



**HAL**  
open science

## Analyse des données de surveillance de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse pour le calcul de flux de contaminants

H. Angot, Marina Coquery, Jérôme Le Coz, M. Launay, O. Radakovitch, S. Gairoard

► **To cite this version:**

H. Angot, Marina Coquery, Jérôme Le Coz, M. Launay, O. Radakovitch, et al.. Analyse des données de surveillance de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse pour le calcul de flux de contaminants. [Rapport de recherche] irstea. 2014, pp.14. hal-02601931

**HAL Id: hal-02601931**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02601931v1>**

Submitted on 16 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Analyse des données de surveillance de l'Agence de l'Eau RMC pour le calcul des flux de contaminants



## Action 6

*Version finale Mars 2014*



2  
0  
1  
3  
  
S  
E  
M  
E  
S  
T  
R  
E  
  
8



| Rédacteurs                                 | Equipe de recherche    |
|--|------------------------|
| H. Angot, M. Coquery, J. Le Coz, M. Launay | Irstea Lyon            |
| O. Radakovitch, S. Gairoard                | CEREGE Aix en Provence |

## **Analyse des données de surveillance de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse pour le calcul de flux de contaminants**

### **Résumé**

Entre 1991 et 2009 un réseau de surveillance de l'Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse (AE RMC) intitulé « Eau et MES » constitué de 17 stations réparties sur le bassin Rhône-Méditerranée a fait l'objet de prélèvements et d'analyses de matières en suspension (MES). Les données acquises avaient pour objectif premier d'acquies une vision globale de l'état des cours d'eau aux stations considérées. Aujourd'hui, l'Agence de l'Eau RMC souhaite avoir une vision a posteriori pour savoir si ces données peuvent être utilisées pour calculer des flux de contaminants avec une incertitude acceptable. La question qui en découle étant de savoir si ce suivi peut perdurer tel quel ou s'il nécessite l'adoption de nouvelles techniques. Ce document présente une synthèse des travaux menés, ou en cours de réalisation visant à évaluer la faisabilité du calcul de flux de contaminants particulières à partir des données acquises dans le cadre de ce réseau « Eau et MES » de l'AE RMC. Appuyées par des résultats représentatifs de l'ensemble du traitement de données, des propositions quant à la stratégie de mesure, de prélèvements et d'analyses à adopter afin de réduire les incertitudes de calcul de flux sont émises. La mesure en continu des débits et des concentrations en MES, ainsi qu'une stratégie d'échantillonnage temporel centrée sur les événements hydrologiques majeurs sont cruciaux pour une estimation précise des flux de contaminants particulières dans le bassin du Rhône. Il apparaît de plus important de fiabiliser les analyses physico-chimiques en exigeant, au-delà des accréditations qualité, de meilleures performances analytiques (LQ) et surtout une meilleure continuité des protocoles. La constitution d'une échantillothèque, telle que celle initiée par l'OSR, permettra des analyses futures, mieux calibrées sur les substances émergentes. Afin d'étendre le réseau spatialement, différentes techniques d'échantillonnage de MES peuvent être utilisées. L'optimum opérationnel apparaît être la combinaison de prélèvements par centrifugeuse fixe ou mobile, et/ou par trappes à sédiments. La correction des teneurs en contaminants des MES issues de différents systèmes de prélèvement, et aussi des sédiments déposés, notamment les archives sédimentaires, est possible si des paramètres complémentaires comme la teneur en carbone organique et la distribution granulométrique sont systématiquement mesurés. Cette correction des teneurs est primordiale afin d'étendre le suivi de la contamination des phases porteuses en suspension spatialement (suivi sédiments ou trappes) et temporellement (carottes). Le meilleur système de correction (fonctionnel, simple et économique) est encore à l'étude dans le cadre de l'OSR.

## I. Introduction

Entre 1991 et 2009 un réseau de surveillance de l'Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse (AE RMC) intitulé « Eau et MES » constitué de 17 stations réparties sur le bassin Rhône-Méditerranée a fait l'objet de prélèvements et d'analyses de matières en suspension (MES). Les données acquises avaient pour objectif premier d'acquies une vision globale de l'état des cours d'eau aux stations considérées. Aujourd'hui, l'Agence de l'Eau RMC souhaite a posteriori savoir si ces données peuvent être utilisées pour calculer des flux de contaminants avec une incertitude acceptable. Cette question a fait l'objet de deux stages de Master 2 dans le cadre de l'OSR : « Faisabilité du calcul de flux de contaminants particuliers à partir des données de l'Agence de l'Eau RMC » par Roux L. (Irstea Lyon, 2011) et « Estimation des flux de contaminants dissous et particuliers sur le bas Rhône et ses affluents à partir des données du réseau de surveillance de l'Agence de l'Eau RMC » par Linne C. (Cerege Aix en Provence, 2011). Un premier travail d'analyse de ces données (eau brute et matières en suspension) avait par ailleurs été réalisé en 2009 par le Laboratoire d'Etudes et d'Expertise de l'Institut Pasteur de Lille (IPL). Les principales conclusions de ces rapports sont discutées dans la suite de ce livrable.

Ce document présente une synthèse des travaux déjà menés, ou en cours de réalisation, visant à évaluer la faisabilité du calcul de flux de contaminants particuliers à partir des données acquises dans le cadre du réseau « Eau et MES » de l'AE RMC. Appuyées par des résultats représentatifs de l'ensemble du traitement de données, des propositions quant à la stratégie de mesure, de prélèvements et d'analyses à adopter afin de réduire les incertitudes de calcul de flux sont émises. Elles pourront servir à améliorer le réseau de surveillance pour le suivi des contaminants dans les MES dans l'optique de calculer des flux de contaminants particuliers et analyser leur propagation dans le bassin.

