composés<br>organiques |       |
|-------------|------------|-------|--------------------------|-------|---------------|-------|-----------------|----------------------|------------------------|-------|
| Echantillon | Rhône      | Léman | Rhône                    | Léman | Rhône         | Léman | Rhône Léman     |                      | Rhône                  | Léman |
| 2020        | 130        | 144   | 38                       | 67    | 2             | 2     | -               | 26                   | 4                      | 4     |
| 2021        | 130        | 159   | 38                       | 73    | 2             | 2     | 1               | 25                   | 15                     | 4     |
| 2022        | 129        | 161   | 35                       | 76    | 2             | 2     | 1               | 1 25                 |                        | 4     |
| Substances  |            |       |                          |       |               |       |                 |                      |                        |       |
| communes    | 129        |       | 25                       |       | 2             |       | 0               |                      | 4                      |       |

# 3.1. ANALYSES

# 3.1.1. PESTICIDES

Depuis 2021, les analyses sur les eaux du Rhône et du Léman sont faites par le même laboratoire. La recherche de pesticides est effectuée par le laboratoire SCITEC Research SA à Lausanne. Ce laboratoire est accrédité selon la norme ISO CEI LEN 17025 (2017) ainsi qu'auprès du Département de la Santé de l'Etat de New-York (NYDOH), dans le cadre du programme ELAP (Environmental Laboratory Approval Program). Les analyses de pyréthrinoïdes ont été faites par l'Eawag.

Pour l'analyse des pesticides autre que le glyphosate et l'AMPA, les eaux brutes du Léman sont pré-concentrées à partir d'un échantillon de 500 mL d'eau passé sur une phase solide (SPE offline). Après élution des cartouches SPE, l'extrait est analysé par chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur de spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS). La limite de quantification (LOQ) est comprise entre 0.002 µg/L et 0.010 µg/L selon les échantillons et, lorsque c'est possible, elle atteint 0.001 µg/L (Annexe 2).

Pour le glyphosate et l'AMPA, les analyses sont effectuées par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/MS) après dérivatisation puis extraction sur phase solide.

Pour les pyréthrinoïdes, l'extraction a été faite en phase liquide/liquide avec un facteur de concentration de 4000. La phase organique est ensuite évaporée sous azote jusqu'à 50 µL. L'analyse de ces extraits a ensuite été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par ionisation chimique sous pression atmosphérique. Par rapport à la mesure de 2021, un instrument GC-APCI-MS de même

configuration mais d'un fabricant différent a été utilisé pour les mesures. L'instrument utilisé est un GC 7890B avec échantillonneur automatique 7693A d'Agilent couplé à un spectromètre de masse Waters Xevo TQ- XS APGC v2.0. Le volume d'injection était de 3 µL. Les limites de quantification (MLOQ) dans cette mesure sont pour certaines substances plus élevées que celles rapportées dans le rapport précédent de la campagne 2021.

Pour les échantillons du Rhône amont, la préconcentration susmentionnée n'est pas encore effective en 2022. Les limites de quantification se situent donc entre 0.001 et 0.1  $\mu$ g/L et dans la grande majorité à 0.01  $\mu$ g/L (soit une LOQ dix fois plus haute que sur le Léman). L'année prochaine, les limites de quantification sur la plupart des substances seront diminuées.

# **3.1.2. RÉSIDUS MÉDICAMENTEUX**

Comme pour les pesticides, les échantillons sont analysés par le laboratoire SCITEC Research SA (Lausanne) par LC-MS/MS. Des narcotiques et des substances hormonales sont également incluses (Annexe 3).

# **3.1.3. ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES**

Pour le Léman, les analyses des éléments traces métalliques ont été centralisées dans un même laboratoire afin d'avoir les limites de quantifications adaptées. Ainsi, les analyses d'éléments trace métalliques totaux, anciennement effectuées par le SCAV de Genève, ont été reprises par le laboratoire de la protection des eaux et de l'environnement du service de l'écologie de l'eau du canton de Genève (SECOE) en 2020. La méthode utilisée par le SECOE permet l'analyse de 25 éléments traces métalliques (Annexe 1). Depuis 2014, ce laboratoire analyse pour la CIPEL certains éléments trace métalliques dissous. Le dosage s'effectue par ICP-MS. L'analyse du chrome représente la somme du chrome III et du chrome VI qui ne sont pas différenciés par ICP-MS.

Pour le Rhône Amont, seul le mercure est analysé par le laboratoire de l'environnement du canton de Fribourg, avec une limite de quantification de  $0.001 \ \mu g/L$ .

# 3.1.4. COMPOSÉS ORGANIQUES

En dehors des pesticides et résidus médicamenteux, d'autres composés organiques sont analysés (Annexe 4). L'analyse du 1,4- dioxane a été ajoutée à la campagne de suivi du Léman depuis 2017 suite aux valeurs mesurées dans le Rhône amont et sa nappe, la campagne a été reconduite en 2021. De plus, le benzotriazole et le tolyltriazole, détectés dans les eaux usées et dans le Rhône, ont été rajoutés pour la campagne 2020 du Léman de même que le MTBE détecté en 2018 dans les eaux du Rhône. Les analyses de la benzidine et du 4-aminobiphényl, substances ajoutées à la campagne 2019 du Léman, ont été reconduites en 2022. Ces substances sont analysées par le laboratoire SCITEC Research SA.

L'an dernier, dans le Rhône amont, 11 PFAS avaient été analysés par le laboratoire SCITEC Research SA de janvier à avril. Cette analyse a été reconduite en 2022 en ajoutant 6 substances PFAS additionnelles (PFDoDA, PFDS, PFHpS, PFPeS, PFTA et TFA) et en abaissant la limite de quantification. Le PFOSA a été analysé lors de la 2<sup>ème</sup> campagne amont-aval des sites industriels. La limite de quantification du TFA est élevée (1 µg/L) comparé aux autres PFAS (1 ou 2 ng/L). Cette substance fait l'objet d'une campagne nationale pour déterminer ses différentes sources (OFEV, 2023).

# **3.1.5. CALCULS DES CHARGES**

Pour faire le lien entre les concentrations retrouvées dans le Rhône et le Léman, on estime la quantité totale des substances qui atteint les eaux du Léman par un calcul de charge. Les concentrations des pesticides et *résidus médicamenteux* ont été multipliées par les débits moyens à la Porte du Scex durant la période de prélèvement. Depuis 2021, dans les situations où une substance était détectée (>LOD) mais à une teneur inférieure à la limite de quantification la moitié de la LOQ a été prise en compte dans son calcul de charge. Il s'agit d'une estimation qui peut sur- ou sous-évaluer la charge réelle. Avant 2021, la valeur de 0.005 µg/L était appliquée à toutes les substances détectées mais non-quantifiables (<LOQ) pour leur calcul des charges. Les limites de quantification (LOQ) sont variables selon les substances et le développement des méthodes analytiques. C'est pourquoi, toutes les charges estimées avant 2021 et figurant dans le présent rapport ont été recalculées en appliquant la concentration LOQ/2 pour les substances détectées et non-quantifiables. Pour les substances non-détectées (<LOD), la charge apportée au Léman par le Rhône est considérée comme nulle.

Les débits du Rhône utilisés pour l'estimation des charges en amont en aval des sites industriels sont issus des stations de mesures de l'OFEV. Dans le cas du site industriel de Viège, il s'agit des stations de mesure Rhône-Brig (ID : 2346), Vispa (ID : 2351) et la Lonza (ID : 2269). Pour le site industriel de Monthey, la station de mesure la plus proche est celle de l'OFEV Rhône-Porte du Scex (ID : 2009). Entre les stations de prélèvement « amont CIMO » et « Satom », il y a le cours d'eau vaudois la Gryonne, dont les mesures de débit ne sont pas disponibles, qui peut diluer les eaux du Rhône tout comme les rejets d'eaux pluviales sur ce tronçon.

#### **3.1.6. ANALYSES DE SCREENING**

En 2021, des analyses en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) ont été effectuées à l'EAWAG afin de faire un screening et ainsi permettre de détecter des substances nouvelles ne faisant pas partie du suivi ciblé de la qualité des eaux du Léman. Ces analyses ont été reconduite en 2022 afin de pouvoir de confirmer les résultats obtenus en 2021.

# 4. **RESULTATS**

# 4.1. PESTICIDES

#### 4.1.1. RHÔNE

#### 4.1.1.1. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION TOTALE EN PESTICIDES A LA PORTE DU SCEX

Sur un total de 129 pesticides, seulement 6 substances ont été quantifiées (>LOQ) dans le Rhône à la Porte du Scex durant l'année 2022 et 6 substances ont été détectées (>LOD) mais non quantifiées (<LOQ). Les substances quantifiées (>LOQ) sont le glyphosate, et son principal produit de dégradation, l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), le diuron, le métalaxyl, le fluométuron et le bicyclopyrone. Leurs concentrations sont en-dessous de la valeur limite de 0.1  $\mu$ g/L ou des autres valeurs-limites spécifiées par l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux). En effet, la concentration la plus haute était de 0.061  $\mu$ g/L pour le glyphosate (fin avril). L'amidosulfuron, le foramsulfuron et le spinosad n'ont pas été quantifiés dans le Rhône contrairement à 2021. Les substances détectées (>LOD) mais non quantifiées (<LOQ) sont le dinoterb, le fénanmol, le foramsulfururon, l'iodosulfuron, la mésotrione et la trifluarine (Annexe 8). En termes de nombre de substances, c'est une baisse par rapport à 2021 où 14 pesticides étaient détectés et 7 quantifiés sur toute l'année.

Le glyphosate et l'AMPA sont retrouvés quasiment toute l'année dans le Rhône, avec une augmentation au printemps (avril-juin), une baisse en juillet et août et une augmentation à partir de septembre. L'herbicide glyphosate qui est commercialisé aussi bien pour l'agriculture professionnelle que pour l'utilisation domestique est régulièrement quantifié dans le Rhône depuis plusieurs années.

L'herbicide fluométuron (CAS : 2164-17-2) a été quantifié deux fois dans le Rhône en avril à une concentration maximale de 0.018 µg/L. Cet herbicide, qui n'est pas commercialisé en Suisse, est considéré comme très toxique pour les algues. L'estimation de la valeur PNEC de cet herbicide est de 0.32 µg/L dans les eaux douces soit une concentration environ 18 fois plus haute que la valeur trouvée dans le Rhône (ECHA, dossier consulté le 28.03.2023). L'herbicide bicyclopyrone, non commercialisé en Suisse, a été quantifié à deux occasions en décembre à hauteur de 0.011 µg/L (LOQ = 0.01 µg/L). Cet herbicide n'a pas de dossier d'enregistrement européen. Les études écotoxicologiques disponibles sur le site de l'US-EPA indiquent que la substance présente une toxicité de l'ordre du mg/L pour les organismes aquatiques (poissons, invertébrés, algues et diatomées).



Sommes des concentrations en pesticides Station de mesure Porte du Scex

- Figure 3 : Somme des concentrations de pesticides quantifiés dans le Rhône à la Porte du Scex de 2017-2022. Le nombre de substances analysées (N) était de 129 en 2022, N = 130 en 2021 et 2020, N = 116 en 2019, N = 113 en 2017. Seules les substances quantifiées (>LOQ) sont additionnées. Toutes les sommes sont en dessous de la valeur-seuil de tolérance établie par l'ordonnance OPBD (=0.5 µg/L)
- Figure 3 : Sum of pesticide concentrations quantified in the Rhône River at the Porte du Scex from 2017 to 2022. The number of substances analyzed (N) was 129 in 2022, N=130 in 2021 and 2020, N=116 in 2019 and N=113 in 2017. The sum of pesticides contains only the substances that are quantified by the analyses (>LOQ). Each sum, between 2017 and 2022, is below the tolerance threshold value elaborated by the ordonnance OPBD (= 0.5 µg/L)

La valeur de tolérance de l'ordonnance OPBD (RS 817.022.11) qui est fixée à 0.5  $\mu$ g/L pour la somme des concentrations de pesticides mesurés, n'a pas été dépassée en 2022, tout comme les 9 dernières années (BOURGEOIS et al. 2022). En effet, la somme des pesticides à la Porte du Scex est inférieure à 0.1  $\mu$ g/L à l'exception des échantillons du mois d'avril (0.12 et 0.15  $\mu$ g/L) (figure 3). Ces valeurs maximales sont similaires à la somme maximale trouvée en avril 2021. Sur le reste de l'année 2022, la somme des concentrations de pesticides retrouvés dans le Rhône est plus faible qu'en 2021.

Sur la figure 3, on peut observer une tendance générale de la somme des concentrations qui se répète chaque année : les plus grandes concentrations de pesticides sont quantifiées dans le Rhône entre la fin mars et le début juin. Cette période correspond au commencement de la période de végétation où les substances pesticides sont épandues sur les cultures et où les débits du Rhône ne sont pas encore à leur maximum. Le reste de l'année est plus variable.

# 4.1.1.2. DÉBITS DU RHÔNE, PORTE DU SCEX

Les débits journaliers moyens du Rhône à la Porte du Scex sont mesurés par une station automatique de l'OFEV (n°2009). La moyenne de ces débits sur la durée de l'échantillonnage (14 jours en majorité) est utilisée pour le calcul des charges totales des pesticides et des substances médicamenteuses emportées par le Rhône vers le Léman.



Débits moyens Station de mesure Porte du Scex

- Figure 4 : Débits moyens du Rhône sur la période de prélèvement d'eau (14 jours en majorité) à la Porte du Scex en 2020, 2021 et 2022 (données OFEV)
- Figure 4 : Average flow of the Rhône over the water sampling period (mainly 14 days) in 2020, 2021 and 2022 (data from FOEN)

En 2022, les débits du Rhône étaient bien moins importants que l'année dernière (figure 4). En général, la courbe des débits de 2022 ressemble à celle de 2020 mais avec des débits réduits. Plusieurs fois, le débit moyen à la Porte du Scex est en dessous des 100 m<sup>3</sup>/s. Ces observations ne sont pas étonnantes car l'année 2022 est considérée comme l'une des plus sèches et des plus chaudes jamais mesurées, juste après l'été caniculaire de 2003 (METEOSUISSE 2023). Cette sécheresse a également eu des effets sur la nappe phréatique du Rhône, avec des niveaux particulièrement bas en fin d'année 2022.

L'augmentation du débit du Rhône visible durant l'été 2022 reflète donc surtout la fonte des neiges et glaciers, contrairement à 2021, qui avaient été un des plus pluvieux sur la même période (METEOSUISSE 2021). L'exploitation par éclusée des centrales hydroélectriques à accumulation, qui turbinent les eaux alpines et les rejettent dans le Rhône, joue un rôle sur les débits mais cet effet est généralement plus conséquent en hiver, lorsque les besoins énergétiques sont plus élevés.

# 4.1.1.3. CHARGES EN PESTICIDES DANS LE RHÔNE, PORTE DU SCEX

L'estimation de la quantité totale de pesticides ayant transité par le Rhône atteint 167 kg en 2022, alors qu'elle était de 259 kg en 2021 et 250 kg en 2020. La charge annuelle de pesticides de 2022 est la plus basse depuis 2013. Cette baisse de presque 100 kg en charge peut être expliquée par plusieurs facteurs : 2022 est une année particulièrement sèche ce qui limite l'application de pesticides, notamment contre des maladies fongiques, et cette réduction des précipitations limite le lessivage des pesticides vers le Rhône. De plus, les débits du Rhône sont moins élevés comparés à 2021 et 2020 (Figure 4).

Sur la figure 5, il ressort que la charge totale des pesticides en 2022 est toujours en dessous de 2 kg/j. Un léger pic à la fin février est observé ainsi qu'un pic à deux bosses d'avril à juillet, la première bosse plus marquée est celle d'avril (max 1.6 kg/j, 25.04.22). Le pic de charge de fin février est porté par l'AMPA et la trifluraline qui est détectée (> LOD) (non commercialisée en Suisse, pas produite en Valais actuellement). Le pic d'avril est influencé par le glyphosate, l'AMPA, le diuron, et le fluométuron (>LOD). En comparant les courbes annuelles des années précédentes, on remarque qu'en 2021 les charges en pesticides étaient importantes en juillet et août (Bourgeois et al. 2022) alors qu'en 2020, elles étaient basses comme en 2022 mais avec un pic fin août. Durant les années 2013 à 2017, les charges dépassaient les 3 kg/j au printemps et aussi parfois sur l'été.



Figure 5 : Moyenne des charges journalières en pesticides ayant transités dans le Rhône de 2013 à 2022. Pour rappel, les pesticides détectés (>LOD) mais pas quantifiables (<LOQ) participent au calcul des charges de ce graphique.



La figure 6 représente bien cette tendance avec une baisse de charge dans chacune des catégories (pesticides d'origine industrielle tout comme des pesticides non industriels, glyphosate et AMPA compris). Cette répartition des pesticides par source est basée sur de la littérature, de la connaissance des usages des produits, des autorisations fédérales (commercialisation) et des données fournies par les industries et les STEP industrielles. Certaines substances sont produites en Valais tout en étant utilisées localement (source mixte). La catégorisation des sources mixtes pour l'une ou l'autre des appellations est basée sur les données fournies par les industries (BOURGEOIS et al. 2021). Il est important de garder en tête que les origines et les usages des produits peuvent changer au cours des années.



Figure 6 :Charges annuelles totales en pesticides ayant transité dans le Rhône de 2013 à 2022.Figure 6 :Total annual pesticide loads in the Rhône River from 2013 to 2022.

#### PESTICIDES INDUSTRIELS

La charge annuelle totale de pesticides de provenance industrielle est estimée à environ 20 kg en 2022 (41 en 2021) et représente 12 % de la quantité totale des pesticides (figure 6). Cette baisse est portée par la réduction de la quantité des pesticides industriels quantifiés ou exclusivement détectés par rapport à l'an dernier. Les pesticides considérés d'origine industrielle que l'on trouve dans le Rhône à la Porte du Scex sont le fluorométuron (6 kg /an, quantifié 2x/25), la trifluraline (estimation de 6 kg/an, détecté 1x/25, mais pas quantifié), le bicyclopyrone (3 kg/an, quantifié 2x/25). La charge restante (5 kg/an) provient de diverses substances détectées mais sous la LOQ au cours de l'année. Globalement, les substances représentées dans cette charge industrielle ne correspondent pas aux substances trouvées de 2021, i.e. l'amidosulfuron, le cyprodinil, et le foramsulfuron.

Les valeurs des charges fournies par les industries en sortie de STEP indiquent une charge annuelle de 32 kg pour les substances analysées à la Porte du Scex. C'est une baisse en comparaison à 2021 où une charge de 57 kg avait été calculée (78 kg en 2020). Au total, ces entreprises ont analysé 63 substances pesticides dont 19 étaient quantifiables. Les charges des substances mesurées en sortie de STEP industrielles sont, comme les années précédentes, plus importantes ou bien proche de ce qui a été estimé à partir des substances trouvées à la Porte du Scex.

#### PESTICIDES NON-INDUSTRIELS

La charge annuelle totale de pesticides d'origine non industrielle (agriculture, jardins privés et espaces communaux) représente 152 kg (218 kg en 2021). Comme l'année dernière, les charges les plus conséquentes sont à nouveau l'herbicide glyphosate (56 kg) et son produit de dégradation, l'AMPA (86 kg) (figure 6) ; viennent ensuite les charges annuelles du métalaxyl de 6 kg et du diuron de 5 kg. Le spinosad quantifié 2 fois l'année dernière n'a pas été détecté cette année. Le plus gros changement par rapport aux chiffres de l'an dernier est la baisse massive du glyphosate, qui a été réduite quasiment de moitié (94 kg en 2021).

#### 4.1.1.4. CONCENTRATIONS ET CHARGES DE PESTICIDES ESTIMÉES EN AMONT ET AVAL DES INDUSTRIES

Les charges de pesticides en amont et en aval des principaux pôles industriels de la vallée du Rhône (Viège et Monthey) ont été estimées à partir des concentrations et les débits du Rhône mesurés à ces lieux du 28 février au 1<sup>er</sup> mars et du 28 au 29 novembre 2022 (Annexe 9). Les eaux du Rhône sont également prélevées sur la même période sur un site intermédiaire à Martigny.

Sur ces deux échantillonnages annuels, 6 pesticides ont été quantifiés (glyphosate, AMPA, bicyclopyrone, dinoterb, imidaclopride, le métabolite 2,6-dichlorobenzamide) et 5 autres pesticides détectés mais sous la LOQ. C'est une augmentation par rapport à 2021 où seulement 4 pesticides avaient été quantifiés (i.e. bicyclopyrone, foramsulfuron, lufenuron et dinoterb). Les concentrations sont inscrites dans l'Annexe 9. Au niveau des concentrations retrouvées, on peut observer des dépassements des valeurs limites légales établies par l'Annexe 2 de l'OEaux. En février, la concentration de glyphosate retrouvé à la hauteur de Raron (amont du site industriel de Viège) est de 0.16  $\mu$ g/L. Une valeur anormalement élevée du dinoterb, supérieure à 0.1  $\mu$ g/L, a été mesurée en novembre 2022 en aval du site industriel de Monthey. Le dinoterb est un herbicide non autorisé en Suisse depuis plusieurs années, pas produit en Valais, mais qui est malgré tout régulièrement retrouvé dans le Rhône (BERNARD et al. 2019).

L'imidaclopride quantifié à Martigny à hauteur de 0.02  $\mu$ g/L est un insecticide néonicotinoïde très écotoxique (CQE-C = 0.013  $\mu$ g/L, CQE-A = 0.1  $\mu$ g/L), qui a été interdit en 2018 par la confédération. Cette concentration n'étant pas issue d'un échantillon moyen sur 14 jours mais sur 16h, ni la CQE-C, ni la CQE-A n'est dépassée. A noter, que cette substance avait déjà été repérée une fois dans le Rhône lors de la campagne nationale NAWA Trend (Doppler, T. et al. 2020).



- Figure 7: Charges en pesticides calculées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et de Monthey de février 2018 à novembre 2022. Les pesticides détectés non quantifiables (>LOD) sont considérés dans le calcul des charges.
- Figure 7: Calculated pesticide loads detected in the Rhône River upstream and downstream of the Visp and Monthey industrial sites from February 2018 to November 2022. The pesticides detected but below the limit of quantification are considered in the load calculation.

La figure 7 présente l'estimation des charges en pesticides retrouvées dans le Rhône en amont et en aval des sites industriels de Viège et Monthey. En début mars 2022, les charges de pesticides entre le haut et le bas du canton sont similaires, malgré le fait que le débit à la Porte du Scex soit 8 fois plus élevé à la hauteur de Viège. Cette tendance est portée par la haute concentration de glyphosate déjà mentionnée. On observe aussi que la charge en amont de Monthey est légèrement plus élevée qu'en aval en raison d'une possible dilution par le cours d'eau la Gryonne et par les eaux de refroidissement industrielles qui ne sont pas prises en compte ici (BERNARD et MANGE 2015). En novembre 2022, les charges de pesticides sont plus importantes à Monthey qu'en Haut-Valais en raison des débits et aussi des concentrations retrouvées. La majorité des charges de pesticides estimées cette année sont inférieures à 1.0 kg/j à l'exception du prélèvement en aval du site de Monthey qui atteint 1.8 kg/j en novembre. Cette charge est influencée surtout par la concentration du dinoterb (mesurée à  $0.1 \mu g/L$ ) et celle du bicyclopyrone (Annexe 9).

#### 4.1.2. LÉMAN

# 4.1.2.1. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION TOTALE EN PESTICIDES À 1, 30, 100 ET 305 M DE PROFONDEUR

Sur un total de 161 pesticides et métabolites de pesticides, jusqu'à 26 substances ont été détectées (tableau 3).

Le chlorothalonil n'est plus recherché, mais quatre de ses métabolites, classés comme pertinents par l'Office Fédéral de l'Agriculture, le sont. Ils n'ont pas été détectés en dessus de la limite de quantification de 0.025 µg/L. Les métabolites du métolachlor et du métazachlore ne sont en revanche plus cherchés car désormais classés comme non pertinents. Comme déjà mentionné dans le rapport 2022, il pourrait être intéressant d'inclure le métolachlor-OXA dans un prochain monitoring car en 2019, sa concentration atteignait 0.011 µg/L à 305 m de profondeur.

En 2022, les teneurs en pesticides totaux oscillent entre 0.05 et 0.15  $\mu$ g/L (tableau 3 et figures 8 et 9). Ces concentrations sont stables depuis 2015. Elles sont plus basses que ce qui a été observé entre 2004 et 2007, dû notamment à la baisse des rejets industriels. Ces totaux sont inférieurs aux réglementations en vigueur. En effet, les valeurs mesurées sont toujours inférieures aux réglementations suisse et française fixant pour les eaux de boisson une teneur maximale à 0.5  $\mu$ g/L pour la somme des pesticides (Directive UE 2020 et OPBD 2016).

Depuis 2014, la concentration totale à 305 m reste plus élevée qu'aux autres profondeurs. Depuis 2012, il n'y a pas eu de brassage jusqu'au fond du lac, ce qui pourrait expliquer cette tendance.



# Sommes des concentrations en pesticides aux 4 profondeurs Station de mesure SHL2

- Figure 8 : Evolution des concentrations en pesticides totaux recherchés au centre du Léman (station SHL2) de 2004 à 2022 pour 4 profondeurs
- Figure 8 : Change in the total concentrations of the pesticides surveyed in the center of Lake Geneva (SHL2) between 2004 and 2022 at 4 depths.

#### 4.1.2.2. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS INDIVIDUELLES

La figure 9 montre l'évolution depuis 2004 des 8 pesticides ou produits de dégradation de pesticides décelés à des teneurs supérieures ou égales à 0.010  $\mu$ g/L, lors des campagnes des années précédentes à la profondeur de 30 m (profondeur représentative à laquelle les crépines des installations de potabilisation pompent l'eau du lac).

En 2022 sur l'ensemble des profondeurs, seul un métabolite a été détecté à des concentrations supérieures ou égales à 0.010  $\mu$ g/L (tableau 3) : l'AMPA (produit de dégradation de l'herbicide glyphosate). Les concentrations en amidosulfuron (herbicide), en metalaxyl (fongicide), l'AMPA et en atrazine (herbicide interdit depuis 2007 en Suisse et depuis 2003 en France) sont descendues en dessous de cette limite, mais les substances restent détectables, parfois proche de cette valeur.



#### Concentrations moyennes en pesticide au centre du Lac à 30 m de profondeur Station de mesure SHL2

Figure 9 :Evolution des concentrations en divers pesticides à 30 m (station SHL2) de 2004 à 2022Figure 9 :Change in the concentrations of some pesticides at 30 m (SHL2) between 2004 and 2022

Leurs concentrations restent en-dessous de la limite maximale autorisée par substance individuelle dans les eaux potables, qui est fixée à 0.1 µg/Len France et en Suisse (OPBD 2016, révision 2018; Directive UE 2020). Du point de vue environnemental, les concentrations de ces substances sont également inférieures aux normes de qualité environnementale (NQE) au sens de la directive européenne déterminant les NQE pour les eaux de surface (Directive 2008/105/EC). De même qu'elles sont inférieures aux limites légales selon l'Annexe 2 de l'OEaux (OEaux, 1998, révision 2020) ainsi qu'aux critères de qualité (CQE) mis en place pour la Suisse par le Centre Ecotox dont certaines ont été incluses dans la nouvelle version de l'Ordonnance sur la Protection des Eaux (révision 2020).

La figure 10A présente, à la profondeur de 30 m, les concentrations d'atrazine et de ses métabolites cumulés. L'atrazine a été retirée du marché en France en 2003 et en Suisse en 2007. De manière cohérente, on observe une baisse des concentrations dans le Léman avec des concentrations non-détectables dès la fin 2010 (Ortelli et al. 2011). Après être remontées dès 2016, les concentrations d'atrazine sont à nouveau en baisse. Les concentrations totales des métabolites, elles, diminuaient jusqu'en 2020 en cohérence avec l'interdiction de la substance. Elles remontent cependant en 2021. Cette augmentation de la substance active et des métabolites est étonnante et aucune explication n'a pu être trouvée à cette date. Il sera donc important de suivre son évolution ces prochaines années. Les concentrations en metalaxyl, un fongicide également en partie de source industrielle, ont également baissé pour se stabiliser en-dessous de 0.01 µg/L (figure 10 B). Il s'agit toujours d'une substance à suivre dans le Léman. Pour cette substance, il semble que des rejets industriels ne soient plus observés dans le Rhône depuis 2014 (BOURGEOIS et al. 2021).

Les concentrations d'amidosulfuron (figure 10 C) ont baissé depuis 2007 et étaient plus ou moins constantes jusqu'en 2019 au-dessous de 0.005 µg/L. Un pic est toutefois constaté en 2014, son origine industrielle a été identifiée grâce aux analyses effectuées dans le Rhône amont (BERNARD et MANGE 2015). En 2021, plusieurs concentrations supérieures à 0.01 µg/L ont été observées en mars. Ce n'est plus le cas en 2022. Cette substance n'est pas détectée dans le Rhône en 2020, ni en 2022 mais elle l'a été en 2021, comme en 2019. (BOURGEOIS et al. 2021).

Les concentrations en simazine (figure 10 D), proches de 0.004  $\mu$ g/L entre 2008 et 2010, ont augmenté entre 2011 et 2014 avec un maximum à 0.016  $\mu$ g/L. Depuis 2015, cette concentration diminue et atteint 0.004  $\mu$ g/L depuis 2019. Cette substance est interdite à la vente en France depuis 2004 et en Suisse depuis 2007. L'augmentation entre 2011 et 2014 ne peut donc pas se justifier par son utilisation agricole. Les concentrations depuis 2020 restent constantes autour de 0.003  $\mu$ g/L.

L'AMPA (figure 10 F), produit de dégradation du glyphosate, mais également de nombreux tensio-actifs, analysé depuis 2015, était en augmentation jusqu'en 2018. Sa concentration a diminué à 100 m en 2019 mais restait plus élevée au fond du lac, à hauteur de 0.048 µg/L. En 2020, la concentration la plus élevée mesurée était de 0.029 µg/L à 305 m de profondeur, mais elle est remontée en 2021 à 0.045 µg/L en mars. Ces concentrations restent élevées en profondeur en 2022. Il s'agit donc d'une substance à suivre ces prochaines années. Les concentrations en glyphosate fluctuent autour de 0.005 µg/L. Le glufosinate (herbicide total) n'est quant à lui pas décelé par les analyses.



В





D



Ε

#### Concentrations en glyphosate et son métabolite Point SHL2 à 30m





Figure 10: Change in the concentrations of some pesticide at 30 m in the center of Lake Geneva (SHL2) and complete mixing (blue arrows) between 2004 and 2022. A) Atrazine and its 6 metabolites, B) Metalaxyl, C) Amidosulfuron, D) Simazine and its metabolite, and E) Glyphosate and AMPA.

Le foramsulfuron, un herbicide dont les concentrations étaient proches de 0.9  $\mu$ g/L en 2005, a vu ses concentrations diminuer jusqu'à des valeurs proches de la limite de quantification depuis 2014. Ceci est principalement dû à la diminution des rejets industriels.

L'ethoxysulfuron qui n'était plus détecté depuis septembre 2016 a été retrouvé en juin 2020 à 305 m. Il n'est plus détecté en 2021 et 2022. Pour rappel, des concentrations élevées avaient été trouvées en 2010. Il n'est pas homologué en Suisse. L'hexaflumuron, un autre herbicide non homologué en Suisse a été détecté à des concentrations atteignant 0.009  $\mu$ g/L en juin 2020, de même que le teflubenzuron. Ils n'ont plus été détectés en 2021, ni en 2022.

L'herbicide terbumeton n'est également plus détecté depuis 2016. Pour rappel il n'est plus homologué en Suisse et en France depuis 2002. En revanche, le fluometuron, un herbicide utilisé pour les cultures de coton et non homologué en Suisse et en France est détecté entre 0.001 et 0.004  $\mu$ g/L depuis 2018. Il n'est plus détecté en 2021 ni en 2022, au milieu du lac mais il est détecté à la porte du Scex en 2022.

L'indoxacarb a été détecté à des concentrations légèrement en dessus de la limite de détection en 2020 (il est autorisé en Suisse). Il n'est plus détecté en 2021, mais les on le trouve à 0.007 µg/L une fois en 2022.

En revanche, le dinoterb est encore détecté en dessus de la limite de détection en 2022. Il n'est pas autorisé en Suisse et en France. Il est également détecté dans le Rhône.

La campagne spécifique de l'Eawag sur les pyréthrinoïdes n'a pas permis de mettre en évidence la présence de ces substances à SHL2 (annexe 6). Les concentrations de chlorpyriphos-methyl et de cypermethrin sont en dessous des limites de quantification contrairement à 2021 (Tableau 3). Cependant en 2021, les valeurs étaient proches de ces limites. Il serait judicieux de répéter ces mesures en 2023 pour confirmer que ces substances ne sont pas détectées, sachant que le critère de qualité de la cyperméthrine est très faible (0.030 ng/L),

| Substance               | Étalon interne  | Echantillon<br>composite 1 :1<br>(Profondeurs) | Mars<br>2021<br>[pg/L] | Juin<br>2022<br>[pg/L] | Octobre<br>2022<br>[pg/L] | AA-EQS<br>[pg/L] | MAC-EQS<br>[pg/L] |  |
|-------------------------|-----------------|--|------------------------|------------------------|---------------------------|------------------|-------------------|--|
| Chlorpyrifos-<br>methyl | Chlorpyrifos-   | 1m + 30 m<br>(Epilimnion)                      | 7.3 ±<br>1.2           | <5                     | <5                        | 1'000            | 7'200             |  |
|                         | methyl D6       | 200 m + 305 m<br>(Hypolimnion)                 | <5                     | <5                     | <5                        | 1 000            | 7 300             |  |
|                         |                 | 1m + 30 m                                      | 32 ±                   | <20                    | <20                       |                  | 440               |  |
| Cypermethrin            | Cypermethrin D6 | 200 m + 305 m                                  | 5.1<br>15 ±            |                        |                           | 30               |                   |  |
|                         |                 | (Hypolimnion)                                  | 1.8                    | <20                    | <20                       |                  |                   |  |

| Tableau 3 : | Résultats pour le chlorpyrifos-méthyl et la cyperméthrine pour les échantillons du lac Léman (SHL2) |
|-------------|---|
| Table 3 :   | Results for chlorpyrifos-methyl and cypermethrin for Lake Geneva samples (SHL2)                     |

La comparaison des concentrations de pesticides mesurées dans la Baie de Vidy, dans le delta de Dranse et à SHL2 ne montre pas de tendances particulières. On peut peut-être noter que des pesticides d'origine essentiellement agricole (isoproturon, chlortoluron, metolachlor, etc.) ne sont pas détectés ni à Vidy ni dans le delta de la Dranse. Cela fait sens puisque les bassins versants sont peu agricoles.



**Concentration en pesticides pour** 

Delta de la Dranse - Bouteille intégratrice 🛛 Baie de Vidy - Bouteille intégratrice 💿 SHL2 - 1m 💿 SHL2 - 30m 💿 SHL2 - 100m 💿 SHL2 - 305m

- Comparaison des concentrations en divers pesticides au centre du Léman, dans la Baie de Vidy et dans Figure 11: le delta de Dranse
- Figure 11: Comparison of the concentrations of various pesticides in the centre of Lake Geneva, in the Baie de Vidy and in the Dranse delta

- Tableau 4:Produits phytosanitaires (et leurs métabolites\*) décelés dans le Léman à SHL2 en mars et octobre 2022<br/>à quatre profondeurs.
- Table 4:Pesticides (and their metabolites\*) detected in Lake Geneva samples at SHL2 in March and October2022 at four depths.

| Concentrations [µg/L] | CQE <sup>a</sup> NQE/ |          | 1m      |        | 30m     |        | 100m    |        | 305m    |        |
|-----------------------|-----------------------|----------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
|                       |                       | VG/VS    | mars.22 | oct.22 | mars.22 | oct.22 | mars.22 | oct.22 | mars.22 | oct.22 |
| Amidosulfuron         |                       |          | 0.002   |        | 0.002   |        | 0.001   |        | 0.005   |        |
| AMPA                  | 1500                  | 452      | 0.011   | 0.006  | 0.01    | 0.01   | 0.011   | 0.012  | 0.032   | 0.044  |
| Atrazine              |                       | 0.6      | 0.005   | 0.003  | 0.005   | 0.004  | 0.004   | 0.005  | 0.008   | 0.008  |
| Atrazine-2-hydroxy    |                       |          | 0.001   | 0.002  | 0.0015  | 0.003  | 0.002   | 0.003  | 0.003   | 0.005  |
| Atrazine-desethyl     |                       |          | 0.006   | 0.004  | 0.005   | 0.004  | 0.006   | 0.005  | 0.009   | 0.006  |
| Atrazine-desethyl-    |                       |          | 0.008   | 0.004  | 0.008   | 0.004  | 0.013   | 0.004  | 0.008   | 0.004  |
| Atrazine-desisonronyl |                       |          | 0.004   | 0.002  | 0.0035  | 0.003  | 0.004   | 0.003  | 0.006   | 0.004  |
| Chlorotoluron         | 0.6                   | 0.1      | 0.004   | 0.002  | 0.0035  | 0.005  | 0.004   | 0.003  | 0.000   | 0.004  |
| Cyproconazole         | 13                    | 0.1      | 0.002   |        | 0.0013  |        | 0.001   | 0.001  | 0.003   | 0.002  |
| Dichlorobenzamide-    | 1.5                   | 0.0      | 0.001   |        | 0.001   |        | 0.001   |        | 0.002   | 0.001  |
| 2,6                   |                       |          |         | 0.009  | 0.0025  |        | 0.003   | 0.005  | 0.004   | 0.009  |
| Dinoterbe             |                       |          | 0.002   |        |         | 0.006  |         |        | 0.002   |        |
| Diuron                | 0.07                  | 0.2      | 0.002   |        | 0.002   | 0.002  | 0.002   | 0.004  | 0.004   | 0.004  |
| Foramsulfuron         | 0.017                 |          | 0.002   |        | 0.0015  |        | 0.005   |        | 0.003   |        |
| Glyphosate            | 120                   | 28       |         | 0.007  |         | 0.006  |         | 0.005  | 0.015   |        |
| Indoxacarbe           |                       |          |         |        |         | 0.007  |         |        |         |        |
| Iodosulfuron-methyl   |                       |          |         |        |         |        | 0.001   |        | 0.001   |        |
| Isoproturon           | 0.64                  | 0.3      |         |        |         |        |         |        | 0.001   | 0.001  |
| Mandipropamid         | 14.6                  |          |         |        |         | 0.001  |         |        |         |        |
| Mecoprop              | 3.6                   | 20       | 0.002   | 0.001  | 0.0025  | 0.003  | 0.002   | 0.002  |         |        |
| Metalaxyl             | 20                    | 20       | 0.004   | 0.002  | 0.005   | 0.003  | 0.005   | 0.004  | 0.007   | 0.008  |
| Metolachlore          | 0.69                  |          | 0.001   |        | 0.001   |        | 0.001   |        | 0.001   | 0.001  |
| Penconazole           |                       |          |         |        |         | 0.001  |         |        |         |        |
| Prochloraze           |                       |          |         |        |         | 0.004  |         |        |         |        |
| Prometryne            |                       |          |         |        |         |        |         |        | 0.001   |        |
| Propiconazole         |                       |          | 0.003   |        | 0.003   |        | 0.003   |        | 0.005   |        |
| Sebuthylazine         |                       |          | 0.004   |        | 0.0045  |        | 0.004   |        | 0.005   |        |
| Simazine              |                       | 1.0      | 0.003   | 0.001  | 0.003   | 0.003  | 0.003   | 0.003  | 0.006   | 0.005  |
| Simazine-2-hydroxy    |                       |          |         |        |         |        |         | 0.002  |         | 0.002  |
| Spinosade             |                       |          |         |        |         | 0.002  |         |        |         |        |
| Terbuthylazine        | 0.22                  | 0.06     | 0.004   | 0.003  | 0.005   | 0.004  | 0.004   | 0.005  | 0.005   | 0.005  |
| Terbuthylazine-2-     |                       |          | 0.002   | 0.001  | 0.002   | 0.003  | 0.002   | 0.003  | 0.003   | 0.004  |
| Terbuthylazine-       |                       |          |         |        |         |        |         |        |         |        |
| desethyl              |                       |          | 0.005   | 0.004  | 0.005   | 0.004  | 0.005   | 0.005  | 0.007   | 0.004  |
| Terbutryne            | 0.065                 | 0.065    | 0.001   |        | 0.001   |        | 0.001   |        | 0.001   |        |
| Somme des concentrat  | ions en pe            | sticides | 0.075   | 0.049  | 0.0755  | 0.077  | 0.084   | 0.071  | 0.147   | 0.117  |
| Concentration maxima  | lobservée             |          | 0.011   | 0.009  | 0.01    | 0.01   | 0.013   | 0.012  | 0.032   | 0.044  |
| Nombres de substance  | s quantifié           | es       | 22      | 14     | 22      | 20     | 23      | 17     | 26      | 18     |

(a) Critères de qualités environnementales. Base de données du Centre Ecotox,:

<u>https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-</u> <u>criteres-de-qualite/</u>. En gras, les valeurs qui ont été introduites dans la nouvelle version de l'Ordonnance sur la Protection

des Eaux (OEaux) en Suisse.

(b) Normes des qualités environnementales (NQE) ou valeurs guides (VG) ou valeurs seuils (vs) : Ineris <u>https://substances.ineris.fr/fr/page/9</u>

En gras : concentration individuelle supérieure ou égale à 0.01  $\mu$ g/L.

