Estimation des flux de MES et contaminants associés sur le Rhône et ses affluents, OSR3

Jérôme Le Coz, Marina Coquery, M Launay

▶ **To cite this version:**

Jérôme Le Coz, Marina Coquery, M Launay. Estimation des flux de MES et contaminants associés sur le Rhône et ses affluents, OSR3. [Rapport de recherche] irstea. 2015, pp.30. hal-02601933

HAL Id: hal-02601933
https://hal.inrae.fr/hal-02601933

Submitted on 16 May 2020

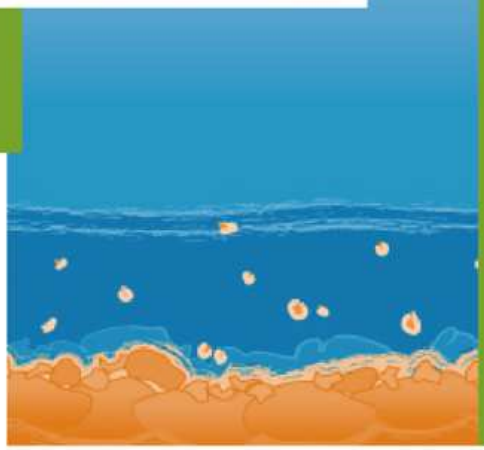
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Estimation des flux de MES et contaminants associés sur le Rhône et ses affluents OSR 3

Observatoire des Sédiments du Rhône

Version Avril 2015



Ce projet est financé dans le cadre du PLAN RHÔNE 2007-2013
2007-2013
RHÔNE
Donnons un avenir à notre fleuve

Sommaire

Projet OSR3 (2014) – Livrable 4 : Synthèse des estimations de flux de MES et contaminants associés sur le Rhône et ses affluents établies par Marina Launay dans sa thèse (Launay, 2014)

1. Introduction 3
2. Méthodes et données 3
3. Résultats de flux à l'échelle du Haut-Rhône 4
4. Résultats de flux à l'échelle du Rhône 6
5. Conclusions et Perspectives 9
6. Références 9

Projet OSR3 (2014) – Livrable 5a : Synthèse sur les méthodologies de quantification des flux de contaminants particulaires dans le Rhône et ses affluents

1. Introduction 10
2. Importance de la caractérisation des MES en granulométrie et COP 10
3. Stratégie optimale de prélèvement de MES pour les analyses physico-chimiques 14
4. Méthodes de calcul des flux de contaminants particulaires 16
5. Référence 18

Projet OSR3 (2014) – Livrable 5b : Première synthèse sur le choix des substances à suivre pour la mesure des flux de contaminants particulaires

1. Introduction 19
2. Choix des paramètres et substances à analyser 20
3. Analyses physico-chimiques réalisées sur les MES 21
4. Importance des limites de quantification sur les fréquences de quantification des substances 22
5. Références bibliographiques 28

Projet OSR3 (2014)

Synthèse des estimations de flux de MES et contaminants associés sur le Rhône et ses affluents établies par Marina Launay dans sa thèse (Launay, 2014)

Jérôme Le Coz (Irstea), version finale du 23/04/2015

1. Introduction

Marina Launay a soutenu publiquement le 20 janvier 2014 à Villeurbanne sa thèse de doctorat, intitulée « Flux de matières en suspension, de mercure (Hg) et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée », menée à Irstea Lyon-Villeurbanne sous la co-direction de Marina Coquery et Jérôme Le Coz. Ces travaux se sont inscrits dans le programme OSR2 (2010-2013).

Cette note a pour objet de synthétiser les principaux résultats obtenus sur la quantification des flux de MES et contaminants associés sur le Rhône et ses affluents, à différents horizons temporels.

2. Méthodes et données

Launay (2014) a considéré les flux sur deux secteurs avec un niveau de détail différent :

- sur le Haut-Rhône du Léman à Jons, tous les affluents significatifs ont été considérés ;
- à l'échelle du Rhône du Léman à la mer, les 4 principaux apports ont été considérés, soit le Haut-Rhône, la Saône, l'Isère et la Durance.

Plusieurs échelles de temps ont été étudiées :

- événements hydrologiques (crues/chasses), non présenté ici ;
- année hydrologique (septembre 2011- août 2012) suivie par l'OSR2 ;
- moyenne interannuelle 2001-2012 ;
- long-terme, soit jusqu'à 30 à 40 ans selon les données disponibles.

Selon les données disponibles aux différentes stations et sur les différentes périodes, les flux ont été établis et vérifiés à partir d'observations continues ou quasi-continues, ou à partir d'estimations rétrospectives, basées sur des relations au débit (toujours mesuré en continu) et les observations plus récentes (pour les contaminants).