## II. Flux de contaminants particuliers et données disponibles

### II.1 Calcul du flux de contaminants particuliers

Sous hypothèse d'homogénéité de la phase porteuse au sein d'une section en travers de cours d'eau, le flux instantané ( $\mu\text{g/s}$ ) d'un contaminant particulière est défini mathématiquement comme la multiplication du débit du cours d'eau considéré ( $\text{m}^3/\text{s}$ ), de la concentration en matières en suspension ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) et de la teneur en contaminant de ces MES ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). L'équation ci-après est une somme continue temporelle et permet de calculer le flux massique cumulé en contaminant particulière. Plus le pas de temps entre deux mesures est faible, plus l'incertitude liée au calcul de flux sera faible, étant donnée la forte variabilité temporelle d'au moins deux des trois paramètres ( $Q$  and  $C_{\text{MES}}$ ). En pratique, on utilise des versions discrètes de cette équation, pour un pas de temps donné, différent pour chacun des trois paramètres.

$$\phi_i = \int_T \varphi_i \cdot dt = \int_T Q \cdot C_{\text{MES}} \cdot C_i \cdot dt$$

- $T$  : Période prise en compte pour le calcul du flux
- $\phi_i$  : Flux massique en contaminant  $i$  cumulé sur une période  $T$  ( $\mu\text{g}$ )
- $\varphi_i$  : Flux instantané massique en contaminant  $i$  ( $\mu\text{g}/\text{s}$ )
- $Q$  : Débit ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
- $C_{\text{MES}}$  : Concentration en MES ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
- $C_i$  : Concentration en contaminant  $i$  sur MES ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

## II.2 Données disponibles

Sur le Bas-Rhône, la faisabilité du calcul de flux de contaminants particuliers a été menée à partir de données recueillies sur le Rhône à Valence, Arles et Beaucaire et sur les principaux affluents entre ces deux points (Durance, Ardèche, Drôme, Ouvèze, Cèze et Gard) entre 2000 et 2009 (Figure 1). Les données de concentration en contaminants sur MES n'étant pas disponibles sur les affluents du Bas-Rhône, les calculs de flux ont été réalisés à partir des concentrations en contaminants dans les sédiments du réseau de surveillance de l'AE RMC (Linne, 2011). Sur le Haut-Rhône, l'étude de Roux (2011) s'est basée principalement sur les données recueillies aux 5 stations de l'AE RMC situées à proximité d'une station hydrométrique et d'un turbidimètre (Figure 1). L'approche sur cette zone a été différente et a porté sur la faisabilité uniquement.

Pendant toute la durée de l'étude menée par l'AE RMC, les échantillons de MES ont été prélevés par la société AMP<sup>1</sup> à l'aide d'une centrifugeuse mobile. Des comptes rendus détaillés relatant les différentes campagnes de prélèvements ont été rédigés et fournis par AMP. Les masses importantes de MES prélevées à l'aide de la centrifugeuse ont permis l'analyse de plus de 500 paramètres chaque année.

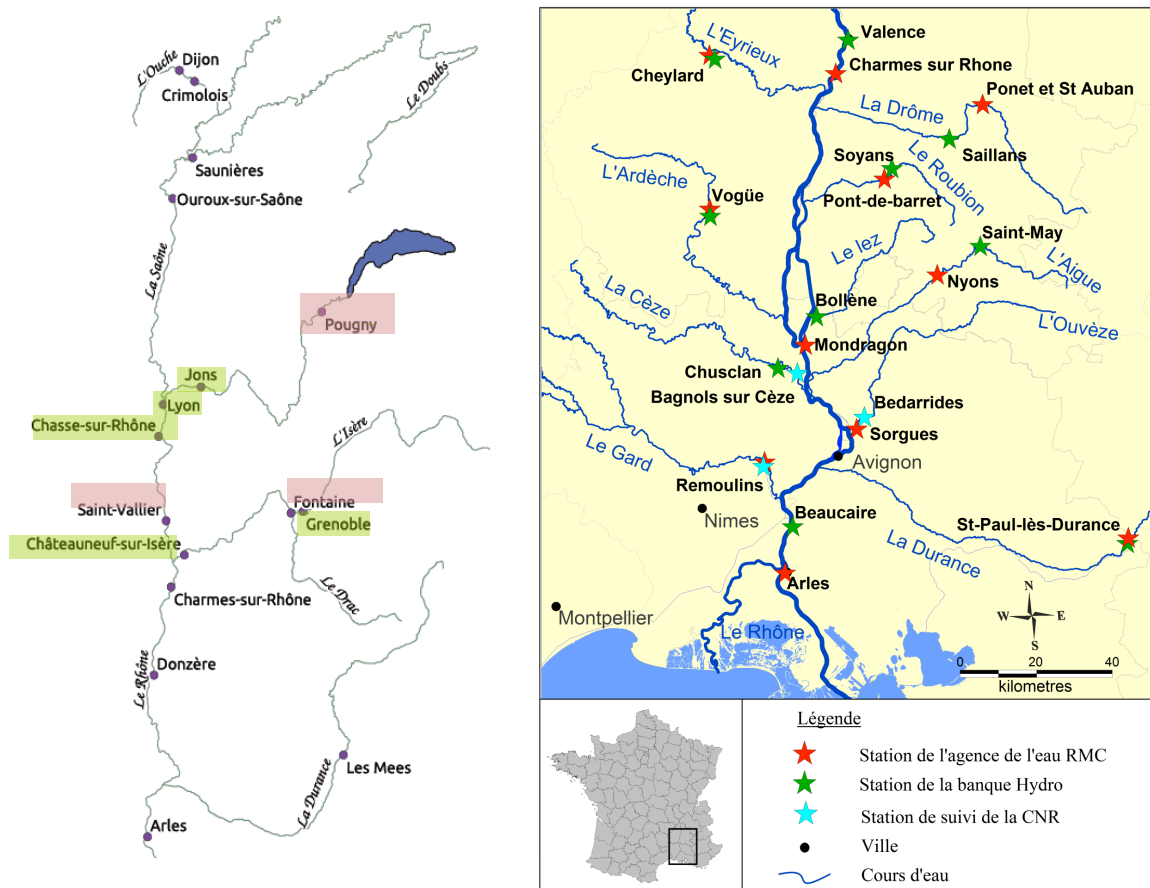
Le réseau « Eau & MES » a permis la collecte et l'analyse de MES de 1991 à 2009. L'AE RMC nous ayant fourni les données de 2000 à 2009, l'analyse qui suit ne porte que sur ces dix années. Le Tableau 1 présente les données disponibles (débit, MES/turbidité et contaminants) sur le bassin du Rhône. Il est à noter que certaines chroniques de contaminants sont incomplètes.