#### 4.1.3. SYNTHÈSE

Par rapport à 2021, deux substances et un métabolite seulement sont détectées à des concentrations de plus de 0.01 µg/L dans le Léman (AMPA, glyphosate, atrazine-desethyl-desisopropyl). En revanche, le glyphosate et l'AMPA sont détectées dans presque tous les échantillons du Rhône en 2022. Le metalaxyl, l'amidosulfuron et l'atrazine sont toujours détectés dans le Léman, mais en dessous de 0.01 µg/L. Le metalaxyl a été détecté dans le Rhône en 2022, mais ni l'amidosulfuron, ni l'atrazine. La raison pour laquelle ces pesticides sont détectés dans le Léman mais pas retrouvés dans le Rhône peut être liée au fait que la limite de quantification pour les échantillons du Rhône est environ 10 fois plus haute que celle pour les échantillons du Léman. De même, le 2,6dichlorobenzamide est détecté dans le Léman à des valeurs plus basses que le seuil de quantification dans le Rhône. Les LOQ des produits analysés peuvent être trouvées dans les Annexes 2, 3 et 4. Une autre explication est que ces pesticides proviennent d'autres sources que le Rhône. Parmi les pesticides de source industrielle détectés dans le Rhône (fluorométuron, trifluraline, bicyclopyrone), seul le fluorométuron avait été détecté dans le Léman entre 2018 et 2020. Le dinoterb, un herbicide non autorisé en Suisse, est détecté à la fois dans le Rhône et dans le Léman. En 2021, cette substance a été détectée à 0.4 μg/L et en dessus de 0.6 μg/L en 2016 et 2018 dans les échantillons du Rhône. Il semble que les entrées dans le Rhône soient diffuses le long du tracé du fleuve. Au vu des concentrations retrouvées, il pourrait être intéressant de se pencher sur la ou les sources de cette substance.

# 4.2. RESIDUS MEDICAMENTEUX

#### 4.2.1. RHÔNE

# 4.2.1.1. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION TOTALE EN RÉSIDUS MÉDICAMENTEUX

Sur un total de 35 résidus médicamenteux, 7 substances ont été quantifiées (>LOQ) dans le Rhône à la Porte du Scex durant l'année 2022. Il s'agit de la metformine, son principal produit de dégradation la guanylurée, le diclofénac, la prilocaïne et la méthénamine tout comme en 2021. De plus, le sulfaméthoxazole a été quantifié (1/25 échantillons) ainsi qu'une substance anonymisée l'API 8 (4/25). Durant le reste de l'année, ces deux composés sont également détectés mais en dessous du seuil de quantification (Annexe 8). De plus, 2 autres substances, la carbamazépine et l'irbesartan, ont été détectées (<LOQ) plusieurs fois au cours de l'année. Contrairement à 2021, la bupivacaïne n'a pas été quantifiée ni détectée à la Porte du Scex.

Les concentrations maximales des résidus médicamenteux observées en 2022 sont représentées par les mêmes deux produits que l'année dernière : la metformine et la guanylurée. Ces substances se trouvent dans chaque échantillon au-dessus de 0.1  $\mu$ g/L (tableau 4 et annexe 8). Comme en 2020 et 2021, la méthénamine (également appelée hexamethylenetetramine, hexamine ou urotropine) est le troisième résidu médicamenteuxle plus concentré dans les eaux du Rhône avec une concentration maximale de 0.2  $\mu$ g/L. La méthénamine est quantifiée à plusieurs reprises en 2022. Les concentrations des autres substances quantifiées sont nettement moins élevées avec un maximum de 0.038 g/L pour le diclofénac en novembre 2022



Sommes des concentrations API Station de mesure Porte du Scex

- Figure 12 : Somme des concentrations des résidus médicamenteux analysés au cours de l'année dans le Rhône à la Porte du Scex de 2017 à 2022. La guanylurée a été soustraite à cette somme car c'est un produit de dégradation de la metformine et non pas un résidus médicamenteux. Le nombre de produits analysés (N) était de 35 en 2022, 37 en 2021 comme en 2020, alors qu'en 2019, N= 35 et en 2017, N=26.
- Figure 12 : Sum of pharmaceutical concentrations analyzed during the year in the Rhône River at the Porte du Scex from 2010 to 2019. The guanylurea was removed from the sum because it is a degradation product from the metformin and not an drug residu. The number of products analyzed (N) was 35 in 2022, 37 in 2021 as in 2020, N= 35 in 2019 and N=26 in 2017.

La figure 12 ci-dessus montre l'évolution de la somme des concentrations des résidus médicamenteux des 6 dernières années. Globalement les sommes résidus médicamenteux sont plus basses pendant l'été (juillet-août) qu'en hiver. Plus spécifiquement, en 2022, la somme des concentrations d'API est élevée en début d'année avec un pic maximum fin février (1.36 µg/L), diminue ensuite jusqu'à un minimum de 0.12 µg/L mi-août et remonte à 0.74 µg/L début décembre. La baisse de concentrations des résidus médicamenteux entre mi-mai jusqu'à mi-août 2022 correspond à la période où les débits du Rhône sont les plus élevés (Figure 4).

Comme nous le verrons ensuite, la concentration de la metformine est tellement élevée en concentration qu'elle régule la forme générale de ce graphique de la figure 12. A noter que la guanylurée, qui est un métabolite de la metformine, ne fait pas partie de la somme des concentrations des résidus médicamenteux comme les années précédentes.

- Tableau 5 : Concentrations maximales des résidus médicamenteux dans les eaux du Rhône en 2022. Les valeurs de concentration en-dessous de la limite de détection ne sont pas indiquées, celles en dessous de la limite de quantification (LOQ) sont visibles avec le signe < et ont été considérées dans le calcul des charges comme étant équivalentes à LOQ/2 [µg/L].
- Table 5 :Maximum concentrations of the drug residus's in the waters of the Rhône in 2022. Concentration values<br/>below the limit of detection are not shown, those below the limit of quantification (LOQ) are shown<br/>with a < sign and were considered in the calculation of the loadings to be equivalent to LOQ/2 [ $\mu$ g/L].

| Concentrations (µg/L)             |                          |      |                      |                        |                             | Concentrations (µg/L)            |                |      |                     |                        |                             |
|-----------------------------------|--------------------------|------|----------------------|------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------|------|---------------------|------------------------|-----------------------------|
| Substance                         | Utilisation              | LOQ  | CQEc <sup>(a)</sup>  | Conc.<br>max<br>(µg/L) | Détection sur<br>25 prélèv. | Substance                        | Utilisation    | LOQ  | CQEc <sup>(a)</sup> | Conc.<br>max<br>(µg/L) | Détection sur<br>25 prélèv. |
| Azithromycine                     | Antibiotique             | 0.01 | 0.019<br>(OEaux<br>) | 0                      |                             | Propofol                         | Anesthésique   | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| Benzonatate                       | Médicament<br>pulmonaire | 0.01 |                      | 0                      |                             | Ribavarine                       | Virucide       | 0.1  |                     | 0                      |                             |
| Apixaban                          | Anticoagulant            | 0.01 |                      | 0                      |                             | Ropivacaïne                      | Anesthésiant   | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| <u>Bupivacaïne</u>                | Anesthésiant             | 0.01 |                      | 0                      |                             | Sulfaméthoxazol<br>e             | Antibiotique   | 0.01 |                     | 0.011                  | 14/25 dont 1<br>quantifié   |
| Carbamazépine                     | Antiépileptique          | 0.01 | 2                    | <0.01                  | 4/25                        | <u>Ticlopidine</u>               | Anti-coagulant | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| Carbidopa                         | Parkinson                | 0.01 |                      | 0                      |                             | Trimétazidine<br>dihydrochloride | Anti-angineux  | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| <u>Carisoprodol</u>               | Relaxant<br>musculaire   | 0.01 |                      | 0                      |                             | Xipamide                         | Diurétique     | 0.01 |                     | 0                      | 0                           |
| <u>Cibamino-(S)</u>               | Intermédiaire            | 0.01 |                      | 0                      |                             | AP1 1                            | -              | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| Clarithromycine                   | Antibiotique             | 0.01 | 0.12<br>(OEaux<br>)  | 0                      |                             | API 2                            | -              | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| Déanol                            | Antiasthénique           | 0.05 |                      | 0                      |                             | API 3                            | -              | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| Diclofénac                        | Analgésique              | 0.01 | 0.05<br>(OEaux<br>)  | 0.038                  | 22/25 dont 19<br>quantifiés | API 4                            | -              | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| Guanylurea                        | Métabolite<br>metformine | 0.05 |                      | 1.26                   | 25/25, tous<br>quantifiés   | API 5                            | -              | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| <u>Irbésartan</u>                 | Anti-<br>hypertenseur    | 0.01 |                      | <0.01                  | 7/25                        | API 6                            | -              | 0.05 |                     | NA                     |                             |
| <u>Mémantine</u><br>hydrochloride | Alzheimer                | 0.01 |                      | 0                      |                             | API 7                            | -              | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| Mépivacaine                       | Anesthésiant             | 0.01 |                      | 0                      |                             | API 8                            | -              | 0.01 |                     | 0.012                  | 12/25 dont 4<br>quantifiés  |
| Metformine                        | Antidiabétique           | 0.01 | 160                  | 1.1                    | 25/25 tous<br>quantifiés    | API 9                            | -              | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| Méthénamine                       | Antibiotique et<br>autre | 0.05 |                      | 0.201                  | 17/25, tous<br>quantifiés   | API 10                           | -              | 0.01 |                     | 0                      |                             |
| Prilocaïne                        | Antiviral                | 0.01 |                      | 0.02                   | 3/25 dont 1<br>quantifié    | API 11                           | -              | 0.01 |                     | 0                      |                             |

< LOQ : traces détectées, teneur inférieure au seuil de quantification. Les charges des 12 résidus médicamenteux soulignés sont incluses dans la figure 14.

<sup>(a)</sup> Critère de qualité environnementale chronique

https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositionsde-criteres-de-qualite/

#### **METFORMINE & GUANYLURÉE**

La metformine et la guanylurée sont les substances médicamenteuses qui ont les plus hautes concentrations dans le Rhône. La metformine, utilisée comme antidiabétique, est prescrite pour traiter les patients atteints de diabète de type 2 et particulièrement les patients en surpoids. Une utilisation comme coupe faim expliquerait aussi sa présence en forte concentration dans les eaux usées. La participation d'une origine non-domestique n'est toutefois pas écartée à la vue des concentrations élevées de la metformine dans le Rhône.

Selon une récente publication, la metformine est un des trois composés qui sont retrouvés le plus fréquemment dans les eaux de rivières du monde, soit dans la moitié des 1052 sites analysés dans cette étude (WILKINSON, J. L. et al. 2022). Les deux autres composés sont respectivement l'antiépileptique carbamazépine, et la caféine.

Dans le Rhône, la metformine est quantifiée dans tous les échantillons (25/25) avec une concentration maximale de 1.1  $\mu$ g/L en 2022 (contre un maximum de 0.9  $\mu$ g/L en 2021). La concentration de metformine le long des mois de 2022 suit une évolution globalement similaire aux 6 dernières années (i.e. valeurs élevées en début d'année, une baisse en été à l'exception de 2020 et une augmentation à l'automne). Néanmoins, cette année, une chute suivie d'un pic de concentration est particulièrement visible sur la période de fin janvier à mars (figure 13A). Ce profil du début de l'année, qui correspond à la période du congé de carnaval, n'est pas explicable par une variation des débits du Rhône (Figure 4). A l'inverse, la baisse estivale de metformine peut être due à la dilution de ce produit par les eaux de fonte, visible avec une forte augmentation des débits du Rhône dès la mi-mai.

On retrouve également la metformine dans le Rhône à hauteur de Brig, Martigny et Monthey à des concentrations similaires à celles observées à la Porte du Scex (0.310 à 1.2  $\mu$ g/L). (Annexe 9). La valeur de metformine à l'amont du site industriel de Viège en février est particulièrement haute et correspond à la période du pic observé à la Porte du Scex. Un site de prélèvement sur la Vispa, qui traverse les vallées touristiques de la Saas et de Zermatt, sera ajouté en 2023 et permettra d'évaluer et de quantifier l'apport de cette rivière dans le Rhône en Haut-Valais.

La guanylurée est le métabolite le plus commun de la metformine après sa dégradation biologique et est suivie dans le Rhône depuis 2019. La guanylurée est également quantifiée dans tous les échantillons de 2022 et sa concentration maximale est de 1.26  $\mu$ g/L début mai (maximum de 1.87  $\mu$ g/L en 2021). Une baisse générale de la concentration en guanylurée est observée en 2022 par rapport aux années précédentes (figure 12B). Globalement l'évolution de la concentration de la guanylurée le long de l'année suit celle de la metformine en 2022, de manière plus atténuée, et sans l'augmentation en fin d'année.

Α



- Figure 13 : Evolution de la concentration de A/ metformine entre 2017 et 2022 et B/ celle de son métabolite la guanylurée entre 2019 et 2022. L'échelle de l'axe de l'ordonnée est différente entre les graphiques A et B.
- Figure 13 : Evolution of the concentration of A/ metformin between 2017 and 2022 and B/ its metabolite, the guanylurea, between 2019 and 2022. The X-axis scale is different between the plots A and B.

#### **CONCENTRATION EN RESIDUS MEDICAMENTEUX EN AMONT-AVAL DES INDUSTRIES**

Les concentrations des résidus médicamenteux retrouvés dans le Rhône, en amont et en aval des industries se situent en Annexe 9. La somme de ces concentrations était plus élevée en mars qu'en novembre 2022 pour chaque station. Bien qu'une partie puisse être expliquée par des débits moins importants à cette période (valide pour le Haut-Valais), il semble que les rejets de ces substances aient été plus importants globalement en mars.

De manière similaire aux résultats de la Porte du Scex, les concentrations des résidus médicamenteux les plus importantes étaient des substances d'origine domestique, soit la metformine, la guanylurée, le diclofénac et la méthénamine. De fait, les échantillons d'eau sont prélevés dans le Rhône, qui recueille aussi bien les rejets de STEP domestiques et industrielles. Une campagne de prélèvement plus large est en cours de réalisation en 2023 afin d'étudier le linéaire du Rhône. Les produits d'origine industrielle ont été quantifiées ou simplement détectées à plusieurs reprises cette année en comparaison à l'année dernière.

#### 4.2.1.2. CHARGES EN RESIDUS MEDICAMENTEUX

En prenant la totalité des résidus médicamenteux et la guanylurée, la charge totale annuelle des résidus médicamenteux l s'élève à 4'777 kg en 2022 (6'485 kg en 2021). Cette baisse est portée principalement par une grande baisse de la charge en guanylurée cette année (-1'771 kg), qui n'est pas explicable pour le moment, puisque la charge de metformine de 2022 est très proche de celle de 2021. Toutefois, les charges de la guanylurée et la metformine restent élevées et représentent 91 % de la quantité totale des résidus médicamenteux trouvés dans le Rhône (94 % en 2022, figure 14).

La charge des résidus médicamenteux l issus des industries valaisannes a fortement diminué depuis 2007 et représente aujourd'hui environ 25 kg de résidus médicamenteux l mesurés à la Porte du Scex pour les résidus médicamenteux recherchés, inclus ceux qui ont une teneur inférieure au seuil de quantification (contre 91 kg en 2021, 2'455 kg en 2008). En dehors de la metformine et de la guanylurée, les charges des résidus médicamenteux l considérés comme domestiques se comptabilisent à 416 kg (figure 14). C'est une augmentation par rapport à 2021 (247 kg en 2021).



■ API Industriels ■ Metformine (depuis 2015) ■ API Domestiques autres (depuis 2016) ■ Guanylurea (depuis 2019)

Figure 14: Evolution des charges annuelles des résidus médicamenteux dans le Rhône à la Porte du Scex de 2007 à 2022. La guanylurée, le produit de décomposition de la metformine, est mesuré à la Porte du Scex depuis 2019. Depuis 2021, les concentrations des substances détectées mais non quantifiables correspondent à LOQ/2 dans la charge.




Figure 15: Charges calculées (en kg/an) de 12 résidus médicamenteux retrouvés dans les eaux du Rhône de 2013 à 2022.

Depuis plusieurs années, les charges annuelles estimées de 12 résidus médicamenteux l régulièrement retrouvés dans le Rhône sont suivies sur le graphique ci-dessous (figure 14). Sur 10 de ces résidus médicamenteux l, on observe une baisse de charge en 2022, continuant la tendance de ces dernières années, et plusieurs ne sont pas détectés (buvicaïne, carisoprodole, cibamino-S, mémantine, mépivicaïne, ticlopidine). Par contre, la charge en diclofénac reste similaire à 2021 et la charge de la méthénamine a doublé par rapport à 2021. Une partie de ces 12 produits sont des résidus médicamenteux l produits par les industries et sont suivis également dans les rejets des industries. Aucun dépassement des valeurs limites établies n'a été observé en 2022.

#### **METHENAMINE**

La méthénamine est un antiseptique utilisé contre les infections urinaires ou contre l'hyperhidrose dans le cadre de la protection de la peau des porteurs de prothèse mais également un additif alimentaire ; il peut se trouver dans les explosifs, dans certains colorants histologiques, dans les résines phénoliques et elle est aussi employée comme réactif en chimie de synthèse. Cette substance suivie depuis 2013 a été retrouvée régulièrement depuis 2017 à la Porte de Scex mais pas de manière ubiquiste comme la metformine retrouvée dans chaque échantillon. L'écotoxicité de ce produit est relativement haute (PNEC eau = 3 mg/L, ECHA, 26.03.23) et les concentrations trouvées dans le Rhône sont plus de 10'000 fois plus basses (0.072 à  $0.2 \mu g/L$ ).

En 2022, la méthénamine est à nouveau la troisième substance la plus concentrée du Rhône et sa charge annuelle a doublé par rapport à 2021 (340 kg vs 171 kg en 2021). La méthénamine est quantifiée de janvier à début juin, de fin août à mi –octobre et en décembre 2022. En 2019, une première investigation avait établi que la part de rejet de méthénamine via les eaux usées de 6 stations d'épuration (STEP) équivalait à environ 10 % de la quantité totale de cette année-là (BERNARD ET AL. 2020). En 2022, de nouveaux prélèvements ont permis de cibler une origine industrielle. Une investigation est en cours pour trouver la source de la méthénamine et la surveillance de la substance est renforcée par le canton au niveau des rejets des STEP et des industries.

#### CONCENTRATION ET CHARGES EN RESIDUS MEDICAMENTEUX ET COMPARAISON AUX STEP DOMESTIQUES

Les concentrations et charges des résidus médicamenteux I domestiques retrouvées à la Porte du Scex, soit les résidus médicamenteux utilisés par les personnes vivant dans le canton du Valais, peuvent être mises en perspective avec les concentrations retrouvées en sortie des stations d'épuration (STEP), qui rejettent leurs eaux dans le bassin versant du Rhône. Les rejets des 6 plus grandes STEP du canton sont contrôlées une fois par an (Brig, Sierre, Sion, Martigny, Monthey et Bagnes). Une quarantaine de substances sont analysées dans ces rejets afin de tester l'efficacité d'épuration des micropolluants domestiques. Les détails des données seront disponibles dans le bilan annuel des stations d'épuration, publié chaque année, par le canton du Valais. Six de ces substances sont des résidus médicamenteux ou produits de dégradation des résidus médicamenteux I détectés à la Porte du Scex (i.e. carbamazépine, diclofenac, metformine, irbésartan, sulfamethoxazole et la guanylurée, concentrations

Figure 15: Calculated pharmaceutical loads (in kg/an) detected in the Rhône River between 2013 and 2022.

dans l'Annexe 8). En 2023, la fréquence de ces analyses sera augmentée à 4 prélèvements par année, soit une par saison, pour restreindre la grande variabilité des valeurs de concentration observées au fil des années.

Tout comme en 2021, le taux d'abattement de la metformine par le traitement des stations d'épuration est important entre 67 et 90 % en 2022 mais la concentration reste conséquente dans les effluents de sortie, entre 5.6 et 18.9 µg/L. Ces hautes concentrations en sortie de STEP ne sont pas spécifiques aux STEP valaisannes (Bilan 2021 de l'épuration Vaudoises, DGE-DIREV). Le principal produit de dégradation de la metformine, la guanylurée est relarguée dans les eaux à hauteur de 9.56 à 61 µg/L selon les stations d'épuration. Les concentrations du diclofénac en sortie des 6 STEP sont dans le même ordre de grandeur qu'en 2021 (entre 0.4 et 3.1 µg/L). Les autres substances analysées, nettement moins concentrées à l'entrée de STEP, sont peu éliminées par le traitement actuel des eaux domestiques. D'ici 2035, 5 de ces 6 STEP valaisannes remplissant les exigences actuelles de l'OEaux (Annexe 3.1, Ch. 2, n°8) seront équipées d'un traitement spécifique pour les micropolluants (SEN-VS, 2021).

#### 4.2.2. LÉMAN

#### 4.2.2.1. SHL2

Pour les campagnes de 2022 du Léman, 4 nouvelles substances ont été ajoutées, substances analysées dans le Rhône : l'apixaban (anticoagulant), le carbidopa (principe actif utilisé dans le cadre de la maladie de Parkinson), la cibamino-S (Impureté F du bénazépril, hypertension artérielle) et le propofol (anesthésique). La liste complète se trouve en Annexe 3. Actuellement, 25 substances sont communes dans les campagnes de suivies du Rhône et du Léman (Annexe 3).

Les résultats de la campagne 2022 du Léman sont présentés dans le tableau 6. Aucun dépassement des critères de qualité environnementaux (CQE) au niveau Suisse n'est observé.

| Concentrations                    | Catégorie                                   |      | 100   |       | 1m    |       |       | 15m   |       | 30m   |       | 100m  |       |       | 305m  |       |
|-----------------------------------|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [µg/L]                            | categorie                                   | CQLU | 100   | Jan.  | Juin  | Oct.  | Jan.  | Juin  | Oct.  | Oct.  | Jan.  | Juin  | Oct.  | Jan.  | Juin  | Oct.  |
| Atenolol                          | Bêta-bloquant                               | 150  | 0.001 |       |       |       |       |       |       | 0.001 |       |       |       |       |       |       |
| Bupivacaine                       | Anesthésique                                |      | 0.001 |       |       |       |       |       |       | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.004 | 0.003 |
| Carbamazepine                     | Anti-épileptique                            | 2.0  | 0.001 | 0.007 | 0.003 | 0.003 | 0.007 | 0.007 | 0.004 | 0.006 | 0.006 | 0.011 | 0.006 | 0.013 | 0.02  | 0.012 |
| Carisoprodol                      | Antidouleur                                 |      | 0.001 | 0.01  | 0.006 | 0.004 | 0.011 | 0.007 | 0.006 | 0.007 | 0.012 | 0.012 | 0.01  | 0.023 | 0.024 | 0.017 |
| Fluconazole                       | Antifongique                                |      | 0.005 | 0.001 |       |       | 0.001 |       |       |       | 0.001 |       |       | 0.001 |       |       |
| Guanylurea                        | Métabolite -<br>Metformine                  |      | 0.05  | 0.097 | 0.114 | 0.052 | 0.102 |       |       |       | 0.018 |       |       | 0.029 |       |       |
| Memantine<br>hydrochloride        | Traitement<br>Alzheimer                     |      | 0.01  | 0.012 | 0.005 |       | 0.012 | 0.01  |       |       | 0.018 | 0.019 | 0.011 | 0.026 | 0.043 | 0.035 |
| Mepivacaine                       | Anesthésique<br>local                       |      | 0.004 | 0.005 |       |       | 0.006 | 0.005 |       | 0.005 | 0.006 | 0.011 | 0.006 | 0.022 | 0.029 | 0.017 |
| Metformine                        | Antidiabétique                              | 160  | 0.001 | 0.465 | 0.48  | 0.38  | 0.431 | 0.466 | 0.379 | 0.409 | 0.384 | 0.395 | 0.335 | 0.131 | 0.137 | 0.11  |
| Methenamine                       | Antibiotique                                |      | 0.01  | 0.042 | 0.03  | 0.125 | 0.038 | 0.015 | 0.111 | 0.107 | 0.031 | 0.024 | 0.125 | 0.036 | 0.03  | 0.156 |
| Metoprolol                        | Bêta-bloquant                               | 8.6  | 0.005 | 0.002 |       |       | 0.002 |       |       |       | 0.001 |       |       | 0.001 |       |       |
| Naproxene                         | Analgésique                                 | 1.7  | 0.001 |       |       |       |       |       |       | 0.001 |       |       | 0.002 |       |       |       |
| Prilocaine                        | Anésthésique                                |      | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.006 | 0.002 | 0.005 | 0.002 | 0.011 | 0.007 | 0.004 | 0.019 | 0.013 |
| Ropivacaine                       | Anésthésique                                |      | 0.001 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 0.001 |       |
| Sulfamethoxazole                  | Antibiotique                                | 0.6  | 0.001 | 0.004 |       | 0.002 | 0.005 | 0.005 | 0.002 | 0.006 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.005 | 0.005 |
| Tramadol                          | Antalgique                                  |      | 0.001 | 0.003 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.005 | 0.004 | 0.004 | 0.006 | 0.005 |
| Trimetazidine-<br>dihydrochloride | Traitement<br>vertige et angine<br>poitrine |      | 0.001 |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 0.003 |       | 0.002 | 0.006 |
| Triméthoprime                     | Antibiotique                                |      | 0.001 |       |       |       |       |       | 0.001 | 0.001 |       |       |       |       |       |       |
| Tylosine                          | Bactériostatique<br>macrolide               |      | 0.002 |       |       |       |       |       |       |       | 0.004 |       |       |       |       |       |
| Venlafaxine                       | Antidépresseur                              |      | 0.005 |       |       |       |       |       |       |       | 0.001 |       |       | 0.001 |       |       |
| Concentration max                 | imale observée                              |      | _     | 0.465 | 0.48  | 0.38  | 0.431 | 0.466 | 0.379 | 0.409 | 0.384 | 0.395 | 0.335 | 0.131 | 0.137 | 0.156 |
| Nombres de substa                 | nces quantifiées                            |      |       | 12    | 8     | 8     | 12    | 9     | 8     | 12    | 15    | 10    | 12    | 14    | 12    | 11    |

Tableau 6:Résidus médicamenteux quantifiés dans le Léman à la station SHL2 en 2022Table 6:Pharmaceuticals detected in Lake Geneva samples at SHL2 in 2022

Critère de qualité environnementale chronique (<u>https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-</u> gualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-gualite/) Sur les substances mesurées ayant un critère de qualité, aucune concentration de celles-ci ne dépasse cette valeur et sur les 4 nouvelles substances, aucune n'est quantifiée.

Ce sont les mêmes substances quantifiées ces 10 dernières années qui se retrouvent quantifiées en 2022 excepté la tylosine (bactériostatique macrolide, utilisée en médecine vétérinaire et comme additif alimentaire) quantifié pour la première fois en 2022 ainsi que la venlafaxine (antidépresseur). Le pantoprazole (antiulcéreux), quantifié pour la première fois en 2021 dans certains échantillons, n'a pas été détecté en 2022 de même pour le paracétamol.

| Tableau 7 : | Nombre de détections versus nombre d'analyses des résidus médicamenteux quantifiés dans le Léman |
|-------------|--|
|             | à la station SHL2  |

|                               | 2011  | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020  | 2021  | 2022  |
|-------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| Acide mefenamique             |       |      | 1/4  | 0/6  | 6/6  | 2/6  | 3/6  | 1/6  | 2/4  | 1/12  | 3/12  | 0/13  |
| Atenolol                      |       |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/4  | 1/12  | 0/12  | 1/13  |
| Bupivacaine                   | 12/12 | 8/8  | 6/7  | 0/6  | 6/6  | 6/6  | 5/6  | 5/6  | 2/4  | 8/12  | 5/12  | 7/13  |
| Carbamazepine                 | 12/12 | 8/8  | 7/7  | 6/6  | 6/6  | 6/6  | 6/6  | 6/6  | 4/4  | 12/12 | 12/12 | 13/13 |
| Carisoprodol                  | 12/12 | 8/8  | 7/7  | 6/6  | 6/6  | 6/6  | 6/6  | 6/6  | 4/4  | 12/12 | 12/12 | 13/13 |
| Deanol                        |       |      |      |      |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 2/4  | 0/12  | 0/12  | 0/13  |
| Guanylurea                    |       |      |      |      |      |      |      | 2/2  | 3/4  | 4/13  | 7/12  | 6/13  |
| Ibuprofene                    |       |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 1/6  | 0/4  | 0/13  | 0/12  | 0/13  |
| Memantine hydrochloride       |       |      |      |      |      | 4/4  | 6/6  | 6/6  | 3/4  | 9/12  | 7/12  | 10/13 |
| Mepivacaine                   | 12/12 | 8/8  | 7/7  | 6/6  | 6/6  | 6/6  | 5/6  | 6/6  | 4/4  | 9/12  | 9/12  | 10/13 |
| Metformine                    |       |      |      | 6/6  | 6/6  | 6/6  | 6/6  | 6/6  | 4/4  | 13/13 | 12/12 | 13/13 |
| Methadone                     |       |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 2/6  | 0/6  | 0/4  | 0/12  | 0/12  | 0/13  |
| Methenamine                   |       |      |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 2/6  | 6/6  | 4/4  | 5/13  | 8/12  | 13/13 |
| Pantoprazole                  |       |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/4  | 0/12  | 4/12  | 0/13  |
| Paracetamol                   |       |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 1/6  | 0/4  | 0/13  | 6/12  | 0/13  |
| Prilocaine                    | 12/12 | 8/8  | 7/7  | 6/6  | 6/6  | 6/6  | 5/6  | 6/6  | 4/4  | 12/12 | 11/12 | 13/13 |
| Ribavarine                    |       |      |      |      |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 2/4  | 0/12  | 0/12  | 0/13  |
| Risperidone                   |       |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 2/6  | 0/4  | 0/12  | 0/12  | 0/13  |
| Sulfamethazine                |       |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/4  | 5/12  | 0/12  | 0/13  |
| Sulfamethoxazole              |       |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 3/6  | 2/6  | 2/4  | 0/13  | 3/12  | 12/13 |
| Tramadol                      |       |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 2/6  | 6/6  | 4/4  | 11/12 | 8/12  | 13/13 |
| Trimetazidine-dihydrochloride |       |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 1/4  | 3/12  | 0/12  | 3/13  |
| Tylosine                      |       |      |      |      |      |      | 0/4  | 0/6  | 0/4  | 0/12  | 0/12  | 1/13  |
| Venlafaxine                   |       |      | 0/4  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/6  | 0/4  | 0/12  | 0/12  | 2/13  |

Table 7 : Detection vs number of analysis of Pharmaceuticals quantified in Lake Geneva samples at SHL2

La metformine reste la substance médicamenteuse en plus grande concentration et dépasse de plus d'un ordre de grandeur celle des autres résidus détectés (figure 16). Elle est quantifiée dans tous les échantillons. La médiane des concentrations trouvées à 1m, 15m et 100m est de 0.40  $\mu$ g/L tandis qu'à la profondeur de 305m la médiane est de 0.13  $\mu$ g/L. Depuis 2018, la teneur en guanylurée, produit de dégradation de la metformine, est aussi suivie. Cette substance n'est pas toujours détectée, néanmoins c'est le troisième résidu médicamenteux le plus concentré dans les eaux du lac.

Détectée dans 100 % des échantillons d'eaux usées prélevés en 2021 en sortie de STEP du canton de Vaud, la concentration moyenne de metformine est de 24.0 µg/L avec des maximums allant jusqu'à 151 µg/L (Bilan 2021 de l'épuration Vaudoises, DGE-DIREV).



Concentration en Metformine et en Guanylurée à 15 m et 100m de profondeur

Figure 3 : Evolution des concentrations de metformine depuis 2014 et de son produit de dégradation la guanylurée

Change in metformin concentration since 2014 and its degradation product concentrations Figure 16 :

Les concentrations en méthénamine sont toujours en dessous de celles de la metformine et de la guanylurée (figure 16) mais supérieures à celles des autres composés recherchés dans le lac. Depuis le début des analyses dans les eaux du lac qui ont débutées fin 2017, ses concentrations varient entre 0.036 et 0.156 µg/L. La méthénamine était le deuxième principe actif le plus présent dans les eaux du Rhône amont après la metformine en 2020. Retrouvée dans les eaux usées à hauteur de 10 % des concentrations de la Porte du Scex en 2019 (BERNARD et al. 2022), une source industrielle a été récemment découverte sur le Rhône.

Quant à la carbamazépine, au carisoprodol, et à la mépivacaïne, leur présence se confirme année après année au sein du lac. Néanmoins, leurs concentrations ont bien diminué (KLEIN, 2018), témoignant ainsi d'une réduction de la source de pollution en lien avec des rejets industriels. Leurs concentrations à 100m (figure 17) oscillent autour de 0.010 µg/L. De même nous observons une diminution des concentrations de la mémantine, avec des concentrations en dessous de 0.020 µg/L pour 2021 et 2022. Produite dans le bassin versant du Valais depuis 2014 (BERNARD et all, 2016), son analyse dans les eaux du lac est effectuée depuis fin 2016. Les charges calculées dans les eaux du Rhône montrent une baisse importante dès 2018 (BOURGEOIS et al. 2021). En 2022 cette substance n'est pas détectée dans le Rhône.



Concentrations des résidus médicamenteux dans le Léman à 100 m de profondeur - Station de mesure SHL2

Figure 17 : Evolution des concentrations en résidus médicamenteux depuis 2016 à 100 m de profondeur (station SHL2)

Figure 17: Change in some pharmaceutical concentrations since 2016 at 100 m depth (SHL2)

Depuis 2020, le suivi des résidus médicamenteux est effectué à 4 profondeurs : 1m, 15 m, 100 m et 305 m. En 2022, des analyses supplémentaires ont été réalisées à 30 m lors de la campagne d'octobre. La figure 18 cidessous montre les concentrations aux 4 profondeurs pour 7 de ces composés. Comme les années précédentes, les concentrations sont plus élevées en profondeur excepté pour la metformine pour laquelle les concentrations dans les couches profondes sont plus faibles qu'en surface. Ceci confirme une dynamique différente au sein du lac.



Concentrations en résidus médicamenteux à différentes profondeurs-Station de mesure SHL2

Figure 18 : Comparaison des concentrations (en µg/L) en résidus médicamenteux trouvées en 2022 aux différentes profondeurs (station SHL2)

Figure 18 : Comparison in some pharmaceutical concentrations find in 2022 at different depth (SHL2)

#### 4.2.2.2. BAIE DE VIDY ET DELTA DE LA DRANSE

Les concentrations des retrouvées dans la baie de Vidy montrent l'impact du rejet des eaux usées dans cette partie du Lac. En effet, dans le tableau ci-dessous, 6 substances spécifiques des eaux usées sont quantifiées uniquement dans la baie de Vidy (la ciprofloxacine, le diclofénac, le métronidazole, l'o-desméthylvenlafaxine, la sulfamethazine et la torasemide). De plus, en comparant avec le tableau 6 du chapitre précédent, la concentration en metformine est 5 fois plus élevée qu'en SHL2, les concentrations en aténolol, métoprolol et en triméthoprime sont 6 fois plus élevées qu'à SHL2 et enfin celle en naproxène est 35 fois plus élevée. Au niveau du delta de Dranse, 9 substances sont quantifiées à des concentrations du même ordre de grandeur que celles obtenues à SHL2.

- Tableau 8 :Résidus médicamenteux quantifiés dans la baie de Vidy et le delta de la Dranse et comparaison avec les<br/>substances quantifiées en SHL2 Campagne d'octobre 2022
- Table 8 :Pharmaceuticals detected in the Vidy bay and in the delta of the Dranse River and Comparison with<br/>SHL2 October 2022 campaign

| Concentrations [µg/L]             | SHL2 -<br>1m | SHL2 -<br>15m | SHL2 -<br>30m | SHL2 -<br>100m | SHL2 -<br>305m | Delta de<br>la Dranse | Baie de<br>Vidy |
|-----------------------------------|--------------|---------------|---------------|----------------|----------------|-----------------------|-----------------|
| Atenolol                          | <0.001       | <0.001        | 0.001         | <0.001         | <0.001         | <0.001                | 0.007           |
| Bupivacaine                       | <0.001       | <0.001        | 0.001         | 0.001          | 0.003          | 0.001                 | <0.001          |
| Carbamazepine                     | 0.003        | 0.004         | 0.006         | 0.006          | 0.012          | 0.005                 | 0.005           |
| Carisoprodol                      | 0.004        | 0.006         | 0.007         | 0.01           | 0.017          | 0.007                 | 0.004           |
| Ciprofloxacine                    | <0.001       | <0.001        | <0.001        | <0.001         | <0.001         | <0.001                | 0.009           |
| Diclofenac                        | <0.005       | <0.005        | <0.005        | <0.005         | <0.005         | <0.005                | 0.012           |
| Guanylurea                        | 0.052        | <0.05         | <0.001        | <0.05          | <0.05          | <0.05                 | 0.071           |
| Memantine hydrochloride           | <0.01        | <0.01         | <0.01         | 0.011          | 0.035          | <0.01                 | <0.01           |
| Mepivacaine                       | <0.004       | <0.004        | 0.005         | 0.006          | 0.017          | <0.004                | <0.004          |
| Metformine                        | 0.38         | 0.379         | 0.409         | 0.335          | 0.11           | 0.377                 | 1.84            |
| Methenamine                       | 0.125        | 0.111         | 0.107         | 0.125          | 0.156          | 0.114                 | 0.135           |
| Metoprolol                        | <0.005       | <0.005        | <0.005        | <0.005         | <0.005         | <0.005                | 0.01            |
| Metronidazole                     | <0.001       | <0.001        | <0.001        | <0.001         | <0.001         | <0.001                | 0.004           |
| Naproxene                         | <0.001       | <0.001        | 0.001         | 0.002          | <0.001         | <0.001                | 0.052           |
| O-desméthylvenlafaxine            | <0.005       | <0.005        | <0.005        | <0.005         | <0.005         | <0.005                | 0.011           |
| Prilocaine                        | 0.002        | 0.002         | 0.005         | 0.007          | 0.013          | 0.004                 | 0.003           |
| Sulfamethazine                    | <0.001       | <0.001        | <0.001        | <0.001         | <0.001         | <0.001                | 0.001           |
| Sulfamethoxazole                  | 0.002        | 0.002         | 0.006         | 0.005          | 0.005          | 0.005                 | 0.012           |
| Torasemide                        | <0.001       | <0.001        | <0.001        | <0.001         | <0.001         | <0.001                | 0.001           |
| Tramadol                          | 0.002        | 0.002         | 0.003         | 0.004          | 0.005          | 0.003                 | 0.011           |
| Trimetazidine-<br>dihydrochloride | <0.001       | <0.001        | <0.001        | 0.003          | 0.006          | <0.001                | <0.001          |
| Triméthoprime                     | < 0.001      | 0.001         | 0.001         | <0.001         | <0.001         | 0.001                 | 0.006           |

#### 4.2.3. SYNTHÈSE

La metformine et son produit de dégradation la guanylurée sont retrouvés en grande quantité aussi bien dans le Rhône que dans le Léman. Leurs concentrations sont souvent plus élevées d'un ordre de grandeur par rapport aux concentrations des autres résidus médicamenteux. La concentration maximale de metformine était de 1.1 µg/L dans le Rhône en 2022 et de 0.47 µg/L dans le Léman en surface en juin 2022. Alors que la guanylurée dépasse une fois les 1.26 µg/L dans le Rhône, sa concentration est plus faible que la metformine dans le Léman (max 0.25 µg/L). L'autre substance médicamenteuse trouvée en quantité dans les eaux, la méthénamine, voit sa concentration varier entre 0.07 à 0.2 µg /L dans le Rhône en 2022, entre 0.015 à 0.156 à la station SHL-2 (toutes profondeurs d'eau confondues), et respectivement 0.114 et 0.135 µg /L dans les eaux du delta de la Dranse et de la baie Vidy. Les autres substances quantifiées dans le Rhône (la prilocaïne) font aussi partie des produits mesurés dans le Léman. Par contre, le diclofénac fréquemment quantifié dans le Rhône, n'a pas été détecté en 2022 dans le Léman, sauf dans la baie de Vidy.

La carbamazépine, le carisoprodol, et la mépivacaïne sont des substances médicamenteuses régulièrement retrouvées dans le Léman à des valeurs entre 0.003 et 0.017 µg/L en 2022. Mais parmi ces substances, seule la carbamazépine est détectée (4/25 échantillons) dans le Rhône en 2022. La mémantine quantifiée dans le Léman depuis plusieurs années n'est pas détectée dans le Rhône amont en 2022 tout comme en 2021.

## 4.3. ÉLÉMENTS TRACE MÉTALLIQUES

#### 4.3.1. RHÔNE

Le mercure est analysé à la Porte du Scex. En 2022, la concentration des 25 échantillons était inférieure à 0.001 µg/L (LOQ).

#### 4.3.2. LÉMAN

#### 4.3.2.1. SHL2

Les concentrations mesurées en éléments trace métalliques totaux et dissous sont présentées dans le tableau 9. Les méthodes permettent de vérifier les teneurs par rapport aux limites réglementaires. Depuis la mise en place de cette surveillance multirésidus en 2020, la somme totale des concentrations en éléments trace métalliques par mélange est proche de 1'000  $\mu$ g/L (variation entre 896  $\mu$ g/L et 1066  $\mu$ g/L). L'élément majoritaire est le strontium (représente en moyenne plus de 91% de la concentration totale), suivi du baryum (4%) puis du bore (2%). Le strontium est un élément chimique de la famille des alcalino –terreux tout comme le baryum et le calcium. Le strontium stable et naturel se retrouve principalement dans les roches sédimentaires carbonatées (strontianite) et sulfatées (célestite). La présence de strontium dans les eaux de surface provient principalement de l'altération naturelle de ces minéraux et du lessivage des sols.