Launay (2014) propose ainsi des gammes d'incertitudes associées à ses évaluations de flux, en fonction de la qualité et de la quantité des données disponibles (Cf. Chap. 3) et des méthodes de calculs (Cf. Chap. 4). Ainsi, l'incertitude estimée sur les flux est exprimée dans les figures et tableaux à l'aide des symboles suivants :

- (-) : incertitude 20 à 30 %, flux issu de chroniques mesurées ;
- (?) : incertitude 50 %, flux reconstitué à partir d'un nombre suffisant de données ;
- (??) : incertitude 100 %, flux reconstitué à partir d'un faible nombre de données.

3. Résultats de flux à l'échelle du Haut-Rhône

Les résultats de flux d'eau, MES, Hg et somme des 7 PCB indicateurs sont présentés dans la figure et le tableau ci-dessous.

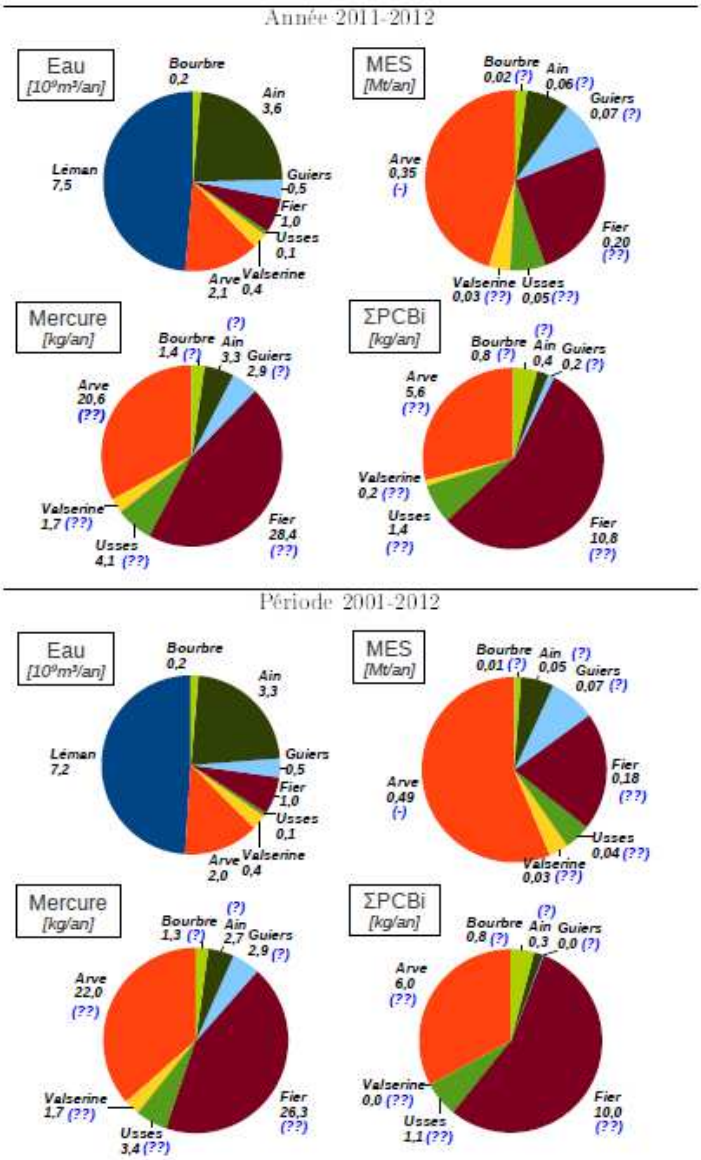


FIGURE 5.6 – Bilan des contributions en eau, MES, mercure et somme des 7 PCB indicateurs (∑PCBi) des affluents au Haut-Rhône en 2011-2012 et sur 10 ans (2001-2012)

Tableau 5.4 – Bilan des flux d'eau, de MES, de mercure et de somme des 7 PCB indicateurs (∑PCBi) mesurés dans le Haut-Rhône. Réseau = Écart relatif entre les flux du Rhône à Jons et la somme des apports des affluents.