**Tableau 1** : Synthèse des données de mesure (débit, MES/turbidité, contaminants) sur le bassin du Rhône.

|   | Haut-Rhône + Saône et Isère                        | Bas-Rhône   |
|---|--|---|
| <b>Débit</b>                              | Sources : EDF, CNR, LTHE, DREAL                    | Sources : banque Hydro et CNR (débits moyens journaliers) |
| <b>Concentration MES</b>                  | Sources : Irstea, EDF, CNR, SIG, Grand Lyon/Véolia | Source : AE RMC et EDF (Durance)                          |
| <b>Concentration contaminants sur MES</b> | Source : AE RMC (4 échantillons / an)              | Source : AE RMC <sup>2</sup>                              |

<sup>1</sup> Société AMP – Analyses, Mesures et Pollution. <http://www.a-m-p.fr/>. Intervenant : E. Peenaert.

<sup>2</sup> Fréquence d'échantillonnage : 4 échantillons /an à Arles entre 2000 et 2007 et 2 échantillons / mois à partir de 2008. Données disparates sur les affluents du Bas-Rhône variant de 0 à 12 par an et uniquement sur matrice sédiments.



**Figure 1 :** Gauche : Stations de prélèvements de MES du réseau « Eau & MES » de l'Agence de l'Eau RMC dans la partie Haut-Rhône. Les stations dont le nom est surligné en vert sont situées à proximité d'une station hydrométrique et d'un turbidimètre. Les stations dont le nom est surligné en rose ont été équipées (ou installation en projet) d'un turbidimètre dans le cadre de l'OSR.

Droite : Stations de suivis retenues pour l'estimation des flux sur le Bas-Rhône (Linne, 2011). Les stations de la Banque Hydro ou de la CNR ont été utilisées pour le calcul des débits liquides.

### III. Sources d'incertitudes sur le calcul de flux de contaminants particuliers

#### III.1 Incertitudes sur l'échantillonnage dans l'espace

Dans son étude, Roux (2011) a mis en évidence l'importance :

- de calculer des flux de contaminants particuliers à des stations de prélèvements de MES situées à proximité d'une station hydrométrique et d'un turbidimètre. Dans le cas où la station de mesure du débit d'eau est éloignée de celle des prélèvements (cas notamment des stations d'Arles et Beaucaire), il convient de mettre en place une correction du débit à base de relations empiriques (Linne, 2011).
- de vérifier la représentativité du point de prélèvement. Il est important d'éviter des stations où le flux amont n'est pas mélangé (exemple de la station de Ternay sous l'effet des confluences et des aménagements ; Le Coz et al., 2011).

Les stations de l'AE RMC situées à proximité d'une station hydrométrique et d'un turbidimètre sont particulièrement intéressantes dans l'optique de calculer des flux de contaminants particuliers. Le réseau de l'AE RMC permet une vision assez complète du Rhône et de ses affluents sédimentaires, à l'exception notable de l'Arve et de l'Ardèche. L'OSR a permis l'installation, l'étalonnage en MES et la gestion des stations turbidimétriques permanentes de la Saône à Lyon, de l'Isère à Romans, du Rhône à Jons et de l'Arve à Genève, ainsi que des stations turbidimétriques temporaires sur l'Ain à Chazey, la Bourbre à Tignieu-Jamezieu, et le Gier à Givors (Synthèse OSR – Action 6, 2013).

Afin de s'assurer des valeurs de débits d'eau utilisées, il est recommandé de réaliser un bilan en eau sur les zones étudiées. Ce type de bilan sur le Haut-Rhône (du Léman à Ternay – Launay, 2013) et le Bas-Rhône (de Valence à Arles – Linne, 2011) a permis de montrer que les flux d'eau à l'échelle annuelle étaient typiquement bouclés à 2 à 6 % près, avec un biais négatif qui s'explique par les apports intermédiaires des sous-bassins non-jaugés. Ceci indique que l'incertitude la plus grande sur les flux de polluants particuliers sera associée à celle des variations des teneurs en MES. Ces bilans annuels de MES n'ont en effet pas pu être équilibrés lors de ces études, à la fois par des effets de dépôts entre sites mais aussi par les fortes incertitudes sur ces flux de MES.

### **III.2 Incertitudes sur l'échantillonnage dans le temps**

#### *a. Débit*

Le réseau hydrographique français étant relativement bien surveillé, la mesure du débit se fait de manière quasi-continue en de nombreuses stations. L'échantillonnage temporel ne pose ainsi pas de problème pour ce paramètre.

#### *b. Concentration en MES*

Compte tenu des fortes variations temporelles de la teneur en concentration en MES, de l'ordre de  $10^4$ , Roux (2011) et Linne (2011) ont toutes deux discuté l'importance d'augmenter la fréquence de mesure de la concentration en MES par le biais de l'utilisation de turbidimètres notamment. Cette recommandation avait par ailleurs déjà été émise dans le cadre de l'étude IPL (2009). Les fréquences d'échantillonnage adaptées peuvent être calculées à partir d'indicateurs tel que celui proposé par Moatar et al (2006) : le  $M_{S2}$  représentant le pourcentage de flux transporté à long terme en 2% du temps. Linne (2011) a montré qu'un prélèvement bimensuel à Arles permet d'obtenir une erreur inférieure à 20% seulement. Selon cet indicateur, la fréquence de mesure de la concentration en MES la plus adaptée pour les affluents du Bas-Rhône est inférieure à 3 jours, et comprise entre 12 et 20 jours à Arles. Le problème est que la vitesse de montée de crue et de décrue à Arles est généralement inférieure à ce dernier pas de temps, et il faut donc obligatoirement adopter un pas de temps plus resserré pour prélever lors de ces événements. Le prélèvement actuel mis en place à Arles est bien mieux adapté que celui déduit du  $M_{S2}$ , avec une mesure journalière et toutes les 4 heures durant une crue.

La charge en MES des principaux affluents sédimentaires du Rhône (Arve, Saône, Isère, Durance) est désormais suivie en continu dans le cadre de l'OSR et de ses partenariats. Les premiers résultats du calcul de flux de MES aux stations du Rhône à Arles et à Jons (Synthèse OSR – Action 8, 2013) montrent l'importance d'effectuer un suivi fin de la concentration en MES, notamment en périodes de crue, celles-ci demeurant en effet le producteur principal de MES (hors événement hydrologique artificiel). L'OSR recommande ainsi l'installation de stations turbidimétriques permanentes ou temporaires qui permettent de

capturer la dynamique sédimentaire de différents affluents et de développer des relations  $C_{MES}-Q$ , ou autres modèles plus adaptés.