Tableau 9 :Éléments trace métalliques totaux (T) et dissous (D) - Campagnes de juin et octobre 2022. Léman -<br/>Grand Lac (Station SHL 2).

| Concontrati | ons    | Valeurs limite        | s     |       |         | Méla<br>1 et : | ange<br>30 m | Mélange<br>200 et 305 m |             |  |
|-------------|--------|-----------------------|-------|-------|---------|----------------|--------------|-------------------------|-------------|--|
| [µg/L]      | 0113   | OPBD et<br>CE/1998/83 | OEaux | LOQ   | LOD     | mars.22        | oct.22       | mars.22                 | oct.22      |  |
| Aluminium   | Т      | 200                   | -     | 0.60  | 0.20    | 0.80           | 7.16         | 0.83                    | 0.91        |  |
| Aluminum    | D      | -                     | -     | 0.00  | 0.20    | 0.64           | 7.35         | 0.67                    | 0.78        |  |
| Antimoine   | Т      | 5                     | -     | 0.030 | 0.010   | 0.11           | 0.106        | 0.104                   | 0.09        |  |
|             | D      | -                     | -     | 0.000 | 0.010   | 0.109          | 0.107        | 0.104                   | 0.0863      |  |
| Argent      | Т      | 100                   | -     | 0.005 | 0.002   | < 0.005        | n.d.         | n.d.                    | n.d.        |  |
|             | D      | -                     | -     | 0.000 | 0.001   | n.d.           | n.d.         | n.d.                    | n.d.        |  |
| Arsenic     | Т      | 10                    | -     | 0.20  | 0.07    | 1.18           | 1.03         | 2.15                    | 2.31        |  |
|             | D      | -                     | -     |       |         | 1.15           | 1.02         | 2.18                    | 2.32        |  |
| Barvum      | Т      | -                     | -     | 1.0   | 0.3     | 19.1           | 17.5         | 19.2                    | 17.5        |  |
| ,           | D      | -                     | -     |       |         | 20.4           | 17.1         | 20.0                    | 18.0        |  |
| Bore        | Т      | 1000                  | -     | 0.3   | 0.1     | 11.3           | 11.7         | 13.2                    | 13.6        |  |
|             | D      | -                     | -     |       | •••=    | 11.4           | 11.5         | 13.4                    | 13.5        |  |
| Cadmium     | Т      | 0.3                   | 0.2   | 0.005 | 0.002   | < 0.005        | < 0.005      | < 0.005                 | < 0.005     |  |
|             | D      | -                     | 0.05  |       |         | < 0.005        | < 0.005      | < 0.005                 | n.d.        |  |
| Cérium      | Т      | -                     | -     | 0.01  | 0.003   | < 0.01         | n.d.         | < 0.01                  | n.d.        |  |
|             | D      | -                     | -     |       |         | < 0.01         | n.d.         | n.d.                    | n.d.        |  |
| Chrome      | T      | 50                    | 5     | 0.050 | 0.017   | 0.094          | 0.117        | 0.071                   | 0.070       |  |
|             | D      | -                     | 2     |       |         | 0.094          | 0.115        | 0.070                   | 0.0/1       |  |
| Cobalt      |        | -                     | -     | 0.005 | 0.002   | 0.014          | 0.020        | 0.013                   | 0.012       |  |
|             | D      | -                     | -     |       |         | 0.011          | 0.01/        | 0.012                   | 0.011       |  |
| Cuivre      | T      | 1000/2000             | 5     | 0.30  | 0.10    | 0.76           | 0.59         | 0.49                    | 0.37        |  |
|             | D      | -                     | 2     |       |         | 0.53           | 0.49         | 0.68                    | 0.38        |  |
| Fer         | T      | 200                   | -     | 0.60  | 50 0.20 | < 0.6          | 1.08         | < 0.6                   | < 0.6       |  |
|             | D      | -                     | -     |       |         | < 0.6          | 0.73         | n.d.                    | n.d.        |  |
| Gadolinium  |        | -                     | -     | 0.005 | 0.002   | 0.006          | 0.00656      | < 0.005                 | < 0.005     |  |
|             | D<br>T | -                     | -     |       |         | 0.007          | 0.00645      | < 0.005                 | < 0.005     |  |
| Manganèse   | 1      | 50                    | -     | 0.3   | 0.1     | < 0.3          | < 0.3        | 0.69                    | 1.52        |  |
|             | U<br>T | -                     | -     |       |         | 1.42           | 1.42         | < 0.3                   | < 0.3       |  |
| Molybdène   |        | -                     | -     | 0.05  | 0.017   | 1.43           | 1.43         | 1.44                    | 1.4         |  |
|             | т      | - 20                  | - 10  |       |         | 1.45           | 0.917        | 1.45                    | 1.4         |  |
| Nickel      |        | 20                    | 10    | 0.3   | 0.1     | 0.000          | 0.014        | 0.000                   | 0.614       |  |
|             | т      | - 10                  | 10    |       |         | 0.007          | 0.795        | 0.59                    | 0.019       |  |
| Plomb       | י<br>ח | 10                    | 10    | 0.05  | 0.017   | n d            | < 0.05       | < 0.05                  | n.u.<br>n.d |  |
|             | т      |                       | -     |       |         | 2 27           | 2.54         | 2.52                    | 2.56        |  |
| Rubidium    | D      |                       | _     | 0.1   | 0.03    | 2.57           | 2.54         | 2.55                    | 2.50        |  |
|             | т      | _                     | _     |       |         | 472            | 452          | 481                     | 477         |  |
| Strontium   | D.     | -                     | -     | 5     | 1.7     | 475            | 457          | 495                     | 480         |  |
|             | Т      | -                     | -     |       |         | 0.009          | 0.00948      | 0.008                   | 0.00595     |  |
| Thallium    | D      | -                     | -     | 0.005 | 0.002   | 0.008          | 0.00956      | 0.008                   | 0.00638     |  |
|             | Т      | -                     | -     |       |         | < 0.2          | 0.209        | < 0.2                   | < 0.2       |  |
| Titane      | D      | -                     | -     | 0.2   | 0.07    | < 0.2          | < 0.2        | n.d.                    | < 0.2       |  |
| _           | Т      | -                     | -     |       |         | 0.083          | 0.0785       | 0.073                   | 0.0675      |  |
| Tungstene   | D      | -                     | -     | 0.05  | 0.017   | 0.08           | 0.0797       | 0.074                   | 0.0666      |  |
|             | Т      | 30                    | -     | 0.00  |         | 2.03           | 1.95         | 2.02                    | 1.89        |  |
| Uranium     | D      | -                     | -     | 0.03  | 0.01    | 1.99           | 1.93         | 2                       | 1.92        |  |
|             | Т      | -                     | -     | 0.00  |         | 0.123          | 0.121        | 0.109                   | 0.078       |  |
| Vanadium    | D      | -                     | -     | 0.03  | 0.01    | 0.126          | 0.117        | 0.107                   | 0.0825      |  |
|             | Т      | 5000                  | 20    | 0-    |         | 1.24           | 0.705        | 1.85                    | < 0.5       |  |
| Zinc        | D      | -                     | 5     | 0.5   | 0.17    | 0.869          | 0.715        | 1.04                    | < 0.5       |  |

 Table 9 :
 Survey done on June and September 2022. Lake Geneva - Grand Lac (SHL 2).

nd : non détecté, <x : en dessous de la limite de quantification, LOQ : limite de quantification de la méthode

Les résultats de la campagne de 2022 sont similaires à ceux de 2020 et 2021. Les teneurs mesurées demeurent faibles et respectent les valeurs de références suisse et française pour l'eau potable (OPBD 2016 et Directive UE 2020), ainsi que les exigences relatives à la qualité des eaux superficielles de l'ordonnance Suisse sur la protection des eaux (OEaux, 1998, révision 2020). Des dynamiques différentes sont observées au sein du lac pour ces métaux.







La figure 19 met en avant certains paramètres avec des concentrations systématiquement plus élevées en surface (couche 1-30 m) qu'en profondeur (couche 200-305 m) indiquant une dynamique liée aux activités de surface du lac (lessivage des chenaux pour le cuivre par exemple.); principalement l'aluminium, le fer total et le zinc, et à moindre échelle le cuivre et le nickel. A l'inverse, les concentrations en arsenic, baryum, bore, manganèse, rubidium et strontium sont systématiquement plus élevées en profondeur qu'en surface, montrant que ces paramètres sont liés aux dynamiques avec le sédiment.

Ci-dessous, la présentation des résultats pour le suivi du manganèse dans les couches profondes du lac (tableau 10). En 2012, un brassage complet du lac a eu lieu, permettant une remontée de l'oxygène dissous jusqu'à 11.2 mg/L à 309 m de profondeur. Depuis, la teneur en oxygène dissous à cette profondeur diminue. Le manque d'oxygène engendre la réduction du manganèse des couches supérieures des sédiments et une remobilisation de celui-ci dans les eaux (SCHALLER T. et WEHRLI B, 1997). Selon les relevés physico-chimiques de 2022, la concentration en oxygène dissous est inférieure à 4 mg/L tout au long de l'année. Les analyses de manganèse total effectuées de 2017 à 2019 sur les eaux brutes mettaient en évidence dans la couche profonde du lac (305 et 309 m) un relargage cyclique et annuel par les sédiments (figure 20). Ce phénomène n'a pas eu lieu en 2020 et 2021 mais a réapparu en octobre 2022. Ce phénomène est toujours observé sur les échantillons d'automne.

Tableau 10 : Manganèse - Campagnes de juin et septembre 2022 à SHL2.

Table 10 : Manganese - Survey done in June and September 2022 Lake Geneva at SHL2.

| Due (and any (m)) | Teneurs en μg/L |           |  |  |  |  |
|-------------------|-----------------|-----------|--|--|--|--|
| Profondeur (m)    | mars            | septembre |  |  |  |  |
| 275 m             | 0.537           | 0.53      |  |  |  |  |
| 300 m             | 0.50            | 2.19      |  |  |  |  |
| 305 m             | 1.02            | 23.90     |  |  |  |  |
| 309 m             | 0.99            | 26.30     |  |  |  |  |



Concentrations de manganèse (Mn) à différentes profondeurs pour le fond du lac Léman

- Figure 20 : Evolution des concentrations en manganèse total au centre du Léman (station SHL2) de 2011 à 2022 pour 4 profondeurs.
- Figure 20 : Change in the concentrations of manganese in the center of Lake Geneva (SHL2) between 2011 and 2022 at 4 depths.

#### **4.3.2.2. BAIE DE VIDY ET DELTA DE LA DRANSE**

La plupart des concentrations de métaux dissous dans le delta de la Dranse et dans la baie de Vidy sont similaires. Néanmoins quelques différences sont visibles (tableau ci-après) :

- Les concentrations en aluminium, en arsenic et en zinc sont plutôt proches des concentrations trouvées dans les couches de surface à SHL2.
- L'antimoine, le cobalt, le fer, le gadolinium et le manganèse ont des concentrations plus élevées dans la baie de Vidy qu'à SHL2 et que dans le delta de la Dranse.
- Tableau 11 : Eléments trace métalliques dissous (D) dans le Léman Grand Lac (Station SHL 2), la baie de Vidy et le delta de la Dranse Campagne d'octobre 2022
- Table 11 :Dissolved trace metals (D) in Lake Geneva Grand Lac (Station SHL 2), Vidy Bay and Dranse Delta -<br/>October 2022 campaign

| Concentrations<br>[µg/L] | SHL2 - Mélange<br>1m et 30m | SHL2 - Mélange<br>200m et 305m | Dranse -<br>Bouteille<br>intégratrice | Vidy -<br>Bouteille<br>intégratrice |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Aluminium (D)            | 7.35                        | 0.775                          | 3.59                                  | 5.82                                |
| Antimoine (D)            | 0.107                       | 0.0863                         | 0.106                                 | 0.159                               |
| Argent (D)               | n.d.                        | n.d.                           | < 0.005                               | n.d.                                |
| Arsenic (D)              | 1.02                        | 2.32                           | 1.03                                  | 1.01                                |
| Baryum (D)               | 17.1                        | 18                             | 18                                    | 17.4                                |
| Bore (D)                 | 11.5                        | 13.5                           | 11.9                                  | 11.9                                |
| Cadmium (D)              | < 0.005                     | n.d.                           | < 0.005                               | < 0.005                             |
| Cerium (D)               | n.d.                        | n.d.                           | n.d.                                  | n.d.                                |
| Chrome (D)               | 0.115                       | 0.0711                         | 0.0926                                | 0.102                               |
| Cobalt (D)               | 0.0169                      | 0.0114                         | 0.0134                                | 0.045                               |
| Cuivre (D)               | 0.487                       | 0.376                          | 0.406                                 | 0.568                               |
| Fer (D)                  | 0.734                       | n.d.                           | < 0.6                                 | 2.47                                |
| Gadolinium (D)           | 0.00645                     | < 0.005                        | 0.00541                               | 0.0196                              |
| Manganese (D)            | n.d.                        | < 0.3                          | n.d.                                  | 0.365                               |
| Molybdene (D)            | 1.41                        | 1.4                            | 1.4                                   | 1.42                                |
| Nickel (D)               | 0.795                       | 0.619                          | 0.597                                 | 0.811                               |
| Plomb (D)                | < 0.05                      | n.d.                           | n.d.                                  | n.d.                                |
| Rubidium (D)             | 2.51                        | 2.54                           | 2.26                                  | 2.87                                |
| Thallium (D)             | 0.00956                     | 0.00638                        | 0.00821                               | 0.0093                              |
| Titane (D)               | < 0.2                       | < 0.2                          | < 0.2                                 | < 0.2                               |
| Tungstene (D)            | 0.0797                      | 0.0666                         | 0.0783                                | 0.0782                              |
| Uranium (D)              | 1.93                        | 1.92                           | 1.96                                  | 1.92                                |
| Vanadium (D)             | 0.117                       | 0.0825                         | 0.121                                 | 0.141                               |
| Zinc (D)                 | 0.715                       | < 0.5                          | < 0.5                                 | 0.599                               |
| Strontium (D)            | 457                         | 480                            | 461                                   | 442                                 |

nd : non détecté, <x : en dessous de la limite de quantification

#### **4.4. AUTRES SUBSTANCES**

#### 4.4.1. DIOXANE

Le 1,4-dioxane est un di-éther cyclique, solvant très soluble dans l'eau, stable, peu volatil, très peu biodégradable dans les STEP et non adsorbable par les filtres à charbon actif. Il est classé dans la catégorie 2B (cancérogène possible pour l'homme) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). Son seuil d'écotoxicité pour l'environnement est assez haut (PNEC : 57.5 mg/L, ECHA 2021).

Ce produit est utilisé comme solvant dans la fabrication de nombreux produits, dans les liquides de refroidissement, ou comme agent complexant de grande importance en chimie organique. En Valais et sur le bassin versant amont du Rhône, le site industriel de Viège en est le plus grand consommateur avec une moyenne de plus de 190 t/an (BERNARD et al. 2020). Cette substance avait été détectée en 2014 dans des eaux souterraines du Valais faisant parties du réseau NAQUA de la confédération (BERNARD et all, 2016) et depuis elle fait l'objet d'analyse dans le Léman.

Le 1,4-dioxane a été quantifié dans 10 échantillons sur 25, répartis le long de l'année, dans le Rhône à la Porte du Scex. Les concentrations mesurées varient entre non-détecté et 0.16  $\mu$ g/L (Annexe 8). La charge annuelle estimée pour l'année 2022 est de 230 kg soit en nette diminution comparée aux deux dernières années (560 kg en 2021, 798 en 2020) et similaire à la valeur estimée de 2019 (182 kg). Dans les eaux du Léman au point SHL2, ses concentrations oscillent entre 0.12 et 0.43  $\mu$ g/L (figure 21) mais il n'est pas toujours quantifié. Aussi bien dans le Rhône que dans le Léman, les concentrations maximales observées restent en dessous de la limite légale suisse dans l'eau potable de 6  $\mu$ g/L (Annexe 2, OPBD 2016).

En général, les concentrations de 1,4-dioxane retrouvées dans le Rhône et le Léman sont dans le même ordre de grandeur, ce qui suggère qu'une plus forte charge a dû être émise dans le passé avant 2014 (BERNARD et al. 2020).





 $\begin{array}{ll} \mbox{Figure 21}: & \mbox{Concentrations } (\mu g/L) \mbox{ en 1,4-Dioxane à SHL2 à 15 et 100 m de profondeur} \\ \mbox{Figure 21}: & \mbox{Concentrations } (\mu g/L) \mbox{ of 1,4-Dioxane in SHL2 at 15 and 100 m depth} \\ \end{array}$ 

#### 4.4.2. BENZOTRIAZOLE ET LE TOLYLTRIAZOLE

Le 1H-benzotriazole et le tolyltriazole sont des additifs anticorrosifs employés en industrie (circuits de refroidissement) mais aussi se retrouvant dans les eaux usées de par leur utilisation dans des produits de consommation courante (détergent pour lave-vaisselle, matériel inoxydable, antibuée, ...). Ils sont retrouvés dans 100 % des échantillons des eaux usées en sortie de STEP au niveau du canton de Vaud ainsi que dans les rivières (Bilan 2021 de l'épuration Vaudoises, DGE-DIREV). Le benzotriazole est également retrouvé dans tous les effluents de sortie des 6 STEP valaisannes en 2022 (le tolyltriazole n'est pas suivi dans cette campagne).

Le benzotriazole est quantifié dans tous les échantillons de la Porte du Scex en 2022 (max :  $0.086 \mu g/L$ ). Les concentrations de benzotriazole ont légèrement baissé dans le Rhône au fil des années et sont généralement plus basses en été qu'en hiver (figure 22). Deux pics, à la fin février et fin novembre, sont observables en 2022. La charge annuelle 2022 est de 168 kg, très similaires à 2021 (contre 161 kg en 2021, 112 kg en 2020, 120 kg en 2019).

Les concentrations du tolyltriazole, à la Porte du Scex, en 2022, varient entre des valeurs inférieures à la LOQ et un maximum de 0.048 µg/L (contre 0.063 µg/L en 2021). Il est quantifié dans 19 échantillons sur 25 (Annexe 8). Sa charge annuelle est estimée à 101 kg (contre 133 kg en 2021 et 100 kg en 2020).

La campagne amont-aval des industries montre la même tendance, le benzotriazole et de tolytriazole sont détectés dans chaque échantillon en février et en novembre 2022 à des concentrations relativement similaires entre les sites et à celles retrouvées à la Porte du Scex, indiquant des rejets continus.







Au niveau du Léman, des analyses effectuées entre 2005 et 2010 indiquaient la présence de ces substances dans ses eaux (figure 22) à des concentrations variant entre 0.034 et 0.22  $\mu$ g/L. Les concentrations en benzotriazole observées en 2005 sont 4 fois plus élevées que celles observées depuis 2009 indiquant une baisse d'apport au lac. En 2022, les deux substances sont détectées avec des concentrations maximales de 0.072  $\mu$ g/L pour le benzotriazole et de 0.024  $\mu$ g/L pour le tolyltriazole.





Figure 23 :Concentrations (μg/L) en Benzotriazole et Tolyltriazole à SHL2Figure 23 :Concentrations (μg/L) en Benzotriazole et Tolyltriazole in SHL2

Les concentrations de ces 2 substances mesurées dans le Léman et le Rhône sont dans le même ordre de grandeur tout comme en 2021.

#### 4.4.3. MTBE

Le méthyl-tert-butyl éther (MTBE) est un additif de l'essence remplaçant le plomb et parfois le benzène et d'autres hydrocarbures aromatiques. Il est aussi utilisé comme solvant dans l'industrie. Dans le Rhône, le MTBE est quantifié dans 20 échantillons sur 25 avec une concentration maximale de 0.5  $\mu$ g/L en début juillet (figure 24).





Figure 24 : MTBE Concentrations in 2022 and loads estimated between 2018 and 2022 in the Rhône River (Porte du Scex)

A cours de l'année, plusieurs pics de concentration sont observés sans être liés aux débits du Rhône. C'est une forte augmentation par rapport à 2021 où seulement 8 échantillons sur 25, en contenaient jusqu'à un maximum de 0.26 µg/L. Cette augmentation se reflète dans la charge annuelle du MTBE estimée à 938 kg alors qu'elle était de 127 kg en 2021. Cette hausse pourrait être expliquée en partie par une exfiltration d'eaux souterraines polluées en aval d'un site pollué au MTBE connu et suivi par le canton. Le MTBE, ajouté à la liste des substances recherchées dans les eaux du Léman en 2020, n'a jamais été détecté.

#### 4.4.4. BENZIDINE

En 2019, le canton du Valais a reporté une contamination des eaux souterraines par la benzidine dans le secteur de la décharge industrielle de Gamsenried en Valais (SEN-VS, 2019). Cette substance cancérigène a commencé à être systématiquement suivie dans le Rhône suite aux pompages d'eau de la nappe phréatique dans cette rivière durant les hautes eaux en 2019, dans le cadre de la troisième correction du Rhône. Les premières analyses dans les eaux du Léman ont débuté en septembre 2019. Compte tenu que la benzidine est facilement dégradée en présence d'oxygène ainsi que par les UV, le métabolite 4-aminobiphényl y est également recherché.

Depuis 2019, la benzidine et le 4-aminobiphényl n'ont pas été détectés dans le Rhône à la Porte du Scex (LOQ: 0.001 µg/L, voir Annexe 8), ni dans la campagne amont-aval industrie (Annexe 9). Pareillement, les analyses dans le Léman n'ont pas montré de présence de la benzidine et de son métabolite au seuil de quantification analytique de 0.001 µg/L depuis 2019.

#### 4.4.5. PFAS

Depuis 2021, certaines substances PFAS sont suivies dans le Rhône à la Porte du Scex. Ces substances font l'objet d'une attention grandissante en raison de leur toxicité, leur persistance et accumulation dans l'environnement et les êtres vivants. Les investigations ciblant les PFAS, réalisées depuis 2020 en Valais, ont révélé que 5 sites s'avèrent fortement contaminés et nécessitent un assainissement. Il s'agit de sites industriels et d'un site de formation des pompiers sur lesquels des mousses anti-incendie ont été régulièrement utilisées dans le cadre d'exercices (SEN-VS, 2022). En sus, le SEN a recensé environ 180 sites où les mousses ont été utilisées, soit lors d'exercices, soit pour des interventions par les pompiers et pour lesquels une pollution du sous-sol, voire des eaux souterraines est très probable. Au vu de l'utilisation à large échelle des mousses anti-incendie, une situation similaire peut être attendue dans les autres cantons. A ces sites probablement pollués s'ajoutent les types de sites pour lesquels une pollution aux PFAS peut être soupçonnée : ancienne décharge d'ordures ménagères, site de galvanoplastie avec bains de chrome, industrie du papier, épandage de boues de STEP, etc. A relever encore que l'utilisation courante de produits ou d'objets contenant des PFAS induit inévitablement un rejet de ces substances aux eaux de surface via les STEP.

Chaque PFAS n'a pas la même écotoxicité, ni la même toxicité pour les humains. Par exemple, certains PFAS ont un impact sur la réponse immunitaire, le métabolisme, le système hormonal et peuvent déclencher des cancers. L'ORRChim (l'ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques) interdit la production, la vente et l'utilisation de PFOS, depuis 2010, de PFOA depuis 2020 et de PFHxS depuis 2022. Le PFOS, le PFOA et le PFHxS et le PFOSF font partie de la liste de la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants.

Dans le Rhône, en 2022, 16 PFAS ont été recherchés par le canton du Valais dans les échantillons composites de 14 jours de la Porte du Scex et 17 PFAS dans la campagne amont-aval des effluents de STEP industrielles avec une limite de quantification (LOQ) à 1 ng/L. L'abaissement de la LOQ de 10 ng/L à 1 ng/L en 2022 a permis de détecter des PFAS, alors que l'année dernière, ces substances n'avaient pas été détectées. Sur 25 échantillons à la Porte du Scex, 19 échantillons quantifient au moins 1 des 16 PFAS analysés, chacun des 16 PFAS a été détecté au moins une fois durant l'année. La valeur maximum est de 15 ng/L pour le PFPeA en février 2022. L'Office fédéral de l'environnement (OFEV) suit également ces substances dans le Rhône à la Porte du Scex sur des échantillons composites en fonction du débit mais à l'heure actuelle, ces données ne sont pas encore disponibles. La campagne 2022 amont-aval des effluents de sites industriels montre que les PFAS étaient retrouvés dans chaque échantillon de février le long du Rhône mais pas dans les échantillons de novembre 2022 (3/5 échantillons, en moins grandes concentrations).

Le groupe des PFAS contenant des milliers de substances, les connaissances sur la toxicité de chaque molécule est lacunaire. Il n'y a aujourd'hui pas de valeur limite de concentration pour ces substances ou somme de substances PFAS dans la législation suisse de la protection des eaux. En outre, les valeurs limites fixées dans l'ordonnance du DFI sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessibles au public (OPBD) sont d'ores et déjà obsolètes au vu l'abaissement de la dose hebdomadaire tolérable communiquée par l'European Food Safety Authority (EFSA) en 2020. Pour interpréter les résultats, nous avons sommé les concentrations de 16 PFAS trouvées dans les échantillons de la Porte du Scex tout en tenant compte des différentes toxicités par des facteurs de puissance relatifs (RPF, related potency factors) par rapport au PFOA. Cette méthode est appliquée par l'institut national néerlandais de la santé publique et de l'environnement (RIVM, 2021) avec des RPF issus de l'étude de Bil et al. (2021). Nous obtenons des valeurs entre 0 et 40 ng PFOA équivalents /L, la valeur maximale étant retrouvée dans un échantillon de la mi-août 2022 (40 ng PEQ/L, figure 25).



Sommes des concentrations de 16 PFAS (pondérée ou non) Station de mesure Porte du Scex

- Figure 25 : Les concentrations des 16 PFAS mesurés en 2022 ont été additionnées (en bleu) ou sommées en tenant compte des différences de toxicité des ces 16 PFAS (en vert, somme pondérée selon la méthode du RIVM, 2021).
- Figure 25 : The concentrations of the 16 PFAS were summed (blue) or weight-summed (green) by using the related potency factors according to the RIVM methodology (2021).

La refonte de la loi européenne « Drinking Water Directive (2020/2184) » a établi une nouvelle limite de 0.5 µg/L pour la somme de tous les PFAS. Ici, la méthode avec les facteurs RPF n'est pas appliquée. Selon cette législation, les sommes que nous obtenons à partir des PFAS trouvés dans le Rhône varient de 0 à 0.044 µg/L. La somme maximale est trouvée cette fois à la mi-février. La différence de valeur entre les deux méthodes tient du fait que la substance PFPeA mesurée à 15 ng/L en février à un RPF de 0.05, sa contribution est moins importante selon la méthode du RIVM (Figure 25).

Les comparaisons du Rhône en amont du Léman avec d'autres grandes rivières ne sont pas aisées car les méthodologies d'échantillonnage, la période d'échantillonnage, les extractions et les instruments analytiques sont différents. En gardant ceci en tête, si on compare nos valeurs avec le Rhône dans la région de Marseille sur la somme de 4 PFAS particuliers (Schmidt et al. 2019), les sommes que nous avons calculées varient entre 0 et 8 ng/L alors qu'elles sont entre 13 et 198 ng/L dans cette étude de 2019. Sur le Rhin Suisse (lac Constance à Bâle), Möller et al. 2010 ont mesuré des sommes de PFAS entre 4 ng/L à 40 ng/L, similaire aux chiffres que nous avons mesurés. Dans cette étude, une forte augmentation des sommes a pu être observée dans les eaux du Rhin en aval de la région de Leverkusen, un hotspot de pollution, ces sommes varient entre 120 ng/L et 270 ng/L. A noter que leur méthodologie comprenait l'analyse de 40 substances PFAS ne dépassait pas les 100 ng/L sur les stations prélevées sur le Rhin mais atteignait des grandes quantités dans la Rhur et ses affluents dû à des pollutions (somme maximale = 43'348 ng/L) (Skutlarek et al. 2006).

Ces prochaines années, les substances PFAS vont continuer à être surveillées et analysées dans le Rhône comme sur d'autres sites du canton du Valais.

#### 4.4.6. TFA

Le TFA que l'on retrouve dans les eaux est l'anion de l'acide trifluoroacétique (CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), soluble dans l'eau, mobile, stable et peu biodégradable (CIPR, 2019). C'est une substance ubiquiste dans les eaux de surface, notamment en raison de sa faible dégradabilité par les processus standards d'épuration des eaux. Les sources de TFA dans l'environnement sont diverses, comme par exemple la dégradation de fluides frigorigènes (p.ex. hydrofluorocarbures (HFC), hydrochlorofluorocarbures (HCFC), hydrofluoroléfines (HFO)), la dégradation de certains produits phytosanitaires et résidus médicamenteux, les sites d'entrainement de pompiers, sites industriels chimiques (Björnsdotter, et al. 2022). Une recherche à l'échelle suisse est actuellement en cours pour trouver les principales sources de ce produit en Suisse (OFEV 2023).

Le suivi de cette substance dans le Rhône montre que cette substance est bien présente dans ses eaux en 2022. On la quantifie dans 9 prélèvements sur un total de 25 avec une concentration maximale de 4  $\mu$ g/L et on la détecte dans 6 autres. En mars et en novembre 2022, cette substance est détectée en aval des sites industriels de Viège et Monthey.

La charge annuelle est estimée à 2'873 kg, soit à la même échelle que la guanylurée et de la metformine, autres substances ubiquistes. Toutefois, il faut garder en tête que la limite de quantification de la méthode étant relativement haute (1  $\mu$ g/L), l'erreur sur l'estimation de la charge annuelle est élevée.

## 4.5. ANALYSES MULTIRÉSIDUS DE SCREENING

Les analyses multirésidus en LC-HRMS effectuées par l'EAWAG dans le Léman (SHL-2) ont permis de quantifier 24 pesticides et métabolites (tableau 10), 24 résidus médicamenteux et métabolites (tableau 11) ainsi que 12 autres substances (cf. tableau 12). L'Annexe 5 présente toutes les autres substances non retrouvées ainsi que les limites de quantification de la méthode. Les concentrations des substances ayant des critères de qualité environnementale au niveau Suisse se situent toutes en dessous de celles-ci.

Au niveau des pesticides, les résultats corroborent les analyses ciblées effectuées annuellement. De plus elles confirment les résultats de 2021 concernant la mise en évidence de deux substances : un métabolite de l'amidosulfuron (herbicide homologué en agriculture en Suisse pour certaines céréales) ainsi qu'un métabolite du chlorothalonil (fongicide interdit à la vente en Suisse avec effet immédiat le 12.12.2019<sup>1</sup>).

Tableau 12 : Pesticides quantifiées à SHL2 dans les campagnes de juin et octobre en LC-HRMS, en orange les substances quantifiées au-dessus de 0.01 µg/L

Tableau 12 : Pesticides quantified at SHL2 in the June and October campaigns in LC-HRMS, in orange the substances quantified above 0.01 µg/L

|                             |              |               | ıt                 | uin                   | Oc                 | tobre                 |
|-----------------------------|--------------|---------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| Substances Pesticides       | N° CAS       | Туре          | C [μg/L]<br>1m+30m | C [µg/L]<br>200m+305m | C [µg/L]<br>1m+30m | C [µg/L]<br>200m+305m |
| 2-Amino-4,6-                | 36315-01-2   | Métabolite    |                    |                       |                    |                       |
| dimethoxypyrimidine         | 50515 01 2   | amidosulfuron | 0.025              | 0.059                 | 0.021              | 0.049                 |
| Amidosulfuron               | 120923-37-7  | Herbicide     | <0.002             | 0.003                 | <0.002             | 0.003                 |
| Atrazine                    | 1912-24-9    | Herbicide     | 0.004              | 0.008                 | 0.004              | 0.008                 |
| Atrazine-2-hydroxy          | 2163-68-0    | Métabolite    | 0.002              | 0.004                 | 0.002              | 0.004                 |
| Atrazine-Desethyl           | 6190-65-4    | Métabolite    | 0.004              | 0.006                 | 0.004              | 0.006                 |
| Atrazine-desethyl-2-hydroxy | 19988-24-0   | Métabolite    | 0.005              | 0.006                 | 0.004              | 0.006                 |
| Atrazine-Desisopropyl       | 1007-28-9    | Métabolite    | 0.003              | 0.004                 | 0.003              | 0.005                 |
| Chloridazon-Desphenyl       | 6339-19-1    | Métabolite    | 0.001              | 0.003                 | 0.002              | 0.003                 |
| Chlorothalonil-TP R471811   | -            | Métabolite    | 0.026              | 0.027                 | 0.024              | 0.031                 |
| Chlortoluron                | 15545-48-9   | Herbicide     | <0.001             | 0.002                 | <0.001             | 0.002                 |
| Clodinafop-propargyl        | 105512-06-9  | Herbicide     | <0.004             | 0.009                 | <0.004             | 0.005                 |
| Cyprodinil-TP CGA 249287    |              | Métabolite    | <0.005             | 0.005                 | <0.005             | 0.005.                |
| Dimethachlor-ESA            | 1231710-75-0 | Métabolite    | 0.001              | 0.002                 | <0.0009            | 0.001                 |
| Dimethachlor-TP CGA 369873  | 2387071-47-6 | Métabolite    | <0.0008            | 0.001                 | <0.0008            | 0.001                 |
| Diuron                      | 330-54-1     | Herbicide     | 0.002              | 0.003                 | 0.002              | 0.003                 |
| Mecoprop                    | 93-65-2      | Herbicide     | 0.001              | <0.0009               | 0.002              | <0.0009               |

<sup>1</sup> <u>https://www.blw.admin.ch/blw/fr/home/services/medienmitteilungen.msg-id-77491.html</u>

|  |             |            | ıt                 | uin                   | Oc                 | tobre                 |
|--|-------------|------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| Substances Pesticides                  | N° CAS      | Туре       | C [μg/L]<br>1m+30m | C [µg/L]<br>200m+305m | C [µg/L]<br>1m+30m | C [µg/L]<br>200m+305m |
| Metalaxyl                              | 57837-19-1  | Fongicide  | 0.005              | 0.010                 | 0.004              | 0.010                 |
| Metazachlor-ESA                        | 172960-62-2 | Métabolite | 0.001              | 0.001                 | <0.0008            | 0.001                 |
| Metolachlor                            | 51218-45-2  | Herbicide  | 0.002              | 0.003                 | <0.001             | 0.003                 |
| N,N-diethyl-3-methylbenzamid<br>(DEET) | 134-62-3    | Biocide    | 0.005              | 0.006                 | 0.006              | 0.008                 |
| Propiconazol                           | 60207-90-1  | Fongicide  | 0.001              | 0.003                 | 0.001              | 0.003                 |
| Simazine                               | 122-34-9    | Herbicide  | 0.002              | 0.005                 | 0.002              | 0.005                 |
| Terbuthylazine                         | 5915-41-3   | Herbicide  | 0.004              | 0.006                 | 0.004              | 0.006                 |
| Terbuthylazine-desethyl                | 30125-63-4  | Métabolite | 0.004              | 0.004                 | 0.004              | 0.005                 |

Au niveau des résidus médicamenteux, les résultats corroborent les analyses ciblées effectuées annuellement. La metformine reste le principe actif le plus concentré dans le lac suivi du iomeprol et de l'oxypurinol. Les nouvelles substances avec des concentrations supérieures à  $0.01 \mu g/L$ , mises en évidence en 2021 (contrastant, gabapentine...), sont confirmées exceptée la rimantadine (erreur analytique en 2021).

Tableau 13 : Drug substances quantified at SHL2 in the June and October LC-HRMS campaigns, in orange the substances quantified above 0.01  $\mu g/L$ 

|                             |             |                                  | J                  | uin                       | Octobre            |                       |  |
|-----------------------------|-------------|----------------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|-----------------------|--|
| Substances                  | N° CAS      | Туре                             | C [µg/L]<br>1m+30m | C [µg/L]<br>200m+305<br>m | C [µg/L]<br>1m+30m | С [µg/L]<br>200m+305m |  |
| 4-Acetamidoantipyrine       | 83-15-8     | Métabolite paracétamol           | 0.003              | 0.005                     | 0.005              | 0.004                 |  |
| 4-<br>Formylaminoantipyrine | 1672-58-8   | Métabolite                       | 0.001              | 0.001                     | 0.002              | 0.001                 |  |
| Aténolol Acid               | 56392-14-4  | Métabolite aténolol              | 0.008              | 0.006                     | 0.009              | 0.006                 |  |
| Benzoylecgonin              | 519-09-5    | Métabolite cocaïne               | 0.002              | 0.001                     | 0.002              | 0.001                 |  |
| Candesartan                 | 139481-59-7 | Antihypertenseur                 | 0.002              | 0.002                     | 0.002              | 0.002                 |  |
| Carbamazepine               | 298-46-4    | Antiépileptique                  | 0.006              | 0.016                     | 0.006              | 0.017                 |  |
| Carisoprodol                | 78-44-4     | Antidouleur                      | Oui*               | oui                       | oui                | oui                   |  |
| Crotamiton                  | 483-63-6    | Antiprurigineux                  | <0.005             | <0.005                    | <0.005             | 0.005                 |  |
| Gabapentine                 | 60142-96-3  | Antiépileptique                  | 0.015              | 0.017                     | 0.016              | 0.018                 |  |
| Iohexol                     | 66108-95-0  | Contrastant rayons X             | 0.015              | 0.014                     | 0.025              | 0.014                 |  |
| Iomeprol                    | 78649-41-9  | Contrastant rayons X             | 0.036              | 0.022                     | 0.054              | 0.025                 |  |
| Lamotrigine                 | 84057-84-1  | Antiépileptiques                 | 0.003              | 0.003                     | 0.004              | 0.003                 |  |
| Mémantine                   | 19982-08-2  | Maladie Alzheimer                | 0.007              | 0.017                     | 0.006              | 0.025                 |  |
| Mepivacaine                 | 96-88-8     | Anesthésique local               | 0.002              | 0.013                     | 0.003              | 0.014                 |  |
| Metformine                  | 657-24-9    | Antidiabétique                   | 0.280              | 0.100                     | 0.330              | 0.110                 |  |
| Metoprolol                  | 37350-58-6  | Bêta-bloquant                    | 0.001              | 0.001                     | 0.001              | 0.001                 |  |
| Oxypurinol                  | 2465-59-0   | Métabolite allopurinol           | 0.033              | 0.078                     | 0.039              | 0.076                 |  |
| Phenazone                   | 60-80-0     | Analgésique                      | 0.002              | 0.003                     | 0.002              | 0.003                 |  |
| Pregabalin                  | 148553-50-8 | Antiépileptique,<br>anxiolytique | 0.006              | 0.004                     | 0.007              | 0.004                 |  |
| Prilocain                   | 721-50-6    | Anesthésique local               | <0.0009            | 0.002                     | <0.0009            | 0.002                 |  |
| Ritalinic Acid              | 19395-41-6  | Métabolite ritaline              | 0.002              | 0.003                     | 0.003              | 0.003                 |  |
| Sulfamethoxazole            | 723-46-6    | Antibiotique                     | < 0.001            | 0.002                     | 0.001              | 0.002                 |  |
| Telmisartan                 | 144701-48-4 | Antihypertenseur                 | 0.001              | 0.002                     | 0.002              | 0.002                 |  |
| Tramadol                    | 27203-92-5  | Antalgique                       | 0.001              | 0.002                     | 0.001              | 0.002                 |  |
| Acide Valsartan             | 164265-78-5 | Métabolite valsartan             | 0.020              | 0.018                     | 0.020              | 0.020                 |  |

\*Quantification impossible mais présence de la substance dans l'échantillon

Tableau 133 : Substances médicamenteuses quantifiées à SHL2 dans les campagnes de juin et d'octobre en LC-HRMS, en orange les substances quantifiées au-dessus de 0.01 µg/L

Au niveau des autres substances, les substances les plus présentes en 2021 étaient l'acide tétrachlorophthalique et la mélanine (appelé aussi cyanuramide). Suite à des soucis analytiques, les analyses de 2022 n'ont pas pu permettre de vérifier les concentrations pour la première substance mais la mélanine reste à des niveaux de concentrations similaire à 2021, de même que l'acésulfame, le sucralose, le benzotriazole, le cylamate et le 5-Methyl-1H-Benzotriazole. La mélanine est la substance la plus concentrée dans les eaux du lac à SHL2. Cette substance est utilisée comme résine incassable (vaisselle plastique, meuble mélaminé).

Tableau 14 : Substances autres quantifiées à SHL2 dans les campagnes de juin et octobre en LC-HRMS, en orange les substances quantifiées au-dessus de 0.01 µg/L

Tableau 14 : Other substances quantified at SHL2 in the June and October LC-HRMS campaigns, in orange the substances quantified above 0.01  $\mu$ g/L

|                                   |            |                      | Ju                   | in                          | Octo                 | obre                        |
|-----------------------------------|------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| Substances autres                 | N° CAS     | Туре                 | C [µg/L]<br>(1m+30m) | C [µg/L]<br>(200m+30<br>5m) | C [µg/L]<br>(1m+30m) | C [µg/L]<br>(200m+30<br>5m) |
| 2,4-Diamino-6-morpholino-triazine | 2827-42-1  | Industriel           | 0.003                | 0.004                       | 0.002                | 0.004                       |
| 2-5-Dichlorobenzenesulfonic Acid  | 88-42-6    | Industriel           | 0.001                | 0.001                       | 0.001                | 0.001                       |
| 5-Methyl-1H-Benzotriazole         | 136-85-6   | Anticorrosif         | 0.014                | 0.023                       | 0.015                | 0.024                       |
| Acesulfame                        | 33665-90-6 | Alimentaire          | 0.150                | 0.110                       | 0.150                | 0.067                       |
| Benzotriazole                     | 95-14-7    | Anticorrosif         | 0.042                | 0.058                       | 0.043                | 0.057                       |
| Caféine                           | 58-08-2    | Naturel/alimen taire | 0.023                | <0.015                      | 0.038                | <0.015                      |
| Cyclamate                         | 100-88-9   | Alimentaire          | 0.022                | 0.006                       | 0.030                | 0.007                       |
| Hexamethoxymethylmelamine         | 3089-11-0  | Industriel           | Oui*                 | oui                         | oui                  | oui                         |
| Mélamine                          | 108-78-1   | Industriel           | 0.340                | 0.430                       | 0.250                | 0.420                       |
| Sucralose                         | 56038-13-2 | Alimentaire          | 0.060                | 0.037                       | 0.074                | 0.043                       |
| Sulisobenzone                     | 4065-45-6  | Soin personnel       | 0.005                | 0.002                       | 0.006                | 0.002                       |
| Triethylphosphate                 | 78-40-0    | Industriel           | <0.030               | <0.030                      | < 0.030              | 0.039                       |

\*Quantification impossible mais présence de la substance dans l'échantillon

# 5. CONCLUSION

Les suivis des micropolluants dans le Léman et le Rhône amont sont regroupés dans un seul rapport pour la deuxième année consécutive. En effet, ce cours d'eau est le principal apport d'eau du le Léman, à hauteur d'environ 75 %. La stratégie d'échantillonnage est différente entre le suivi physicochimique d'une grande rivière (25 fois par an en continu) et l'analyse d'un grand lac (4 profondeurs, ponctuel, 3 fois par an), néanmoins des liens peuvent être tirés. Cette année, en plus des prélèvements à la station SHL-2, deux autres stations du Léman ont été suivies (Delta de la Dranse et Baie de Vidy). De plus, deux screening multi-résidus additionnels à l'aide d'une LC-HRMS ont eu lieu en juin et octobre à la station SHL-2.