	Léman	Arve	Valserine	Usses	Fier	Guiers	Ain	Bourbre	Jons	L+A+V+U+F+G+A+B	Réseau (Σ-J)/J
Surface drainée (km²)	8011	1976	395	182	1260	585	3765	703	20300	16877	-17%
Année 2011-2012											
Flux eau (10⁹ m³/an)	7,5	2,1	0,4	0,1	1,0	0,5	3,6	0,2	17,6	15,4	-13%
Flux MES [Mt/an]	0,00	0,35	0,03	0,05	0,20	0,07	0,06	0,02	0,44	0,77	76%
Incertitude d'estimation du flux	*20%*	*20%*	*100%*	*100%*	*100%*	*50%*	*50%*	*50%*	*20%*		
concentration moyenne [g/L]	*0,000*	*0,168*	*0,070*	*0,454*	*0,204*	*0,132*	*0,017*	*0,074*	*0,025*		
flux spécifique [t/an/km²]	*0,0*	*177,1*	*75,9*	*269,2*	*157,1*	*119,7*	*15,9*	*22,8*	*21,7*		
Flux mercure [kg/an]	0,0	20,6	1,7	4,1	28,4	2,9	3,3	1,4	34,9	62,4	79%
concentration moyenne [µg/kg]	*0*	*59*	*55*	*84*	*143*	*42*	*55*	*88*	*79*		
Incertitude d'estimation de la teneur	*20%*	*100%*	*100%*	*100%*	*100%*	*50%*	*50%*	*50%*	*20%*		
flux spécifique [g/an/km²]	*0*	*10*	*4*	*23*	*23*	*5*	*1*	*2*	*2*		
Flux ΣPCBi [kg/an]	0,0	5,6	0,2	1,4	10,8	0,2	0,4	0,8	6,0	19,4	222%
concentration moyenne [µg/kg]	*0,0*	*16,0*	*6,7*	*28,0*	*54,3*	*3,0*	*6,7*	*51,4*	*13,7*		
Incertitude d'estimation de la teneur	*20%*	*100%*	*100%*	*100%*	*100%*	*50%*	*50%*	*50%*	*20%*		
flux spécifique [g/an/km²]	*0,0*	*2,8*	*0,5*	*7,5*	*8,5*	*0,4*	*0,1*	*1,2*	*0,3*		
Années 2001-2011											
Flux eau (10⁹ m³/an)	7,2	2,0	0,4	0,1	1,0	0,5	3,3	0,2	17,1	14,7	-14%
Flux MES [Mt/an]	0,00	0,49	0,03	0,04	0,18	0,07	0,05	0,01	0,61	0,87	43%
Min – Max	***0,0 – 0,0***	***0,30 – 0,96***	***0,02 – 0,04***	***0,01 – 0,07***	***0,11 – 0,31***	***0,03 – 0,24***	***0,03 – 0,09***	***0,01 – 0,02%***	***0,28 – 1,36***		
Écart-type interannuel	*0%*	*41%*	*26%*	*37%*	*34%*	*84%*	*38%*	*28%*	*52%*		
Incertitude d'estimation de la moyenne	*0%*	*26%*	*16%*	*23%*	*22%*	*53%*	*24%*	*18%*	*33%*		
concentration moyenne [g/L]	*0,000*	*0,245*	*0,075*	*0,400*	*0,180*	*0,140*	*0,015*	*0,050*	*0,036*		
flux spécifique [t/an/km²]	*0,0*	*61,2*	*15,2*	*101,3*	*989,0*	*55,6*	*85,5*	*2,7*	*30,0*		
Flux mercure [kg/an]	0	22	1,7	3,4	26,3	2,9	2,7	1,3	30	60,2	101%
Min – Max	***0,0 – 0,0***	***14 – 44***	***1,1 – 2,2***	***0,1 – 5,5***	***15,2 – 43,7***	***1,3 – 10,1***	1,3 – 5,0	0,7 – 2,7%	***14 – 67***		
concentration moyenne [µg/kg]	*0,0*	*45*	*55*	*84*	*146*	*42*	*54*	*130*	*49*		
Incertitude d'estimation de la teneur	*50%*	*100%*	*100%*	*100%*	*100%*	*100%*	*100%*	*100%*	*50%*		
flux spécifique [g/an/km²]	*0,0*	*3*	*1*	*8*	*145*	*2*	*5*	*0*	*1*		
Flux ΣPCBi [kg/an]	0	6,0	0,0	1,1	10,0	0,0	0,3	0,8	5,2	18,2	252%
Min – Max	***0,0 – 0,0***	***2,0 – 40,4***	***0,0 – 0,0***	***0,3 – 1,8***	***5,7 – 16,5***	***0,0 – 0,0***	0,2 – 0,6	0,5 – 1,3	***2,4 – 11,5***		
concentration moyenne [µg/kg]	*0,0*	*12,2*	*0,2*	*28,3*	*55,6*	*0,2*	*6,0*	*75,0*	*8,5*		
Incertitude d'estimation de la teneur	*50%*	*100%*	*100%*	*100%*	*100%*	*100%*	*100%*	*100%*	*50%*		
flux spécifique [g/an/km²]	*0,0*	*0,7*	*0,0*	*2,9*	*54,9*	*0,0*	*0,5*	*0,2*	*0,3*		

Observations notables sur les flux de MES mesurés en **2011-2012** :

- Arve et Fier :
  - Ce sont les apports de MES prédominants (attendu pour l'Arve, plutôt inattendu pour le Fier, mais cela reste significatif même en considérant les incertitudes) ;
  - Leurs teneurs en contaminants dans les MES restent à confirmer.
- Bourbre :
  - La Bourbre présente des teneurs en PCB nettement supérieures aux autres affluents du Haut-Rhône ;
  - Les Profils de congénères PCB suggèrent des sources locales ;
  - Cependant les flux de MES sont bien plus faibles, d'où finalement un apport négligeable au Rhône en termes de flux total.