### *c. Concentration en contaminants particuliers*

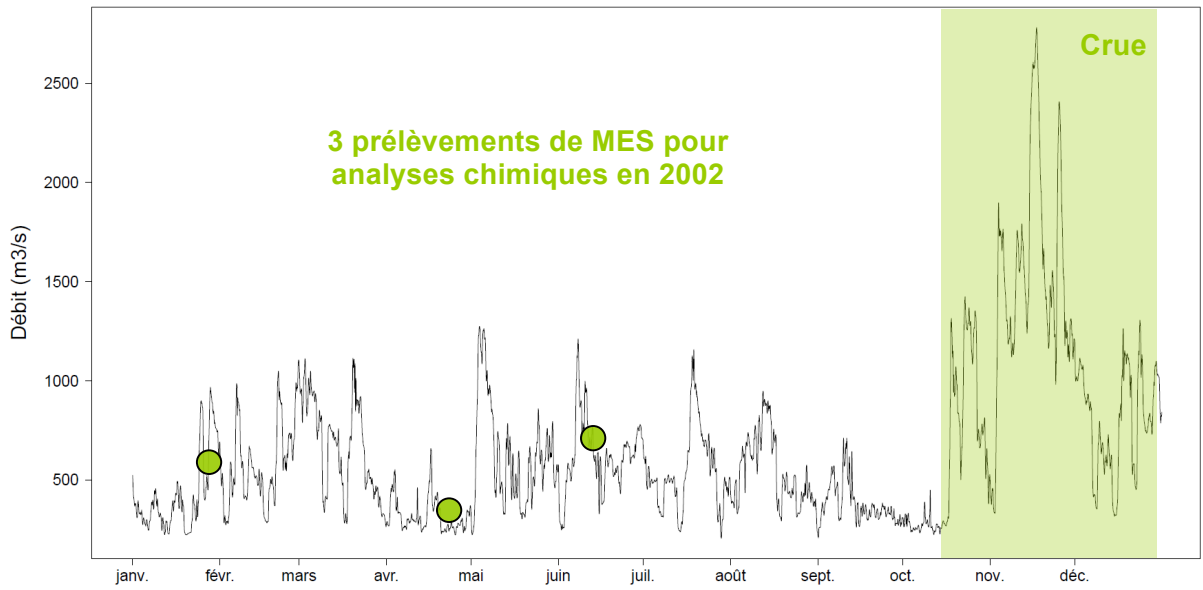
Dans le cadre du réseau « Eau et MES » de l'Agence de l'Eau RMC, le nombre de prélèvements annuels de MES (ou de sédiments) pour les analyses chimiques a été très variable suivant les stations et les années. Il est globalement de l'ordre de 2 à 4 prélèvements de MES par centrifugation par an entre 2000 et 2009 sur le fleuve. Le problème majeur est la représentativité de ce prélèvement qui est généralement effectué hors crue, c'est à dire hors du flux majeur de MES.

La Figure 2 montre par exemple l'évolution du débit à la station Rhône à Anthon en 2002, ainsi que les dates auxquelles des prélèvements de MES ont été réalisés à Jons dans le cadre du suivi de l'Agence de l'Eau RMC pour les analyses chimiques. Cette année là, 3 prélèvements ont été réalisés en régime de base et donc aucun lors de la crue de novembre 2002. Or, pour estimer correctement les flux de contaminants particuliers il est nécessaire d'estimer au mieux la teneur en contaminants sur les MES lors des crues. Les crues, transportent du matériel généralement plus grossier qui devrait être associé à des teneurs en contaminants plus faibles, mais ceci ne se vérifie pas toujours et il est donc impossible de prévoir les concentrations en contaminants (Cf. Livrable OSR – Action 7, 2014).

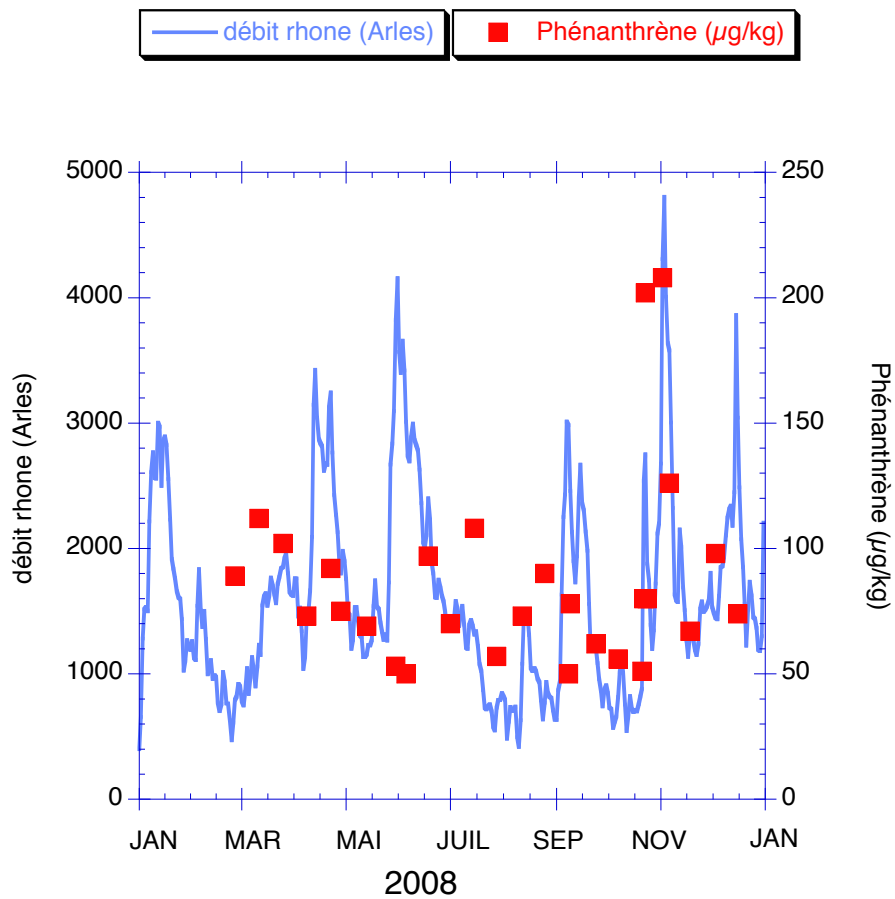
La Figure 3 par exemple présente l'évolution pendant l'année 2008 de la concentration particulaire en phénanthrène à la station d'Arles, correctement évaluée grâce à un échantillonnage bimensuel. On observe un pic de concentration pendant la crue de novembre 2008 mais pas durant celle de Mai. Généralement les épisodes de crues peuvent engendrer une diminution de la concentration particulaire en contaminants, effet de dilution par un apport massif de MES moins contaminées ou de nature différente (plus grossière, teneur en carbone organique (CO) plus faible). Mais cette diminution n'est pas toujours très importante, comme ici où les valeurs durant le crue de Mai s'observent à d'autres périodes de l'année. L'origine des crues dans le bassin versant va également avoir une influence sur ces différences ainsi que les reprises dans le lit du fleuve (Livrable OSR – Action 6, 2014). L'estimation des flux de contaminants 2011 et 2012 à Arles et Jons confirme que les épisodes de crue sont le vecteur principal du flux de contaminants particuliers (Livrable OSR – Action 6, 2014) et que les teneurs en contaminants peuvent varier d'un facteur souvent proche de 2 (pour la somme des PCB indicateurs et le mercure) et jusqu'à 3 (pour les métaux en Arles et les apports cévenols) entre régime de base et événements hydrologiques (crue, chasse). Dans le cas d'une année où le flux de MES transporté par les crues représente 80% du flux annuel (pourcentage assez classique), une erreur d'un facteur 2 sur les concentrations de polluants en crue a donc une forte incidence sur le flux total.