Désormais 155 molécules sont communes entre les prélèvements du Léman et du Rhône. Comme ces substances chimiques peuvent avoir plusieurs origines ou taux de dégradation, les molécules détectées dans le Léman ne sont pas toutes retrouvées dans le Rhône et vice-versa. Sur les 268 substances analysées dans le Léman et les 188 substances dans le Rhône, 160 sont communes aux deux milieux. Généralement la limite de quantification des analyses atteinte dans le Rhône est plus élevée que celles pour le Léman.

Dans le Rhône, les substances les plus concentrées et retrouvées dans chaque échantillon sont à nouveau la metformine et la guanylurée (antidiabétique et son produit de dégradation) et ce sont également celles qui font partie des plus importantes dans les eaux du Léman. Ces produits sont trouvés dans les eaux usées et ne sont pas entièrement retenus lors de leur passage par les stations d'épuration, ce qui explique leur présence dans les eaux de surface. L'estimation de la charge annuelle des résidus médicamenteux en 2022 est de 4777 kg dans le Rhône (6'485 kg en 2021), avec plus de 90 % de cette somme provenant de la metformine et guanylurée. Une autre substance trouvée en grande quantité dans le Rhône est le TFA, analysé pour la première fois en 2022. Dans le Léman, la substance la plus concentrée est la mélamine, substance mise en évidence par les analyses de screenings multi-résidus. Des contrastants de rayons X ainsi que l'oxypurinol ont été aussi détectés à des concentrations plus importantes que 0.01 µg/L.

Au niveau des pesticides, les flux annuels totaux des pesticides ont diminué dans le Rhône, selon les mesures à la Porte du Scex (167 kg en 2022 versus 259 kg en 2021). Une des hypothèses est que la sécheresse de 2022 a limité les lessivages vers le Rhône et potentiellement l'utilisation des pesticides. A une seule occasion, les pesticides dinoterb et le glyphosate ont dépassé les  $0.1 \mu g/L$  dans des échantillons de 24h lors la campagne amont et aval industries (valeur limite établie dans l'OEaux). L'origine du dinoterb, interdit mais régulièrement retrouvé dans le Rhône, n'est toujours pas établie. Aucun dépassement des limites légales existantes n'a été mis en évidence lors du suivi des micropolluants dans les eaux du Léman à la station SHL-2 en 2022.Une première étude sur les 16 substances PFAS dans le Rhône a été entreprise cette année.

Les analyses sur le Léman à la baie de Vidy et du Delta de la Dranse révèlent l'influence des rejets de stations d'épuration. Des substances issues des stations d'épuration sont trouvées sur ces deux sites mais pas à la station SHL-2 (la ciprofloxacine, le diclofénac, le métronidazole...) et les concentrations de certains résidus médicamenteux sont plus élevés qu'à SHL-2 (metformine par exemple). Cependant les pesticides ne sont pas très représentés. Cela fait sens car les zones aux abords du Léman sur ces deux lieux ne sont pas agricoles mais urbains.

Les résultats du screening de l'EAWAG dans le Léman ont confirmé les résultats de 2021 avec la mise en évidence de nouvelles substances, dont certaines, d'origine industrielles, à des concentrations importantes (>  $0.1 \mu g/L$ ).

# BIBLIOGRAPHIE

- BERNARD, M. et MANGE, P. (2015) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2014, 144-162
- BERNARD, M. et MANGE, P. (2016) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2014, p121, p155.
- BERNARD, M., MANGE, P. et MAEDER, I., (2020) : Micropolluants dans les eaux du Rhône. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2019, p136.
- Bil, W., Zeilmaker, M., Fragki, S., Lijzen, J., Verbruggen, E., & Bokkers, B. (2021). Risk assessment of per-and polyfluoroalkyl substance mixtures: A relative potency factor approach. Environmental toxicology and chemistry, 40(3), 859-870.
- Björnsdotter MK, Yeung LWY, Kärrman A, Jogsten IE. Mass Balance of Perfluoroalkyl Acids, Including Trifluoroacetic Acid, in a Freshwater Lake. Environ Sci Technol. 2022 Jan 4;56(1):251-259
- BOURGEOIS, H., JAUSSI, M. et PRALONG, T. (2021) : Micropolluants dans les eaux du Rhône Amont. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2020.
- Centre écotox (2020) : Les substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées (PFAS) dans l'environnement-Fiche info
- Commission Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR) (2019), Acide trifluoroacétique (TFA) dans les eaux, l'eau potable et les eaux usées. Rapport n°258
- DIRECTIVE CE/2020/2184 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Journal officiel n° L 435 du 23/12/2020. 62 pages.
- DGE-DIREV, Bilan 2021 de l'épuration Vaudoise, Direction générale de l'environnement (DGE), Direction de l'environnement industriel, urbain et rural (DIREV),
- Doppler, T. et al. (2020) : Le monitoring des eaux de surface-Extension de NAWA Trend et premiers résultats de la campagne 2018. AQUA & GAS No 7/8
- European Food Safety Authority (EPSA) (2020) : PFAS dans les aliments : l'EFSA évalue les risques et définit un apport tolérable. https://www.efsa.europa.eu/fr/news/pfas-food-efsa-assesses-risks-and-sets-tolerable-intake
- KLEIN, A., PLAGELLAT, C. (2018) : Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman, Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2017, p76.
- METEOSUISSE (2021). Bulletin climatologique été 2021. Genève. 8p.
- METEOSUISSE (2023): Bulletin climatologique année 2022. Genève. 17p.
- Möller, A., Ahrens, L., Surm, R., Westerveld, J., van der Wielen, F., Ebinghaus, R., de Voogt, P. (2010). Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. Environmental Pollution, 158(10), 3243-3250.
- OEaux (1998, révision 2020) : Ordonnance du 28 octobre 1998 sur la protection des Eaux (état au 1er avril 2020) (Suisse).
- OFEV (2023). TFA : Explorer les eaux du passé. Texte de Lucienne Rey. https://www.bafu.admin.ch/bafu/fr/home/themes/eaux/dossiers/tfa-explorer-les-eaux-du-passe.html
- OPBD 2016 : Ordonnance du DFI du 16 décembre 2016 sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessibles au public (Suisse).
- ORTELLI, D., EDDER, P., RAPIN, F. et RAMSEIER GENTILE, S. (2011) : Métaux et micropolluants organiques dans les rivières et les eaux du Léman, Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2010, 65-86.
- PLAGELLAT, C., CHEVRE, N, ET AL. (2022). Micropolluants dans les eaux du Rhône amont et du Léman. Campagne 2021
- RIVM (2021). Memorandum on the implementation of the EFSA sum TWI of PFASs. https://www.rivm.nl/sites/default/files/2021-06/Memorandum%20on%20implementation%20of%20the%20EFSA%20sum%20TWI%20of%20PFASs.p df
- SCHALLER T. et WEHRLI B : Geochimical-Focusing of Manganese in Lake Sediments An indicator of Deep-Water Oxygen Conditions, Aquatic Geochemistry 2 : 359-378, 1997.
- Schmidt, N., Fauvelle, V., Castro-Jiménez, J., Lajaunie-Salla, K., Pinazo, C., Yohia, C., Sempere, R. (2019). Occurrence of perfluoroalkyl substances in the Bay of Marseille (NW Mediterranean Sea) and the Rhône River. Marine Pollution Bulletin, 149, 110491.
- Skutlarek, Exner, M. Färber, H. (2006). Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters. Environ Sci Pollut Res 13 (5), 299-307
- SEN-VS, Service de l'environnement du canton du Valais. (2019) : Ancienne décharge de Gamsenried. Mise en évidence de benzidine, Communiqué de presse, 1er avril 2019.

- SEN-VS, Service de l'environnement du canton du Valais (2022) : Bilan de l'épuration des eaux usées en Valais, année 2021.
- SEN-VS, Service de l'environnement du canton du Valais (2022): Sites pollués L'assainissement de la décharge de Gamsenried et la gestion de la pollution par les PFAS parmi les priorités du canton, Communiqué aux médias, 11 octobre 2022.
- WILKINSON, J. L., Boxall, A.B.A, Kolpin, D.V et al (2022) : Pharmaceutical pollution of the world's rivers. Proceedings of the National Academy of Sciences, doi: 10.1073/pnas.2113947119
- DÉCISION D'EXÉCUTION (UE) 2020/1161 DE LA COMMISSION du 4 août 2020 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil
- Base de données des critères de qualité du centre Ecotox : <u>https://www.centreecotox.ch/prestations-</u> <u>expert/criteres-de-qualite-environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/</u>

Base de données NQE Ineris : Ineris https://substances.ineris.fr/fr/page/9

Base de données ECHA et REACH sur les substances enregistrées dans l'Union Européenne : https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals Rapport de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman, Campagne 2022, 2023

# ANNEXES

## ANNEXE I.

Liste des éléments traces métalliques à SHL2 en 2022

List of metallic trace elements at SHL2 in 2022

| Aluminium | Cérium     | Molybdène | Tungstène |
|-----------|------------|-----------|-----------|
| Antimoine | Chrome     | Nickel    | Uranium   |
| Argent    | Cobalt     | Plomb     | Vanadium  |
| Arsenic   | Cuivre     | Rubidium  | Zinc      |
| Baryum    | Fer        | Strontium |           |
| Bore      | Gadolinium | Thallium  |           |
| Cadmium   | Manganèse  | Titane    |           |

# ANNEXE II.

Liste des pesticides recherchés en 2022

List of pesticides studied in 2022

|                             |                     |                       | Phôno | Lóman | LOQ         | CQE                                 |
|-----------------------------|---------------------|-----------------------|-------|-------|-------------|-------------------------------------|
| Paramètres                  | N° CAS              | Catégorie             | 2022  | 2022  | Rhône/Léman | (Chronique)                         |
|                             |                     |                       | 2022  | 2022  | [µg/L]      | [µg/L]                              |
| Abamectine                  | 71751-41-2          | Insecticide           | Х     | Х     | 0.1/0.002   | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Alachlore                   | 15972-60-8          | Herbicide             | х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Ametryne                    | 834-12-8            | Herbicide             |       | Х     | 0.001       | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Amidosulfuron               | 120923-37-7         | Herbicide             | Х     | Х     | 0.01/0.005  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| АМРА                        | 1066-51-9           | Métabolite            | Х     | Х     | 0.01//0.003 | 1500 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup> |
| Atrazine                    | 1912-24-9           | Herbicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Aturation 2 handware        | 2162.69.0           | Métabolite, Herbicide | V     | V     | 0.01/0.001  | 0.12                                |
| Atrazine-2-nydroxy          | 2163-68-0           | Atrazine              | X     | X     | 0.01/0.001  | 0.12                                |
| Atrazina dosathul           | 6100 65 4           | Métabolite, Herbicide | v     | v     | 0.01/0.001  | 0.12                                |
| Attazine-desetityi          | 0190-05-4           | Atrazine              | ^     | ^     | 0.01/0.001  | 0.1                                 |
| Atrazine-desethyl-2-hydroxy | 19988-24-0          | Métabolite, Herbicide |       | x     | 0.001       | 0 1 <sup>2</sup>                    |
|                             | 15500 24 0          | Atrazine              |       | ~     | 0.001       | 0.1                                 |
| Atrazine-desethyl-          | 3397-62-4           | Métabolite, Herbicide |       | x     | 0.001       | 0 1 <sup>2</sup>                    |
| desisopropyl                | 5557 62 4           | Atrazine              |       | ~     | 0.001       | 0.1                                 |
| Atrazine-desisonronyl       | 1007-28-9           | Métabolite, Herbicide | x     | x     | 0.01/0.001  | 0 1 <sup>2</sup>                    |
|                             | 1007 20 5           | Atrazine              | Λ     | ~     | 0.01/0.001  | 0.1                                 |
| Azoxystrobine               | 131860-33-8         | Fongicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.2 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>  |
| Bendiocarbe                 | 22781-23-3          | Insecticide           |       | Х     | 0.001       | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Benoxacor                   | 98730-04-2          | Phytoprotecteur       | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Bentazone                   | 25057-89-0          | Herbicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 270 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>  |
| Benthiavalicarbe-isopropyl  | 177406-68-7         | Fongicide             |       | Х     | 0.001       | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Bicyclopyrone               | 352010-68-5         | Herbicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Boscalide (Nicobifen)       | 188425-85-6         | Fongicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 12 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>   |
| Buprofezine                 | 953030-84-7         | Insecticide           |       | Х     | 0.001       | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Carbendazime                | 10605-21-7          | Fongicide             | Х     | Х     | 0.01/0.01   | 2 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>    |
| Carbofuran                  | 1563-66-2           | Insecticide           | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Chloridazon                 | 1698-60-8           | Herbicide             | х     | Х     | 0.01/0,001  | 10 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>   |
| Chlorobromuron              | 13360-45-7          | Herbicide             |       | Х     | 0.001       | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Chlorothalonil R611968      |                     | Métabolite            |       | Х     | 0.05        |                                     |
| ChlorothalonilR417888       |                     | Métabolite            | Х     | Х     | 0.025/0.05  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| ChlorothalonilR471811       |                     | Métabolite            | Х     | Х     | 0.05        | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| ChlorothalonilR611965       | 142733-37-7         | Métabolite            | Х     | Х     | 0.05        | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| ChlorothalonilSYN507900     |                     | Métabolite            | Х     | Х     | 0.025/0.05  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Chlorotoluron               | 15545-48-9          | Herbicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.6 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>  |
| Chlorpyriphos-ethyl         | 2921-88-2           | Insecticide           | Х     | Х     | 0.01        | 4.6*10 <sup>-4 1</sup>              |
| Clodinafop-propargyl        | 105512-06-9         | Insecticide           | х     | Х     | 0.1/0.01    | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Clofentezine                | 74115-24-5          | Acaricide             | Х     | Х     | 0.01/0.002  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Clomazone                   | 81777-89-1          | Herbicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Cloquintocet-mexyl          | 99607-70-2          | Phytoprotecteur       |       | Х     | 0.001       | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Cyclosulfamuron             | 136849-15-5         | Herbicide             |       | Х     | 0.002       | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Cycloxydime                 | 101205-02-1         | Herbicide             |       | Х     | 0.002       | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Cyproconazole               | 94361-06-5          | Fongicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 1.3 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>  |
| Cyprodinil                  | 121552-61-2         | Fongicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.33 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup> |
| Cyromazine                  | 66215-27-8          | Insecticide           | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Diafenthiuron               | 80060-09-9          | Insecticide           | х     | Х     | 0.01/0.01   | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Diazinon                    | 333-41-5            | Insecticide phosphoré | х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.012 <sup>2</sup>                  |
|                             | 2000 50 4           | Métabolite, Fongicide |       | Ň     | 0.01/0.001  | 0.42                                |
| Dichlorobenzamide-2,6       | 2008-58-4           | Fluopicolide          | х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.12                                |
| Dicrotophos                 | 141-66-2            | Insecticide           | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Dicyclanil                  | 112636-83-6         | Insecticide           | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Difenoconazole              | 119446-68-3         | Fongicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Difenoxuron                 | enoxuron 14214-32-5 |                       | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Dimefuron                   | 34205-21-5          | Herbicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.1 <sup>2</sup>                    |
| Dimethachlore               | 50563-36-5          | Herbicide             | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.12 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup> |
| Dimethoate                  | 60-51-5             | Insecticide           | Х     | Х     | 0.01/0.001  | 0.07 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup> |

| Paramètres           | N° CAS                 | Catégorie                | Rhône<br>2022 | Léman<br>2022 | LOQ<br>Rhône/Léman | CQE<br>(Chronique)                   |
|----------------------|------------------------|--------------------------|---------------|---------------|--------------------|--------------------------------------|
| Directly are a web a | 110400 70 5            | Fanciaida                | - V           | v             | [µg/L]             | [µg/L]                               |
| Dimethomorphe        | 110488-70-5            | Fongicide                | X             | X             | 0.01/0.01          | 0.12                                 |
| Dinosebe             | 149901-32-4<br>88-85-7 | Herbicide                | v             | <br>          | 0.001              | 0.1                                  |
| Dinoterbe            | 1420-07-1              | Herbicide                | X             | X             | 0.01/0.001         | 0.1                                  |
| Diuron               | 330-54-1               | Herbicide                | X             | X             | 0.01/0.001         | 0.072                                |
| Endosulfan-sulfate   | 1031-07-8              | Métabolite. Insecticide  | X             | X             | 0.01/0.01          | 0.12                                 |
| Epoxiconazole        | 133855-98-8            | Fongicide                | X             | X             | 0.01/0.001         | $0.2^{1}/0.1^{2}$                    |
| Ethiofencarbe        | 29973-13-5             | Insecticide              |               | X             | 0.001              | 0.12                                 |
| Ethoxysulfuron       | 126801-58-9            | Herbicide                | Х             | Х             | 0.1/0.005          | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Famoxadone           | 131807-57-3            | Fongicide                |               | Х             | 0.001              | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Fenarimol            | 60168-88-9             | Fongicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Fenhexamide          | 126833-17-8            | Fongicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Fenpropidine         | 67306-00-7             | Fongicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Fenpropimorphe       | 67564-91-4             | Fongicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.016 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup> |
| Fenpyrazamine        | 473798-59-3            | Fongicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Fenuron              | 101-42-8               | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Fluazifop-butyl      | 69806-50-4             | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Fluaziname           | 79622-59-6             | Fongicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Fludioxonil          | 131341-86-1            | Fongicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Fluometuron          | 2164-17-2              | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.01          | 0.12                                 |
| Fluroxypyr           | 69377-81-7             | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.01          | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Flurprimidole        | 56425-91-3             | Régulateur de croissance | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.12                                 |
| Flusilazole          | 85509-19-9             | Fongicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.12                                 |
| Foramsulfuron        | 173159-57-4            | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.002         | 0.017 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup> |
| Furalaxyl            | 57646-30-7             | Fongicide                |               | X             | 0.001              | 0.12                                 |
| Furathiocarbe        | 65907-30-4             | Insecticide              | X             | X             | 0.01/0.001         | 0.12                                 |
| Glufosinate          | 512/6-4/-2             | Herbicide                | X             | X             | 0.01/0.002         | 0.12                                 |
| Glyphosate           | 10/1-83-6              | Herbicide                | X             | X             | 0.01/0.003         | $120^{-7}/0.1^{-2}$                  |
| Hexaflumuron         | 86479-06-3             | Insecticide              | X             | X             | 0.01/0.01          | 0.12                                 |
| Imazalli             | 35554-44-0             | Fongicide                | v             | X             | 0.001              | 0.12                                 |
| Indovacarba          | 138201-41-3            | Insecticide              | ×             | ×             | 0.01/0.001         | 0.013-                               |
|                      | 1/3564-44-0            | Horbicido                | × ×           | ^<br>V        | 0.01/0.001         | 0.1                                  |
|                      | 125225-28-7            | Fongicide                | ^             | X             | 0.01/0.002         | 0.1                                  |
| Isoproturon          | 3/123-59-6             | Herbicide                | x             | ×             | 0.001              | 0.1                                  |
| Isopyrazam           | 881685-58-1            | Fongicide                | x             | X             | 0.01/0.001         | 0.04 / 0.1                           |
| Isoxaben             | 82558-50-7             | Herbicide                | X             | X             | 0.01/0.001         | 0.12                                 |
| Lenacile             | 2164-08-1              | Herbicide                | X             | X             | 0.01/0.001         | 0.12                                 |
| Linuron              | 330-55-2               | Herbicide                | X             | X             | 0.01/0.01          | $0.26^{1}/0.1^{2}$                   |
| Lufenuron            | 103055-07-8            | Insecticide              | X             | X             | 0.01/0.01          | 0.12                                 |
| Mandipropamid        | 374726-62-2            | Fongicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 14.6 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>  |
| МСРА                 | 94-74-6                | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.01          | 0.66 <sup>2</sup>                    |
| Mecoprop             | 7085-19-0              | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 3.6 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>   |
| Mepanipyrim          | 110235-47-7            | Fongicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Mesotrione           | 104206-82-8            | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.01          | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Metaflumizone        | 139968-49-3            | Insecticide              |               | Х             | 0.005              | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Metalaxyl            | 57837-19-1             | Fongicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 20 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>    |
| Metamitrone          | 41394-05-2             | Herbicide                |               | Х             | 0.001              | 4.0 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>   |
| Metazachlore         | 67129-08-2             | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.02 <sup>2</sup>                    |
| Metconazole          | 125116-23-6            | Fongicide                |               | Х             | 0.001              | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Methamidophos        | 10265-92-6             | Insecticide              |               | Х             | 0.002              | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Methidathion         | 950-37-8               | Insecticide              | Х             | Х             | 0.01/0.01          | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Methoxyfenozide      | 161050-58-4            | Insecticide              | Х             | Х             | 0.01/0.01          | 0.086 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup> |
| Metobromuron         | 3060-89-7              | Herbicide                |               | Х             | 0.001              | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Metolachlore         | 51218-45-2             | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.69 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>  |
| Metoxuron            | 19937-59-8             | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.1 <sup>2</sup>                     |
| Metribuzine          | 21087-64-9             | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.01          | 0.058 <sup>2</sup>                   |
| Metsulfuron-methyl   | 74223-64-6             | Herbicide                | x             | Х             | 0.01/0.001         | 0.12                                 |
| Molinate             | 2212-67-1              | Herbicide                | Х             | Х             | 0.01/0.001         | 0.1 <sup>2</sup>                     |

| Paramètres                                | N° CAS       | Catégorie                               | Rhône<br>2022 | Léman<br>2022 | LOQ<br>Rhône/Léman<br>[µg/L] | CQE<br>(Chronique)<br>[µg/L]         |  |  |
|---|--------------|---|---------------|---------------|------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| Monolinuron                               | 1746-81-2    | Herbicide                               |               | Х             | 0.001                        | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Nicosulfuron                              | 111991-09-4  | Herbicide                               | Х             | Х             | 0.01/0.001                   | 0.0087 <sup>2</sup>                  |  |  |
| Orthosulfamuron                           | 213464-77-8  | Herbicide                               | Х             | Х             | 0.01/0.005                   | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Oryzalin                                  | 19044-88-3   | Herbicide                               | Х             | Х             | 0.01/0.01                    | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Oxadixyl                                  | 77732-09-3   | Fongicide                               | х             | Х             | 0.01/0.001                   | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Penconazole                               | 66246-88-6   | Fongicide                               | X             | X             | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| Phosalone                                 | 2310-17-0    | Insecticide                             | X             | X             | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| Picoxystrobin                             | 117428-22-5  | Eongicide                               | X             | X             | 0.01                         | $0.072^{1}/0.1^{2}$                  |  |  |
| Pinoxaden                                 | 243973-20-8  | Herbicide                               | X             | X             | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| Pirimicarbe                               | 23103-98-2   | Insecticide                             | X             | X             | 0.01/0.001                   | 0.092                                |  |  |
| Pretilachlor                              | 51218-49-6   | Herbicide                               | x             | X             | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| Prochloraze                               | 67747-09-5   | Fongicide                               | ~             | X             | 0.01/0.001                   | 0.1                                  |  |  |
| Profenonhos                               | /1198-08-7   | Insecticide                             | x             | X             | 0.001                        | 0.1                                  |  |  |
| Prometryne                                | 7287-10-6    | Herbicide                               | ×             | X             | 0.01/0.001                   | 0.1                                  |  |  |
| Bronamosarho                              | 24570 72 5   | Fongicido                               | ~<br>~        | × ×           | 0.01/0.001                   | 1000 <sup>1</sup> /0 1 <sup>2</sup>  |  |  |
| Propanil                                  | 700.09.9     | Harbicida                               | ×             | ^<br>V        | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| Proparino                                 | 120 40 2     | Herbicide                               | ^             | ^<br>V        | 0.01/0.001                   | 0.1                                  |  |  |
| Propazine                                 | 139-40-2     | Fongioido                               | v             | X             | 0.001                        | 0.1-                                 |  |  |
| Propiconazole                             | 60207-90-1   | Fongicide                               | X             | X             | 0.01/0.001                   | 0.1-                                 |  |  |
| Propoxur                                  | 114-26-1     | Insecticide                             | X             | X             | 0.01/0.001                   | 0.1-                                 |  |  |
| Propyzamide<br>Desculfacentes             | 23950-58-5   | Herbicide                               | V             | X             | 0.001                        | 0.063 / 0.12                         |  |  |
| Prosulfocarbe                             | 52888-80-9   |   | X             | X             | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| Pymetrozine                               | 123312-89-0  | Insecticide                             | X             | X             | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| Pyrifenox                                 | 88283-41-4   | Fongicide                               | X             | X             | 0.01/0.01                    | 0.12                                 |  |  |
| Pyriftalide                               | 135186-78-6  | Herbicide                               | X             | X             | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| Pyrimethanil                              | 53112-28-0   | Fongicide                               |               | Х             | 0.001                        | 0.12                                 |  |  |
| Sebuthylazine                             | 7286-69-3    | Herbicide                               |               | Х             | 0.001                        | 0.12                                 |  |  |
| Secbumeton                                | 26259-45-0   | Herbicide                               |               | Х             | 0.001                        | 0.12                                 |  |  |
| Simazine                                  | 122-34-9     | Herbicide                               | Х             | Х             | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| Simazine-2-hydroxy                        | 2599-11-3    | Métabolite, Herbicide<br>Simazine       | х             | х             | 0.01/0.001                   | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Solatenol                                 | 1072957-71-1 | Fongicide                               | Х             | Х             | 0.01/0.005                   | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Spinosade                                 | 168316-95-8  | Insecticide                             | Х             | Х             | 0.01/0.001                   | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Spiroxamine                               | 118134-30-8  | Fongicide                               | Х             | Х             | 0.01/0.001                   | 0.630 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup> |  |  |
| Sulfometuron-methyl                       | 74222-97-2   | Herbicide                               |               | Х             | 0.001                        | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Tebuconazole                              | 107534-96-3  | Fongicide                               | Х             | Х             | 0.01/0.001                   | 0.24 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>  |  |  |
| Tebufenpyrade                             | 119168-77-3  | Acaricide                               | Х             | Х             | 0.01/0.001                   | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Tebutame                                  | 35256-85-0   | Herbicide                               | Х             | Х             | 0.01/0.001                   | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Teflubenzuron                             | 83121-18-0   | Insecticide                             | Х             | Х             | 0.01/0.001                   | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Terbumeton                                | 33693-04-8   | Herbicide                               | Х             | Х             | 0.01/0.001                   | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Terbuthylazine                            | 5915-41-3    | Herbicide                               | Х             | Х             | 0.01/0.001                   | 0.22 <sup>1</sup> /0.1 <sup>2</sup>  |  |  |
| Terbuthylazine-desethyl                   | 30125-63-4   | Métabolite, Herbicide<br>Terbuthylazine | х             | х             | 0.01/0.001                   | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Terbuthylazine-2-hydroxy                  | 66753-07-9   | Métabolite, Herbicide<br>Terbuthylazine | х             | х             | 0.01/0.001                   | 0.1 <sup>2</sup>                     |  |  |
| Terbutryne                                | 886-50-0     | Herbicide                               | х             | х             | 0.01/0.001                   | 0.065 <sup>2</sup>                   |  |  |
| Tetraconazole                             | 112281-77-3  | Fongicide                               |               | X             | 0.001                        | 0.12                                 |  |  |
| Thiabendazole                             | 148-79-8     | Fongicide                               | х             | X             | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| hiaclopride 111988-49-9                   |              | Insecticide                             | X             | X             | 0.01/0.001                   | 0.012                                |  |  |
| Thiamethoxam         153719-23-4          |              | Insecticide                             | x             | X             | 0.01/0.001                   | 0.0422                               |  |  |
| Thiobencarbe         28249-77-6         H |              | Herbicide                               | x             | x             | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| Thiocyclame                               | 31895-21-3   | Insecticide                             | x             | X             | 0.01/0.001                   | 0.1                                  |  |  |
| Triasulfuron                              | 82097-50-5   | Herhicide                               | ~             | X             | 0.001                        | 0.1                                  |  |  |
| Trifloxystrobine 141517-21-7 Fongic       |              | Fongicide                               | v             | × ×           | 0.001                        | 0.1                                  |  |  |
| Triflowsulfuron                           | 1/15/00 21 / | Herbicide                               |               | ×<br>v        | 0.01/0.001                   | 0.1                                  |  |  |
| Triflumuron                               | 14JU33-21-4  | Insocticido                             | $\sim$        | ^<br>V        | 0.01/0.001                   | 0.1                                  |  |  |
| Trifluralino                              | 1592 00 0    | Horbicido                               | $\sim$        | ^<br>V        | 0.01/0.001                   | 0.12                                 |  |  |
| 11 III alline                             | 1707-02-0    | i i ci biciue                           | ^             | ^             | 0.1/0.01                     | 0.1                                  |  |  |

<sup>1</sup>: Critère de qualité environnementale chronique (https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-

environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/)

<sup>2</sup>: limites annexe 2 OEaux

# ANNEXE III.

Liste des résidus médicamenteux recherchés en 2022

List of pharmaceutical residues investigated in 2022

| Paramètres                 | N° CAS      | Catégorie                      | Rhône<br>2022 | Léman<br>2022 | LOQ<br>Rhône/Léman<br>[µg/L] | CQE (Chronique)<br>[µg/L]               |
|----------------------------|-------------|--------------------------------|---------------|---------------|------------------------------|---|
| 17-α-Ethinylestradiol      | 57-63-6     | Hormone de synthèse            |               | Х             | 0.005                        | 0.000037 <sup>1</sup>                   |
| Acide mefenamique          | 61-68-7     | Analgésique                    |               | Х             | 0.001                        | 1.1 <sup>1</sup>                        |
| Amoxicilline               | 26787-78-0  | Antibiotique                   |               | Х             | 0.01                         |   |
| Atenolol                   | 29122-68-7  | Bêta-bloquant                  |               | Х             | 0.001                        | 150 <sup>1</sup>                        |
| Azithromycine              | 83905-01-5  | Antibiotique                   | Х             | Х             | 0.01                         | 0.19 <sup>2</sup>                       |
| Benzonatate                | 104-31-4    | Antitussif                     | Х             | Х             | 0.01/0.001                   |   |
| Bezafibrate                | 41859-67-0  | Hypolipémiant                  |               | Х             | 0.001                        | 2.3 <sup>1</sup>                        |
| Apixaban                   | 503612-47-3 | Anticoagulant                  | Х             | Х             | 0.01                         |   |
| Bupivacaine                | 38396-39-3  | Anesthésique                   | Х             | Х             | 0.01/0.001                   |   |
| Carbamazepine              | 298-46-4    | Antiépileptique                | Х             | Х             | 0.01/0.001                   | 2.0 <sup>1</sup>                        |
| Carbidopa                  | 28860-95-9  | Maladie de parkinson           | Х             | Х             | 0.01                         |   |
| Carisoprodol               | 78-44-4     | Anti-douleur                   | Х             | Х             | 0.01/0.004                   |   |
| Ceftiofur                  | 80370-57-6  | Antibiotique                   |               | Х             | 0.004                        |   |
| Cibamino-(S)               | 109010-60-8 | Intermédiaire                  | Х             | Х             | 0.01                         |   |
| Ciprofloxacine             | 85721-33-1  | Antibiotique                   |               | X             | 0.001                        | 0.089 <sup>1</sup>                      |
| Clarithromycine            | 81103-11-9  | Antibiotique                   | х             | X             | 0.01                         | 0.12 <sup>1</sup>                       |
| Clindamycine               | 18323-44-9  | Antibiotique                   |               | X             | 0.001                        | 0.11                                    |
| Clotrimazole               | 23593-75-1  | Antifongique                   |               | X             | 0.01                         |   |
| Clovacilline               | 61-72-3     | Antibiotique                   |               | X             | 0.001                        |   |
| Cocaine                    | 50-36-2     | Stupéfiant                     |               | X             | 0.001                        |   |
| Codeine                    | 76-57-3     | Analgésique/ narcotique        |               | x             | 0.001                        |   |
| Deanol                     | 108-01-0    | Cosmétique/Traitement asthénie | x             | x             | 0.05/0.1                     |   |
| Dexamethasone              | 50-02-2     | Anti-inflammatoire             | ~             | x             | 0.004                        |   |
| Diazenam                   | 439-14-5    |                                |               | X             | 0.004                        |   |
| Diclofenac                 | 15307-86-5  |                                | x             | x             | 0.01                         | 0.052                                   |
| Estriol                    | 50-27-1     | Hormone                        | ~             | X             | 0.005                        | 0.05                                    |
| Estrone                    | 53-16-7     | Hormone                        |               | X             | 0.005                        | 0.00361                                 |
| Estrone                    | 49562-28-9  | Traitement cholestérol         |               | X             | 0.005                        | 0.0030                                  |
| Fluconazole                | 86386-73-4  | Antifongique                   |               | x             | 0.001                        |   |
| Furosemide                 | 54-31-9     | Diurétique                     |               | X             | 0.004                        |   |
| Gemfibrozil                | 25812-30-0  | Hypolinémiant                  |               | X             | 0.004                        |   |
| Guanylurea                 | 141-83-3    | Produit dégradation Metformine | х             | X             | 0.05                         |   |
| Ibunrofene                 | 15687-27-1  | Analgésique                    | ~             | x             | 0.004                        | 0.0111                                  |
| Irbesartan                 | 138402-11-6 | Antihypertenseur               | x             | x             | 0.01/0.004                   | 700 <sup>1</sup>                        |
| Ketoprofene                | 22071-15-4  | Analgésique                    | ~             | X             | 0.004                        | ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, |
| Lorazepam                  | 846-49-1    | Anxiolytique                   |               | X             | 0.001                        |   |
| Memantine                  | 41100-52-1  | Traitement Alzheimer           | x             | X             | 0.01                         |   |
| Menivacaine                | 96-88-8     | Anesthésique local             | x             | х             | 0.01/0.004                   |   |
| Metformine                 | 657-24-9    | Antidiabétique                 | X             | X             | 0.01/0.010                   | 160 <sup>1</sup>                        |
| Methadone                  | 76-99-3     | Analgésique/ narcotique        |               | Х             | 0.004                        |   |
| Methenamine                | 100-97-0    | Antiseptique                   | Х             | Х             | 0.05/0.01                    |   |
| Metoprolol                 | 37350-58-6  | Bêta-bloguant                  |               | Х             | 0.004                        | 8.6 <sup>1</sup>                        |
| Metronidazole              | 443-48-1    | Antibiotique                   |               | Х             | 0.004                        |   |
| Miconazole                 | 22916-47-8  | Antifongique                   |               | Х             | 0.01                         |   |
| Mirtazapine                | 85650-52-8  | Antidépresseur                 |               | Х             | 0.004                        |   |
| Morphine                   | 57-27-2     | Antalgique/narcotique          |               | Х             | 0.001                        |   |
| Nadolol                    | 42200-33-9  | Bêta-bloquant                  |               | Х             | 0.004                        |   |
| Naproxene                  | 22204-53-1  | Analgésique                    |               | Х             | 0.001                        | 1.7 <sup>1</sup>                        |
| Norfloxacine               | 70458-96-7  | Antibiotique                   | t             | Х             | 0.001                        |   |
| O-<br>desméthylvenlafaxine | 93413-62-8  | Antidépresseur                 |               | х             | 0.01                         |   |
| Oxazepam                   | 604-75-1    | Anxiolytique                   | 1             | Х             | 0.001                        |   |
| Pantoprazole               | 102625-70-7 | Traitement Ulcère              |               | Х             | 0.001                        |   |

| Paramètres                        | N° CAS      | Catégorie                                | Rhône<br>2022 | Léman<br>2022 | LOQ<br>Rhône/Léman<br>[µg/L] | CQE (Chronique)<br>[µg/L] |
|-----------------------------------|-------------|--|---------------|---------------|------------------------------|---------------------------|
| Paracetamol                       | 103-90-2    | Analgésique                              |               | Х             | 0.001                        |                           |
| Pravastatine                      | 81093-37-0  | Hypolipémiant                            |               | Х             | 0.001                        |                           |
| Prilocaine                        | 721-50-6    | Anesthésique                             | Х             | Х             | 0.01/0.001                   |                           |
| Primidone                         | 125-33-7    | Analgésique                              |               | Х             | 0.004                        |                           |
| Propofol                          | 2078-54-8   | Anesthésique                             | Х             | Х             | 0.01                         |                           |
| Propranolol                       | 525-66-6    | Bêta-bloquant                            |               | Х             | 0.001                        | 0.16 <sup>1</sup>         |
| Ribavarine                        | 36791-04-5  | Virostatique                             | Х             | Х             | 0.1/0.1                      |                           |
| Risperidone                       | 106266-06-2 | Antipsychotique                          |               | Х             | 0.001                        |                           |
| Ropivacaine                       | 84057-95-4  | Anesthésiant                             | Х             | Х             | 0.01                         |                           |
| Sertraline                        | 79617-96-2  | Psychotrope                              |               | Х             | 0.001                        |                           |
| Simvastatine                      | 79902-63-9  | Hypolipémiant                            |               | Х             | 0.004                        |                           |
| Sulfadimethoxine                  | 122-11-2    | Antibiotique                             |               | Х             | 0.004                        |                           |
| Sulfamethazine                    | 57-68-1     | Antibiotique                             |               | Х             | 0.001                        | 30 <sup>1</sup>           |
| Sulfamethoxazole                  | 723-46-6    | Antibiotique                             | Х             | Х             | 0.01/0.004                   | 0.6 <sup>1</sup>          |
| Ticlopidine                       | 55142-85-3  | Antiagrégant plaquettaire                | Х             | Х             | 0.01/0.001                   |                           |
| Torasemide                        | 56211-40-6  | Anti-Hypertenseur                        |               | Х             | 0.001                        |                           |
| Tramadol                          | 27203-92-5  | Antalgique, narcotique                   |               | Х             | 0.001                        |                           |
| Trimetazidine-<br>dihydrochloride | 13171-25-0  | Traitement vertige et angine<br>poitrine | х             | х             | 0.01/0.001                   |                           |
| Triméthoprime                     | 738-70-5    | Antibiotique                             |               | Х             | 0.01                         |                           |
| Tylosine                          | 1401-69-0   | Bactériostatique macrolide               |               | Х             | 0.004                        |                           |
| Venlafaxine                       | 93413-69-5  | Antidépresseur                           |               | Х             | 0.004                        |                           |
| Xipamide                          | 14293-44-8  | Diurétique                               | Х             | Х             | 0.01/0.004                   |                           |
| Zolpidem                          | 82626-48-0  | Somnifère                                |               | Х             | 0.001                        |                           |
| β-Estradiol                       | 50-28-2     | Hormone                                  |               | Х             | 0.005                        | 0.00041                   |

<sup>1</sup>: Critère de qualité environnementale chronique (https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-

environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/)

<sup>2</sup> : limites annexe 2 OEaux

#### ANNEXE IV.

Liste des autres substances recherchées en 2022

List of other substances studied in 2022

| Paramètres                                    | N° CAS     | Catégorie              | Rhône<br>2022 | Léman<br>2022 | LOQ<br>Rhône/Léman<br>[µg/L] | CQE<br>(Chronique)<br>[µg/L] |
|---|------------|------------------------|---------------|---------------|------------------------------|------------------------------|
| Benzotriazole                                 | 95-14-7    | Additif anticorrosion  | х             | х             | 0.01                         | 19 <sup>1</sup>              |
| Tolytriazole                                  | 29385-43-1 | Additif anticorrosion  | х             | х             | <5/0.01                      |                              |
| 1,4- Dioxane                                  | 123-91-1   | Solvant                | х             | х             | 0.001/0.05                   |                              |
| Methyl tert-butyl éther (MTBE)                | 1634-04-4  | Additif essence        | х             | х             | 0.1                          |                              |
| Benzidine                                     | 92-87-5    | Additif                | х             | х             | 0.001                        |                              |
| 4-Aminobiphenyl                               | 92-67-1    | Métabolite - Benzidine | х             | х             | 0.001                        |                              |
| Substance 1                                   |            |                        | Х             |               | 0.01                         |                              |
| Substance 2                                   |            |                        | Х             |               | 0.01                         |                              |
| Substance 3                                   |            |                        | Х             |               | 0.01                         |                              |
| Substance 4                                   |            |                        | Х             |               | 0.01                         |                              |
| Substance 5                                   |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Substance 6                                   |            |                        | Х             |               | 0.01                         |                              |
| Substance 7                                   |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Substance 8                                   |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Substance 9                                   |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Substance 10                                  |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Substance 11                                  |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluorobutane sulfonique<br>(PFBS)    |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluorobutanoïque (PFBA)              |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluorodécanoïque (PFDA)              |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluoroheptanoïque<br>(PFHpA)         |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluorohexane sulfonique<br>(PFHxS)   |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluorohexanoïque<br>(PFHxA)          |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluorononanoïque<br>(PFNA)           |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)       |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluorooctanoïque (PFOA)              |            |                        | Х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluoropentanoïque<br>(PFPeA)         |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluoroundécanoïque<br>(PFUnA)        |            |                        | х             |               | 0.01                         |                              |
| Acide perfluorododécanoïque<br>(PFDoDA)       |            |                        | х             |               | 0.002                        |                              |
| Acide perfluorodécane sulfonique (PFDS)       |            |                        | х             |               | 0.001                        |                              |
| Acide perfluoroheptane<br>sulfonique (PFHpS ) |            |                        | х             |               | 0.001                        |                              |
| Acide perfluoropentane<br>sulfonique (PFPeS ) |            |                        | х             |               | 0.001                        |                              |
| Acide perfluorotetradécanoïque<br>(PFTA)      |            |                        | х             |               | 0.002                        |                              |
| Acide trifluoroacétique (TFA)                 |            |                        | Х             |               | 1                            |                              |

<sup>1</sup>: Critère de qualité environnementale chronique (https://www.centreecotox.ch/prestations-expert/criteres-de-qualite-

environnementale/propositions-de-criteres-de-qualite/)