Observations notables sur les flux de MES mesurés en **2000-2012** :

- Les valeurs et répartitions de flux par affluent du Haut-Rhône sont relativement équivalentes à celles obtenues par mesure en 2011-2012
- Le bilan de MES du Haut-Rhône n'est pas équilibré :
  - A-t-on surestimé les apports du Fier ? Une station turbidimétrique a été installée en 2014 pour apporter des réponses.
  - Une estimation (incertaine) du stockage dans le réseau hydrographique (réservoirs, marges, annexes...) donne 0,2 à 0,6 Mt/an

4. Résultats de flux à l'échelle du Rhône

Les résultats de flux d'eau, MES, Hg et somme des 7 PCB indicateurs sont présentés dans la figure et le tableau ci-dessous.

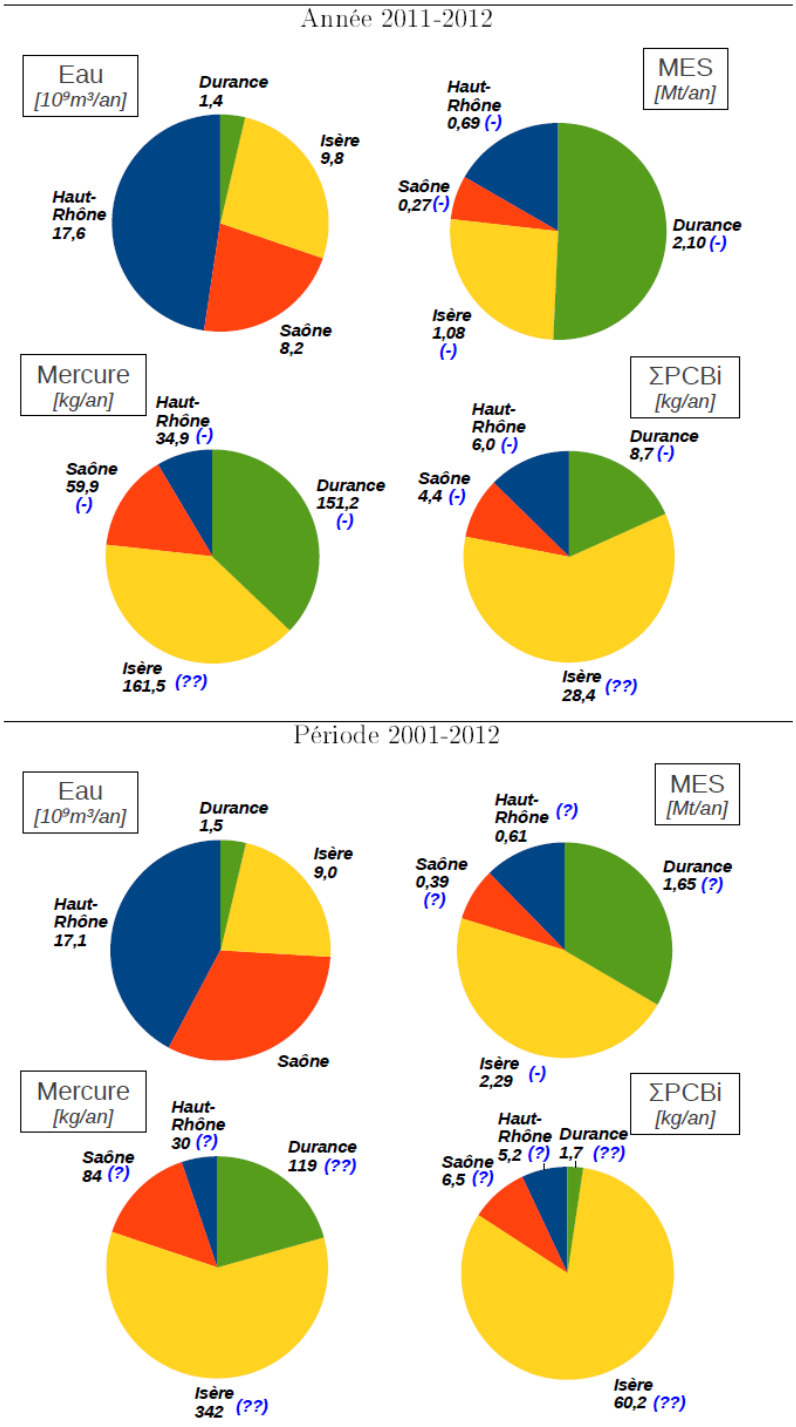


FIGURE 5.10 – Bilan des contributions en eau, MES, mercure et somme des 7 PCB indicateurs (∑PCBi) des affluents au Rhône aval en 2011-2012 et sur 10 ans (2001-2012)