Afin d'estimer de manière fiable des flux de contaminants particuliers il apparaît donc primordial d'adopter une fréquence d'échantillonnage fine avec obligatoirement un suivi des événements hydrologiques majeurs. Même sur une période courte, un suivi fin permettra de déterminer des teneurs moyennes en contaminants en fonction du type d'évènements hydrosédimentaires.





**Figure 2 :** Débit (m<sup>3</sup>/s) à la station Rhône à Arles en 2002 et prélèvements de MES réalisés à Jons dans le cadre du réseau « Eau & MES » de l'Agence de l'Eau RMC.



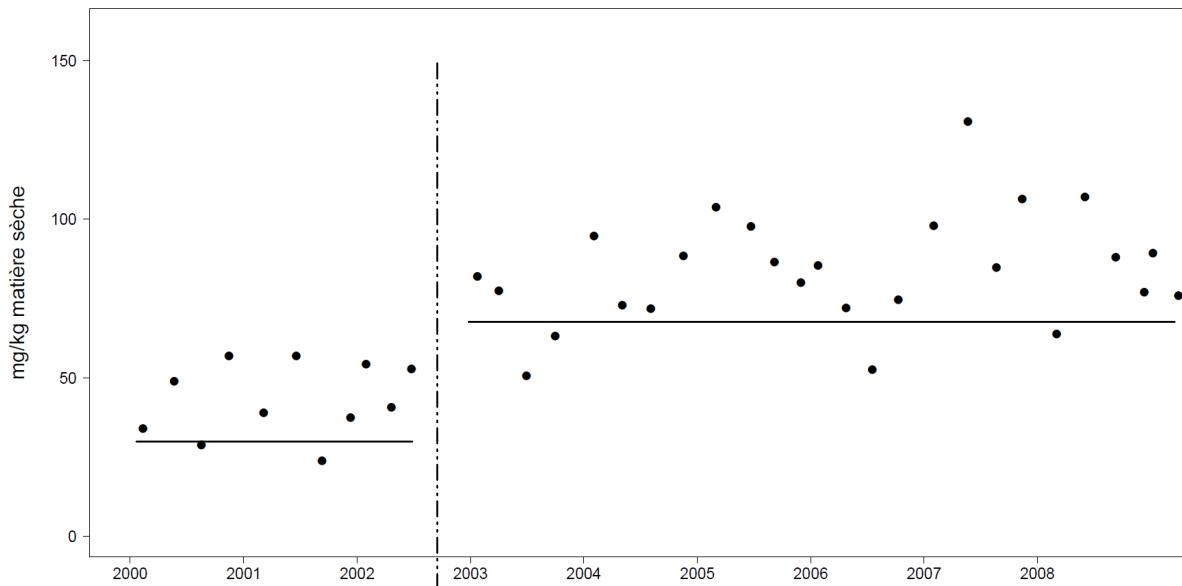
**Figure 3 :** Concentration particulaire en phénanthrène (µg/kg) à la station Rhône à Arles en 2008 – données du réseau « Eau & MES » de l'Agence de l'Eau RMC.

### III.3 Détermination des teneurs en contaminants

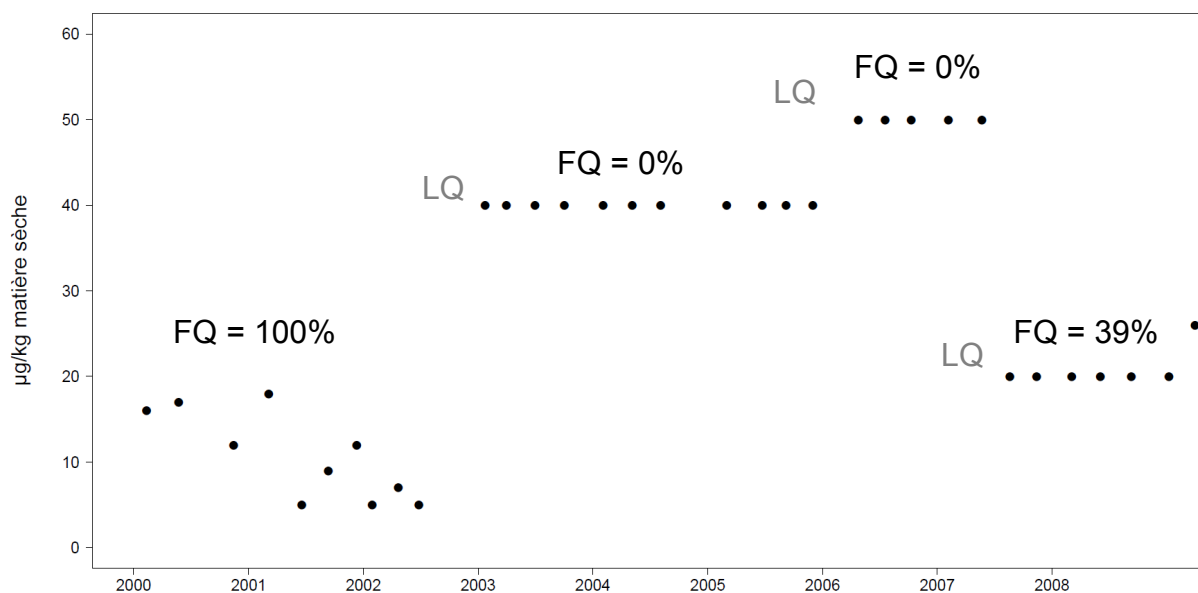
#### a. Continuité des protocoles analytiques