<sup>2</sup>: limites annexe 2 OEaux

#### ANNEXE V.

Liste des autres substances recherchées dans les eaux du Léman lors de l'analyse multi résidus en LC-HRMS en 2022

List of other substances studied in Lake Geneva waters during the multiresidue analysis using LC-HRMS in 2022

| Catégorie             | Substance                           | N° CAS       | Туре                        | LOQ<br>(µg/L) |
|-----------------------|-------------------------------------|--------------|-----------------------------|---------------|
| Autres                | 2,4-Diamino-6-morpholino-triazine   | 2827-42-1    | Produit chimique industriel | 0.0007        |
| Autres                | 2-5-Dichlorobenzenesulfonic Acid    | 88-42-6      | Produit chimique industriel | 0.0006        |
| Pesticides            | 2-Amino-4,6-dimethoxypyrimidine     | 36315-01-2   | Métabolite                  | 0.002         |
| Résidus médicamenteux | 4-Acetamidoantipyrin                | 83-15-8      | Métabolite                  | 0.001         |
| Résidus médicamenteux | 4-Formylaminoantipyrine             | 1672-58-8    | Métabolite                  | 0.001         |
| Autres                | 5-Methyl-1H-Benzotriazol            | 136-85-6     | Anticorrosif                | 0.010         |
| Autres                | Acesulfam                           | 33665-90-6   | Additif alimentaire         | 0.001         |
| Pesticides            | Amidosulfuron                       | 120923-37-7  | Herbicide                   | 0.002         |
| Résidus médicamenteux | Atenolol Acid                       | 56392-14-4   | Métabolite                  | 0.001         |
| Pesticides            | Atrazine                            | 1912-24-9    | Herbicide                   | 0.0005        |
| Pesticides            | Atrazine-2-hydroxy                  | 2163-68-0    | Métabolite                  | 0.001         |
| Pesticides            | Atrazine-Desethyl                   | 6190-65-4    | Métabolite                  | 0.0007        |
| Pesticides            | Atrazine-desethyl-2-hydroxy         | 19988-24-0   | Métabolite                  | 0.001         |
| Pesticides            | Atrazine-Desisopropyl               | 1007-28-9    | Métabolite                  | 0.001         |
| Autres                | Benzotriazol                        | 95-14-7      | Anticorrosif                | 0.007         |
| Résidus médicamenteux | Benzovlecgonin                      | 519-09-5     | Métabolite                  | 0.0006        |
| Autres                | Caffeine                            | 58-08-2      | Substance naturelle         | 0.015         |
| Résidus médicamenteux | Candesartan                         | 139481-59-7  | Résidus médicamenteux       | 0.0007        |
| Résidus médicamenteux | Carbamazepine                       | 298-46-4     | Résidus médicamenteux       | 0.0006        |
| Résidus médicamenteux | Carisoprodol                        | 78-44-4      | Résidus médicamenteux       | Oualitatif    |
| Pesticides            | Chloridazon-desphenyl               | 6339-19-1    | Métabolite                  | 0.0007        |
| Pesticides            | Chlorothalonil-TP R471811           | 6339-19-1    | Métabolite                  | 0.001         |
| Pesticides            | Chlortoluron                        | 15545-48-9   | Herbicide                   | 0.001         |
| Pesticides            |                                     | 105512-06-9  | Herbicide                   | 0.004         |
| Résidus médicamenteux | Crotamiton                          | 483-63-6     | Résidus médicamenteux       | 0.005         |
| Autres                | Cvclamat                            | 100-88-9     | Additif alimentaire         | 0.0005        |
| Pesticides            | Cvcloxvdim-TP BH 517-TSO E/Z-isomer | 100-88-9     | Métabolite                  | 0.005         |
| Pesticides            | Cyprodinil-TP CGA 249287            | 100-88-9     | Métabolite                  | 0.005         |
| Pesticides            | Dimethachlor-ESA                    | 1231710-75-0 | Métabolite                  | 0.0009        |
| Pesticides            | Dimethachlor-TP CGA 369873          | 2387071-47-6 | Métabolite                  | 0.0008        |
| Pesticides            | Diuron                              | 330-54-1     | Herbicide                   | 0.002         |
| Résidus médicamenteux | Gabapentin                          | 60142-96-3   | Résidus médicamenteux       | 0.006         |
| Autres                | Hexamethoxymethylmelamine           | 3089-11-0    | Produit chimique industriel | Qualitatif    |
|                       |                                     |              | Agent de contraste          |               |
| Résidus médicamenteux | Iohexol                             | 66108-95-0   | radiographique              | 0.008         |
|                       |                                     |              | Agent de contraste          |               |
| Résidus médicamenteux | lomeprol                            | 78649-41-9   | radiographique              | 0.015         |
| Résidus médicamenteux | Lamotrigin                          | 84057-84-1   | Résidus médicamenteux       | 0.0006        |
| Pesticides            | Mecoprop                            | 93-65-2      | Herbicide                   | 0.0009        |
| Autres                | Melamin                             | 108-78-1     | Produit chimique industriel | 0.009         |
| Résidus médicamenteux | Memantin                            | 19982-08-2   | Résidus médicamenteux       | 0.005         |
| Résidus médicamenteux | Mepivacaine                         | 96-88-8      | Résidus médicamenteux       | 0.002         |
| Pesticides            | Metalaxyl                           | 57837-19-1   | Fongicide                   | 0.001         |
| Pesticides            | Metazachlor-ESA                     | 172960-62-2  | Métabolite                  | 0.0008        |
| Résidus médicamenteux | Metformin                           | 657-24-9     | Résidus médicamenteux       | 0.003         |
| Pesticides            | Metolachlor                         | 51218-45-2   | Herbicide                   | 0.001         |
| Résidus médicamenteux | Metoprolol                          | 37350-58-6   | Résidus médicamenteux       | 0.0006        |
| Pesticides            | N,N-diethyl-3-methylbenzamid (DEET) | 134-62-3     | Biocide                     | 0.001         |
| Résidus médicamenteux | Oxypurinol                          | 2465-59-0    | Métabolite                  | 0.002         |
| Résidus médicamenteux | Phenazone                           | 60-80-0      | Résidus médicamenteux       | 0.0006        |
| Résidus médicamenteux | Pregabalin                          | 148553-50-8  | Résidus médicamenteux       | 0.001         |
| Résidus médicamenteux | Prilocain                           | 721-50-6     | Résidus médicamenteux       | 0.0009        |

# Rapport de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman, Campagne 2022, 2023

| Catégorie             | Substance  | N° CAS                    | Туре                        | LOQ<br>(µg/L)                        |
|-----------------------|--|---------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Résidus médicamenteux | Propranolol  | 525-66-6                  | Résidus médicamenteux       | 0.0006                               |
| Pesticides            | Propiconazol   | 60207-90-1                | Fongicide                   | 0.0006                               |
| Résidus médicamenteux | Rimantadin   | 13392-28-4                | Résidus médicamenteux       | 0.005                                |
| Résidus médicamenteux | Ritalinic Acid                                       | 19395-41-6                | Métabolite                  | 0.0006                               |
| Pesticides            | Simazin  | 122-34-9                  | Herbicide                   | 0.0006                               |
| Pesticides            | Simazine-2-hydroxy                                   | 2599-11-3                 | Métabolite                  | 0.0008                               |
| Résidus médicamenteux | Sitagliptin  | 486460-32-6               | Résidus médicamenteux       | 0.003                                |
| Autres                | Sucralose  | 56038-13-2                | Additif alimentaire         | 0.006                                |
| Résidus médicamenteux | Sulfamethoxazole                                     | 723-46-6                  | Résidus médicamenteux       | 0.001                                |
| Autres                | Sulisobenzone  | 4065-45-6                 | Produit de soin personnel   | 0.0006                               |
| Pesticides            | Sum Propazine-2-hydroxy +<br>Terbuthylazin-2-hydroxy | 7374-53-0 +<br>66753-07-9 | Métabolite                  | 0.0005                               |
| Résidus médicamenteux | Telmisartan  | 144701-48-4               | Résidus médicamenteux       | 0.001                                |
| Pesticides            | Terbuthylazine                                       | 5915-41-3                 | Herbicide                   | 0.0007                               |
| Pesticides            | Terbuthylazine-desethyl                              | 30125-63-4                | Métabolite                  | 0.0005                               |
| Autres                | Tetracarbonitrilpropen                               | 32019-26-4                | Produit chimique industriel | Solution<br>d'étalonnage<br>instable |
| Autres                | Tetrachlorophthalic acid                             | 632-58-6                  | Produit chimique industriel | Solution<br>d'étalonnage<br>instable |
| Résidus médicamenteux | Tramadol   | 27203-92-5                | Résidus médicamenteux       | 0.0006                               |
| Autres                | Triethylphosphat                                     | 78-40-0                   | Produit chimique industriel | 0.030                                |
| Résidus médicamenteux | Valsartan Acid                                       | 164265-78-5               | Métabolite                  | 0.001                                |
| Résidus médicamenteux | Venlafaxine  | 93413-69-5                | Résidus médicamenteux       | 0.003                                |

## ANNEXE VI.

Résultats des mesures de pyréthrinoïdes avec les limites de quantification (MLOQ), les normes de qualité environnementale chroniques (AA- EQS) et aiguës (MAC-EQS) (selon la page d'accueil du centre écotox 23.12.2022) en pg/L.

Results of pyrethroid measurements with the method limits of quantification (MLOQ), chronic environmental quality norms (AA-EQS) and acute environmental quality norms (MAC-EQS) (according to the home page of the ecotox center 23.12.2022) in pg/L.

| Substance           | Étalon interne            | MLOQ<br>[pg/L] | Mélange<br>1 :1<br>(Juin et<br>ctobre)<br>1+30m<br>[pg/L] | Mélange<br>1 :1<br>(Juin et<br>ctobre)<br>200+305<br>m<br>[pg/L] | AA- EQS<br>[pg/L] | MAC- EQS<br>[pg/L] |
|---------------------|---------------------------|----------------|---|--|-------------------|--------------------|
| Chlorpyrifos-methyl | Chlorpyrifos-methyl<br>D6 | 5              | <5  | <5   | 1'000             | 7'300              |
| Cyhalothrin         | Cyhalothrin D5            | 40             | <40   | <40  | 22                | 190                |
| Etofenprox          | Etofenprox D5             | 40             | <40   | <40  |                   |                    |
| Fenvalerate         | Fenvalerate D7            | 20             | <20   | <20  |                   |                    |
| Fluvalinate-tau     |                           | 10             | <10   | <10  |                   |                    |
| Tefluthrin          |                           | 20             | <20   | <20  |                   |                    |
| Metofluthrin        |                           | 160            | <160  | <160   |                   |                    |
| Phenothrin          |                           | 40             | <40   | <40  |                   |                    |
| Cyphenothrin        |                           | 40             | <40   | <40  |                   |                    |
| Cypermethrin        | Cypermethrin D6           | 20             | <20   | <20  | 30                | 440                |
| Transfluthrin       |                           | 40             | <40   | <40  |                   |                    |
| Chlorpyrifos        | Chlorpyrifos D10          | 40             | <40   | <40  | 460               | 4'400              |
| Bifenthrin          | Bifenthrin D5             | 40             | <40   | <40  |                   |                    |
| Acrinathrin         |                           | NA             | NA  | NA   |                   |                    |
| Cyfluthrin          |                           | 20             | <20   | <20  |                   |                    |
| Deltamethrin        | Deltamethrin D5           | 20             | <20   | <20  | 1.7               | 17                 |
| Permethrin          | Permethrin D5             | 250            | <250  | <250   |                   |                    |
| Empenthrin          |                           | NA             | NA  | NA   |                   |                    |

# ANNEXE VII.

Date et période d'échantillonnage à la Porte du Scex Rhône 2022

Date and sampling period at Porte du Scex Rhone 2022

| Dates de la fin de | Période prélèvement | Dates de la fin de | Période  |
|--------------------|---------------------|--------------------|--|
| rechantilionnage   | (jour)              | rechantilionnage   | prelevement (jour)   |
| 03.01.2022         | 14                  | 04.07.2022         | 14   |
|                    |                     |                    |  |
| 17.01.2022         | 14                  | 18.07.2022         | 14   |
| 31.01.2022         | 14                  | 02.08.2022         | 15   |
| 14.02.2022         | 14                  | 16.08.2022         | 14   |
| 28.02.2022         | 14                  | 29.08.2022         | 13   |
| 14.03.2022         | 14                  | 12.09.2022         | 14   |
| 28.03.2022         | 14                  | 26.09.2022         | 14   |
| 11.04.2022         | 14                  | 10.10.2022         | 14   |
| 25.04.2022         | 14                  | 24.10.2022         | 14   |
| 09.05.2022         | 14                  | 08.11.2022         | Prélèvement<br>manque, problème<br>avec l'instrument de<br>prélèvement |
| 23.05.2022         | 14                  | 21.11.2022         | 13   |
| 07.06.2022         | 15                  | 05.12.2022         | 14   |
| 20.06.2022         | 13                  | 19.12.2022         | 14   |

# ANNEXE VIII.

Concentration campagne Rhône (Porte du Scex) en  $\mu g/L$ 

Concentration campaign for the Rhone River (Porte du Scex) in  $\mu g/L$ 

|      | Sample ID                   |  | 1          | 2          | 3           | 4          | 5          | 6          | 7          | 8          | 9          | 10         | 11         | 12         | 13         | 14         | 15         | 16         | 17         | 18         | 19         | 20         | 21         | 22         | 23         | 24         | 25         | 26         |
|------|-----------------------------|--|------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|      | Concentrations<br>en µg/L   | Date de fin de<br>l'échantillon-<br>nage | 03.01.2022 | 17.01.2022 | 31.01.2022  | 14.02.2022 | 28.02.2022 | 14.03.2022 | 28.03.2022 | 11.04.2022 | 25.04.2022 | 09.05.2022 | 23.05.2022 | 07.06.2022 | 20.06.2022 | 04.07.2022 | 18.07.2022 | 02.08.2022 | 16.08.2022 | 29.08.2022 | 12.09.2022 | 26.09.2022 | 10.10.2022 | 24.10.2022 | 08.11.2022 | 21.11.2022 | 05.12.2022 | 19.12.2022 |
|      | Nom substance               | LOQ (µg/L)                               | NA = no    | n analysé  | e, Case vio | de = non d | détecté, < | LOQ = dé   | étecté mai | s non qua  | ntifié     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| PEST | ICIDES                      | -  |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | -          |            |            |            |            |            |            |
| 1    | 2,6-<br>Dichlorobenzamide   | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 2    | Abaméctine                  | 0.1                                      |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | l          |
| 3    | Alachlor                    | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 4    | Amidosulfuron               | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 5    | AMPA                        | 0.01                                     | 0.0185     | 0.0135     | <0.01       | <0.01      | 0.023      | 0.019      | 0.021      | 0.053      | 0.056      | 0.048      | 0.018      | 0.014      | 0.012      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | 0.01       | 0.022      | 0.029      | 0.02       |            | 0.029      | 0.02       | 0.017      |
| 6    | Atrazine                    | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 7    | Atrazine-2-hydroxy          | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 8    | Atrazine-déséthyle          | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 9    | Atrazine-<br>désisopropyle  | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 10   | Azoxystrobine               | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 11   | Bénoxacor                   | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 12   | Bentazone                   | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | NA         |            |            | 1          |
| 13   | Bicyclopyrone               | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 0.011      | 0.011      |
| 14   | Boscalid                    | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            | 1          |
| 15   | Carbendazime                | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | ł          |
| 16   | Carbofuran                  | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 17   | Chlodinafop-<br>propargyl   | 0.1                                      |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 18   | Chloridazone                | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 19   | Chlorothalonil<br>R417888   | 0.025                                    |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | -          |            |            |            |
| 20   | Chlorothalonil<br>R471811   | 0.05                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 21   | Chlorothalonil<br>R611965   | 0.05                                     |            |            |             |            |            |            | 1          |            |            |            |            |            |            |            | 1          | 1          |            |            |            |            |            |            | ]          |            |            |            |
| 22   | Chlorothalonil<br>SYN507900 | 0.025                                    |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 24   | Chlorpyrifos-éthyle         | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 23   | Chlortoluron                | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 25   | Clofentézine                | 0.01                                     | 1          |            |             |            |            | 1          |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 26   | Clomazone                   | 0.01                                     |            |            |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | ]          |            |            |            |

# Rapport de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman, Campagne 2022, 2023

|    | Sample ID                 |  | 1          | 2          | 3          | 4          | 5          | 6          | 7          | 8          | 9          | 10         | 11         | 12         | 13         | 14         | 15         | 16         | 17         | 18         | 19         | 20         | 21         | 22         | 23         | 24         | 25         | 26         |
|----|---------------------------|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|    | Concentrations<br>en µg/L | Date de fin de<br>l'échantillon-<br>nage | 03.01.2022 | 17.01.2022 | 31.01.2022 | 14.02.2022 | 28.02.2022 | 14.03.2022 | 28.03.2022 | 11.04.2022 | 25.04.2022 | 09.05.2022 | 23.05.2022 | 07.06.2022 | 20.06.2022 | 04.07.2022 | 18.07.2022 | 02.08.2022 | 16.08.2022 | 29.08.2022 | 12.09.2022 | 26.09.2022 | 10.10.2022 | 24.10.2022 | 08.11.2022 | 21.11.2022 | 05.12.2022 | 19.12.2022 |
| 27 | Cyproconazole             | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 28 | Cyprodinil                | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 29 | Cyromazine                | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 30 | Diafenthiuron             | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 31 | Diazinon                  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 32 | Dicrotophos               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 33 | Dicyclanil                | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 34 | Difénoconazole            | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 35 | Difénoxuron               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 36 | Diméfuron                 | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 37 | Diméthachlore             | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 38 | Diméthoate                | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 39 | Diméthomorphe             | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 40 | Dinosèbe                  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 41 | Dinoterb                  | 0.01                                     |            |            |            | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 42 | Diuron                    | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            | 0.012      | 0.015      | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 43 | Endosulfan sulfate        | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 44 | Epoxiconazole             | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 45 | Ethoxysulfuron            | 0.1                                      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 46 | Fénarimol                 | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 47 | Fenhexamide               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 48 | Fenpropidin               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 49 | Fenpropimorphe            | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 50 | Fenpyrazamine             | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 51 | Fénuron                   | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 52 | Fluazifop-butyl           | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 53 | Fluazinam                 | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 54 | Fludioxonil               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 55 | Fluométuron               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            | 0.013      | 0.0175     | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 56 | Fluroxypyr                | 0.01                                     | -          |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 57 | Flurprimidol              | 0.01                                     | -          |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |
| 58 | Flusilazole               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          | <u> </u>   | 1          |            |
| 59 | Foramsulfuron             | 0.01                                     |            |            |            | <0.01      |            |            | 1          |            |            |            |            |            | l          |            | 1          | 1          |            |            | 1          |            |            |            | 1          |            | 1          |            |
| 60 | Furathiocarbe             | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |            |            | l          |            | 1          | 1          |            |            | 1          |            |            |            | 1          |            | 1          |            |
| 61 | Glufosinate               | 0.01                                     | -          | 1          |            |            |            | 1          |            |            |            |            | 1          |            | 1          | 1          |            |            | 1          |            |            |            |            |            | 1          |            | 1          |            |
| 62 | Glyphosate                | 0.01                                     | <0.01      |            |            | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | 0.037      | 0.061      | 0.023      | 0.016      | 0.017      | 0.013      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | 0.015      | 0.013      |            | 1          | 0.018      | <0.01      | <0.01      |
| 63 | Hexaflumuron              | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| I  |                           | 1  |            |            | 1          | 1          |            |            | 1          | 1          | 1          | 1          |            | 1          |            | 1          | 1          | 1          | 1          |            | 1          | 1          | 1          | 1          |            |            |            | 1          |
|     | Sample ID                 |  | 1          | 2          | 3          | 4          | 5          | 6          | 7          | 8          | 9          | 10         | 11         | 12         | 13         | 14         | 15         | 16         | 17         | 18         | 19         | 20         | 21         | 22         | 23         | 24         | 25         | 26         |
|-----|---------------------------|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|     | Concentrations<br>en μg/L | Date de fin de<br>l'échantillon-<br>nage | 03.01.2022 | 17.01.2022 | 31.01.2022 | 14.02.2022 | 28.02.2022 | 14.03.2022 | 28.03.2022 | 11.04.2022 | 25.04.2022 | 09.05.2022 | 23.05.2022 | 07.06.2022 | 20.06.2022 | 04.07.2022 | 18.07.2022 | 02.08.2022 | 16.08.2022 | 29.08.2022 | 12.09.2022 | 26.09.2022 | 10.10.2022 | 24.10.2022 | 08.11.2022 | 21.11.2022 | 05.12.2022 | 19.12.2022 |
| 64  | Imidacloprid              | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 65  | Indoxacarb                | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | L          |
| 66  | lodosulfuronmethyl        | 0.01                                     |            |            | <0.01      | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <u> </u>   |
| 67  | Isoproturon               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | L          |
| 68  | Isopyrazam                | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | L          |
| 69  | Isoxaben                  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <u> </u>   |
| 70  | Lénacile                  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <u> </u>   |
| 71  | Linuron                   | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <u> </u>   |
| 72  | Lufenuron                 | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 73  | Mandipropamide            | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 74  | MCPA                      | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 75  | Mécoprop                  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 76  | Mépanipyrim               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 77  | Mésotrione                | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 78  | Métalaxyl                 | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 0.012      | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 79  | Métazachlore              | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 80  | Méthidathion              | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 81  | Méthoxyfénozide           | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 82  | Métolachlore              | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 83  | Métoxuron                 | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 84  | Métribuzine               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 85  | Métsulfuron-méthyle       | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 86  | Molinate                  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 87  | Nicosulfuron              | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 88  | Orthosulfamuron           | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 89  | Oryzalin                  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 90  | Oxadixyl                  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 91  | Penconazole               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 92  | Phosalone                 | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 93  | Picoxystrobine            | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 94  | Pinoxadène                | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 95  | Pirimicarbe               | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 96  | Prétilachlore             | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 97  | Profénofos                | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 98  | Prométryne                | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 99  | Propamocarbe              | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | l          | l          |            | l          |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 100 | Propanil                  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | l          | l          |            | l          |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|     |                           |  |            | I          | 1          |            | 1          | 1          |            |            |            |            |            |            | 1          | 1          | 1          |            | 1          |            |            |            |            |            | 1          |            | 1          | ·          |

|      | Sample ID                         |  | 1          | 2          | 3          | 4          | 5          | 6          | 7          | 8          | 9          | 10         | 11         | 12         | 13         | 14         | 15         | 16         | 17         | 18         | 19         | 20         | 21         | 22         | 23         | 24         | 25         | 26         |
|------|-----------------------------------|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|      | Concentrations<br>en μg/L         | Date de fin de<br>l'échantillon-<br>nage | 03.01.2022 | 17.01.2022 | 31.01.2022 | 14.02.2022 | 28.02.2022 | 14.03.2022 | 28.03.2022 | 11.04.2022 | 25.04.2022 | 09.05.2022 | 23.05.2022 | 07.06.2022 | 20.06.2022 | 04.07.2022 | 18.07.2022 | 02.08.2022 | 16.08.2022 | 29.08.2022 | 12.09.2022 | 26.09.2022 | 10.10.2022 | 24.10.2022 | 08.11.2022 | 21.11.2022 | 05.12.2022 | 19.12.2022 |
| 101  | Propiconazole                     | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 102  | Propoxur                          | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | _          |            |            |            |
| 103  | Prosulfocarbe                     | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | _          |            |            |            |
| 104  | Pymétrozine                       | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | _          |            |            |            |
| 105  | Pyrifénox                         | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | _          |            |            |            |
| 106  | Pyriftalide                       | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | _          |            |            |            |
| 107  | Simazine                          | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 108  | Simazine-2-hydroxy                | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 109  | Solatenol                         | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 110  | Spinosad                          | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 111  | Spiroxamine                       | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 112  | Tébuconazole                      | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 113  | Tébufenpyrade                     | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 114  | Tébutame                          | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 115  | Téflubenzuron                     | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 116  | Terbuméton                        | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 117  | Terbuthylazine                    | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 118  | Terbuthylazine-2-<br>hydroxy      | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 119  | Terbuthylazine-<br>déséthyle      | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 120  | Terbutryne                        | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 121  | Thiabendazole                     | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 122  | Thiacloprid                       | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 123  | Thiamethoxam                      | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |
| 124  | Thiobencarb                       | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 125  | Thiocyclame                       | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 126  | Trifloxystrobine                  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 127  | Trifloxysulfurone                 | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            | 1          |
| 128  | Triflumuron                       | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 129  | Trifluraline                      | 0.1                                      |            |            |            |            | <0.1       |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |
|      | Total pesticides                  |  | 0.0185     | 0.0135     | 0          | 0          | 0.023      | 0.019      | 0.021      | 0.115      | 0.1495     | 0.071      | 0.034      | 0.043      | 0.025      | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0.01       | 0.037      | 0.042      | 0.02       | NA         | 0.047      | 0.031      | 0.028      |
| AUTE | RES                               |  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 1    | Benzotriazole                     | 0.01                                     | 0.054      | 0.05       | 0.039      | 0.058      | 0.069      | 0.051      | 0.0545     | 0.036      | 0.034      | 0.04       | 0.02       | 0.0285     | 0.013      | 0.0125     | 0.019      | 0.018      | 0.02       | 0.018      | 0.023      | 0.042      | 0.0305     | 0.041      |            | 0.0865     | 0.052      | 0.05       |
| 2    | Tolyltriazole                     | 0.01                                     | 0.039      | 0.035      | 0.027      | 0.037      | 0.042      | 0.04       | 0.0475     | 0.03       | 0.0245     | 0.044      | 0.019      | 0.0105     | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | 0.011      | 0.024      | 0.023      | 0.047      | 1          | 0.034      | 0.028      | 0.024      |
| 3    | 1,4-Dioxane                       | 0.05                                     |            |            |            |            | <0.05      | 0.11       | 0.06       |            |            |            | 0.06       | 0.125      |            |            |            | 0.07       | 0.06       |            | 0.07       | 0.13       | 0.16       | 0.11       | NA         | <0.05      | <0.05      | <0.05      |
| 4    | Méthyl tert-butyl<br>éther (MTBE) | 0.05                                     |            | 0.26       | 0.1        |            |            | 0.12       |            | 0.145      | 0.12       |            | 0.1        | 0.15       | 0.44       | 0.5        | 0.05       | 0.065      | 0.07       | 0.3        | 0.15       | 0.14       | 0.405      | 0.19       |            | 0.17       | 0.19       | 0.29       |

|     | Sample ID                                       |  | 1          | 2          | 3          | 4          | 5          | 6          | 7          | 8          | 9          | 10         | 11         | 12         | 13         | 14         | 15         | 16         | 17         | 18         | 19         | 20         | 21         | 22         | 23         | 24         | 25         | 26         |
|-----|---|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|     | Concentrations<br>en µg/L                       | Date de fin de<br>l'échantillon-<br>nage | 03.01.2022 | 17.01.2022 | 31.01.2022 | 14.02.2022 | 28.02.2022 | 14.03.2022 | 28.03.2022 | 11.04.2022 | 25.04.2022 | 09.05.2022 | 23.05.2022 | 07.06.2022 | 20.06.2022 | 04.07.2022 | 18.07.2022 | 02.08.2022 | 16.08.2022 | 29.08.2022 | 12.09.2022 | 26.09.2022 | 10.10.2022 | 24.10.2022 | 08.11.2022 | 21.11.2022 | 05.12.2022 | 19.12.2022 |
| 5   | 3-/4-Aminobiphenyl                              | 0.001                                    |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 6   | Benzidine                                       | 0.001                                    |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 7   | Acide<br>trifluoroacétique<br>(TFA)             | 1  | 2          | 1          | <1         | <1         | 1          | 4          | 1          | 2          | 2          |            |            |            |            |            | <1         | <1         |            |            |            |            |            | <1         |            | 2          | 2          | <1         |
| API | & METABOLITES                                   | -  |            |            | Γ          |            |            | Γ          | Γ          | Γ          | Γ          |            |            | Γ          | <b>_</b>   |            |            |            |            |            |            |            |            | Ī          | Γ          |            |            |            |
| 1   | Apixaban  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 2   | Azithromycine                                   | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 3   | Benzonatate                                     | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 4   | Bupivacaïne                                     | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 5   | Carbamazépine                                   | 0.01                                     | <0.01      | <0.01      |            | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <0.01      |            |            |
| 6   | Carbidopa                                       | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 7   | Carisoprodol                                    | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 8   | Cibamino-(S)                                    | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 9   | Clarithromycine                                 | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 10  | Déanol  | 0.05                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1          |            |            |            |            |
| 11  | Diclofénac                                      | 0.01                                     | 0.026      | 0.0195     | 0.013      | 0.022      | 0.021      | 0.029      | 0.0215     | 0.015      | 0.013      | 0.019      | 0.011      | 0.012      |            |            | <0.01      | 0.012      | <0.01      | <0.01      | 0.01       | 0.018      | 0.0185     | 0.024      |            | 0.038      |            | 0.023      |
| 12  | Guanylurea                                      | 0.05                                     | 0.673      | 0.5595     | 0.565      | 0.761      | 1.09       | 1.08       | 1.23       | 0.964      | 1.0445     | 1.26       | 0.323      | 0.5945     | 0.365      | 0.259      | 0.279      | 0.247      | 0.17       | 0.148      | 0.197      | 0.426      | 0.316      | 0.493      |            | 0.238      | 0.231      | 0.622      |
| 13  | Irbésartan                                      | 0.01                                     |            | <0.01      | <0.01      | <0.01      |            |            | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <0.01      |            | <0.01      |            | <0.01      |
| 14  | Mémantine<br>hydrochloride                      | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | NA         |            |            |            |
| 15  | Mépivacaine                                     | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 16  | Metformine                                      | 0.01                                     | 0.63       | 0.5205     | 0.329      | 0.2965     | 1.08       | 1.1        | 0.8665     | 0.692      | 0.6015     | 0.524      | 0.197      | 0.193      | 0.169      | 0.1505     | 0.1335     | 0.119      | 0.119      | 0.145      | 0.143      | 0.365      | 0.373      | 0.444      |            | 0.662      | 0.562      | 0.472      |
| 17  | Méthénamine                                     | 0.05                                     | 0.097      | 0.112      | 0.137      | 0.181      | 0.201      | 0.112      | 0.11       | 0.167      | 0.0785     | 0.1025     | 0.123      |            |            |            |            |            |            | 0.076      | 0.111      | 0.091      | 0.0715     |            |            |            | 0.182      | 0.054      |
| 18  | Prilocaïne                                      | 0.01                                     |            | <0.01      |            | 0.02       | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 19  | Propofol  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 20  | Ribavirine                                      | 0.1                                      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 21  | Ropivacaïne                                     | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 22  | Sulfaméthoxazole                                | 0.01                                     | 0.011      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <0.01      | <0.01      | <0.01      |            | <0.01      | <0.01      | <0.01      |
| 23  | Ticlopidine                                     | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 24  | Trimétazidine<br>dihydrochloride<br>(Vastarel®) | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 25  | Xipamide  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 26  | API 01  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 27  | API 02  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 28  | API 03  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 29  | API 04  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 30  | API 05  | 0.01                                     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |

|                | Sample ID                  |  | 1                 | 2             | 3          | 4          | 5          | 6          | 7          | 8          | 9          | 10         | 11         | 12         | 13         | 14         | 15         | 16         | 17         | 18         | 19         | 20         | 21         | 22         | 23         | 24         | 25         | 26         |
|----------------|----------------------------|--|-------------------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                | Concentrations<br>en µg/L  | Date de fin de<br>l'échantillon-<br>nage | 03.01.2022        | 17.01.2022    | 31.01.2022 | 14.02.2022 | 28.02.2022 | 14.03.2022 | 28.03.2022 | 11.04.2022 | 25.04.2022 | 09.05.2022 | 23.05.2022 | 07.06.2022 | 20.06.2022 | 04.07.2022 | 18.07.2022 | 02.08.2022 | 16.08.2022 | 29.08.2022 | 12.09.2022 | 26.09.2022 | 10.10.2022 | 24.10.2022 | 08.11.2022 | 21.11.2022 | 05.12.2022 | 19.12.2022 |
|                | API 06                     | 0.05                                     | NA                | NA            | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         | NA         |            | NA         | NA         | NA         |
| 31             | API 07                     | 0.01                                     |                   |               |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 32             | API 08                     | 0.01                                     | <0.01             | <0.01         | <0.01      | 0.0115     | <0.01      | 0.011      | <0.01      | 0.01       | 0.0105     | <0.01      |            |            | <0.01      |            |            |            |            |            | <0.01      |            |            |            |            |            |            |            |
| 33             | API 09                     | 0.01                                     |                   |               |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 34             | API 10                     | 0.01                                     |                   |               |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 35             | API 11                     | 0.01                                     |                   |               |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|                | Total API & métabol        | ites                                     | 1.437             | 1.2115        | 1.044      | 1.292      | 2.445      | 2.384      | 2.228      | 1.848      | 1.748      | 1.9055     | 0.654      | 0.7995     | 0.534      | 0.4095     | 0.4125     | 0.378      | 0.289      | 0.369      | 0.461      | 0.9        | 0          | 0.961      | NA         | 0.938      | 0.975      | 1.171      |
| SUBS<br>(PFAS  | ALKYLEES PER- ET POLY<br>) | /FLUORÉS                                 |                   |               |            |            | Ī          |            |            |            |            | -          |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <u> </u>   |            |            |
| 1              | PFBA                       | 0.001                                    | 0.001             |               | 0.003      | 0.009      | 0.003      | 0.002      | 0.003      | 0.002      | 0.002      |            | 0.002      | 0.0015     |            |            |            | 0.002      | 0.002      | <0.001     |            |            |            | <0.001     |            |            | 0.001      |            |
| 2              | PFBS                       | 0.001                                    | <0.001            |               |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <0.001     | <0.001     |            |            |            | 0.0015     |            |            | 0.0015     |            |
| 3              | PFDA                       | 0.001                                    |                   |               | 0.001      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 0.001      |            |            |            | <0.001     |            |            |            |            |            |
| 4              | PFDoDA                     | 0.002                                    |                   |               |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 0.004      |            |            |            | <0.002     |            |            |            |            |            |
| 5              | PFDS                       | 0.001                                    |                   |               | 0.002      |            | 0.002      | 0.001      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 0.003      |            |            |            | < 0.001    |            |            |            |            |            |
| 6              | PFHpA                      | 0.001                                    |                   |               | 0.002      | 0.003      | 0.003      | 0.003      | 0.004      | 0.002      | 0.003      |            | 0.002      |            |            |            |            |            | 0.002      | <0.001     | <0.001     |            | <0.001     |            |            |            |            |            |
| 7              | PFHpS                      | 0.001                                    | 0.001             |               | 0.003      | 0.009      | 0.003      | 0.002      | 0.004      | 0.002      | 0.002      |            | 0.002      |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <0.001     |            |            |            | <0.001     |            |
| 8              | PFHxA                      | 0.001                                    | <0.001            |               | 0.003      | 0.006      | 0.003      | 0.003      | 0.005      | 0.003      | 0.004      |            | 0.001      |            |            |            |            |            |            |            |            |            | < 0.001    |            |            |            | 0.001      |            |
| 9              | PFHxS                      | 0.001                                    |                   |               |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <0.001     | 0.003      |            |            | 0.002      |            |
| 10             | PFNA                       | 0.001                                    |                   |               | < 0.001    |            |            |            |            |            |            |            | <0.001     |            |            |            |            |            | < 0.001    |            |            |            | < 0.001    | <0.001     |            |            |            |            |
| 11             | PFOA                       | 0.001                                    |                   |               | 0.001      | <0.001     |            |            |            |            |            |            |            | <0.001     |            |            |            |            | <0.001     |            |            |            |            |            |            |            | 0.003      |            |
| 12             | PFOS                       | 0.001                                    | 0.001             |               |            | 0.002      | <0.001     |            | <0.001     |            |            |            |            |            |            |            | <0.001     |            |            |            | <0.001     |            |            |            |            | 0.0025     |            |            |
| 13             | PFPeA                      | 0.001                                    |                   |               | 0.002      | 0.015      | 0.001      | <0.001     | 0.002      | 0.002      | 0.002      |            | 0.001      |            |            |            |            |            |            | < 0.001    |            |            | < 0.001    |            |            |            | < 0.001    |            |
| 14             | PFPeS                      | 0.001                                    |                   |               |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <0.001     |            |            |            |            |            |            | 0.0015     |            |
| 15             | PFTA                       | 0.002                                    |                   |               |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | <0.002     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 16             | PFUnA                      | 0.001                                    |                   |               |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 0.0025     |            |            |            | < 0.001    |            |            |            |            |            |
|                |                            |  |                   |               |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Débit<br>Porte | noyen<br>du Scex (m3/s)    |  | 98.6              | 119.<br>3 147 | 7.2 113    | 3.0 96     | .8 92      | .4 99      | .6 11      | 8.8 12     | 23.2 13    | 6.2 20     | 68.4 2     | 58.6 2     | 59.9 3     | 803.6 2    | 282.4 3    | 330.0      | 274.1      | 236.8      | 213.5      | 143.3      | 135.4      | 115.5      | 122.8      | 80.7       | 96.1       | 125        |
| durée          | de prélèvement (jour)      |  | 14.0 <sup>·</sup> | 14.0 14.      | 0 14.      | .0 14      | .0 14      | .0 14      | .0 14      | l.0 14     | 4.0 14     | .0 14      | 4.0 1      | 5.0 1      | 3.0 1      | 4.0        | 14.0 1     | 15.0       | 14.0       | 13.0       | 14.0       | 14.0       | 14.0       | 14.0       | 15.0       | 13.0       | 14.0       | 14         |

# ANNEXE IX.

Campagne amont-aval sites industriels, sur le Rhône : concentration en  $\mu$ g/L