Tableau 5.8 – Bilan des flux d'eau, de MES, de mercure et de somme des 7 PCB indicateurs (∑PCBi) mesurés dans l'ensemble du Rhône, et concentrations moyennes pondérées de MES, mercure et ∑PCBi

	Arve	Haut-Rhône	Saône	Isère	Durance	Beaucaire	J+S+I+D	Réseau (Σ-A)/A
Surface drainée (km²)	**1976**	**20300**	**29908**	**5720**	**14225**	**120000**	**70153**	**-42%**
Année 2011-2012								
Flux eau (10^9 m³/an)	**2,1**	**17,6**	**8,2**	**9,8**	**1,4**	**47,0**	**37,0**	**-21%**
Flux MES [Mt/an]	**0,35**	**0,69**	**0,27**	**1,08**	**2,10**	**4,31**	**4,14**	**-4%**
Incertitude d'estimation du flux	*20%*	*20%*	*20%*	*20%*	*20%*	*20%*		
concentration moyenne [g/L]	*0,168*	*0,039*	*0,033*	*0,110*	*1,544*	*0,092*		
flux spécifique [t/an/km²]	*177,1*	*34,0*	*9,0*	*188,8*	*147,6*	*35,9*		
Flux mercure [kg/an]	**20,6**	**34,9**	**59,9**	**161,5**	**151,2**	**666,4**	**407,50**	**-39%**
concentration moyenne [µg/kg]	*59*	*51*	*222*	*150*	*72*	*155*		
Incertitude d'estimation de la teneur	*100%*	*20%*	*50%*	*100%*	*100%*	*20%*		
flux spécifique [g/an/km²]	*10*	*2*	*2*	*28*	*11*	*6*		
Flux ΣPCBi [kg/an]	**5,6**	**6,0**	**4,4**	**28,4**	**8,7**	**63,6**	**47,54**	**-25%**
concentration moyenne [µg/kg]	*16,0*	*8,7*	*16,4*	*26,3*	*4,1*	*14,8*		
Incertitude d'estimation de la teneur	*100%*	*20%*	*50%*	*100%*	*100%*	*20%*		
flux spécifique [g/an/km²]	*2,8*	*0,3*	*0,1*	*5,0*	*0,6*	*0,5*		
Années 2001-2011								
Flux eau (10^9 m³/an)	**2,0**	**17,1**	**12,9**	**9,0**	**1,5**	**47,0**	**40,5**	**-14%**
Flux MES [Mt/an]	**0,49**	**0,61**	**0,39**	**2,29**	**1,65**	**4,70**	**4,94**	**5%**
Incertitude d'estimation du flux	*50%*	*50%*	*50%*	*50%*	*50%*	*50%*		
Min – Max	***0,30 – 0,96***	***0,28 – 1,36***	***0,30 – 0,52***	***0,82 – 8,1***	***0,60 – 3,2***	***1,1 – 10,2***		
Écart-type interannuel	*41%*	*52%*	*17%*	*94%*	*56%*	*69%*		
Incertitude d'estimation de la moyenne	*26%*	*33%*	*11%*	*60%*	*35%*	*44%*		
concentration moyenne [g/L]	*0,245*	*0,036*	*0,030*	*0,254*	*1,100*	*0,100*		
flux spécifique [t/an/km²]	*248,0*	*30,0*	*13,0*	*400,3*	*116,0*	*39,2*		
Flux mercure [kg/an]	**22**	**30**	**84**	**342**	**119**	**666**	**575**	**-14%**
Min – Max	***14 – 44***	***14 – 67***	***59 – 117***	***123 – 1215***	***43 – 230***	***170 – 1580***		
concentration moyenne [µg/kg]	*45*	*49*	*216*	*150*	*72*	*142*		
Incertitude d'estimation de la teneur	*100%*	*50%*	*100%*	*100%*	*100%*	*50%*		
flux spécifique [g/an/km²]	*11*	*1*	*3*	*60*	*8*	*6*		
Flux ΣPCBi [kg/an]	**6,0**	**5,2**	**6,5**	**60,2**	**1,7**	**63,6**	**73,6**	**16%**
Min – Max	***2,0 – 40,4***	***2,4 – 11,5***	***4,4 – 8,4***	***21,5 – 213,0***	***0,01 – 8,7***	***16,2 – 150,9***		
concentration moyenne [µg/kg]	*12,2*	*8,5*	*16,6*	*26,3*	*1,0*	*13,5*		
Incertitude d'estimation de la teneur	*100%*	*50%*	*100%*	*100%*	*100%*	*50%*		
flux spécifique [g/an/km²]	*3,0*	*0,3*	*0,2*	*10,5*	*0,1*	*0,5*		
Pluriannuel								
	1974-2012	**1993-2012**	**1982-2012**	**1995-2008**		**1967-2012**		
Flux MES [Mt/an]	**0,78**	**0,80**	**0,45**	**1,90**	**?**	**7,55**	**3,15**	**-58%**
Min – Max	***0,22 – 1,4***	***0,25 – 2,0***	***0,07 – 1,1***	***0,82 – 8,1***		***1,1 – 22,4***		
Écart-type interannuel	*47%*	*58%*	*20%*	*94%*		*80%*		
Incertitude d'estimation de la moyenne	*30%*	*37%*	*13%*	*60%*		*51%*		
concentration moyenne [g/L]	*0,390*	*0,047*	*0,035*	*0,211*		*0,160*		
Etude Globale Rhône 2003								
Flux MES EGR min [Mt/an]	**1,00**	**1,40**	**1,50**	**3,50**	**0,10**	**7,40**	**6,50**	**-2%**
concentration moyenne [g/L]	*0,500*	*0,082*	*0,116*	*0,389*	*0,067*	*0,159*		
Flux MES EGR max [Mt/an]	**3,6**	**4,1**	**3**	**3,5**	**1,8**	**11,2**	**12**	**23%**
concentration moyenne [g/L]	*1,800*	*0,240*	*0,233*	*0,389*	*1,200*	*0,238*		