L'analyse des données recueillies par l'AE RMC dans le cadre du Réseau « Eau et MES » a permis de mettre en évidence l'influence, dans certains cas, des protocoles analytiques sur la qualité du jeu de données. Ainsi par exemple la Figure 4 montre l'évolution de la teneur en chrome des MES prélevées sur la Saône à Lyon entre février 2000 et fin 2008. Nous observons une nette augmentation des teneurs en chrome à partir de novembre 2002 (moyenne avant novembre 2002 de  $41,3 \pm 13,3$  mg/kg contre  $86,8 \pm 15,0$  mg/kg après novembre 2002 ; moyenne des données OSR 2011-2012 pour comparaison :  $74,7 \pm 16,2$  mg/kg). Cette tendance a été observée sur les MES prélevées à toutes les stations de mesure, i.e. sur différents cours d'eau, excluant ainsi l'hypothèse d'une augmentation de la contamination du milieu. Il s'avère que cette date coïncide avec un changement de laboratoire d'analyse prestataire (communication de H. Giot, AE RMC), et la différence de résultats résulte donc d'un probable changement de protocole analytique. Même si le cas du chrome est particulier (car difficile à analyser correctement), il apparaît primordial de conserver les archives analytiques, détaillant les protocoles utilisés par les différents prestataires, notamment les méthodes d'extraction et de minéralisation des échantillons. Ceci permet à posteriori de valider ou non l'évolution temporelle observée.

La Figure 5 présente l'évolution de la concentration en anthracène des MES prélevées à Jons entre 2000 et fin 2008. La limite de quantification (LQ) associée à cette analyse a évolué au fil du suivi, engendrant une variation significative (0 à 100%) de la fréquence de quantification (FQ) de ce contaminant dans les MES. Seules les valeurs du début de la période de suivi (2000 à 2002), acquises avec les plus faibles LQ, permettent de calculer une concentration moyenne fiable (i.e., avec des données quantifiées). Ces variations des valeurs de LQ peuvent être causées par un changement de laboratoire prestataire ou par une évolution en interne du protocole d'analyse du laboratoire. De telles discontinuités des protocoles analytiques entachent la qualité du jeu de données et pourraient être évitées en assurant une certaine continuité entre prestataires d'analyse, par le biais notamment de leur participation régulière à des essais d'intercomparaison et surtout par l'utilisation de matériaux de référence certifiés. Il est recommandé que l'AE RMC demande systématiquement aux prestataires des mesures sur ce type de matériel afin de s'assurer de la continuité des données dans le temps. Il apparaît également utile de documenter tous les protocoles (prélèvements, analyses) et d'autre part, d'effectuer des contrôles qualité adaptés et de les documenter (e.g. cartes de contrôles pour les matériaux de référence). Enfin, et nous y reviendrons dans le paragraphe suivant, la LQ requise pour chacun des contaminants d'intérêt est un paramètre primordial qui devrait être spécifié dans les appels d'offre afin de spécifier la performance analytique souhaitée et d'assurer la continuité analytique.



**Figure 4** : Concentration particulaire en chrome (mg/kg) à la station Saône à Lyon entre 2000 et fin 2008. Les lignes horizontales représentent la moyenne avant et après novembre 2002 – données du réseau « Eau & MES » de l'Agence de l'Eau RMC.



**Figure 5** : Concentration particulaire en anthracène ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), limites de quantification (LQ) associées, et fréquences de quantification (FQ en %) à la station Rhône à Jons entre 2000 et fin 2008 – données du réseau « Eau & MES » de l'Agence de l'Eau RMC.

*b. Limite de quantification (LQ)*

Dans le cadre du réseau « Eau et MES », l'Agence de l'Eau RMC a suivi de nouveaux contaminants tels que, entre autres, les polybromodiphényléthers (PBDE) ou les organostanneux (i.e., substances prioritaires de la DCE). Entre 2002 et fin 2008 leurs fréquences de quantification sur MES ont été de 0 % pour les premiers et 0 à 16 % pour les organostanneux (en fonction des composés). Les fréquences de quantification obtenues à la

station de Jons dans le cadre du Réseau « Eau et MES » ont été comparées à celles obtenues dans le cadre de l'OSR (Sabot, 2013). La fréquence de quantification du monobutylétain atteint 34% avec une LQ de 2 µg/kg, contre 0% avec une LQ de 100 µg/kg dans le cadre du réseau « Eau et MES ». La fréquence de quantification demeure cependant nulle pour les PBDE en passant d'une LQ de 10 µg/kg (Réseau « Eau et MES ») à 1 µg/kg (Irstea – OSR).

Il n'existe à l'heure actuelle pas (ou peu) de méthodes d'analyse de référence pour l'analyse des contaminants dans les sédiments ou les MES (voir par exemple les fiches substances AQUAREF pour les substances prioritaires de la DCE ; [www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr)). De plus, il n'y a actuellement pas d'exigence réglementaire de performance pour ces méthodes d'analyse dans les matrices solides<sup>3</sup>, excepté si la substance relève d'une Norme de Qualité Environnementale (NQE ou NQ). Il apparaît néanmoins essentiel d'utiliser des protocoles d'analyse proposant des LQ appropriées afin de permettre un calcul fiable des flux de contaminants particuliers. Un rapport réalisé par Irstea, dans le cadre d'AQUAREF, porte sur la définition des LQ pour la surveillance des substances prioritaires dans les sédiments et apporte quelques éléments d'information dans ce domaine (Lionard and Coquery, 2012).

Il est important de garder à l'esprit que lorsque la mesure de la concentration d'un polluant est reportée comme inférieure à la LQ, aucun flux réel ne peut être calculé puisque la concentration peut varier entre 0 et la LQ. Ces valeurs sont exploitables en terme de qualité de l'eau, mais pas en terme de flux de contaminants particuliers.