Campaign for upstream to downstream industries for the Rhone River: concentration in  $\mu$ g/L

| #  | Substances                    | Limite de<br>quantification (ug/L) | Raron<br>2'627'856 /<br>1'128'463 | Turtmann<br>2'620'167 /<br>1'128'743 | Aval<br>Martigny<br>2'569'614 /<br>1'110'236 | Amont Cimo<br>2'564'339 /<br>1'123'182 | SATOM<br>2'563'287 /<br>1'125'118 | Raron<br>2'627'856 /<br>1'128'463 | Turtmann<br>2'620'167 /<br>1'128'743 | Aval<br>Martigny**<br>2'569'614 /<br>1'110'236 | Amont Cimo<br>2'564'339 /<br>1'123'182 | SATOM<br>2'563'287 /<br>1'125'118 |
|----|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------------|
|    | Date de<br>l'échantillon      |                                    | 01.03.2022                        | 01.03.2022                           | 01.03.2022                                   | 01.03.2022                             | 01.03.2022                        | 29.11.2022                        | 29.11.2022                           | 29.11.2022                                     | 29.11.2022                             | 29.11.2022                        |
|    | Météo                         |                                    | beau                              | beau                                 | beau   | beau                                   | beau                              | pluvieux                          | pluvieux                             | pluvieux                                       | pluvieux                               | pluvieux                          |
|    | Echantillonnage<br>(h/h)      |                                    | 24/24                             | 24/24                                | 16/24  | 22/24                                  | 24/24                             | 24/24                             | 24/24                                | ponctuel**                                     | 24/24                                  | 24/24                             |
|    | (1911)                        |                                    |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
|    | Pesticides                    |                                    |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 1  | 2,6-<br>Dichlorobenzami<br>de | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  | 0.051                                  |                                   |
| 2  | Abaméctine                    | 0.1                                |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 3  | Alachlor                      | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 4  | Amidosulfuron                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 5  | AMPA                          | 0.01                               | 0.074                             | 0.049                                | <0.01  | 0.015                                  | 0.02                              | 0.038                             | 0.0435                               | 0.016  | <0.01                                  | <0.01                             |
| 6  | Atrazine                      | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 7  | Atrazine-2-<br>hydroxy        | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 8  | Atrazine-<br>déséthyle        | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 9  | Atrazine-                     | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 10 | Azoxystrobine                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 11 | Bénoxacor                     | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 12 | Bentazone                     | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 13 | Bicyclopyrone                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  | 0.073                             |
| 14 | Boscalid                      | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 15 | Carbendazime                  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 16 | Carbofuran                    | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 17 | Chlodinafop-                  | 0.1                                |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 18 | Chloridazone                  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 19 | Chlorothalonil                | 0.025                              |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 20 | Chlorothalonil                | 0.05                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 20 | R471811<br>Chlorothalonil     | 0.05                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 21 | R611965                       | 0.05                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 22 | SYN507900                     | 0.025                              |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 23 | Chlorpyrifos-<br>éthyle       | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 24 | Chlortoluron                  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 25 | Clofentézine                  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 26 | Clomazone                     | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 27 | Cyproconazole                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 28 | Cyprodinil                    | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 29 | Cyromazine                    | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 30 | Diafenthiuron                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 31 | Diazinon                      | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 32 | Dicrotophos                   | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 33 | Dicyclanil                    | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 34 | Difénoconazole                | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 35 | Difénoxuron                   | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 36 | Diméthereblem                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 3/ | Diméthecto                    | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 30 | Diméthomorphe                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 40 | Dinosèhe                      | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   | [                                    | [  |  |                                   |
| 41 | Dinoterb                      | 0.01                               | 0.024                             | 0.0725                               |  | 0.011                                  |                                   | 0.014                             | <0.01                                |  | 0.022                                  | 0.106                             |

| #  | Substances               | Limite de<br>quantification (ug/L) | Raron<br>2'627'856 /<br>1'128'463 | Turtmann<br>2'620'167 /<br>1'128'743 | Aval<br>Martigny<br>2'569'614 /<br>1'110'236 | Amont Cimo<br>2'564'339 /<br>1'123'182 | SATOM<br>2'563'287 /<br>1'125'118 | Raron<br>2'627'856 /<br>1'128'463 | Turtmann<br>2'620'167 /<br>1'128'743 | Aval<br>Martigny**<br>2'569'614 /<br>1'110'236 | Amont Cimo<br>2'564'339 /<br>1'123'182 | SATOM<br>2'563'287 /<br>1'125'118 |
|----|--------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------------|
|    | Date de<br>l'échantillon |                                    | 01.03.2022                        | 01.03.2022                           | 01.03.2022                                   | 01.03.2022                             | 01.03.2022                        | 29.11.2022                        | 29.11.2022                           | 29.11.2022                                     | 29.11.2022                             | 29.11.2022                        |
| 42 | Diuron                   | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  | <0.01                             |
| 43 | Endosulfan               | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 44 | sultate<br>Epoxiconazole | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 45 | Ethoxysulfuron           | 0.1                                |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 46 | Fénarimol                | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 47 | Fenhexamide              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 48 | Fenpropidin              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 49 | Fenpropimorphe           | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 50 | Fenpyrazamine            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 51 | Fénuron                  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 52 | Fluazifop-butyl          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 53 | Fluazinam                | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 54 | Fludioxonil              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 55 | Fluométuron              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  | <0.01                             |
| 56 | Fluroxypyr               | 0.01                               | <0.01                             |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 57 | Flurprimidol             | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 58 | Flusilazole              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 59 | Foramsulfuron            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 60 | Furathiocarbe            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 61 | Glufosinate              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   | <0.01                                |  |  |                                   |
| 62 | Glyphosate               | 0.01                               | 0.159                             | 0.026                                |  | <0.01                                  | <0.01                             |                                   | <0.01                                | <0.01  | 0.017                                  | 0.03                              |
| 63 | Hexaflumuron             | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 64 | Imidacloprid             | 0.01                               |                                   |                                      | 0.02   |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 65 | Indoxacarb               | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 66 | lodosulfuronmet<br>hvl   | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 67 | Isoproturon              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 68 | Isopyrazam               | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 69 | Isoxaben                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 70 | Lénacile                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 71 | Linuron                  | 0.01                               |                                   | <0.01                                |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 72 | Lufenuron                | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 73 | Mandipropamide           | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 74 | МСРА                     | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 75 | Mécoprop                 | 0.01                               |                                   | <0.01                                |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 76 | Mépanipyrim              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 77 | Mésotrione               | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 78 | Métalaxyl                | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 79 | Métazachlore             | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 80 | Méthidathion             | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 81 | Méthoxyfénozide          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 82 | Métolachlore             | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 83 | Métoxuron                | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 84 | Métribuzine              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 85 | méthyle                  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 86 | Molinate                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 87 | Nicosulfuron             | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 88 | Orthosulfamuron          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 89 | Oryzalin                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 90 | Oxadixyl                 | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 91 | Penconazole              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 92 | Phosalone                | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  | ļ                                 |
| 93 | Picoxystrobine           | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 94 | Pinoxadène               | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   | I                                 |                                      |  |  |                                   |

| #        | Substances             | Limite de<br>quantification (ug/L) | Raron<br>2'627'856 /<br>1'128'463 | Turtmann<br>2'620'167 /<br>1'128'743 | Aval<br>Martigny<br>2'569'614 /<br>1'110'236 | Amont Cimo<br>2'564'339 /<br>1'123'182 | SATOM<br>2'563'287 /<br>1'125'118 | Raron<br>2'627'856 /<br>1'128'463 | Turtmann<br>2'620'167 /<br>1'128'743 | Aval<br>Martigny**<br>2'569'614 /<br>1'110'236 | Amont Cimo<br>2'564'339 /<br>1'123'182 | SATOM<br>2'563'287 /<br>1'125'118 |
|----------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------------|
|          | Date de                |                                    | 01.03.2022                        | 01.03.2022                           | 01.03.2022                                   | 01.03.2022                             | 01.03.2022                        | 29.11.2022                        | 29.11.2022                           | 29.11.2022                                     | 29.11.2022                             | 29.11.2022                        |
| 95       | Pirimicarbe            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 96       | Prétilachlore          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 97       | Profénofos             | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 98       | Prométryne             | 0.01                               |                                   |                                      |  | -                                      |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 99       | Propamocarbe           | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 100      | Propanil               | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 101      | Propiconazole          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 102      | Propoxur               | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 103      | Prosulfocarbe          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 104      | Pymétrozine            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 105      | Pyrifénox              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 106      | Pyriftalide            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 107      | Simazine               | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 108      | Simazine-2-<br>hvdroxy | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 109      | Solatenol              | 0.01                               |                                   |                                      |  | -                                      |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 110      | Spinosad               | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 111      | Spiroxamine            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 112      | Tébuconazole           | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 113      | Tébufenpyrade          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 114      | Tébutame               | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 115      | Téflubenzuron          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 116      | Terbuméton             | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 117      | Terbuthylazine         | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 118      | Terbuthylazine-2-      | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 110      | Terbuthylazine-        | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 115      | déséthyle              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 120      | Terbutryne             | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 121      | Thisdendazole          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 122      | Thiamothoxam           | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 123      | Thiobencarb            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 124      | Thiocyclame            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 126      | Trifloxystrohine       | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 127      | Trifloxysulfurone      | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 128      | Triflumuron            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 129      | Trifluraline           | 0.1                                |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| _        | API et                 | -                                  |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| <u> </u> | métabolites            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 1        | Apixaban               | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 2        | Azithromycine          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 3        | Benzonatate            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 4        | Bupivacaine            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  | -0.01                                  | -0.01                             |
| 5        | Carbamazepine          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  | <0.01                                  | <0.01                             |
|          | Carbidopa              | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| -        | Cibamino (S)           | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| •        | Clarithromusing        | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 9        | Déancl                 | 0.01                               |                                   |                                      |  | +                                      |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 10       | Dicloférac             | 0.05                               | 0.051                             | 0.027                                | 0.016  | 0.015                                  | 0.016                             | 0.017                             | 0.027                                | 0.022  | 0.024                                  | 0.021                             |
| 12       | Guanyluroa             | 0.01                               | 0.051                             | 0.037                                | 0.010  | 0.649                                  | 1.02                              | 0.142                             | 0.027                                | 0.023  | 0.024                                  | 0.021                             |
| 12       | Irhécartan             | 0.05                               | <0.01                             | <0.01                                | 0.775  | 0.048                                  | 1.03                              | 0.143                             | 0.242                                | 0.203  | <0.01                                  | <0.01                             |
|          | Mémantine              | 0.01                               | (0.01                             | (0.01                                |  |  |                                   |                                   |                                      |  | 0.01                                   | ×0.01                             |
| 14       | hydrochloride          | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 15       | Mépivacaine            | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 16       | Metformine             | 0.01                               | 1.19                              | 0.5325                               | 0.753  | 0.773                                  | 0.961                             | 0.376                             | 0.4745                               | 0.31   | 0.662                                  | 0.591                             |

| #  | Substances  | Limite de<br>quantification (ug/L) | Raron<br>2'627'856 /<br>1'128'463 | Turtmann<br>2'620'167 /<br>1'128'743 | Aval<br>Martigny<br>2'569'614 /<br>1'110'236 | Amont Cimo<br>2'564'339 /<br>1'123'182 | SATOM<br>2'563'287 /<br>1'125'118 | Raron<br>2'627'856 /<br>1'128'463 | Turtmann<br>2'620'167 /<br>1'128'743 | Aval<br>Martigny**<br>2'569'614 /<br>1'110'236 | Amont Cimo<br>2'564'339 /<br>1'123'182 | SATOM<br>2'563'287 /<br>1'125'118 |
|----|---|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------------|
|    | Date de<br>l'échantillon                            |                                    | 01.03.2022                        | 01.03.2022                           | 01.03.2022                                   | 01.03.2022                             | 01.03.2022                        | 29.11.2022                        | 29.11.2022                           | 29.11.2022                                     | 29.11.2022                             | 29.11.2022                        |
| 17 | Méthénamine   | 0.05                               |                                   | 0.149                                |  |  | 0.053                             |                                   | 0.153                                | <0.05  | <0.05                                  | 0.229                             |
| 18 | Prilocaïne  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 19 | Propofol  | 0.01                               |                                   | <0.01                                |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 20 | Ribavirine  | 0.1                                |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 21 | Ropivacaïne   | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 22 | Sulfaméthoxazole                                    | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  | <0.01                                  | <0.01                             |
| 23 | Ticlopidine   | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 24 | Trimétazidine<br>dibydrochloride                    | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 25 | Xipamide  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 26 | API 01  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 27 | API 02  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 28 | API 03  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 29 | API 04  | 0.01                               | <0.01                             | <0.01                                |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 30 | API 05  | 0.01                               |                                   |                                      | <0.01  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
|    | API 06  | 0.05                               | NA                                | NA                                   | NA   | NA                                     | NA                                | NA                                | NA                                   | NA   | NA                                     | NA                                |
| 31 | API 07  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 32 | API 08  | 0.01                               | 0.013                             | <0.01                                | <0.01  | <0.01                                  | <0.01                             |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 33 | API 09  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 34 | API 10  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 35 | API 11  | 0.01                               |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
|    | Autres  |                                    |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 1  | Benzotriazole                                       | 0.01                               | 0.058                             | 0.053                                | 0.035  | 0.031                                  | 0.041                             | 0.023                             | 0.023                                | 0.026  | 0.054                                  | 0.083                             |
| 2  | Tolyltriazole                                       | 0.01                               | 0.032                             | 0.032                                | 0.034  | 0.02                                   | 0.021                             | <0.01                             | 0.0145                               | 0.013  | 0.026                                  | 0.036                             |
| 3  | 1,4-Dioxane   | 0.05                               |                                   | 0.11                                 |  | 0.09                                   | 0.09                              |                                   | 0.14                                 | <0.05  | <0.05                                  | 0.08                              |
| 4  | Méthyl tert-butyl<br>éther (MTBE)                   | 0.05                               |                                   |                                      |  |  |                                   | 0.11                              | 1.04                                 | 0.28   | 0.42                                   | 0.39                              |
| 5  | 3-/4-   | 0.001                              |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 6  | Benzidine   | 0.001                              |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| -  | Acide   |                                    |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 7  | trifluoroacétique<br>(TFA)                          | 1                                  |                                   | 2                                    |  |  | <1                                |                                   |                                      |  |  | 5                                 |
|    | Subst. alkylées<br>per- et<br>polyfluorés<br>(PFAS) |                                    |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 1  | PFBA  | 0.001                              | 0.002                             | 0.005                                | 0.003  | 0.002                                  | 0.004                             |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 2  | PFBS  | 0.001                              | <0.001                            | <0.001                               |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 3  | PFDA  | 0.001                              |                                   | <0.001                               |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 4  | PFDoDA  | 0.002                              |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 5  | PFDS  | 0.001                              | <0.001                            | 0.001                                | <0.001                                       | <0.001                                 | <0.001                            |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 6  | PFHpA   | 0.001                              | 0.001                             | 0.003                                | 0.003  |  | 0.001                             | 0.002                             |                                      |  |  |                                   |
| 7  | PFHpS   | 0.001                              | 0.002                             | 0.004                                | 0.003  | 0.001                                  | 0.004                             |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 8  | PFHxA   | 0.001                              | 0.004                             |                                      | 0.003  | <0.001                                 | 0.003                             |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 9  | PFHxS   | 0.001                              |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 10 | PFNA  | 0.001                              | <0.001                            | 0.002                                | <0.001                                       |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 11 | PFOA  | 0.001                              | <0.001                            | 0.005                                |  | -0.001                                 | <0.001                            | 0.002                             |                                      |  | 0.001                                  | 0.001                             |
| 12 | PFUS  | 0.001                              | 0.001                             | 0.003                                | NIA  | <0.001                                 | NIA                               |                                   |                                      |  |  | <0.001                            |
| 13 | PEDAA   | 0.005                              | NA<br>0.002                       | NA<br>0.002                          | NA<br>0.002                                  | NA                                     | NA<br>0.004                       |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 14 | DEDas   | 0.001                              | 0.002                             | 0.003                                | 0.002  |  | 0.004                             |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 15 | PFPES   | 0.001                              |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 10 | PELIDA  | 0.002                              |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
| 1/ | PFUNA   | 0.001                              |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      |  |  |                                   |
|    |   |                                    |                                   |                                      |  |  |                                   |                                   |                                      | **montée d                                     | lu Rhône de plus                       | d'un mètre                        |
|    |   | N                                  | A = non analysé                   | , case vide = nor                    | détecté, < LOQ                               | = inférieur au se                      | uil de quantifica                 | ation                             |                                      | emportant                                      | le préleveur. Pr<br>ponctuel à 11h15   | élèvement                         |

# ÉTENDUE DE LA ZONE ANOXIQUE AU FOND DU LÉMAN

# EXTENSION OF THE ANOXIC ZONE AT THE BOTTOM OF LAKE GENEVA

### CAMPAGNE 2022

PAR

### Jean-Philippe JENNY, Didier JEZEQUEL, Jean-Christophe HUSTACHE, Frédéric SOULIGNAC

UNIVERSITÉ SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL, 74200 THONON-LES-BAINS, FRANCE

#### RÉSUMÉ

La concentration en oxygène dans l'eau est une variable déterminante pour la vie aquatique. Or, une succession d'hivers doux a entravé le brassage complet des eaux du Léman, limitant ainsi le mélange des eaux superficielles avec les eaux profondes et diminuant la recharge annuelle en oxygène de l'hypolimnion. Cette faible recharge n'a en outre pas permis de compenser la demande biologique et chimique en oxygène, conduisant à la mise en place de l'hypoxie et au dépassement (négatif) automnal des seuils de qualité en Suisse fixés à 4 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Malgré ces développements récurrents de l'hypoxie observés grâce aux suivis au point central du lac (SHL2), très peu d'informations sont encore disponibles pour caractériser l'étendue spatiale des masses d'eau hypoxiques. Dans cette étude, huit profils verticaux de mesures physico-chimiques ont été réalisés sur autant de stations dans la colonne d'eau suivant deux transects à l'automne 2022 afin de cartographier l'étendue de l'hypoxie dans l'hypolimnion. Les mesures conduites à partir d'une sonde APHOX-LX indiquent que le seuil de 4 mg  $O_2 L^{-1}$  a été atteint entre les profondeurs 212 et 245 m selon les profils étudiés. Il en résulte que la distribution horizontale des concentrations d'oxygène dissous n'est pas uniforme, mais tend plutôt à présenter une distribution incurvée : les tranches d'eau de concentration donnée tendent à remonter plus haut sur les bords du lac. Cette observation est importante car cela implique que l'étendue spatiale (et donc le volume) d'eau hypoxique est plus important que ne le suggérait jusqu'alors les mesures réalisées au point central du lac. Cette étude met en évidence une limite actuelle dans le protocole de suivi de l'oxygène qui n'est pas adapté à l'étude des conditions à l'interface avec les sédiments. Cette limitation est compromettante pour notre compréhension des conditions d'oxygénation du fond du lac, mais aussi des effets potentiels qui en résultent notamment sur les habitats benthiques ou la charge interne en phosphore et en métaux trace.

#### ABSTRACT

Oxygen conditions is a fundamental variable for aquatic life. However, a succession of mild winters has hindered the complete mixing of the waters in Lake Geneva, thus limiting the mixing of surface waters with deep waters and reducing the annual oxygen recharge in the hypolimnion. Further, low oxygen supply has not compensated for the biological and chemical oxygen demand, leading to the onset of hypoxic conditions during autumn and the spread of oxygen condition below 4 mg  $O_2$  L<sup>-1</sup> as recommended by the Swiss regulations. Despite the occurrence of hypoxia observed over the last years at the deepest point of the lake (SHL2 station, information to characterise the spatial extent of hypoxic waters is still very limited. In this study, eight vertical physico-chemical profiles were carried out in the water column following two transects in the fall of 2022 in order to map the extent of hypoxia in the hypolimnion. APHOX-LX probe data indicate that the threshold of 4 mg  $O_2$  L<sup>-1</sup> was reached between depths 211.6 and 245.3 m according to the profiles studied (corresponding to the minimum and maximum depths of the stations studied, respectively 215.8 m and 309.6 m). Therefore the distribution of oxygen concentrations is not horizontal, but rather tends to present a curved distribution. Low oxygen conditions in Lake Geneva have larger spatial extent than previously suggested by monthly monitoring in SHL2. This study suggests a current limitation in the oxygen monitoring protocol which is not suitable for studying the conditions in the waters near the sediment interface. This limitation compromises our understanding of the oxygen conditions in the hypolimnion, but also potential effects on benthic habitats or internal phosphorus and trace metal loads.

### 1. INTRODUCTION

Dans les environnements marins et lacustres, l'hypoxie ( $[O_2]$ <2 mg L<sup>-1</sup> selon Roberts *et al.*, 2009 ou  $[O_2]$  < 4 mg L<sup>-1</sup> selon les normes suisses) devrait augmenter en étendue, en intensité et en durée (Diaz and Rosenberg, 2008; Jane *et al.*, 2021) en réponse aux effets combinés d'apports externes en nutriments (Jenny *et al.*, 2016) et du réchauffement climatique (Jane *et al.*, 2021). L'hypoxie des plans d'eau est un problème croissant qui s'accompagne de graves conséquences pour la vie aquatique, incluant potentiellement la mort des espèces lorsque les seuils limites de tolérance sont dépassés. Au cours du siècle dernier, les apports anthropiques de nutriments dans les écosystèmes lacustres ont entrainé une augmentation de la biomasse phytoplanctonique, une intensification du métabolisme et de la respiration aérobie, conduisant à une diminution des concentrations d'oxygène des eaux (Müller *et al.*, 2012; Nixon, 1995). De plus, l'augmentation de la température de l'air provoque un réchauffement de l'eau (*e.g.* O'Reilly *et al.*, 2015) ce qui diminue la solubilité de l'oxygène (Deutsch *et al.*, 2011), augmente la durée de la stratification thermique ou contribue à la diminution de l'efficacité du mélange de l'eau et du renouvellement de l'oxygène (Straile *et al.*, 2003).

Dans le cas du Léman, les suivis mensuels conduits depuis 1957 au point central mettent en évidence des cycles annuels de recharge hivernal en oxygène par brassage mécanique des eaux, et de diminution des concentrations lorsque les eaux sont stratifiées et que la demande biologique et chimique épuise le stock d'oxygène (Figure 1, adaptée de Jenny et al., 2014). Or les suivis au point central ne permettent pas d'estimer l'étendue exacte de la zone hypoxique. Même avec de fortes réductions des apports en phosphore (i.e. "réoligotrophisation"), les concentrations d'oxygène dissous en zone benthique ne sont souvent pas revenues à leurs niveaux attendus d'avant le XX<sup>e</sup> siècle (Deyle et al., 2022). Au cours des trois dernières décennies, les températures de l'eau ont augmenté de 0,46  $\pm$  0,02°C par décennie dans l'épilimnion et de  $0.33 \pm 0.06$ °C par décennie dans l'hypolimnion (Desgué-Itier et al., 2023). Conjointement, et en raison du changement thermique, la solubilité de l'O<sub>2</sub> a diminué de 0,104 mg L<sup>-1</sup> par décennie ( $\pm$ 0,005 mg L<sup>-1</sup>) et de 0,096 mg L<sup>-1</sup> par décennie ( $\pm$ 0,011 mg L<sup>-1</sup>) dans l'épilimnion et l'hypolimnion, respectivement (Desgué-Itier *et al.*, 2023). Il est attendu que ces modifications accentuent l'intensité et la durée de l'hypoxie au fond du lac. Par ailleurs, une étude de l'extension spatiale de l'hypoxie est nécessaire. En effet, les mesures de suivis sont conduites en un point unique ce qui oblige à faire des hypothèses et extrapolations concernant la distribution spatiale des concentrations. De plus, par mesure de sécurité, les sondes multi-paramètres du suivi limnologique au point SHL2 n'atteignent pas l'interface avec le sédiment et omettent parfois plusieurs mètres de mesures dans les couches d'eau les plus profondes.

Suite à ce constat mais aussi à une série d'hivers insuffisamment froids pour permettre une réoxygénation annuelle efficace des couches profondes du Grand Lac, le Conseil Scientifique a lancé en 2022 cette présente étude autour de l'étendue de la zone hypoxique. Une campagne a été effectuée mi-octobre, selon un transect nord-sud (N-S) et un transect est-ouest (E-O) passant par le point central SHL2 pour conduire des profils de mesure spatialisés. L'objectif de la campagne dans le grand bassin du Léman est de cartographier l'étendue de la zone hypoxique et d'étudier les modalités de cette étendue. La campagne doit en outre aider à apprécier s'il y a lieu de compléter l'indicateur « oxygène dissous » du suivi limnologique avec une estimation de l'étendue, *i.e.* quelle est la relation entre l'épaisseur *vs.* profondeur de la zone hypoxique, nous avons posé l'hypothèse que la distribution spatiale de l'hypoxie serait incurvée (H1) et non pas plane (H2), en anticipant un effet de consommation de l'oxygène plus fort proche des sédiments.



- Figure 1: Distribution des concentrations d'oxygène benthique sur 3 lacs périalpins de ~300, 140 et 70 m de profondeur maximale, dont le Léman (panel du haut) pour une période bien oxygénée (a) et moins bien oxygéné (b). Cette distribution permet de mieux préciser la date stratégique de mission. Noter que dans le cas du Léman c'est l'intensité du renouvellement du stock d'oxygène en hiver (**i.e. brassage hivernal**) qui semble conditionner principalement les conditions d'oxygénation sur un cycle annuel, en période moins oxygénée, alors que dans le cas du lac d'Annecy la **durée de stratification** semble être le facteur déterminant sur les conditions d'anoxie à l'échelle d'une année. Le lac du Bourget semble être un cas intermédiaire (Jenny et al., 2013).
- Figure 1: Distribution of benthic oxygen concentrations for three perialpine lakes at ~300, 140, and 70 m maximum depth, including Lake Geneva (upper panel) for a well-oxygenated period (a) and a less well-oxygenated period (b). This distribution makes it possible to specify the best mission date. Note that in the case of Lake Geneva, the intensity of oxygen stock renewal in winter (i.e., winter mixing) seems to mainly determine the oxygenation conditions on an annual cycle, during the least oxygenated period, whereas in the case of Annecy Lake the duration of stratification seems to be the determinant factor on the anoxic conditions, on the yearly scale. Bourget Lake seems to be an intermediate case (Jenny et al., 2013).

## 2. METHODOLOGIE ET ECHANTILLONNAGE

La carte ci-dessous (Fig. 2) présente les deux transects N-S et E-O où ont été réalisés huit profils de mesure dans la colonne d'eau, le 12 octobre 2022. Les sites ont été choisis en se basant sur la profondeur du seuil de 4 mg L<sup>-1</sup> repéré au point SHL2 la campagne de suivi limnologique précédant la mission. Pour cela, plusieurs sondes présentées dans le tableau 1 ont été utilisées.

Tableau 1 :Sondes utilisées et caractéristiquesTable 1: Probes used and their characteristics

| Sondes                            | Capteurs  | Profondeur<br>limite | Remarques   |
|-----------------------------------|---|----------------------|---|
| EXO2 YSI-Xylem                    | CTD O2 (optode) pH Redox (ORP,<br>Oxidation-Reduction Potential) Chl.<br>Phycocyanine Turbidité fDOM (matière<br>organique dissoute fluorescente) | 0 – 250 m            |   |
| APHOX-LX<br>Pyroscience           | O2 OXCAPG-UHS-SUB (Ultra-High<br>Speed optode t90 < 0,3 s) + T  | 0 – 4000 m           | pas de capteur de pression sur<br>cette sonde qui doit être<br>synchronisée sur la CTD EXO2 |
| AQUAlogger<br>210 TYPT<br>Aquatec | Turbidité (capteur SeaPoint) + T +<br>pression  | 0 – 250 m            |   |
| Level Troll 400<br>In-Situ        | prof. + T   | 0 – 400 m            |   |
| Profondimètre<br>Uwatec           | prof  | NA                   |   |
| Sonde FDO<br>WTW 3630             | valeur de surface O2 - optode - et T  | NA                   |   |

Les positions des stations de mesures d'O<sub>2</sub> dans la colonne d'eau ont été définies d'après les certaines positions de la mission de 1997 (Blanc, 1998).



- Figure 2 : Carte de localisation des transects nord-sud (NS) et est-ouest (EO) le long desquels ont été conduit les profils de sondes multi-paramètres. Les mesures ont été réalisées avec trois sondes multi-paramètres (APHOX-LX Pyroscience, EXO2 YSI-Xylem et AQUAlogger 210 TYPT Aquatec) descendues dans la colonne d'eau jusqu'au contact avec les sédiments aux huit stations de mesures ST 1-8. Le point ST5 correspond au point SHL2. La zone d'extension du seuil à 4 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, extrapolé à partir des 8 profils en se basant sur l'équation présenté dans la partie résultat, est indiquée en pointillés rouge. A noter que cette estimation est biaisée par le manque de stations de mesures en zone peu profonde (<210 m) et sous-estime par conséquent probablement l'extension totale du seuil à 4 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.
- Figure 2: Map showing the north-south (NS) and east-west (EO) transects along which the multiparameter probe profiles were conducted. The measurements were taken with three multiparameter probes (APHOX-LX Pyroscience, EXO2 YSI-Xylem, and AQUAlogger 210 TYPT Aquatec) lowered in the water column until contact with the sediments at the eight measurement stations ST 1–8. The ST5 point corresponds to the SHL2 point. The extension zone of the threshold at 4 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, extrapolated from the eight profiles based on the equation presented in the Results, is indicated by a red dotted line. It should be noted that this estimation is biased by the lack of measurement stations in shallow zones (<210 m) and consequently probably underestimates the total extension of the threshold at 4 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

### 3. VITESSE D'ACQUISITION DES PROFILS, ETALONNAGE ET CONTOLES DES MESURES

Les sondes à oxygène dissous ont été étalonnées juste avant les mesures au 100% de saturation dans l'air humide (RH = 100%), en tenant compte de la pression atmosphérique.

Les profils ont été réalisé au treuil électrique (Paillardet), avec une vitesse de descente allant de 32 à 40 cm/s pour la première partie (0 à 190 m), abaissée à env. 10 cm/s pour la dernière partie (200 m – fond). La vitesse de remontée des sondes était de l'ordre de 10-12 cm/s jusqu'à 190 m, puis de 45 à 60 cm/s jusqu'à la surface (ou remontée à vitesse unique de 45 à 60 cm/s pour les st. 6 à 8). Un exemple est donné figure 3 pour la station 5 (SHL2).



| Profondeur | Vitesse (cm/s) |
|------------|----------------|
| 0-190m:    | 40,4           |
| 190-309 m: | 9,9            |
| 309-190m:  | -11,7          |
| 195-0 m:   | -45,0          |

Figure 3 :Caractéristiques de profilage pour la station 5 (SHL2) : Vitesses de descente et remontée.Figure 3 :Profiling characteristics for station 5 (SHL2): descent and ascent speeds



Figure 4 :Profils T et O2 (mg/L) à la descente – Sonde APHOX-LXFigure 4 :Profiles T and O2 (mg/L) descending: APHOX-LX probe



- Figure 5 : Profils physico-chimiques mesurés au point central SHL2 en complément des données d'oxygène. Les courbes du haut présente les profils sur toute la tranche d'eau alors que les courbes du bas sont centrées sur les 50 premiers mètres sous la surface.
- Figure 5: Physicochemical profiles measured at the SHL2 central point in addition to the oxygen data. The upper curves present the profiles for the entire water column, while the lower curves are centered on the first 50 m under the surface.

La diminution de la concentration en O<sub>2</sub> est corrélée à la baisse du potentiel rédox et à l'augmentation de la matière organique dissoute (fDOM) (Figure 5).

# 4. EXTENSION DE LA ZONE HYPOXIQUE

L'extension de la zone hypoxique a été déterminée à partir des profils de la sonde APHOX-LX qui présente une faible hystérésis, c'est-à-dire avec des profils de données relativement identiques à la descente et à la remontée (Fig. 6).





Les profils présentent des tendances à la diminution des concentrations d'oxygène vers le fond. Les pentes sont similaires entre les profils laissant suggérer des vitesses de consommation de l'oxygène de même ordre de grandeur dans la zone d'étude. Cette distribution verticale est due à une plus forte consommation de l'oxygène dans les couches profondes, la respiration aérobie dominant sur la production primaire qui devient de plus en plus faible avec l'atténuation de la lumière d'une part, et par réaction de l'O<sub>2</sub> avec la matière organique et les espèces dissoutes réduites au fond du lac en provenance des sédiments (demande benthique en O<sub>2</sub>) d'autre part, ce qui favorise la respiration par les micro-organismes et l'oxydation chimique de certains composés (éléments métalliques comme le fer ferreux et le manganèse, ammonium, méthane...).

Les valeurs proches ou égales à zéro observées sur la plupart des profils indiquent que l'interface eau-sédiment a été atteinte par la sonde (confirmé par la turbidité). Cette information permet de vérifier que les profils complets de la colonne d'eau ont été collectés. Les valeurs ainsi obtenues dans les couches les plus profondes pourront ainsi être comparées entre profils. Ce n'est pas le cas des suivis du monitoring mensuel pour lesquels il manque un à plusieurs derniers mètres avant l'interface (variable selon les profils et donc non comparables).

La limite de 4 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> est atteinte sur chaque profil (*cf*. ligne verticale de pointillés rouge, Figure 6) mais à des profondeurs différentes selon les profils.

La relation entre la profondeur du lac (*i.e.* bathymétrie) et la profondeur du seuil d'oxygène à 4 mg  $O_2$  L<sup>-1</sup> est reportée sur la figure 7. La relation semble linéaire et positive, suggérant un approfondissement de la limite d'hypoxie vers le centre du lac. Cette observation implique que la mesure de l'oxygène au point central ne peut pas directement être extrapolée au reste du lac selon un principe d'homogénéité horizontale des masses d'eau, mais laisse plutôt suggérer qu'une extrapolation est possible en suivant une relation linéaire de type  $Prof_{O2seuil} = 0,3313 \times Prof_{max} + 141.19$ , avec  $Prof_{O2seuil}$ : Profondeur du seuil d'oxygène à 4 mg  $O_2$  L<sup>-1</sup> et  $Prof_{max}$  : profondeur maximale du lac au point de mesure.



Figure 7 : Relation entre la profondeur bathymétrique et la profondeur observée du seuil à 4 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Figure 7: Relation between bathymetric depth and the observed threshold depth at 4 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

### 5. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'étude physico-chimique de la colonne d'eau a permis d'étudier une zone particulière au fond du lac, proche de l'interface eau-sédiment, qui n'est habituellement pas investiguée lors des campagnes du suivi CIPEL au point SHL2 depuis 1957.

Une sonde à  $O_2$  dissous plus performante, résistante aux fortes pressions et présentant un temps de réponse très court, a permis de descendre jusqu'à l'interface eau-sédiments. Les résultats indiquent que les valeurs d'oxygène les plus faibles sont enregistrées dans cette zone proche de l'interface, dans les 5 derniers mètres ? au-dessus des sédiments. Par conséquent il est impératif d'accéder à cette zone pour déterminer l'évolution interannuelle des concentrations minimum d'oxygène au fond du lac et pour repérer les dates et les profondeurs exactes de dépassement des seuils réglementaires de concentration.

Le protocole de suivi limnologique actuel au point SHL2 (qui ne fait pas descendre les sondes jusqu'à l'interface) ne permet pas de suivre correctement l'évolution des conditions physico-chimiques (incluant l'O<sub>2</sub>) des couches profondes d'eau proches de l'interface eau-sédiments. Cette limite à des conséquences sur la capacité de la CIPEL à étudier l'évolution à long-terme de la charge interne en espèces dissoutes dont le phosphore, très dépendante des conditions d'oxygénation au fond.

L'étude préconise d'améliorer le protocole actuel de suivi, notamment en révisant la disposition des sondes dans la cage protectrice de manière à atteindre l'interface lors de tous les suivis (nouveau protocole à mettre au point), et en incluant une nouvelle sonde oxygène performante.

L'étude préconise en outre de conduire une nouvelle mission de cartographie plus précise/complète de l'extension de l'hypoxie, en intégrant désormais des positions plus proches du littoral et moins profondes. Cette nouvelle cartographie devra permettre de conclure si l'indicateur oxygène peut-être amélioré par un calcul d'extension spatiale de l'hypoxie déterminé à partir du seul profil au point central SHL2.

# **BIBLIOGRAPHIE**

- Blanc, P., 1998. Evaluation de l'étendue de la zone désoxygénée dans la Plaine centrale du Grand lac, en automne 1997. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut. Campagne 1997, 61-66.
- Desgué-Itier, O., Melo Vieira Soares, L., Anneville, O., Bouffard, D., Chanudet, V., Danis, P.A., Domaizon, I., Guillard, J., Mazure, T., Sharaf, N., Soulignac, F., Tran-Khac, V., Vinçon-Leite, B., Jenny, J.-P., 2023. Past and future climate change effects on the thermal regime and oxygen solubility of four peri-alpine lakes. Hydrology and Earth System Sciences 27, 837–859. https://doi.org/10.5194/hess-27-837-2023
- Deutsch, C., Brix, H., Ito, T., Frenzel, H., Thompson, L., 2011. Climate-Forced Variability of Ocean Hypoxia. Science 333, 336– 339. https://doi.org/10.1126/science.1202422
- Deyle, E.R., Bouffard, D., Frossard, V., Schwefel, R., Melack, J., Sugihara, G., 2022. A hybrid empirical and parametric approach for managing ecosystem complexity: Water quality in Lake Geneva under nonstationary futures. Proceedings of the National Academy of Sciences 119, e2102466119. https://doi.org/10.1073/pnas.2102466119
- Diaz, R.J., Rosenberg, R., 2008. Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems. Science 321, 926–929. https://doi.org/10.1126/science.1156401
- Jane, S.F., Hansen, G.J.A., Kraemer, B.M., Leavitt, P.R., Mincer, J.L., North, R.L., Pilla, R.M., Stetler, J.T., Williamson, C.E., Woolway, R.I., Arvola, L., Chandra, S., DeGasperi, C.L., Diemer, L., Dunalska, J., Erina, O., Flaim, G., Grossart, H.-P., Hambright, K.D., Hein, C., Hejzlar, J., Janus, L.L., Jenny, J.-P., Jones, J.R., Knoll, L.B., Leoni, B., Mackay, E., Matsuzaki, S.-I.S., McBride, C., Müller-Navarra, D.C., Paterson, A.M., Pierson, D., Rogora, M., Rusak, J.A., Sadro, S., Saulnier-Talbot, E., Schmid, M., Sommaruga, R., Thiery, W., Verburg, P., Weathers, K.C., Weyhenmeyer, G.A., Yokota, K., Rose, K.C., 2021. Widespread deoxygenation of temperate lakes. Nature 594, 66–70. https://doi.org/10.1038/s41586-021-03550-y
- Jenny, J.-P., Arnaud, F., Alric, B., Dorioz, J.-M., Sabatier, P., Meybeck, M., Perga, M.-E., 2014. Inherited hypoxia: A new challenge for reoligotrophicated lakes under global warming : Holocene hypoxia dynamics in large lakes. Global Biogeochemical Cycles 28, 1413–1423. https://doi.org/10.1002/2014gb004932
- Jenny, J.-P., Normandeau, A., Francus, P., Taranu, Z.E., Gregory-Eaves, I., Lapointe, F., Jautzy, J., Ojala, A.E.K., Dorioz, J.-M., Schimmelmann, A., Zolitschka, B., 2016. Urban point sources of nutrients were the leading cause for the historical spread of hypoxia across European lakes. PNAS 113, 12655–12660. https://doi.org/10.1073/pnas.1605480113
- Müller, B., Bryant, L.D., Matzinger, A., Wüest, A., 2012. Hypolimnetic Oxygen Depletion in Eutrophic Lakes. Environ. Sci. Technol. 46, 9964–9971. https://doi.org/10.1021/es301422r
- Nixon, S.W., 1995. Coastal marine eutrophication: a definition, social causes, and future concerns. Ophelia 41, 199–219.
- O'Reilly, C.M., Sharma, S., Gray, D.K., Hampton, S.E., Read, J.S., Rowley, R.J., Schneider, P., Lenters, J.D., McIntyre, P.B., Kraemer, B.M., Weyhenmeyer, G.A., Straile, D., Dong, B., Adrian, R., Allan, M.G., Anneville, O., Arvola, L., Austin, J., Bailey, J.L., Baron, J.S., Brookes, J.D., Eyto, E. de, Dokulil, M.T., Hamilton, D.P., Havens, K., Hetherington, A.L., Higgins, S.N., Hook, S., Izmest'eva, L.R., Joehnk, K.D., Kangur, K., Kasprzak, P., Kumagai, M., Kuusisto, E., Leshkevich, G., Livingstone, D.M., MacIntyre, S., May, L., Melack, J.M., Mueller-Navarra, D.C., Naumenko, M., Noges, P., Noges, T., North, R.P., Plisnier, P.-D., Rigosi, A., Rimmer, A., Rogora, M., Rudstam, L.G., Rusak, J.A., Salmaso, N., Samal, N.R., Schindler, D.E., Schladow, S.G., Schmid, M., Schmidt, S.R., Silow, E., Soylu, M.E., Teubner, K., Verburg, P., Voutilainen, A., Watkinson, A., Williamson, C.E., Zhang, G., 2015. Rapid and highly variable warming of lake surface waters around the globe. Geophysical Research Letters 42, 10,773-10,781. https://doi.org/10.1002/2015GL066235
- Roberts, J.J., Höök, T.O., Ludsin, S.A., Pothoven, S.A., Vanderploeg, H.A., Brandt, S.B., 2009. Effects of hypolimnetic hypoxia on foraging and distributions of Lake Erie yellow perch. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology 381, S132–S142.
- Straile, D., Jöhnk, K., Rossknecht, H., 2003. Complex Effects of Winter Warming on the Physicochemical Characteristics of a Deep Lake. Limnology and Oceanography 48, 1432–1438.



#### **ANNEXE 1**





### $\rightarrow$ Hystérésis non négligeable sur la sonde EXO2 - Capteur lent (t<sub>63</sub><5 s ; t<sub>90</sub> estimé < 12 s)

- Figure S1 : Profils d'O<sub>2</sub> dissous (mg/L) pour les différentes stations, par la sonde APHOX-LX en haut et par la sonde EXO en bas. Dans le 1<sup>er</sup> cas l'hystérésis est négligeable (capteur Pyroscience très rapide), alors qu'elle est marquée pour la sonde EXO2 (capteur YSI lent).
- Figure S1: Dissolved oxygen profiles (mg/L) for the different stations, using the APHOX-LX probe above and the EXO probe below. In the first case, hysteresis is insignificant (very rapid Pyroscience sensor), while it is substantial for the EXO2 probe (slow YSI sensor).



Figure S2 : Profils comparés d'O<sub>2</sub> dissous par la sonde APHOX et par la sonde EXO (station LéXPLORE, 13/10/2022), réalisés au treuil électrique à 3 vitesses différentes (20, 46 et 73 cm/s). Les données de la sonde APHOX sont tout à fait superposables quelle que soit la vitesse de profilage et entre le sens à la descente (D) et à la remontée (R). Les profils obtenus au moyen de la sonde EXO2 (sens descente uniquement représenté) s'écartent de plus en plus des profils APHOX lorsque la vitesse augmente, en raison du temps de réponse trop lent du capteur.

Figure S2: Comparison of dissolved oxygen profiles with the APHOX probe and the EXO probe (LéXPLORE station, 13/10/2022), taken at the electric winch at three different speeds (20, 46, and 73 cm/s). Data from the APHOX probe can be superimposed at all profiling speeds and between the descent (D) ascent (R) directions. The profiles obtained with the EXO2 probe (only the descent direction is illustrated) increasingly deviates from the APHOX profiles when speed increases because of the sensor's excessively slow response time.

O<sub>2</sub> corr. (% loc.)

# MISE AU POINT D'UN PROTOCOLE DE QUANTIFICATION (SUR LA BASE D'UNE COMPARAISON DE MÉTHODES) DES POPULATIONS DE DREISSÈNES (DREISSENA POLYMORPHA ET DREISSENA ROSTRIFORMIS BUGENSIS) AU SEIN DU LÉMAN ET PREMIÈRES ÉVALUATIONS IN SITU

# DEVELOPMENT OF A PROTOCOL TO QUANTIFY (BASED ON A COMPARISON OF METHODS) DREISSENID POPULATIONS (DREISSENA POLYMORPHA AND DREISSENA ROSTRIFORMIS BUGENSIS) IN LAKE GENEVA AND THE FIRST IN-SITU EVALUATIONS

CAMPAGNE 2022

PAR

# Jean-Nicolas BEISEL<sup>1</sup>, Isabelle DOMAIZON<sup>2</sup>, Stéphan JACQUET<sup>2</sup>, Jean GUILLARD<sup>2</sup>, Nicolas TRUNFIO<sup>1</sup>, Clément RAUTUREAU<sup>2</sup>, Jonathan GRIMOND<sup>3</sup>, Frédéric RIMET<sup>2</sup>, Marine VAUTIER<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UNIVERSITÉ DE STRASBOURG, ENGEES - 1, COUR DES CIGARIÈRES - CS 61039 - F-67070 Strasbourg

<sup>2</sup> STATION D'HYDROBIOLOGIE LACUSTRE (UMR CARRTEL, INRA, USMB), CS 50511, FR - 74203 THONON-LES-BAINS Cedex

<sup>3</sup> SUBBEAR STUDIES – BUREAU D'ÉTUDES TECHNIQUE EIRL, 29 ROUTE DE RIOLON, FR - 58290 SERMAGES

### RÉSUMÉ

L'objectif principal de cette étude était d'investiguer comment quantifier les densités de dreissènes au sein du Léman dans une tranche d'eau allant de la surface à au moins 100 m de profondeur. Trois approches complémentaires ont été utilisées et comparées afin d'atteindre cet objectif. Tout d'abord, des protocoles de ciblage moléculaire par ADN et ARN environnemental ont été développés en laboratoire, puis déployés sur le terrain jusqu'à 230 m de profondeur (prélèvements à 2 m du fonds) pour évaluer leur efficacité. Ensuite, des plongeurs ont réalisé un échantillonnage quantitatif de quadrats prélevés dans la zone littorale (5 à 50 m), à l'aplomb des sites échantillonnés pour l'ADN/ARN environnemental. Enfin, des prises de vues (photos et vidéos) ont été effectuées à l'aide d'un ROV filaire pour examiner les surfaces de recouvrement jusqu'à 125 m de profondeur, sur les mêmes stations qu'en ADN/ARNe. Ces approches ont été mises en œuvre à deux périodes de l'année (mars et juin 2022) le long de deux transects contrastés (Excenevex et St Disdille). La complémentarité des trois méthodes permet (i) de discuter des déterminants des densités et biomasses, et (ii) fournit des informations originales sur les densités en place et l'expansion de la quagga.