Observations notables sur les flux de MES mesurés en **2011-2012** :

- Durance et Isère fournissent les apports de MES prédominants
- Pour la Durance à l'exutoire, on ne dispose que d'une mesure de contaminant en crue...
- Les teneurs en contaminants pour la basse Isère ont été mesurées à Grenoble (pas de station à l'exutoire)

Observations notables sur les flux de MES mesurés en **2000-2012** :

- Les bilans sont plutôt bien bouclés
- La répartition entre affluents reste à confirmer pour les contaminants
- Notamment Isère aval et Durance aval sont très peu documentées

Une mise en perspective des estimations de flux moyens de MES à différentes échelles de temps par Launay (2014) avec la fourchette min/max issues de l'EGR (Hydratec, 2003) est présentée dans la figure suivante.

On note que sur 2011-2012 et 2002-2012, les bilans de flux de MES sont bien mieux bouclés que ce qu'on aurait pu attendre des incertitudes de mesure et de ré-estimation. Il y a cependant une très forte incertitude sur le flux moyen long-terme de la Durance, vu sa très forte variabilité temporelle avec des bilans annuels extrêmement contrastés selon l'hydrologie. Launay (2014) met justement en question la pertinence de chercher à définir un flux moyen interannuel de MES (vu la plus ou moins forte dépendance à une hydrologie variable selon les affluents) comme de contaminants particulaires. Ceci se traduisant par la non-stationnarité à long-terme de contaminations historiques comme les PCB, non-stationnarité confirmée par les différentes études issues des archives sédimentaires (carottages).

Le résultat le plus marquant est que les flux moyens ré-estimés par Launay (2014) sont 2 à 3 fois plus faibles que les flux de l'Étude Globale Rhône (Hydratec, 2003) jusque-là pris comme référence. Ces flux avaient été estimés essentiellement sur la base d'une analyse bibliographique et d'analogies entre bassins versants documentés et non documentés, donc a priori avec des incertitudes bien plus fortes.