### *c. MES ou sédiment*

Dans certains cas les mesures de contaminants n'ont pas été conduites sur les MES mais sur des sédiments. Cet échantillonnage est plus facile à réaliser, mais il ne représente pas directement le flux en transit mais plutôt le matériel déposé lors des précédentes crues. Le risque de différence est important, et ce d'autant plus que le sédiment a généralement une granulométrie plus grossière que les MES, et donc des teneurs en contaminants potentiellement plus faibles.

La Figure 6 par exemple illustre les niveaux médians en PCB totaux par station dans les supports MES et sédiments sur les 17 stations du réseau de mesure (étude IPL, 2009). La contamination des sédiments est systématiquement inférieure à celle des MES sauf en deux points. Un travail réalisé pour l'AE RMC sur les fleuves côtiers Méditerranéens a également montré que, pour les métaux, les concentrations sur les MES sont généralement 1,5 à 2 fois plus fortes que celles sur le sédiment, impliquant une erreur associée de 50 à 100% sur le flux (Gairoard et al., 2012).

Malgré la difficulté que représente le prélèvement de MES, il est recommandé de travailler prioritairement sur ce type de support plutôt que sur le sédiment. A tout le moins, une correction granulométrique peut être mise en œuvre comme évoqué ci-après. L'AE RMC n'ayant pas réalisé de suivi de la distribution granulométrique et de la teneur en CO des sédiments et des MES avant 2010, aucune correction des concentrations en contaminants hydrophobes des sédiments n'est possible pour ce jeu de données. En revanche, depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2010 la teneur en CO et la distribution granulométrique sont inclus dans les marchés et des données sont ainsi disponibles pour ces paramètres dans les sédiments (communication de O. Fontaine, AE RMC).

---

<sup>3</sup> Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement: Journal Officiel de la République Française.

d. Correction des données de concentrations en contaminants sur support solide

Plusieurs études ont montré les corrélations suivantes pour des contaminants hydrophobes :

- (1) taille de la particule / teneur en substance d'intérêt dans les MES (Olsen et al., 1982);
- (2) teneur en carbone organique des MES / teneur en substance d'intérêt dans les MES (Karickhoff et al., 1979).

Dans le cadre d'un suivi où des contaminants sont analysés sur des particules de nature différente (sédiments, MES) il apparaît ainsi primordial de caractériser les MES analysées, en termes de taille des particules (analyse de la distribution granulométrique) et de teneur en carbone organique (CO, code SANDRE : 1841). Une correction des teneurs en contaminants par la granulométrie (séparation des modes granulométriques) et/ou la teneur en CO est une option actuellement à l'étude à Irstea et dans le cadre de l'OSR (Launay, 2013) afin de pouvoir comparer tous types de données de contaminants sur support solide (MES, sédiments de surface, profils de sédiment/carottes).

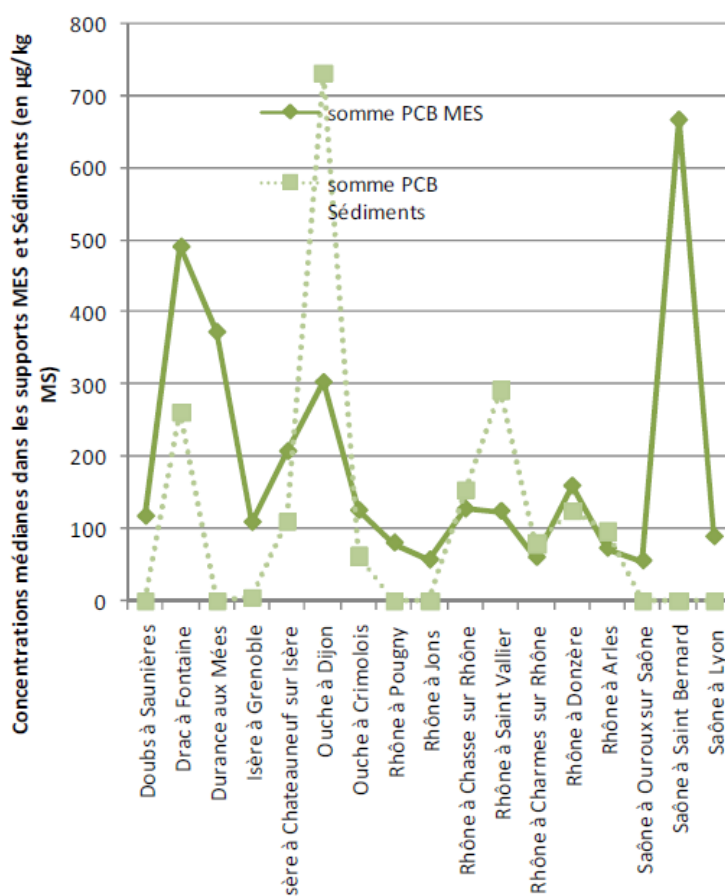


Figure 6 : Teneurs médianes en PCB totaux par station dans les supports MES et sédiments sur le bassin RMC (IPL, 2009).

#### IV. **Recommandations opérationnelles**

Ce document visait à évaluer la faisabilité du calcul de flux de contaminants particuliers à partir des données acquises dans le cadre du réseau « Eau et MES » de l'AE RMC. Ces flux sont effectivement calculables mais avec des erreurs importantes, très difficile à évaluer et qui sont associées aux points suivants :

- mesures de contaminant faites dans certains cas sur des sédiments et pas sur MES (risque de sous-estimation des contaminants, jusqu'à un facteur 2 probablement)
- limites de quantifications des laboratoires variables dans le temps ou entre laboratoires. La variabilité engendrée dans la fréquence d'occurrence peut être élevée et il est impossible de calculer un flux précis en dessous de la valeur de LQ.
- très forte incertitude sur la mesure du flux de MES, tout particulièrement pour les affluents. Il y a trop peu (ou pas) de données MES disponibles exceptées maintenant sur les deux stations principales d'Arles et de Jons.
- prises d'échantillons (pour MES ou teneurs en contaminants) généralement en dehors des crues. Les crues transportant en moyenne 80% du flux particulaire, la méconnaissance du transfert durant ces événements constitue l'erreur la plus grande sur le flux.