Des amorces spécialement conçues pour ce projet se sont avérées efficaces pour distinguer les deux espèces en ADNe et ARNe et d'une manière semi quantitative (ddPCR). Le signal des zebra était très faible, tout comme les densités observées au sein des quadrats : 1 à 25 individus dans les 15 quadrats sur 48 où elle était présente, soit 2 % au maximum des dreissènes et quasi exclusivement à une profondeur de 5 m. L'analyse d'images acquises par ROV a permis de montrer le contraste entre les 40-50 premiers mètres, saturés ou quasi saturés de recouvrements de dreissènes, et des profondeurs plus importantes. Les valeurs de recouvrement à 125 m avoisinaient 10 % de la surface examinée et il est certain que le front de progression se situe au-delà. En termes de densité, il est rarissime d'avoir moins de 1000 ind./m<sup>2</sup> entre 5 et 50 m de profondeur, les densités moyennes étant de 5000 ind./m<sup>2</sup> et au maximum de 18.000 ind./m<sup>2</sup>. C'est à 5 m (zone de plus fort brassage des eaux ?) qu'il y a le moins de quagga et à 15 m qu'il y en a le plus. Dans ces profondeurs faibles, les petits ou très petits individus, issus d'une reproduction hivernale, ont été observés dès mars. Des contrastes de croissance ont été observés entre les deux sites, très faible par exemple à Excenevex à 30 et 40 m de profondeur entre mars et juin mais bien marquée à St Disdille.

Les biomasses que représentent les dreissènes (avec coquilles) sur le fond sont en moyenne de 660 g/m<sup>2</sup> à Excenevex et de 1340 g/m<sup>2</sup> à St Disdille. La biomasse maximale observée à St Disdille à 30 m de 3 kg/m<sup>2</sup> ne correspond pas à la densité la plus forte (2000 ind./m<sup>2</sup>) du fait de la structure d'âge. Le poids des corps mous est environ 3,2 fois plus faible que le poids total, soit 205 g/m<sup>2</sup> en moyenne de corps mou à Excenevex et 415 g/m<sup>2</sup> à St Disdille.

En termes de méthode, les amorces ADNe sont performantes et la méthode permet d'évaluer des grandes tendances y compris sur un plan quantitatif. L'hydrodynamique et la reproduction (émissions de gamètes, stades planctoniques) rendent cependant impossible une évaluation fine des densités sur le fond. La prise d'images par ROV s'est avérée simple et rapide à mettre en place pour évaluer rapidement les surfaces couvertes. Une approche plus quantitative, exprimée en termes de densités, nécessiterait une analyse d'images de placettes en photogrammétrie, ce qui dépassait le cadre de ce travail mais représente une perspective intéressante.

### ABSTRACT

The main objective of this study was to investigate the dreissenid densities in Lake Geneva in a water column from the surface to less than 100 m deep. Three complementary approaches were used and compared to meet this objective. First of all, DNA and environmental RNA molecular targeting protocols were developed in the laboratory and deployed in the field down to 230 m deep (samples taken 2 m from the bottom) to assess their efficacy. Then divers took quantitative samples of quadrats sampled in the coastal zone (5–50 m), directly above the sites sampled using DNA/environmental RNA. Finally, images (photos and videos) were taken using a tethered ROV to examine the area of coverage down to 125 m deep, at the same stations as DNA/eRNA investigations. These approaches were implemented at two different times during the year (March and June 2022) along the two transects compared (Excenevex and St Disdille). The complementarity of the three methods makes it possible to (i) discuss the determinants of the densities and biomasses and (ii) provide original information on the densities in place and the expansion of the quagga.

Primers designed specifically for this project effectively distinguished the two species in eDNA and eRNA, and semiquantitatively (ddPCR). The zebra mussels' signal was very weak, and the densities observed in the quadrats were low: 1–25 individuals in the 15 quadrats out of 48 where this mussel was present, i.e., a maximum of 2% of the dreissenids, almost exclusively at 5 m deep. Analysis of the images acquired by ROV showed the contrast between the first 40–50 m, saturated or nearly saturated with dreissenids, and at greater depths. The coverage values at 125 m were around 10% of the surface examined and it is certain that the progression front is situated beyond this point.

In terms of density, it is extremely rare to have less than 1000 ind./m<sup>2</sup> between 5 and 50 m deep, with mean densities at 5000 ind./m<sup>2</sup> and a maximum of 18,000 ind./m<sup>2</sup>. The fewest quagga were found at 5 m (perhaps the depth with the strongest water mixing) and the most were found at 15 m. In these shallow waters, small or very small individuals, coming from winter reproduction, were observed by March. Contrasts in growth were observed between the two sites, slight for example at Excenevex, at 30 and 40 m deep between March and June, but a clear contrast was observed at St Disdille.

The biomasses of dreissenids (with shells) at the bottom were a mean 660 g/m<sup>2</sup> at Excenevex and 1340 g/m<sup>2</sup> at St Disdille. The maximum biomass observed at St Disdille (3 kg/m<sup>2</sup>) at 30 m did not correspond to the highest density (2000 ind./m<sup>2</sup>) because of the age structure. The weight of the soft bodies was approximately 3.2 times less than the total weight: 205 g/m<sup>2</sup> on average of soft body at Excenevex and 415 g/m<sup>2</sup> at St Disdille.

In terms of method, the eDNA primers performed well and the method makes it possible to assess the broad trends, including on the quantitative level. However, hydrodynamics and reproduction (emissions of gametes, planktonic stages) make it impossible to obtain a detailed evaluation of the densities at the lake bottom. ROV image capture is simple and rapid to set up for rapid assessment of coverage surfaces. A more quantitative approach, expressed in terms of densities, would require photogrammetry image analysis of plots, which was beyond the scope of this study but nonetheless offers an interesting perspective.

## **1. INTRODUCTION : CONTEXTE ET OBJECTIFS**

Depuis sa première observation en 2015 (Lods-Crozet, 2020), la moule quagga (*D. r. bugensis*) se surajoute à la présence déjà ancienne (1962 - Matthey, 1966) de la moule zébrée (*D. polymorpha*) pour constituer des populations denses au sein du Léman. Les premières observations et suivis mis en place ont révélé un développement explosif avec des densités devenues importantes en seulement quelques années. Par exemple, un an après la première observation de la quagga sur des sites de la côte vaudoise, des estimations d'abondances moyennes atteignaient plus de 5000 ind./m<sup>2</sup>, et jusqu'à plus de 20.000 ind./m<sup>2</sup> à 10 m de profondeur (Lods-Crozet & Chevalley, 2018).

Il est certain que la colonisation du Léman est antérieure à 2015, date du premier signalement, et la présence d'individus de grande taille en atteste. Très vite, les assemblages de dreissènes sur des sites comme St Prex ont été dominés à 70 % au moins par de la quagga (observation de 2016 - Lods-Crozet, 2020). Labat (2020) a rapporté dès 2019 une dominance de la quagga par rapport à la zebra sur toute la zone littorale suivie.

Si les densités augmentent très rapidement sur la zone littorale, la quagga présente la particularité de coloniser aussi des milieux très profonds où elle pourrait peut-être se reproduire. Ainsi, sur le Lac de Constance, la première observation de la quagga a été faite fortuitement en 2016 à 25 m de profondeur. Les densités étaient alors très faibles, tout juste détectables. Cinq ans plus tard, elle était devenue abondante et sa présence est aujourd'hui avérée jusqu'à 250 m de profondeur, sur des substrats meubles (article de J. Hesselschwerdt & P. Teiber-Sießeger sur le site http://www.neozoen-bodensee.de/index.php/news et communication personnelle). Dans le Léman, dès 2021, des photographies de plongeurs amateurs réalisées à plus de 100 m de profondeur montraient également de grandes densités et la colonisation de substrats meubles qui est commune dans le Léman mais rare dans d'autres milieux.

Le retour d'expérience de suivis pendant plus de 30 ans de lacs profonds nord-américains (Lacs Ontario, Michigan, Huron) nous apprend qu'investiguer au-delà de la zone littorale est primordial pour comprendre les évolutions futures du système (voir la synthèse de Beisel, 2021). Le cas du Lac Ontario est sans doute le mieux documenté, avec un historique déjà long suite à l'arrivée de la zebra en 1989 et de la quagga en 1990. L'extrapolation de la cinétique des dreissènes aux lacs européens est possible selon Karatayev *et al.* (2020, voir aussi Kraemer et al., 2023). Le pic de densité de la quagga a été atteint dans le Lac Ontario 13 ans après son arrivée dans le milieu, puis a diminué aux profondeurs inférieures à 50 m (Birkett et al., 2015; Karatayev *et al.*, 2020). Ce patron avait déjà été observé dans d'autres lacs nord-américains, lac Michigan, lac Huron (Karatayev *et al.*, 2020). C'est à ce moment-là (2003) que la zone profonde (> 90 m) a été la plus largement colonisée. A des profondeurs de 50 à 90 m, les densités ont pu décliner de 2003 à 2018 mais les biomasses ont augmenté par un quasi doublement de la taille moyenne des moules fixées. Au-delà de 90 m de profondeur, les densités et les biomasses ont sans cesse augmenté au fil du temps. Or 48 % du fond du lac Ontario se situe à une profondeur inférieure à 90 m et la résultante de ces évolutions d'effectifs et de biomasse est une augmentation constante des stocks de dreissènes à l'échelle de l'écosystème. La biomasse record a ainsi été observée 28 ans après l'arrivée de l'espèce.

Il est donc très important de pouvoir quantifier les stocks de dreissènes au sein de la tranche d'eau allant de la surface à au moins 100 m de profondeur mais les moyens d'investigation peuvent être difficiles à mettre en œuvre pour avoir des estimations de densités de qualité. Dans ce contexte, l'objectif de cette étude était d'investiguer comment quantifier les densités de dreissènes. Pour cela nous avons utilisé trois approches susceptibles d'être complémentaires et comparées :

- Le développement en laboratoire de protocoles de ciblage moléculaire par ADN et ARN environnemental et de quantification des signaux ADNe (+ ARNe). Dans un second temps, il s'agissait de les déployer *in situ* pour faire la preuve de concept de leur efficacité.
- Un échantillonnage quantitatif sur le fond par des plongeurs dans la zone littorale (5 à 50 m) à l'aplomb des endroits échantillonnés pour l'ADN/ARN environnemental.
- La prise de vues (photos et vidéos) avec un ROV de manière à examiner des profondeurs plus importantes pour évaluer si la quagga y est déjà installée et dans quelles proportions.

Ces trois approches ont été déployées à deux périodes de l'année, en mars et juin 2022, le long de deux transects contrastés en termes de bathymétrie et d'habitats. Notre parti pris était que ces habitats couvrent une large gamme de changements de proportions entre zebra et quagga, tout en incluant des zones à très faibles biomasses de moules. La comparaison des trois approches permet à la fois de discuter des estimations de densité et de biomasse, et fournit des informations originales sur les densités en place et l'expansion de l'espèce après plusieurs années de présence.

# 2. MÉTHODE

### 2.1. DÉMARCHE GÉNÉRALE

Trois approches complémentaires d'estimations des densités et/ou biomasses de dreissènes ont été mises en œuvre de manière synchrone le long de deux transects. Le tableau 1 résume les objectifs et le cadre de réalisation de chacune.

 Tableau 1 :
 Description des trois approches utilisées pour estimer les stocks de dreissènes le long de deux transects.

Table 1.Description of the three approaches used to estimate the dreissenid stocks along the two transects.

| Méthode   |   | Avantages   | Points à investiguer   |
|---|---|---|--|
| ADNe/ARNe   | 1 échantillon d'eau<br>prélevé à partir d'un<br>bateau à l'aplomb de<br>chaque station  | Rapide sur le terrain.<br>Identification à l'espèce.  | Efficacité et spécificité des<br>amorces. Approche<br>quantitative par ddPCR.<br>Poids des larves dans le<br>résultat.   |
| Quantification<br>après prélèvement<br>en plongée du fond<br>au sein de quadrat | 3 quadrats de 0,5 m x<br>0,5 m conservés<br>indépendamment les<br>uns des autres sur<br>chaque station                                      | Estimations précises des<br>densités et mesure des<br>individus autorisant des<br>analyses par structure<br>d'âges. | Variabilité inter-quadrats<br>(échelle fine) et structure<br>de taille. Etat des densités.   |
| Prise de vue à<br>l'aide d'un ROV   | ROV filaire piloté<br>depuis un bateau.<br>Photo et vidéo prises<br>avec une échelle 2D.<br>Possibilité de prise d'un<br>petit échantillon. | Assez rapide à déployer<br>sur de vastes étendues et<br>théoriquement à des<br>profondeurs importantes.             | Possibilité d'acquérir des<br>données en grande<br>profondeur. Qualité<br>d'image suffisante pour<br>une quantification. Test de<br>prélèvements d'individus<br>par ROV. |

Les transects vont jusqu'à 50 m de profondeur pour la plongée, 125 m pour la prise de vue et 230 m pour l'ADNe. Il a été choisi de ne pas poser de balises sur les transects lors de la plongée (pas d'autorisations pour laisser des balises pendant 1 à 2 semaines) mais de réaliser un repérage GPS par chacun des opérateurs. Le détail de chaque approche est décrit ci-après.

### 2.2. LOCALISATION DES SITES D'ÉTUDE ET DATES D'ÉCHANTILLONNAGE

Les deux transects choisis, Excenevex et Saint-Disdille, sont contrastés en fonction de la bathymétrie et des habitas/substrats disponibles (Figure 1). L'idée de départ était que le changement de proportions entre zebra et quagga pouvait être différent selon les contextes, y compris au niveau de zones *a priori* à très faibles biomasses de moules (zone sableuse d'Excenevex).



Figure 1. Localisation des deux transects suivis dans cette étude : Excenevex et Saint-Disdille.

Figure 1. Location of the two transects monitored in this study: Excenevex and Saint-Disdille.

Excenevex est un site avec une pente relativement douce et un substrat à dominante sableuse en début de transect. Au contraire, le site de St Disdille présente dès sa zone proche littorale une forte pente, avec une zone caillouteuse s'étendant sur environ 5 m, suivi par une bande riche en macrophytes sur environ 15 m et, ensuite, à partir de 7 m de fond (soit moins de 30 m du bord) du sédiment nu (ou colonisé par la quagga). Ainsi, il est possible d'atteindre 150 m de profondeur à environ 600 m du bord à St Disdille *versus* 6 km à Excenevex (Figure 1).

Les deux dates de prélèvements ont été choisies pour encadrer, en théorie, un épisode de reproduction et avoir des données immédiatement post-hivernales, juste après un arrêt supposé ou un ralentissement de la croissance.

### 2.3. ADNE/ARNE

La matrice 'eau' a été choisie pour rechercher le signal ADN des dreissènes, les acides nucléiques pouvant être sous forme d'ADN relargué dans l'environnement ou d'ADN massal lié par exemple à la présence d'une/de larve(s) véligère(s) dans l'echantillon d'eau.

L'eau est prélevée à l'aide de bouteilles fermantes manipulées depuis un bateau pour échantillonner 2 m au-dessus du fond ; le choix de prélever en proximité du fond vise à capter l'ADNe au plus près de sa zone d'emission. Le dispositif est équipé de mesures de la profondeur et deux échantillons indépendants de 2 l réalisés successivement sont regroupés pour être filtrés (porosité 0,45µm) sur le bateau et congelés directement dans de l'azote liquide afin de préserver au mieux l'ADNe et l'ARNe.

Ces prélèvements ont été l'occasion de récolter un échantillon planctonique afin de vérifier la présence de véligères de dreissènes (Figure 2) ; les larves présentes dans les échantillons ont été dénombrées en microscopie.



Figure 2. Échantillonnage du plancton en vue de l'identification et du comptage des larves de Dreissènes par microscopie. Crédit Photo : Isabelle Domaizon (gauche) et Leslie Laine (droite).

Figure 2. Plankton sampling to identify and count the Dreissena larvae using microscopy. Photo: Isabelle Domaizon (left) and Leslie Laine (right).

12 stations ont été échantillonnées le long de chacun des 2 transects: les 5 premiers au niveau des quadras de plongée (5, 15, 30, 40 et 50 m), puis à des profondeurs de 75, 100, 125, 150, 175, 200 et 230 m.

Les prélèvements d'eau pour la détection des dreissènes par ADNe/ARNe ont été réalisés les 9 et 10 mars (Excenevex puis Saint-Disdille respectivement) puis les 15 et 16 juin, soit à des dates différentes des prélèvements par plongée, de manière à éviter que l'échantillon ne soit impacté par la remise en suspension des sédiments. Les extractions ADN et ARN ont eu lieu en juin et juillet 2022, les analyses ddPCR en septembre 2022.

### 2.4. QUADRATS PAR PLONGEURS: MÉTHODE ET DÉPOUILLEMENT

La partie plongée a été assurée par le Bureau d'Etudes Subbear et INRAE CARRTEL. Un test *in situ*, qui s'est avéré concluant, de la manière de prélever a été réalisé en février 2022 dans le Léman afin de valider la méthode avant de l'appliquer sur l'ensemble des transects. Il a permis d'apprécier qu'une grande quantité de particules fines est inévitablement remise en suspension quelle que soit la procédure appliquée par les plongeurs (Figure 3).

Les stations ont été positionnées en surface à partir du bateau et les plongeurs sont descendus à la verticale de manière à prélever systématiquement à 5, 15, 30, 40 et 50 m. Les campagnes ont été réalisées les 2 et 3 mars (respectivement Excenevex et Saint-Disdille (Thonon)) et les 21 et 22 juin (idem).

Les emplacements à prélever ont été matérialisés par un cadre en inox de 50 cm de côté, permettant de prélever précisément 0,25 m<sup>2</sup> et d'obtenir des valeurs de densités. Les 3 réplicats d'une station donnée ont été prélevés côteà-côte. Les échantillons ont été réalisés soit avec une petite pelle métallique, soit directement à la main, en passant en dessous délicatement dans les deux cas. D'une campagne à l'autre, les emplacements choisis pour l'échantillonnage étaient dans le voisinage de ceux déjà prélevés.



Figure 3. Les quadrats sont matérialisés (gauche) avant récolte de l'ensemble qui est alors placé dans un sac dédié (droite). ©sjacquet

Figure 3. The quadrats are set up (left) before harvest of the sample, which is then placed in a dedicated bag (right). ©sjacquet

Les échantillons de moules récoltés représentent ainsi 5 stations x 3 quadrats x 2 dates soit 30 échantillons. Ils ont été conservés par congélation dès le retour au laboratoire pour être triés ultérieurement. Lors du tri, chaque individu a été identifié et mesuré à 0,1 mm près avec un pied à coulisse numérique. Ce travail fastidieux a duré 10 semaines complètes.

### 2.5. PRISE DE VUES ET QUADRATS SURFACIQUES PAR ROV

Le ROV CHASING M2 PRO utilisé dans cette étude était un matériel nouveau pour l'équipe (Figure 4), déployé pour la première fois début 2022 après une prise en main du pilotage de l'appareil. Il peut être utilisé théoriquement jusqu'à des profondeurs de 150 m et son déploiement est rapide. Un laser projeté permet l'intégration d'une échelle dans la prise de photos afin d'estimer quantitativement la surface colonisée par les dreissènes.





Figure 4. Vue du ROV CHASING M2 PRO utilisé dans cette étude. Crédit photo : a) Site internet chasing, b) Rautureau C.Figure 4. View of the ROV CHASING M2 PRO used in this study. Photo: a) Site internet chasing, b) Rautureau C.

Systématiquement, sur chaque station, 2 photos verticales ont été prises à 50 cm du fond, 1 plan à 45° et 1 vidéo à 360°. L'idée était que les prises à l'aplomb des stations représentent les prélèvements par quadrat, que la vue à 45° permettent d'affiner l'épaisseur, et que la vidéo à 360° montre la singularité potentielle du contexte.

Les photos verticales ont été mises à l'échelle, puis découpées sous forme de quadrat de 25 cm de côté à l'aide du logiciel ImageJ. Sur ce quadrat de l'IA a été utilisée (logiciel ilastik) pour différencer les moules du substrt. Le fichier binaire ainsi généré a permis le calcul des aires de recouvrement en moules sous ImageJ.

Les prises de vue (photos et vidéos) ont été réalisées à Excenevex aux mêmes points que les prélèvements d'eau pour l'ADNe/ARNe le 9 mars 2023, soit à des profondeurs de 5, 15, 30, 40, 50, 75, 100 et 125 m. Un problème technique n'a pas permis d'utiliser le ROV sur le second transect en mars. En juin, les deux transects ont été faits en même temps que les prélèvements d'ADNe (15 et 16 mars) de 5 à 125 m de profondeur.

Le ROV a une capacité de levage de 3 kg et de traction de 12 kg mais les volumes prélevables de quagga (par leur structuration) ne peuvent pas être très importants. Des échantillons ont cependant été réalisés au cours de cette étude à titre de test.

# 3. RÉSULTATS

### 3.1. ADNE/ARNE

Sur un plan méthodologique, des amorces ont été conçues pour discriminer la quagga de la zebra au sein d'échantillons d'ADNe/ARNe (Tableau 2). Les amorces développées ciblent le gène mitochondrial codant pour la cytochrome oxydase 1 (COI). Des tests sur des échantillons environnementaux du Léman ont permis de valider leur fonctionnalité en vue d'une utilisation en ddPCR (méthode quantitative *droplet digital* PCR). Le signal quagga était extrêmement fort (plus que les témoins positifs) et contrastait avec le signal très faible obtenu pour les zebra.

 Tableau 2.
 Résultats des tests d'amorces quagga/zebra développées pour réaliser cette étude.

Table 2.Results of quagga/zebra primers developed for the study

| Echantillon   | Amorces Quagga | Amorces Zébrée |
|---|----------------|----------------|
| ADN quagga  | ++             | -              |
| ADN zébrée  | -              | ++             |
| ADNe fond (eau prélevée au niveau d'un tapis de moules)     | +++            | +              |
| ADNe eau libre (eau prélevée au milieu de la colonne d'eau) | +++            | _              |

Des quantités d'ADNe et d'ARNe ont été extraites pour chaque combinaison station x date (Figure 5). En termes de tendance, les quantités sont plus importantes pour les profondeurs les plus faibles, c'est-à-dire la zone euphotique. Il semble y avoir une corrélation forte ADNe/ARNe ce qui suggère que l'ADNe est de proximité.



Figure 5. Concentrations ADNe et ARNe (ng/µL) extraites des prélèvements d'eau pour chacune des stations et des campagnes.

Figure 5. eDNA and eRNA concentrations (ng/µL) extracted from water samples for each of the stations and campaigns.

En juillet 2022, les échantillons ADNe et ARNe ont été analysés en *droplet digital* PCR (ddPCR), avec les amorces développées dans ce projet et permettant de distinguer les deux espèces de moules (quagga et zebra) (Figure 6).

Pour la quagga, en mars, le signal est plus fort à St Disdille qu'à Excenevex mais très logiquement, il est beaucoup plus faible en profondeur (<150 m pour St Disdille et <75 m pour Excenevex). En juin, le signal est nettement plus fort à Excenevex qu'à St Disdille. De nouveau, la zone littorale est celle où le signal est le plus important, cette fois-ci jusqu'à 30 m seulement.





Pour la zebra, le signal ADNe n'est détecté que dans 4 (3 en juin, 1 en mars) des 48 échantillons, à 5, 15 et 50 m (Figure 7). Le signal ADNe de la moule quagga est ainsi beaucoup plus fort que celui de la zebra (6500 fois en moyenne), détecté dans tous les sites (48/48) et à des profondeurs plus importantes (jusqu'à 230 m).

Les premières analyses montrent un signal ARNe faible en ddPCR pour les deux espèces de dreissènes, mais des vérifications sont en cours (vérification de l'efficacité des amorces sur des échantillons ARN).





Les échantillons de plancton destinés à vérifier la présence de véligères ont montré dès les campagnes de mars l'abondance forte de larves à 30 et 40 m sur les deux transects. Un problème technique n'a pas permis d'acquérir des données quantitatives pour aller plus loin dans l'interprétation hormis qu'à 30 m à Excenevex en mars il y avait deux fois plus de larves par litre d'eau filtrée qu'en juin (91 contre 41 larves/l.).

### **3.2. QUADRATS PAR PLONGEURS**

Les plongeurs ont constaté lors des prélèvements un recouvrement quasi complet du substrat par les dreissènes à 15 m. Au-delà (30, 40 et 50 m), les distributions peuvent être assez « *patchy* », avec des grappes de moules en taches au sein d'un fond à dominante sableuse.

Chaque individu présent au sein d'un quadrat récolté par les plongeurs (3 par profondeur) a été identifié (critères décrits dans Beisel, 2021) et mesuré. Très peu de zebra ont été observées en profondeur : hormis 1 individu à 30 m et 2 à 40. La plupartont été observées jusqu'à 5 m de profondeur. Les zebra représentaient au maximum 2 % de l'échantillon, soit 1 à 25 individus dans les 15 quadrats sur 60 où l'espèce était présente.

Les résultats obtenus sur les différents quadrats d'une même profondeur montrent une certaine hétérogénéité des densités sur le fond, qui peuvent souvent varier du simple au double. En termes de tendances moyennes, à Excenevex

en mars les densités sont les plus importantes à 15 m avec 4000 à 8000 ind./m<sup>2</sup> environ, et minimales à 50m (~1000 ind/m<sup>2</sup>) (Figure 8 et Tableau 3). Il en est de même en juin : des valeurs moyennes de 5100 ind./m<sup>2</sup> à 15 m diminuent pour atteindre ~1000 ind./m<sup>2</sup> à 50 m.



- Figure 8. Densités de quagga et zebra par quadrat (notés arbitrairement R1 à R3) et par profondeur sur le site d'Excenevex en mars (valeurs brutes) et en juin (moyennes et écart-types des 3 quadrats).
- Figure 8. Densities of quagga and zebra per quadrat (arbitrarily denoted R1–R3) and by depth on the Excenevex site in March (raw values) and in June (means and standard deviations of the three quadrats).

A St Disdille, les différences fortes de densités entre mars et juin soutiennent le principe de répartitions très hétérogènes sur cette station par rapport à Excenevex. Le patron de densité en fonction de la profondeur en juin est très similaire à celui d'Excenevex avec un record de 18.400 ind./m<sup>2</sup> en moyenne à 15 m à St Disdille contre 5000 environ en mars (Tableau 3). A 5 m, les densités moyennes sont deux fois plus importantes en mars qu'en juin (~7700 versus 4100 ind./m<sup>2</sup>). A 30 m les densités moyennes observées en mars sont au contraire très faibles par rapport à celles de juin. Finalement on ne peut pas conclure à une distribution selon la profondeur qui soit différente de celle d'Excenevex (une campagne sur les deux y est très similaire) mais une grande hétérogénéité de répartition, et donc de densités, existe le long de ce tronçon.



Figure 9. Densités de quagga et zebra observées au sein des quadrats sur le site de St Disdille (densités moyennes et écart-types) par profondeur.

Figure 9. Densities of quagga and zebra mussels observed within the quadrats on the St Disdille site (mean densities and standard deviations) by depth.

|                       | Profondeur |       |      |      |      |  |  |  |  |
|-----------------------|------------|-------|------|------|------|--|--|--|--|
| Transects-Saison      | 5m         | 15m   | 30m  | 40m  | 50m  |  |  |  |  |
| Excenevex-Mars 2022   | 3271       | 5376  | 2844 | 2547 | 1068 |  |  |  |  |
| Excenevex-Juin 2022   | 327        | 5224  | 2620 | 1380 | 960  |  |  |  |  |
| St Disdille-Mars 2022 | 7701       | 4880  | 1785 | 2693 | 3712 |  |  |  |  |
| St Disdille-Juin 2022 | 4120       | 18433 | 7824 | 4425 | 2711 |  |  |  |  |

Tableau 3. Densités moyennes de quagga par site, par profondeur et par date.

Table 3. Mean densities of quagga per site, by depth and date.

L'examen des distributions de tailles informe sur la structure d'âge, en discriminant les cohortes qui constituent la population (Figure 10). A Excenevex, le premier élément important qui en ressort concerne la présence d'individus de petite taille (<7 mm, recrutement) qui ne sont observés qu'à 5 ou 15 m. Ailleurs la structure de tailles est bien plus large, avec des individus qui mesurent pour la grande majorité entre 15 et 27 mm. Le second élément important est que l'on devine une croissance rapide à 15 m (déplacement des cohortes vers la droite entre mars et juin), ce qui n'est pas visible à 30, 40 ou 50 m. L'échantillon faible en effectifs observé à 5 m en juin rend hasardeuse l'interprétation des différences de cohortes à cette profondeur. Si l'on se fie aux modes des cohortes majoritaires identifiées, la croissance entre mars et juin est quasi nulle sur le site d'Excenevex à 30, 40 et 50 m.

A St Disdille, les jeunes individus (> 7mm) sont également retrouvés majoritairement à 5 et 15 m mais à 50 m les individus sont étonnement plus petits en moyenne qu'à 30 ou 40 m (Figure 11, présence d'une cohorte de taille moyenne d'environ 13 mm). La différence des tailles moyennes entre mars et juin pour 30 et 40 m est assez marquée et révèle sans doute une croissance bien plus forte que sur le site d'Excenevex.



- Figure 10. Distribution des classes de taille des quagga mesurées au sein des échantillons récoltés à différentes profondeurs le long du transect d'Excenevex. Les couleurs, arbitrairement choisies d'un graphique à l'autre, représentent des cohortes. Les tailles 5 à 15 mm sont matérialisées par un cadre rouge pointillé car elles représentent les tailles les plus prédatées selon la littérature.
- Figure 10. Distribution of quagga size categories measured within the samples harvested at different depths along the Excenevex transect. The colors, arbitrarily selected from one graph to another, represent the cohorts. The 5-to 15-mm sizes are shown by a red dotted box because they represent the sizes that are the most subjected to predators according to the literature.



- Figure 11. Distribution des classes de taille des quagga mesurées au sein des échantillons récoltés à différentes profondeurs le long du transect de St Disdille. Les couleurs, arbitrairement choisies d'un graphique à l'autre, représentent des cohortes. Les tailles 5 à 15 mm sont matérialisées par un cadre rouge pointillé car elles représentent les tailles les plus prédatées selon la littérature.
- Figure 11. Distribution of quagga size categories measured within the samples harvested at different depths along the St Disdille transect. The colors, arbitrarily selected from one graph to another, represent the cohorts. The 5- to 15-mm sizes are materialized by a red dotted box because they represent the sizes that are the most subjected to predators according to the literature.

Compte-tenu des densités et de la structure de tailles, il est possible d'estimer les biomasses présentes sur le fond. Si l'on considère les coquilles et les corps mous des dreissènes, les biomasses sont en moyenne de 660 g/m<sup>2</sup> à Excenevex et de 1340 g/m<sup>2</sup> à St Disdille. Le record est observé à St Disdille à 30 m de fond en juin avec 3040 g/m<sup>2</sup> (Tableau 4, 7800 individus). La biomasse sur la station qui a le record du nombre de dreissènes (18400 en moyenne) représente 2000 g/m<sup>2</sup> et n'est donc pas la valeur la plus forte. Le contraste est fort entre la biomasse de dreissènes à 5 m à Excenevex (de 26 à 97 g/m<sup>2</sup>), où les valeurs sont les plus faibles, et à St Disdille (de 601 à 1163 g/m<sup>2</sup>). Le poids des corps mous est environ 3,2 fois plus faible que le poids total. Cela représente donc 200 g/m<sup>2</sup> en moyenne de corps mou à Excenevex et 415 g/m<sup>2</sup> à St Disdille. La filtration étant biomasse dépendante selon la littérature et l'unité standardisée le poids frais du corps mou sans cendres, ces valeurs ont été également fournies (Tableau 4).

- Tableau 4.Biomasse fraiche moyenne des quagga par station x date, poids frais des corps mous et poids secs des corps<br/>mous sans cendres. Tout est exprimé en g/m².
- Table 4.Mean fresh biomass of quagga by station x date, fresh weight of soft bodies and dry weights of soft bodies<br/>with no ashes, expressed in g/m<sup>2</sup>.

|             |    | Biomasse totale (g)<br>Coquille + corps mou |        | Poids frais (g) |       | Poids secs sans cendres (g) |      |
|-------------|----|---|--------|-----------------|-------|-----------------------------|------|
|             |    | Mars  | Juin   | Mars            | Juin  | Mars                        | Juin |
| Excenevex   | 5  | 96,4  | 26,0   | 29,6            | 8     | 15,4                        | 0,7  |
| :           | 15 | 868,4                                       | 1640,4 | 268,3           | 510,3 | 23,1                        | 45,2 |
| 3           | 30 | 1220,1                                      | 926,5  | 379,9           | 288,9 | 34,5                        | 25,9 |
| 4           | 40 | 843,1                                       | 368,0  | 262,9           | 114,1 | 23,4                        | 10   |
| !           | 50 | 376,5                                       | 213,8  | 117,1           | 66,2  | 10,5                        | 5,8  |
| St Disdille | 5  | 1163,1                                      | 601,5  | 360,8           | 186   | 31,9                        | 16,1 |
| :           | 15 | 1704,9                                      | 2099,7 | 529,7           | 647,3 | 47,5                        | 54,9 |
| 3           | 30 | 357,6                                       | 3040,8 | 110,5           | 945,6 | 9,6                         | 85,2 |
| 4           | 40 | 735,2                                       | 2306,3 | 227,9           | 719,1 | 20,1                        | 65,7 |
| !           | 50 | 878,7                                       | 488,3  | 272,3           | 150,9 | 23,9                        | 13,1 |

### **3.3. QUADRATS SURFACIQUES PAR ROV**

Le ratio de recouvrement obtenu à partir des images du substrat est, pour chaque site, relativement similaire entre les 2 campagnes (Figure 12). La distribution littoral-profondeur est toujours marquée, avec de fortes densités dans la zone euphotique, mais elle diffère entre les sites. Sur le site d'Excenevex la dominance dreissènes/substrat s'inverse au voisinage des 40 m alors qu'il se situe vers 75 m sur Saint Disdille.

Sur le site de Saint Disdille, les surfaces couvertes sont saturées à quasi saturées de 5 m jusqu'à des profondeurs de 50 m (Figure 13). Au-delà des 40-50 m, les surfaces colonisées sont bien moindres, la distribution est plus dispersée ou en petites taches pour n'atteindre qu'une dizaine de % à 150 m. Par ailleurs, sur la base des résultats obtenus aux profondeurs les plus importantes, les quagga doivent dès 2022 avoir un front de colonisation au-delà des 150 m de profondeur.









Figure 13. Illustration des recouvrements aux différentes profondeurs sur le site de St Disdille. © C. Rautureau.Figure 13. Illustration of coverage areas at different depths at the St Disdille site. © C. Rautureau.

### 4. DISCUSSION

Les trois méthodes se sont avérées très complémentaires les unes des autres pour améliorer nos connaissances sur la répartition des dreissènes et l'évaluation quantitative des densités et/ou biomasses qu'elles représentent.

La méthode ADNe/ARNe a fait l'objet de développements d'amorces spécifiques. Son déploiement *in situ* a permis de mesurer par espèce des différences de signaux selon la saison, la profondeur et la localisation du transect. Les signaux sont les plus importants jusqu'à des profondeurs de 75 m (Excenevex) et 125 m (St Disdille). Les signaux de zebra sont très faibles : 4 détections sur 48 prélèvements (48/48 pour la quagga) et 6500 fois plus faibles en moyenne que ceux de la quagga.

Chez la quagga, les signaux plus forts détectés en juin par rapport à mars peuvent être associés à une reprise de la reproduction (augmentation des températures au-delà de valeurs planchers pour engager la production de gamètes) mais également à une activité de filtration plus importante (reprise d'une croissance rapide). L'hydrodynamie et la reproduction rendent difficile l'exercice de corrélation entre le signal ADN et les densités en place.

Par des prélèvements complémentaires de plancton, la présence en grand nombre de larves début mars 2022 atteste de la reproduction précoce des dreissènes, mais peut-être n'y a-t-il tout simplement pas d'arrêt de reproduction pendant la période hivernale. L'observation de la présence de véligères dans des échantillons de plancton permet à Haltiner et al. (2022) de montrer que la quagga se reproduit toute l'année dans plusieurs lacs péri-alpins.

Les images obtenues par le ROV montrent qu'aux dates des campagnes (mars et juin 2022), la zone euphotique des deux transects était saturée ou quasi-saturée de dreissènes en termes de surface de recouvrement. Une transition dans la dominance de l'espèce s'opère bien dans la tranche des 30 à 90 m, comme dans les lacs laurentiens. Les profondeurs des deux transects étaient cependant encore faiblement colonisées (≈10% à 125-150m). Les résultats soutiennent un front de colonisation à des profondeurs plus importantes encore. L'évaluation des densités sur le fond avec les images du ROV ne s'est pas avérée possible bien que son utilisation se soit avérée simple et rapide à mettre en place pour évaluer rapidement les surfaces couvertes. **Une approche plus quantitative, exprimée en termes de densités, nécessiterait une analyse des images en photogrammétrie, ce qui dépassait le cadre de ce travail mais représente une perspective intéressante**. La qualité des images obtenues doit aussi faire l'objet d'attention particulière pour obtenir des images HD exploitables.

Les relevés réalisés au sein de quadrats par des plongeurs ont permis des mesures précises de densités et de structure de taille. Sur l'ensemble de nos échantillons, très peu de zebra ont été détectés/observés. Hormis 1 individu à 30 m et 2 à 40 m, les quadrats n'ont permis d'en prélever qu'à 5 m de profondeur, avec une abondance qui correspondait au maximum à 2 % des dreissènes de l'échantillon. La bascule zebra-quagga s'avère ainsi beaucoup plus rapide que ce qui a été rapporté dans la littérature et la présence de la zebra n'est plus qu'anecdotique. Ces observations concordent avec des observations sur les cantons de Genève et Vaud (Com. personnelles A. Cordonier, P. Marie).

L'analyse plus fine des densités ne concerne par conséquent que les quagga. Un patron densité-profondeur homologue est apparu à Excenevex en mars et juin ainsi qu'à St Disdille en juin. A 5 m, les densités moyennes sont plus faibles qu'à 15 m où les densités sont les plus fortes. Ces densités diminuent ensuite progressivement à 30, 40 et 50 m. Les valeurs de densités au sein des quadrats d'une même station peuvent varier du simple au triple. Il est rarissime d'avoir moins de 1000 ind./m<sup>2</sup> en moyenne entre 5 et 50 m de profondeur, les densités avoisinent souvent 5000 ind./m<sup>2</sup>, et sont au maximum de 18.000 ind./m<sup>2</sup> (observation à 15 m à St Disdille en mars).

Les résultats obtenus à St Disdille en mars sont assez différents du reste, avec des valeurs de densités assez fortes à 5 m et une augmentation progressive des densités entre 30 et 50 m. Ces résultats illustrent la grande variabilité de densité qui peut exister à petite échelle et doit nous inciter à rester prudent sur des variations d'effectifs faibles. Le développement en grappes et un recrutement massif de jeunes individus (petits) expliquent une part de ces variations.

Pour comprendre les évolutions de densités, liées en particulier à un développement en grappes, nous recommandons la matérialisation (repères physiques sur le fond) et le suivi régulier (annuel) de placettes. Cela permettrait de s'affranchir de variations liées à l'hétérogénéité au sein d'une station au relief complexe. Là encore une approche par photogrammétrie permettrait une analyse fine des taux de croissance et de l'évolution des tailles individuelles au sein d'agrégats, aucun modèle de croissance n'étant à ce jour disponible pour la quagga.

Les structures d'âge sont délicates à interpréter car les jeunes individus sont connus pour être prédatés par des poissons et, dans les zones peu profondes, par des oiseaux. D'après la littérature, la pression de prédation serait la plus grande sur les moules de taille comprise dans un intervalle de 5 à 15 mm (voir la synthèse de Beisel, 2021). La présence de petits individus est ainsi un indicateur robuste d'un épisode de reproduction récent (quelques semaines) et du bon renouvellement de la population. En revanche, l'absence peut être liée à une absence de reproduction, un défaut de fixation ou une mortalité différenciée par prédation ou d'autres facteurs. **La mise en place d'exclos sur le fond**, pour limiter la prédation par des poissons, de section supérieure au vide de maille choisi, **permettrait de réaliser des suivis de placettes avec et sans prédation.** Pouvoir éliminer l'hypothèse d'une prédation sur tout ou partie de la population nous semble un élément clé pour interpréter l'évolution des structures de tailles et comprendre la dynamique de la quagga.

Des contrastes forts apparaissent entre les sites d'Excenevex et St Disdille. Il apparait par exemple qu'à 30 et 40 m de profondeur, il n'y a quasiment pas de croissance de la principale cohorte en place à Excenevex mais qu'une croissance aurait eu lieu à St Disdille entre mars et juin. Il est spéculatif d'attribuer ces différences à des différences abiotiques mais un régime thermique assez différent pourrait exister au niveau de ces stations. La pose d'enregistreurs (température et oxygène) et des mesures de concentration en chlorophylle-*a* permettraient de valider ou non l'influence de ces paramètres sur les différences de croissance observées.

Les biomasses (coquille et corps mou) que représentent les dreissènes sur le fond sont en moyenne de 660 g/m<sup>2</sup> à Excenevex et de 1340 g/m<sup>2</sup> à St Disdille, pour une valeur maximale observée à St Disdille à 30 m de 3 kg/m<sup>2</sup>. Le contraste est fort entre la biomasse de dreissènes à 5 m à Excenevex (de 26 à 97 g/m<sup>2</sup>). Le poids des corps mous est environ 3,2 fois plus faible que le poids total. Cela représente donc 205 g/m<sup>2</sup> en moyenne de corps mou à Excenevex et 415 g/m<sup>2</sup> à St Disdille. Les coquilles représentent donc 450 à 920 g/m<sup>2</sup> en moyenne dont on ne sait quasi rien de la vitesse de décomposition. Les coquilles vides (individus morts) n'ont pas été dénombrées dans notre étude mais avec les individus vivants **les coquilles constituent un stock important d'éléments biogéochimiques essentiels soustraits au reste du réseau trophique**, avec un délai qui pourrait être long entre la mort des individus et une ré-intégration dans le compartiment biodisponible. Cet aspect mériterait des investigations plus poussées. La filtration étant biomasse-dépendante et l'unité standardisée le poids frais du corps mou sans cendres, ces valeurs ont été également fournies (Tableau 2).