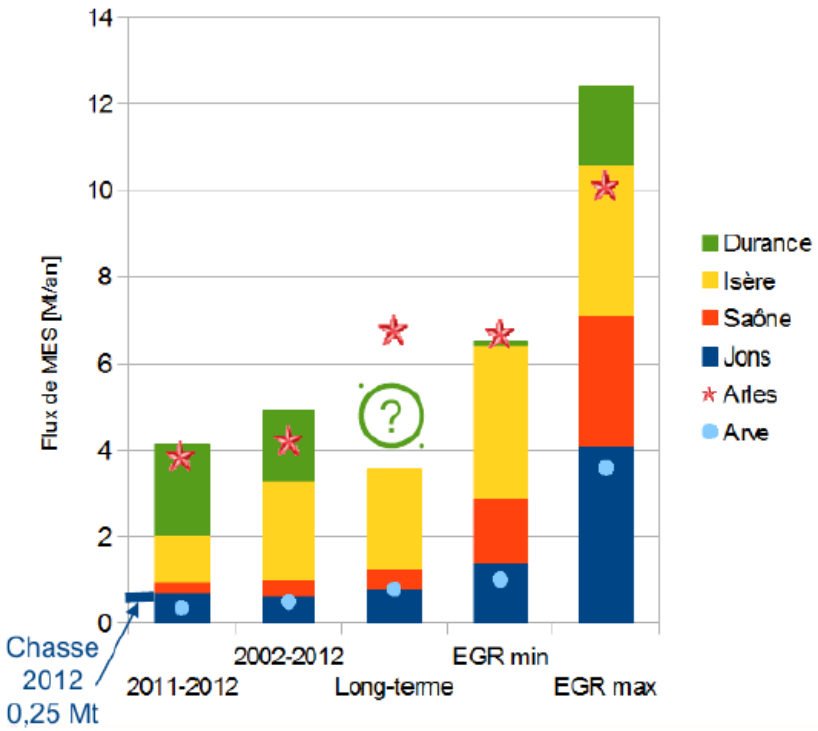


FIGURE 5.11 – Contribution des affluents au flux de MES du Rhône total

5. Conclusions et Perspectives

Les bilans de MES réalisés à l'échelle du bassin versant du Haut-Rhône à l'échelle événementielle, annuelle et décennale montrent un déséquilibre entre flux entrants et sortants, avec un stockage annuel des MES de 0,2 à 0,6 Mt/an dans le réseau hydrographique (retenues, marges). Ce déséquilibre est en partie compensé par les opérations de chasses de barrage menées périodiquement.

A l'échelle de l'ensemble du Rhône, l'analyse des flux menée à partir des mesures quasi-continues sur la période 2011-2012, qui permettent une reconstitution fiable des flux de MES sur les 10 dernières années, et conduit à une nouvelle vision des flux de MES à l'échelle du Rhône par rapport à celle de l'Etude Globale Rhône (Hydratec, 2003). Les flux calculés à l'échelle décennale et sur du plus long terme (15 à 40 ans selon les affluents) sont en moyenne 3 fois plus faibles que ceux proposés dans l'EGR pour les affluents majeurs. Le flux de MES annuel moyen estimé à Beaucaire est de 7,5 Mt/an de MES, ce qui est proche de l'estimation de l'Etude Globale Rhône (Hydratec, 2003). Il est 6 fois plus important que la somme des flux du Rhône à Jons (0,8 Mt/an) et de la Saône à Lyon (0,45 Mt/an).

Les bilans en contaminants, à l'échelle de l'ensemble du Rhône démontrent la nécessité de poursuivre les mesures, notamment sur l'Arve, le Fier (dont les flux sont apparus comme potentiellement plus importants qu'attendu), l'Isère et la Durance. De façon générale, l'effort de quantification des contaminants doit donc se poursuivre sur les affluents du Rhône et du Haut-Rhône pour confirmer les bilans proposés, ce qui a été pris en compte dans les programmations des projets OSR3 et OSR4.

Les calculs sur les chroniques mesurées sont désormais implémentés et réalisés dans la base de données en ligne BDOH/FluxOSR, au fur et à mesure de son alimentation. Des questions méthodologiques restent à discuter au sein de l'OSR pour l'établissement de la chronique continue de concentration en contaminant particulaire à utiliser pour le calcul. La thèse de Marina Launay suggère que l'utilisation de forfaits de concentrations, munis de leurs incertitudes et propres aux régimes hydrologiques de base, de crue et de chasse, est le meilleur compromis entre robustesse et représentativité des variations temporelles significatives des taux de contamination.

6. Références

Launay (2014). Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée, thèse de doctorat, Université de Lyon, 432 pages.

Hydratec (2003). Etude globale pour une stratégie de réduction des crues dues au Rhône. Rapport technique, IRS Institution interdépartementale des bassins Rhône-Saône.

Projet OSR3 (2014) – Livrable 5a

Synthèse sur les méthodologies de quantification des flux de contaminants particulaires dans le Rhône et ses affluents

Jérôme Le Coz (Irstea), version finale du 22/04/2015

1. Introduction

Marina Launay a soutenu publiquement le 20 janvier 2014 à Villeurbanne sa thèse de doctorat intitulée « Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée », menée à Irstea Lyon-Villeurbanne sous la co-direction de Marina Coquery et Jérôme Le Coz. Ces travaux se sont inscrits dans le programme OSR2 (2010-2013).

Cette note a pour objet de synthétiser les principaux résultats obtenus sur les méthodologies de quantification des flux de contaminants particulaires dans le Rhône et ses affluents. Les avancées et réflexions qui sont intervenues depuis au sein du collectif de l'OSR sont également prises en compte.

On ne revient pas ici sur les résultats établis précédemment, en particulier sur la nécessité de disposer d'une chronique continue de débit, ainsi que d'une chronique continue de concentration en MES, établie à partir de prélèvements fréquents ou d'un enregistrement de turbidité étalonnée à partir de prélèvements asservis aux événements hydro-sédimentaires.