En nous appuyant sur ces résultats, les propositions suivantes quant à la stratégie de mesure, de prélèvements et d'analyses afin de réduire les incertitudes de calcul de flux sont émises.

1) La mesure en continu des débits et des concentrations en MES, ainsi qu'une stratégie d'échantillonnage temporel centrée sur les événements hydrologiques majeurs sont cruciaux pour une estimation précise des flux de contaminants particuliers dans le bassin du Rhône. 4 prélèvements de MES par an pour analyses chimiques semblent insuffisants pour estimer de manière fiable ces flux. Une stratégie couplant une mesure fine du flux de MES et une mesure plus espacée des contaminants chimiques (à un pas de temps dépendant du type de prélèvement, centrifugation ou trappes à sédiment) semble la meilleure solution.

2) Il est important de fiabiliser les analyses physico-chimiques en exigeant, au-delà des accréditations qualité, de meilleures performances analytiques (LQ) et surtout une meilleure continuité des protocoles, en conservant des échantillons pour des comparaisons interlaboratoires ou en demandant des mesures sur du matériel de référence certifié. Cela nécessite sans doute d'être très sélectif sur les substances prioritaires à rechercher. La constitution d'une échantillothèque, telle que celle initiée par l'OSR, permettra des analyses futures, plus ciblées sur les substances émergentes.

3) Afin d'étendre le réseau spatialement, différentes techniques d'échantillonnage de MES peuvent être utilisées. L'optimum opérationnel apparaît être la combinaison de prélèvements par centrifugeuse fixe (i.e., stations principales équipées sur le Rhône à Arles et Jons) ou mobile, et par trappes à sédiments. La première technique permet de produire des échantillons « de référence », très peu biaisés en granulométrie par rapport aux MES circulant dans le cours d'eau, mais il s'agit d'échantillons ponctuels (sur 3 à 4 heures) qui sont onéreux (~2k€ la prise d'échantillon en prestation et ~100k€ pour l'acquisition et installation d'une centrifugeuse en continu fixe). La seconde est peu onéreuse (~1k€ pour l'acquisition d'une trappe) et permet de prélever des échantillons intégratifs dans le temps (typiquement sur une durée de 15 jours à 1 mois en régime de base, quelques jours en

crue), sur un plus grand nombre de points du réseau. Elle implique soit un local de protection, soit une mise à l'eau directe. Le biais granulométrique peut être très réduit si la trappe est placée dans une zone peu chargée en sédiments grossiers, mais la mesure granulométrique reste à prévoir. Une étude détaillée de la représentativité physico-chimique des MES échantillonnées à l'aide d'une trappe à sédiments dans le cadre de l'OSR est en finalisation afin de mettre en avant les biais éventuels et de proposer une méthode de correction des données de concentrations en contaminants particuliers (Angot et al., n.d.). La correction des teneurs en contaminants des MES issues de différents systèmes de prélèvement, et aussi des sédiments déposés, notamment les archives sédimentaires, est possible si des paramètres complémentaires comme le CO et la distribution granulométrique (taille des particules) sont systématiquement mesurés. Des mesures comparatives permettent de vérifier cette correction. Cette dernière est primordiale afin d'étendre le suivi de la contamination des phases porteuses en suspension spatialement (suivi sédiments ou trappes) et temporellement (carottes).

## V. Références bibliographiques

- Angot, H., Launay, M., Sabot, P., Le Coz, J., Coquery, M., n.d., Physico-chemical representativeness of suspended solids collected in rivers using integrative sediment traps and bias-correction of selected micropollutants concentrations, (manuscrit en préparation).
- Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement. Journal Officiel de la République Française, 18819 p.
- Gairoard S., Radakovitch O., Eyrolle F., Ludwig L., Cossa D. 2012. Flux de matières solides et liquides des bassins versants français à la Mer Méditerranée. Rapport pour l'Agence de l'Eau RMC, 85 p.
- IPL, 2009, Réseau de suivi « micropolluants sur eau brute et matières en suspension » du bassin Rhône Méditerranéen : Bilan & Perspectives. Rapport final, 273 p.
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S., and Scott, T. A., 1979, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments: Water Research, v. 13, 241-248.
- Le Coz, J., Launay, M., Lagouy, M., Coquery, M., Angot, H., 2011, Eléments de réponse aux questions de l'Agence de l'Eau RMC concernant l'acquisition d'une centrifugeuse fixe pour équiper la station de mesure du Rhône à Jons, 6 p.
- Launay M., 2013, Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulières dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. Irstea, Université Lyon 1. Thèse de doctorat. 478 p.
- Linne, C., 2011, Estimation des flux de contaminants dissous et particuliers sur le bas Rhône et ses affluents à partir des données du réseau de surveillance de l'Agence de l'Eau RMC. Rapport de stage de fin d'études : Cerege, 35 p.
- Lionard, E., and Coquery, M., 2012, Proposition de limites de quantification pour la surveillance de substances prioritaires dans les sédiments. Rapport final, 16 p.
- Livrable OSR – Action 6, 2014, Estimation des flux de contaminants particulière à Arles et Jons (2011-2012). 38 p.
- Livrable OSR – Action 7, 2014, Caractérisation bio-physico-chimique et traçage des sédiments et des polluants associés. 38 p.

- Moatar, F., Person, G., Meybeck, M., Coynel, A., Etcheber, H., Cruzet, P., 2006, The influence of contrasting suspended particulate matter transport regimes on the bias and precision of flux estimates. *Science of the Total Environment*, v. 370, 515-531.
- Olsen, C. R., Cutshall, N. H., and Larsen, I. L., 1982, Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments: a review: *Marine Chemistry*, v. 11, 501-533.
- Roux, L., 2011, Faisabilité du calcul de flux de contaminants particulaires à partir des données de l'Agence de l'Eau RMC. Rapport de stage de fin d'études, Cemagref, 144 p.
- Sabot, P., 2013, Etude de la variation spatiotemporelle de la concentration en contaminants associés à des matières en suspension transportées dans le Rhône. Rapport de stage de fin d'études, Irstea, 45 p.
- Synthèse OSR – Action 6, 2013, Consolidation du réseau de mesure de flux de MES et de contaminants associés, 4 p.
- Synthèse OSR – Action 8, 2013, Suivi et retour d'expérience sur des évènements hydrologiques (crue/chasse), 5 p.