Sur les deux transects suivis, la pente, la nature des fonds et leur stabilité sont déterminants vis-à-vis des densités, biomasses et surfaces potentielles de recouvrement. Ainsi, des ruptures de pente marquées localement le long du transect de Saint Disdille engendrent un habitat de qualité très hétérogène pour la quagga. La pente plus douce et plus régulière à Excenevex offre au contraire une surface de colonisation énorme au développement de quagga. Audelà de 75 m de profondeur, l'habitat est moins occupé quelle que soit la pente, ce qui pourrait être en lien avec la disponibilité du phytoplancton.

Les trois méthodes s'avèrent finalement très complémentaires et la problématique de l'évaluation des densités reste complexe. La quasi-absence de zebra simplifie par contre le problème imaginé au départ car toutes les dreissènes observées peuvent être assimilées à des quagga, au moins pour le moment au-delà d'une profondeur de 5 m. La photogrammétrie d'images acquises par plongeurs et ROV nous semble être une piste pour aller plus loin et envisager des évaluations de taille, croissance et stocks de quagga à grande échelle. Le devenir des coquilles questionne par ailleurs sur la séquestration d'éléments essentiels à la production du lac.

### 5. CONCLUSION

L'utilisation de trois méthodes pour évaluer les densités de dreissènes se sont montrées très complémentaires. L'ADNe est au point (amorces) pour distinguer efficacement les deux espèces et d'une manière semi quantitative (ddPCR). Le signal très faible obtenu lors de la détection de la zebra est cohérent avec les densités très faibles observées au sein des quadrats. On peut estimer qu'au maximum, à 5 m de profondeur, 2% environ des dreissènes récoltées étaient des zebra (1 à 25 individus dans les 15 quadrats sur 48 où elle était présente). L'analyse d'images acquises par ROV a permis de montrer le contraste entre les 40-50 premiers mètres, saturés ou quasi saturés de recouvrements de dreissènes, et au-delà. Les densités semblent plus importantes sur le site aux pentes les plus fortes (Saint Disdille), ce qui laisse penser que les pentes fortes conditionneraient la densité en réduisant la surface disponible dans la zone des 5 à 50 m. Les valeurs de recouvrement à 125 m avoisinaient 10 % de la surface examinée et il est certain que le front de progression se situe à des profondeurs plus importantes. La survie de la quagga dans ces eaux profondes et la dynamique des populations en place vont être décisifs à moyen terme sur les impacts globaux à l'échelle du lac.

En termes de densité, il est rarissime d'avoir moins de 1000 ind./m<sup>2</sup> entre 5 et 50 m de profondeur, les densités moyennes sont de 5000 ind./m<sup>2</sup> et au maximum de 18.000 ind./m<sup>2</sup> (observation à 15 m à St Disdille en mars). C'est à 5 m (zone de plus fort brassage des eaux ?) qu'il y a le moins de quagga et à 15 m qu'il y en a le plus. Dans ces profondeurs faibles, les petits ou très petits individus ont été observés, y compris en mars (issue d'une reproduction hivernale). La croissance est délicate à suivre compte-tenu d'une prédation potentielle orientée sur certaines classes de taille plus vulnérables, des variations liées à l'échantillonnage et des différences de température entre les sites. Nous observons qu'à 30 et 40 m de profondeur, il n'y a quasiment pas de croissance de la principale cohorte en place à Excenevex mais qu'une croissance existerait à St Disdille entre mars et juin.

Les biomasses que représentent les dreissènes (avec coquilles) sur le fond sont en moyenne de 660 g/m<sup>2</sup> à Excenevex et de 1340 g/m<sup>2</sup> à St Disdille, pour une valeur maximale observée à St Disdille à 30 m de 3 kg/m<sup>2</sup>. Le contraste est fort avec la faible biomasse de dreissènes à 5 m à Excenevex (de 26 à 97 g/m<sup>2</sup>). Le poids des corps mous est environ 3,2 fois plus faible que le poids total soit 205 g/m<sup>2</sup> en moyenne de corps mou à Excenevex et 415 g/m<sup>2</sup> à St Disdille. Les coquilles (en moyenne 700 g/m<sup>2</sup> par station) constituent ainsi un stock important d'éléments biogéochimiques essentiels soustrait au reste du réseau trophique et rendus non biodisponibles.

Sur un plan méthodologique, les amorces ADNe sont performantes et la méthode permet d'évaluer des grandes tendances y compris sur un plan quantitatif. L'hydrodynamique et la reproduction (émissions de gamètes, stades planctoniques) rendent cependant impossible une évaluation fine des densités sur le fond avec la seule méthode ADNe. La prise d'images par ROV s'est avérée simple et rapide à mettre en place pour évaluer rapidement les surfaces couvertes. La possibilité d'atteindre facilement des profondeurs importantes est un atout certain. En persepctive, un ROV qui pourrait aller plus profondément et qui serait mieux équippé (photo HD, pinces pour prélévement) serait essentiel pour mieux cartographier les densités. Une approche plus quantitative, exprimée en termes de densités, à une échelle globale nécessiterait ce type d'engin et d'une analyse des images HD à l'identique de ce que font les géomorphologues en photogrammétrie, ce qui dépassait le cadre de ce travail mais représente des perspectives intéressantes.
## BIBLIOGRAPHIE

- Beisel J.-N., 2021. Synthèse bibliographique. Biologie, écologie et impacts potentiels de *Dreissena rostriformis bugensis*, la moule quagga, espèce invasive au sein du Léman. Rapport pour la Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman (CIPEL), 113 pages.
- Birkett, K., Lozano, S. J., & Rudstam, L. G. (2015). Long-term trends in Lake Ontario's benthic macroinvertebrate community from 1994–2008. Aquatic Ecosystem Health & Management, 18(1), 76-88.
- Karatayev, A. Y., Burlakova, L. E., Mehler, K., Elgin, A. K., Rudstam, L. G., Watkins, J. M., & Wick, M. (2020). Dreissena in Lake Ontario 30 years post-invasion. *Journal of Great Lakes Research*.
- Kraemer, B. M., Boudet, S., Burlakova, L. E., Haltiner, L., Ibelings, B. W., Karatayev, A. Y., ... & Piet, S. (2023). An abundant future for quagga mussels in deep European lakes. bioRxiv, 2023-05.
- Labat, F. 2020. Macrophytes et moules invasives du Léman. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2019. 206-210.
- Lods-Crozet B., 2020. Flux d'espèces exogènes envahissantes benthiques dans le Léman. Rapp. Comm. Int. Prot. Eaux Léman contre pollut., Campagne 2019. 212-221.
- Lods-Crozet B., Chevalley P.A., 2018. Flux d'espèces envahissantes benthiques, implications sur l'écosystème lacustre de grands lacs périalpins. Rapport de la Direction Générale de l'Environnement/Protection des eaux du Canton de Vaud, 20 pp.
- Matthey, G. (1966). Deux espèces nouvelles de la faune du Léman: *Dreissena polymorpha* Pallas (Mollusca, Dreissenidae), Acerina cernua (L.)(Pisces, Percidae). Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles, 69, 229-232.

# APPORT DE LA TÉLÉDÉTECTION HAUTE RÉSOLUTION SPATIALE POUR LE SUIVI PHYTOPLANCTONIQUE DU LÉMAN

# CONTRIBUTION OF REMOTE SENSING IN PHYTOPLANKTON MONITORING

### CAMPAGNE 2022

PAR

### Mona BONNIER et Orlane ANNEVILLE

STATION D'HYDROBIOLOGIE LACUSTRE (UMR CARRTEL, INRA, USMB), CS 50511, FR - 74203 THONON-LES-BAINS Cedex

#### **Tristan HARMEL**

MAGELLIUM, EARTH OBSERVATION UNIT, TOULOUSE, FRANCE

#### RÉSUMÉ

De précédents travaux ont été effectués à partir de l'imagerie « moyenne résolution spatiale » (e.g., Sentinel-3 à 300m de résolution) pour cartographier l'hétérogénéité spatiale et les variations temporelles de la biomasse phytoplanctonique dans le Léman. Il est d'intérêt, pour un suivi plus fin de la distribution du phytoplancton et l'étude des impacts locaux, d'analyser l'imagerie « haute-résolution » de l'imagerie de la mission Sentinel-2 (ESA/Copernicus) à une résolution de 20 m. Ce rapport présente les résultats obtenus à partir de la chaine de traitement OBS2CO du CNES et de la collecte de données in-situ pour analyser les performances des algorithmes actuels. Premièrement, les algorithmes les plus adaptés ont été sélectionnés et implémentés pour la production de séries temporelles de la concentration en chlorophylle-a. Ces données satellitaires ont ensuite été confrontées aux données provenant des mesures in-situ de diverses sources dont la station LéXPLORE, la base de données OLA et des observations ponctuelles en 3 sites supplémentaires spécialement effectuées lors des dates de passage du satellite. Les algorithmes développés pour les eaux oligotrophes sont en général les plus performants, avec des corrélations significatives entre les mesures in-situ et satellitaires, mais ont parfois tendance à sous-estimer les concentrations en chlorophylle-a. Les résultats indiquent une forte influence des conditions optiques du milieu, ce qui peut expliquer les écarts notables entre observations in-situ et satellites. Étant donné que les conditions optiques varient dans l'espace et le temps, l'utilisation de Sentinel-2 pour un suivi régulier nécessitera un travail supplémentaire pour prendre en compte la variabilité spatiotemporelle des propriétés optiques de l'eau dans le calcul des concentrations en chlorophylle-a.

#### ABSTRACT

The work consisted in selecting and parametrizing the best adapted algorithms to improve the spatial resolution of Lake Geneva's water quality surveillance by satellite. The satellite data came from Sentinel-2 and the in-situ chlorophyll-a in-situ data were compiled based on a variety of sources, including LéXPLORE, OLA, and occasional observations at three additional sites on satellite passage dates. The O'Reilly algorithms perform best, with highly significant correlations between in-situ and satellite measurements, but sometimes underestimate the chlorophyll-a concentrations. The results indicate a strong influence of the milieux's optical conditions, which may explain the notable deviations between in-situ and satellite observations. Given that optical conditions vary in space and time, use of Sentinel-2 for regular monitoring will require additional work taking into account the spatiotemporal variability of the optical properties of water in the calculation of chlorophyll-a concentrations.

## 1. INTRODUCTION

Le suivi de la qualité du Léman consiste en des mesures de variables environnementales utilisées pour estimer l'état écologique des écosystèmes aquatiques. Bien qu'indispensable à la compréhension et la gestion des milieux, ce type de suivi est limité par son protocole, n'apportant que peu d'information sur l'ensemble du plan d'eau et les variabilités spatiales et temporelles qui sont généralement importantes (Soulignac et al., 2019). La télédétection est une approche qui permettrait de répondre à ces limites avec l'essor des missions dédiées financées par les agences spatiales.

La présente étude s'inscrit dans l'objectif d'amélioration des méthodes et des outils utilisés pour le suivi du phytoplancton en développant des approches basées sur l'imagerie satellitaire « haute résolution spatiale » de l'ordre de vingt mètres. Cette étude fait suite à un travail réalisé en 2022 (Bonnier., 2022) qui portait sur la prise en compte de la verticalité du phytoplancton et son impact sur la représentativité des estimations satellites afin d'optimiser l'interprétation des images. Ce précédent travail a permis de valider et quantifier les performances de l'imagerie « moyenne résolution » (300 m) des deux satellites Sentinel-3 distribuée par le programme Datalakes et celui l'ESA Climate Change Initiative (CCI) pour l'estimation des concentrations en chlorophylle a (Chl-a) sur la période 2017 à 2021.

Néanmoins, ce précédent travail montre également que les sorties de Sentinel-3, bien qu'étant un outil très intéressant pour le suivi des lacs, présente des limites dans ses applications en raison de sa moindre résolution spatiale par rapport à Sentinel-2 (Tableau 1). D'après ces résultats, l'imagerie Sentinel-2 apparait comme un complément essentiel à l'imagerie Sentinel-3 pour l'observation des phénomènes littoraux ou de petites échelles. Sentinel-2 apparait donc mieux adapté pour identifier des départs d'efflorescences localisées ou surveiller des points sensibles du lac (zones de baignade, point de stations de pompages...). Cependant, l'étude avait également mis en lumière le besoin de paramétrer régionalement les algorithmes appliqués aux données Sentinel-2 pour le Léman.

C'est à ce besoin que répond la présente étude. Nous avons porté notre intérêt sur plusieurs paramètres clés, proxy de la biomasse phytoplanctonique et des facteurs qui régulent la production primaire : la transparence de l'eau avec le coefficient d'atténuation diffuse de la lumière (kd), le coefficient du rayonnement photosynthétique actif (RPA ou PAR en anglais pour *photosynthetically available radiation*) et les concentrations en Chl-a.

Une grande partie du travail a été dédiée au contrôle qualité et à harmoniser les différents jeux de données in-situ provenant de différentes stations de prélèvements pour ensuite les comparer aux données satellites Sentinel-2. Dans un deuxième temps, différents algorithmes et paramétrisations permettant d'estimer la Chl-a à l'aide des images satellites Sentinel-2 ont été testés et comparés aux différents jeux de données in-situ. Cette comparaison a permis de faire remonter la nécessité d'adapter les algorithmes en fonction des différents milieux du lac, influencés par d'autres paramètres optiques inhérents tel que le CDOM. Enfin un outil de visualisation de ces différents algorithmes a été mis en place pour faciliter l'accès aux résultats et à ce nouveau jeu de données satellitaires via des *Jupyter notebooks* pour l'analyse des structures spatiales du lac.

| Tableau 1 : | Description des instruments optiques Sentinel-2 et Sentinel-3    |
|-------------|--|
| Table 1 :   | Description of the Sentinel-2 and Sentinel-3 optical instruments |

| Instrument        | Résolution<br>spectrale | Résolution<br>spatiale | Résolution<br>temporelle | Précision<br>radiométrique |
|-------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------------|
| OLCI (Sentinel-3) | 21 bandes<br>spectrales | 300 m                  | 2-3 jours                | <2 %                       |
| MSI (Sentinel-2)  | 13 bandes<br>spectrales | 10, 20, 60 m           | 5 jours                  | <3 %                       |

## 2. MATERIEL ET MÉTHODES

### 2.1. ACQUISITION DES DONNÉES

#### 2.1.1. DONNÉES SATELLITAIRES : SENTINEL-2

Un ensemble de traitements a été appliqué aux images satellites pour estimer la réflectance de la colonne d'eau (Rrs, *remote sensing reflectance*), préalable indispensable à l'estimation des paramètres « qualité de l'eau » tels que la Chla. Outre le géo-référencement ou la calibration radiométrique, l'opération cruciale à la télédétection des milieux aquatiques correspond aux corrections des effets atmosphériques et de la lumière réfléchie sur la surface de l'eau (reflets du ciel et du soleil) afin d'estimer la réflectance spectrale de l'eau (Harmel et al., 2018). Cette opération se nomme communément « correction atmosphérique » et l'amélioration de ces corrections restent des défis actuels pour l'observation de la planète. Ici, on définit les niveaux d'images suivants :

- L1C correspondant aux images géoréférencées de la réflectance non-corrigée au sommet de l'atmosphère,
- L2A les données en réflectance au niveau de la surface de l'eau après correction atmosphérique,
- L2B les images des paramètres géophysiques ou biogéochimiques issus de « l'inversion » des réflectances.

Dans la cadre de cette étude, une centaine d'images satellites L2A a été traitée à partir de la chaine OBS2CO du CNES (Harmel et al., 2018) par Magellium pour la période comprise entre janvier 2017 et juillet 2023.

#### 2.1.2. DONNÉES IN-SITU

Figure 1 : Figure 1 :

Plusieurs jeux de données in-situ ont été récupérés et récoltés pour différentes stations situées à travers le lac (Figure 1). Les caractéristiques de ces stations et des protocoles utilisés sont définis ci-dessous.



| Situation des différentes stations d'échantillonnage |
|--|
| Location of the various sampling stations            |

#### 2.1.3. LA STATION SHL2

Les données disponibles à la station d'échantillonnage SHL2 ont été collectées dans le cadre du suivi environnemental du lac coordonné par la CIPEL. Ces données ont été mises à disposition via la base de données OLA (Rimet et al., 2020). Cette station SHL2, est située dans la partie la plus profonde du lac (45.453°N, 6.594°E, Figure 1). La fréquence d'échantillonnage est mensuelle en hiver et bimensuelle le reste de l'année. Des échantillons d'eau ont été prélevés à dix profondeurs différentes (0, 1, 2,5, 3,5, 5, 7,5, 10, 15, 20, 30 m) et analysés au laboratoire le jour de l'échantillonnage. En outre, une sonde multi-paramètres (référence de la sonde : CTD90M, numéro de série 1079 et fabricant : Sea & Sun Marine Tech (Allemagne)) a été utilisée pour quantifier les profils verticaux des paramètres d'intérêt à une résolution verticale plus fine (en moyenne 2,7 mesures par mètre).

Ainsi, deux types de mesures in-situ sont disponibles pour estimer la Chl-a : (i) les concentrations calculées en laboratoire à partir des prélèvements d'eau (spectrophotomètre) et le protocole SCOR/UNESCO et (ii) les concentrations obtenues à l'aide d'un capteur de fluorescence pré-calibré. Les données in-situ de transparence sont mesurées avec un disque de Secchi noir et blanc de 20 cm de diamètre. Les données PAR sont mesurées à l'aide de la sonde multi-paramètres et sont alors synchrones aux mesures de concentrations de Chl-a.

### Les stations SHL1, P1 et P2

Huit campagnes de prélèvement basées sur le protocole d'échantillonnage de la station SHL2 ont été mis en place pour cette étude de février 2023 à Juillet 2023. L'objectif était de s'adapter au calendrier du satellite Sentinel-2 pour avoir un jeu de données in-situ synchrone et comparable.

Cinq campagnes ont été réalisées à la station SHL1 (46.393 °N, 6.447° E, Figure 1) aux dates suivantes : 13-02-2023, 15-03-2023, 04-05-2023, 06-06-2023, et 21-06-2023. Des mesures et prélèvements ont été réalisés aux stations SHL1, P1 (46.350°N, 6.254°E) et P2 (46.423°N, 6.823°E) le 04-07-2023 afin d'estimer les hétérogénéités spatiales au sein d'une même journée. Les stations P1 et P2 ont été choisies à l'aide de la connaissance terrain des techniciens (Jean-Christophe Hustache INRAe, Pascal Perney INRAe), ces stations présentent des environnements contrastés en termes écologiques et des propriétés optiques de la colonne d'eau.

### <u>LéXPLORE :</u>

La plateforme LéXPLORE est ancrée sur le Léman près de Pully, située à 570 m des rives aux coordonnées 46°30'0.819" Nord et 6°39'39.007" Est, la profondeur d'eau sous la plateforme est de 110 m. Les données de la plateforme sont disponibles sur le portail Datalake (<u>https://www.datalakes-eawag.ch/?home</u>). Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux jeux de données fournis par le profileur amarré autonome : Thetis (<u>https://lexplore.info/fr/menez-vos-recherches/instruments-pour-les-donnees-de-base/</u>). Ce profileur possède une sonde multi-paramètres et un Sea-Bird ECO PAR qui enregistre 1 à 3 profils par jour des concentrations en Chl-a et du PAR de 0,5 à 50m depuis 2018.

## **2.2. TRAITEMENT DES DONNÉES**

## 2.2.1. DONNÉES SATELLITAIRES : SENTINEL-2

Les données de réflectances obtenues par le satellite ont été converties en mesure de chlorophylle-a via l'application de l'algorithme Ocean Color (OC2 (2 bandes) et OC3 (3 bandes)) de la NASA sur lesquels huit paramétrisations différentes ont été testées.

Les données de l'ensemble du lac ont été traitées à l'aide des algorithmes. Les données issues d'un périmètre de 100m autours des sites de prélèvement in-situ ont été moyennées pour chacun des sites (SHL1, SHL2 et LéXPLORE) pour comparaison avec les valeurs de Chl-a in-situ (match-up).

## 2.2.2. DONNÉES IN-SITU

En ce qui concerne les mesures de Chl-a par sonde réalisées en SHL1 et SHL2, le biais d'estimation de la chlorophylle lié au Non-Photochemical Quenching (NPQ) a été corrigé selon la méthode décrite dans Bonnier (2022). Quant aux données de Chl-a de LéXPLORE, uniquement les profils réalisés pendant ou en fin de nuit, moment où le biais lié au NPQ est le plus faible (Figure 2), ont été utilisés pour cette étude.



Figure 2 : Profils verticaux LéXPLORE en fonction de différentes tranches horaires.

Figure 2 : Vertical profiles at LéXPLORE site based on different time slots

Les concentrations en Chl-a ont été moyennées selon la profondeur en utilisant la formule décrite par Bonnier 2022. Le proxy d'abondance de phytoplancton ainsi obtenu (Chl\_wg) est une moyenne pondérée de chlorophylle-a sur la strate d'eau visible par le satellite. Ce sont ces valeurs Chl\_wg qui seront comparées aux estimations issues des données satellitaires lors des match-ups.

#### 2.2.3. MATCH-UPS

Les valeurs de Chl\_wg et les estimations de chl-a satellitaires moyennées sur 100m autours du site d'échantillonnage ont été comparées à l'aide de régressions linéaires et des indicateurs MSE (*mean sqaure error*), RMSE (*root mean square error*) et corrélation de Pearson. Ainsi les performances des différents algorithmes et calibrations ont pu être évaluées en utilisant cette métrique.

## 3. RÉSULTATS

### 3.1. ANALYSE DES PERFORMANCES PAR COMPARAISON « MATCH UP »

Nous nommons par la suite « match-ups » ces comparaisons entre données satellite et in-situ. Les match-ups réalisés avec les données obtenues en SHL2 indiquent des corrélations significatives pour tous les algorithmes testés. Les algorithmes qui présentent de meilleures performances sont les OC2 et OC3d (O'Reilly et al., 1998) et dans une moindre mesure, le OC3 de Niroumand-Jadidi et al. (2021) (Figure 3 et 4).



Figure 3 :Match-ups entre estimations satellites et in-situ en SHL2 (PARTIE 1)Figure 3 :Match-ups between satellite and in-situ estimates in SHL2 (PART 1)



Figure 4 :Match-ups entre estimations satellites et in-situ en SHL2 (PARTIE 2)Figure 4 :Match-ups between satellite and in-situ estimates in SHL2 (PART 2)

Les comparaisons avec les estimations satellitaires et les mesures in-situ réalisées en SHL1 indiquent une meilleure performance pour l'algorithme OC2b (O'Reilly et al. 1998) paramétrisé sur les bandes de Sentinel-2. Ce constat est valable pour la moyenne pondérée de Chl-a et pour la moyenne sur les 5 premiers mètres (Tableau 2).

Tableau 2 : Performance des algorithmes pour les estimations de chlorophylle-a en SHL2

Table 2 : Algorithm performance for chlorophyll-a estimates in SHL2

|                        | Chl_wg  |      | Chl_mean_0-5m |         |      |      |
|------------------------|---------|------|---------------|---------|------|------|
|                        | R_value | MSE  | RMSE          | R_value | MSE  | RMSE |
| mean_chl_OC2b_O_Reilly | 0.85    | 1.47 | 1.21          | 0.82    | 1.71 | 1.31 |
| mean_chl_OC2d_O_Reilly | 0.74    | 0.61 | 0.78          | 0.70    | 0.75 | 0.86 |
| mean_chl_OC2_Morin     | -0.71   | 2.05 | 1.43          | -0.67   | 2.34 | 1.53 |
| mean_chl_OC2_O_Reilly  | 0.74    | 0.86 | 0.93          | 0.69    | 1.08 | 1.04 |
| mean_chl_OC3d_O_Reilly | 0.75    | 0.96 | 0.98          | 0.71    | 1.17 | 1.08 |
| mean_chl_OC3e_O_Reilly | 0.76    | 1.01 | 1             | 0.71    | 1.07 | 1.04 |
| mean_chl_OC3_Jadidi    | 0.75    | 1.06 | 1.03          | 0.71    | 1.29 | 1.14 |
| mean_chl_OC3_Morin     | 0.75    | 1.7  | 1.3           | 0.70    | 1.97 | 1.41 |

La campagne réalisée le 4 juillet 2023 en 3 points du lac met en évidence une forte hétérogénéité spatiale des profils verticaux de chlorophylle-a au sein du même journée (Figure 4). Les estimations satellitaires à l'aide de l'algorithme O'Reilly sont sous-estimées par rapport aux mesures in-situ (Tableau 3) et ne retranscrivent pas la même image spatiale. D'après les algorithmes d'O'Reilly, le maximum de chlorophylle est observé en P2 ( $0.96 - 1.77 \mu g/L$ ) alors que les mesures in-situ indiquent de plus fortes concentrations en P1 ( $3.3 \mu g/L$ ).

| Tableau 3 : | Concentrations en chlorophylle-a ( $\mu$ g/L) estimées au points P1, SHL1 et P2 in-situ et satellitaires |
|-------------|--|
| Table 3 :   | Chlorophyll-a concentrations ( $\mu$ g/L) estimated at points P1, SHL1 and P2 in-situ and by satellite   |

|                        | P1    | SHL1  | P2    |
|------------------------|-------|-------|-------|
| Chl_wg                 | 3.316 | 2.810 | 2.640 |
| Chl_mean_0-5m          | 3.420 | 3.073 | 3.315 |
| mean_chl_OC2b_O_Reilly | 0.549 | 0.636 | 0.956 |
| mean_chl_OC2d_O_Reilly | 0.734 | 1.116 | 1.772 |
| mean_chl_OC2_Morin     | 4.072 | 2.881 | 2.176 |
| mean_chl_OC2_O_Reilly  | 0.885 | 1.177 | 1.602 |
| mean_chl_OC3d_O_Reilly | 0.495 | 0.647 | 1.109 |
| mean_chl_OC3e_O_Reilly | 0.447 | 0.560 | 1.151 |
| mean_chl_OC3_Jadidi    | 0.489 | 0.655 | 1.120 |
| mean_chl_OC3_Morin     | 0.458 | 0.623 | 1.011 |



Figure 5 :Profils verticaux de chlorophylle-a en P1, P2 et SHL1Figure 5 :Vertical profiles of chlorophyll-a in P1, P2 and SHL1

Les comparaisons (match-ups) réalisées sur les données mesurées à LéXPLORE indiquent une meilleure performance de l'algorithme OC2 d'O'Reilly (Figure 6 et 7) mais ce dernier est moins performant qu'en SHL2 et SHL1.



Figure 6 :Match-ups entre estimations satellites et in-situ au point LéXPLORE (PARTIE 1)Figure 6 :Match-ups between satellite and in-situ estimates in LéXPLORE (PART 1)



Figure 7 :Match-ups entre estimations satellites et in-situ au point LéXPLORE (PARTIE 2)Figure 7 :Match-ups between satellite and in-situ estimates in LéXPLORE (PART 2)

Les différences de performance entre les paramétrisations seraient liées aux caractéristiques optiques de l'eau ellesmêmes liées à la charge de particules présentes dans la strate d'eau visible par le satellite. LéXPLORE se situe à proximité d'une zone où les apports exogènes sont importants (la rivière : La Paudèze) et régulièrement soumise à des évènements de précipitation de calcite en lien avec les apports du Rhône (Escoffier et al., 2022 ; Many et al., 2022) induisant ainsi ponctuellement une forte hétérogénéité de la réflectance à l'échelle du lac (Figure 11) avec des propriétés optiques fortement impactées par la présence de calcite ou de matières dissoutes. Ces apports exogènes et la précipitation de la calcite modifient ponctuellement les caractéristiques de l'eau et de ce fait, une reparamétrisation de l'algorithme est nécessaire pour améliorer les estimations (Figure 8). Ainsi, il semble que l'utilisation conjointe de plusieurs algorithmes pourrait assurer une qualité d'observations au cours du temps.



Figure 8 : Paramétrisations obtenues à l'aide des modèles OC2 et OC3. Deux répartitions des points sont visibles, en vert les points impactés par la concentration en Chl-a et en rouge les points impactés par le CDOM (Concentrations en matière organique dissoute colorée)

Figure 8 : Parameters obtained using the OC2 and OC3 models. Two distributions of points are visible, in green the points impacted by the Chl-a concentration and in red the points impacted by the CDOM (Concentrations of coloured dissolved organic matter).

#### 3.1. ANALYSE SPATIALE

L'exercice de validation et quantification des performances de l'estimation de la Chl-a par la chaîne OBS2CO appliquées aux images Sentinel-2 a permis de dégager les paramétrisations les plus robustes pour le Léman. La paramétrisation issue de OC2 a été retenue ici pour analyser la distribution spatiale de la biomasse phytoplanctonique du Léman. Notons que du fait de la fauchée et l'orbite utilisée par la constellation Sentinel-2 la partie ouest du lac est observée deux fois plus fréquemment que la partie est, voir Figure 9. Ci-dessous une sélection d'images (Figures 10 à 15) illustrant la variabilité spatiale de réflectance et de chlorophylle-a dans le Léman.



 Figure 9 :
 Visualisation en vraie couleur (RGB) des images Sentinel-2 L2A du Léman sur le mois de juin 2023. Notons que la partie du lac est en-dehors de la fauchée du satellite une date de passage sur deux.

Figure 9 : True colour (RGB) display of Sentinel-2 L2A images of Lake Geneva in June 2023



Figure 10 :Cartes de la concentration en Chl-a pour les dates correspondantes à celles de la Figure 9Figure 10 :Chl-a concentration maps for dates corresponding to those shown in Figure 9



- Figure 11 : Visualisation du Jupyter notebook sur fond de carte de la réflectance de télédétection (réflectance de la colonne d'eau) à 560 nm pour la date du 3 juin 2023. Notons le motif dynamique partant du tributaire du Rhône en partie est qui relâche des sédiments en suspension augmentant de fait la réflectance. Le polygone en partie ouest correspond à la zone d'extraction pour étude spatiale plus fine.
- Figure 11: Figure 11: Visualization on a map of reflectance of remote sensing (reflectance of the water column) at 560 nm for 3 June 2023. It should be noted that the dynamic pattern coming from the east part of the Rhone releases suspended particles of sediment, increasing reflectance. The polygon in the western part corresponds to the extraction zone for a more detailed spatial study.



2023-06-03, Chl-a OC2

Figure 12 :Valeur de la concentration en Chl-a pour l'image visualisée en réflectance Figure 11Figure 12 :Chl-a concentration value for the reflectance image Figure 11

#### Rapport de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman, Campagne 2022, 2023



Figure 13 :Visualisation vraie couleur (RGB) de la zone d'intérêt extraite de la figure 11Figure 13 :True colour (RGB) visualisation of the area of interest extracted from Figure 11



Figure 14 : Valeurs en Chl-a correspondant à la zone de la figure 13

Figure 14 : Chl-a values corresponding to the area shown in Figure 13



Figure 15 :Valeurs moyennes et écart type de la Chl-a calculés sur l'ensemble des images Sentinel-2 du mois de juin 2023Figure 15 :Mean values and standard deviation of Chl-a calculated from all Sentinel-2 images for June 2023.

### 4. CONCLUSION

Les estimations de chlorophylle-a obtenue avec Sentinel-2 montrent des performances variables en fonctions des algorithmes utilisés. L'algorithme le plus performant est celui OC2 reparamétrisé sur les bandes spectrales de Sentinel-2. Il est connu que cet algorithme produit de bons résultats en conditions oligotrophes lorsque la concentration en Chlorophylle-a et en matières organiques dissoutes sont corrélées. Cependant, la présence « d'évènements blancs » dus à la précipitation de calcite et l'apport en matière organique dissoute par les tributaires peuvent biaiser les résultats obtenus par cet algorithme. Des travaux sont en cours (Magllium, OFB/INRAE) pour prendre en compte la complexité optique de ces types d'eau (Morin et al., *in prep.*). De ce fait, l'hétérogénéité spatiale des conditions optiques du milieu, qui par ailleurs évoluent en fonction de l'intensité des apports par les affluents (principalement le Rhône) et des évènements de précipitation de la calcite, constituent un enjeu important pour l'évaluation de l'abondance du phytoplancton par satellite ; particulièrement visible sur l'imagerie haute-résolution de Sentinel-2.

Un travail de recherche et développement est en cours chez Magellium et partenaires publiques (pôle ECLA, OFB/INRAE) pour l'amélioration de l'ensemble des algorithmes de traitement de l'imagerie Sentinel-2 et production massive de produits « qualité de l'eau » à l'échelle nationale française. En parallèle de ce travail, la chaine de traitement permettra bientôt de traiter l'imagerie de la famille Landsat (de Landsat-4 à Landsat-9) augmentant ainsi la fréquence des images mais aussi la profondeur temporelle (Landsat-4 lancé en 1982). Ce rapport montre la pertinence de ces missions satellites pour l'étude et la surveillance du Léman aux petites échelles spatiales. Une suite de ces travaux permettra d'évaluer et articuler la production de données à partir des chaînes de traitement de nouvelle génération.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- Blanc, P., Pelletier, J.P., et Moille, J.P. (1993). Variabilité spatiale et temporelle des paramètres physico-chimiques et biologiques dans l'eau du Léman. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1992,113-162.
- Bonnier M. 2022. Vers la prise en compte de la distribution verticale du phytoplancton pour le suivi des grands lacs par télédétection : investigation autour du Léman. Rapport Master 2 Université Gustave Eiffel, Marne-la-Vallée.
- Escoffier, N., Perolo, P., Lambert, T., Rüegg, J., Odermatt, D., Adatte, T., et al. (2022). Whiting events in a large peri-alpine lake: Evidence of a catchment-scale process. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 127, e2022JG006823. https://doi.org/10.1029/2022JG006823
- Harmel T, Chami M, Tormos T, Reynaud N, Danis P-A. 2018. Sunglint correction of the Multi-Spectral Instrument (MSI)-SENTINEL-2 imagery over inland and sea waters from SWIR bands. Remote Sens Environ 204: 308–321. doi: 10.1016/j.rse.2017.10.022
- Many, G.; Escoffier, N.; Ferrari, M.; Jacquet, P.; Odermatt, D.; Mariethoz, G.; Perolo, P.; Perga, M.-E. Long-Term Spatiotemporal Variability of Whitings in Lake Geneva from Multispectral Remote Sensing and Machine Learning. Remote Sens. 2022, 14, 6175. https://doi.org/10.3390/rs14236175
- Niroumand-Jadidi, M.; Bovolo, F.; Bruzzone, L.; Gege, P. Inter-Comparison of Methods for Chlorophyll-a Retrieval: Sentinel-2 Time-Series Analysis in Italian Lakes. Remote Sens. 2021, 13, 2381. https://doi.org/10.3390/rs13122381
- O'Reilly JE, Maritorena S, Mitchell G, Siegel DA, Carder KL, Garver DL, Kahru M, McClain CR. 1998. Ocean color chlorophyll algorithms for Seawifs. J Geophys Res 103(C11): 24937–24950.
- Rimet F., Anneville O., Barbet D., Chardon C., Crépin L., Domaizon I., Dorioz J.-M., Espinat L., Frossard V., Guillard J., Goulon AC., Hamelet V., Hustache J.-C., Jacquet S., Lainé L., Montuelle B., Perney P., Quetin P., Schellenberger A., Tran-Khak V., Monet G. (2020). The Observatory on alpine Lakes (OLA) database : Sixty years of environmental data accessible to the public. *Journal of Limnology*, 79(2): 164-178.
- Soulignac F., Anneville O., Bouffard D., Chanudet V., Dambrine E., Guénand Y., Harmel T., Ibelings B., Trevisan D., Uittenbogaard R., Danis P.-A. (2019). Contribution of 3D coupled hydrodynamic-ecological modeling to assess the representativeness of a sampling protocol for lake water quality assessment. *Knowledge & Management* of Aquatic Ecosystems, 420, 42. https://doi.org/10.1051/kmae/2019034

## **AUTEURS DES RAPPORTS**

| Orlane ANNEVILLE            | STATION D'HYDROBIOLOGIE LACUSTRE (UMR CARRTEL, INRA, USMB),<br>CS 50511, F - 74203 THONON-LES-BAINS CEDEX  |
|-----------------------------|--|
| Jean-Nicolas BEISEL         | UNIVERSITÉ DE STRASBOURG, ENGEES - 1, COUR DES CIGARIÈRES - CS 61039 - F-67070 STRASBOURG  |
| Mona BONNIER                | STATION D'HYDROBIOLOGIE LACUSTRE (UMR CARRTEL, INRA, USMB), CS 50511,<br>FR - 74203 THONON-LES-BAINS CEDEX   |
| Hélène BOURGEOIS            | SERVICE DE L'ENVIRONNEMENT - SECTION EAUX DE SURFACE ET DECHETS<br>AVENUE DE LA GARE 25, CH - 1950 SION  |
| Nathalie CHEVRE             | FACULTÉ DES GÉOSCIENCES ET DE L'ENVIRONNEMENT<br>UNIVERSITE DE LAUSANNE, GEOPOLIS 3630, CH - 1015 LAUSANNE   |
| Isabelle DOMAIZON           | UNIV. SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL / PÔLE R&D ECLA (ECOSYSTÈMES LACUSTRES),<br>OFB – INRAE – USMB, F - 74200 THONON-LES-BAINS                           |
| Chloé GOULON                | UNIV. SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL / PÔLE R&D ECLA (ECOSYSTÈMES LACUSTRES),<br>OFB – INRAE – USMB, F - 74200 THONON-LES-BAINS                           |
| Jonathan GRIMOND            | SUBBEAR STUDIES – BUREAU D'ETUDES TECHNIQUE EIRL, 29 ROUTE DE RIOLON, FR - 58290 SERMAGES  |
| Jean GUILLARD               | UNIV. SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL / PÔLE R&D ECLA (ECOSYSTÈMES LACUSTRES),<br>OFB – INRAE – USMB, F - 74200 THONON-LES-BAINS                           |
| Valérie HAMELET             | STATION D'HYDROBIOLOGIE LACUSTRE (INRAE-UMR/CARRTEL),<br>BP 511, FR – 74203 THONON LES BAINS CEDEX   |
| Tristan HARMEL              | MAGELLIUM, EARTH OBSERVATION UNIT, TOULOUSE, FRANCE  |
| Jean-Christophe<br>HUSTACHE | UNIVERSITE SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL, 74200 THONON-LES-BAINS, FRANCE   |
| Stéphan JACQUET             | UNIVERSITE SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL,<br>75 BIS AVENUE DE CORZENT, F – 74200 THONON-LES-BAINS, FRANCE  |
| Marion JAUSSI               | SERVICE DE L'ENVIRONNEMENT - SECTION EAUX DE SURFACE ET DECHETS<br>AVENUE DE LA GARE 25, CH - 1950 SION  |
| Jean-Philippe JENNY         | UNIVERSITE SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL, 74200 THONON-LES-BAINS, FRANCE   |
| Didier JEZEQUEL             | UNIVERSITE SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL, 74200 THONON-LES-BAINS, FRANCE   |
| Leslie LAINÉ                | INRAE-UMR CARRTEL, CS 50 511, F - 74203 THONON LES BAINS CEDEX   |
| Adrien ORIEZ                | COMMISSION INTERNATIONALE POUR LA PROTECTION DES EAUX DU LÉMAN,<br>AGROSCOPE - CHANGINS - BATIMENT DC, CP 1080, CH - 1260 NYON 1                             |
| Pascal PERNEY               | INRAE-UMR CARRTEL, CS 50 511, F - 74203 THONON LES BAINS CEDEX   |
| Cécile PLAGELLAT            | DIRECTION GÉNÉRALE DE L'ENVIRONNEMENT – DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL, URBAIN<br>ET RURAL - DIVISION PROTECTION DES EAUX - CHIMIE DES EAUX ET PCAM |
| Thierry PRALONG             | SERVICE DE L'ENVIRONNEMENT - SECTION EAUX DE SURFACE ET DECHETS<br>AVENUE DE LA GARE 25, CH - 1950 SION  |
| Philippe QUETIN             | STATION D'HYDROBIOLOGIE LACUSTRE - UMR CARRTEL, INRA, USMB,<br>CS 50511, F - 74203 THONON-LES-BAINS CEDEX  |
| Serena RASCONI              | INRAE-UMR CARRTEL, CS 50 511, F - 74203 THONON LES BAINS CEDEX   |
| Clément RAUTUREAU           | UNIV. SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL / PÔLE R&D ECLA (ECOSYSTÈMES LACUSTRES),<br>OFB – INRAE – USMB, F - 74200 THONON-LES-BAINS                           |
| Frédéric RIMET              | INRAE-UMR CARRTEL, CS 50 511, F - 74203 THONON LES BAINS CEDEX   |
| Hervé ROGISSART             | UNIV. SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL, 74200 THONON-LES-BAINS, FRANCE  |

| Frédéric SOULIGNAC | COMMISSION INTERNATIONALE POUR LA PROTECTION DES EAUX DU LÉMAN,<br>AGROSCOPE - CHANGINS - BATIMENT DC, CP 1080, CH - 1260 NYON 1   |
|--------------------|--|
| Nicolas TRUNFIO    | UNIVERSITÉ DE STRASBOURG, ENGEES - 1, COUR DES CIGARIÈRES - CS 61039 - F-67070 STRASBOURG  |
| Marine VAUTIER     | UNIV. SAVOIE MONT BLANC, INRAE, CARRTEL / PÔLE R&D ECLA (ECOSYSTÈMES LACUSTRES),<br>OFB – INRAE – USMB, F - 74200 THONON-LES-BAINS |
| Viet TRAN KHAC     | STATION D'HYDROBIOLOGIE LACUSTRE (UMR CARRTEL, INRA, USMB),<br>CS 50511, F - 74203 THONON-LES-BAINS CEDEX                          |