L'accent est ici mis sur les résultats originaux en termes de prélèvement des MES pour analyse, de leur caractérisation (granulométrie, teneur en carbone organique), et de l'établissement de la chronique de concentration en contaminant dans les MES, en vue de calculer les flux. On insiste sur les conclusions les plus opérationnelles pour un réseau de suivi comme celui de l'OSR.

2. Importance de la caractérisation des MES en granulométrie et COP

La thèse de Launay (2014), et plus généralement les travaux de l'OSR, ont confirmé l'importance cruciale de caractériser les particules récupérées lors des prélèvements (MES, sédiments et dépôts). Une ségrégation différente des classes granulométriques lors des différentes phases d'échantillonnage peut mener à une comparaison hasardeuse des concentrations en contaminants particulaires, issues de différents sites ou moyens de prélèvement (voir paragraphe suivant). Les particules fines sont en général plus fortement concentrées en contaminants et en carbone organique particulaire (COP) que les particules plus grossières (limons grossiers et sables), en raison d'une surface de complexation plus importante.

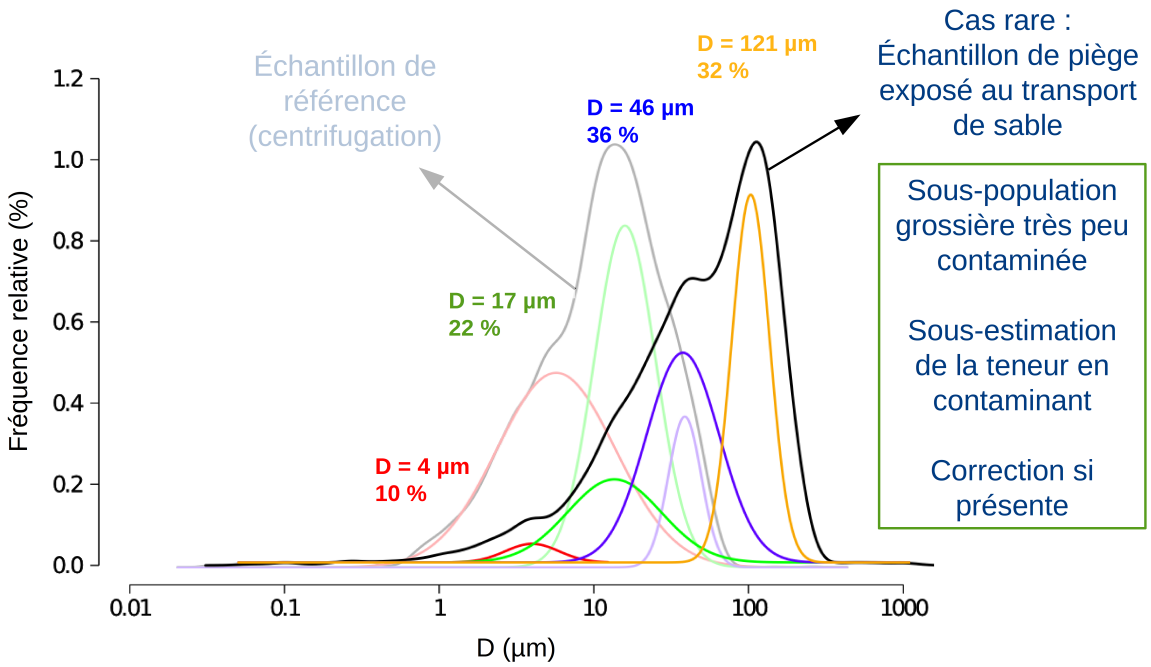
Les granulomètres à diffraction laser fournissent désormais des distributions granulométriques à haute définition, pour un coût d'exploitation raisonnable. Ils se sont donc généralisés par rapport aux techniques de sédimentation ou tamisage traditionnelles. Une intercomparaison de granulomètres laser a été mise en place par l'OSR, incluant des matériaux certifiés, afin de

mieux cerner les limites et les incertitudes de cette technique. La thèse de Lucie Guertault (Irstea/CNR) s'est aussi intéressée à la comparaison des techniques par laser et par colonne de sédimentation (CNR).

Afin de synthétiser l'information la plus complète et représentative possible à partir des distributions granulométriques à haute définition, Launay (2014) a proposé une méthode de décomposition des sous-populations granulométriques par combinaison linéaire de modes gaussiens (en logarithme du diamètre, c'est-à-dire lognormaux sur le diamètre). Cette méthode simple a été implémentée dans un script R et aussi dans un script Matlab, disponibles au sein de l'OSR. Le script R permet de traiter d'un coup l'ensemble des échantillons analysés par l'OSR. L'avantage de cette méthode par rapport à l'usage traditionnel (voire normalisé) de quantiles (d50, d10, d90) ou de cumuls en deçà d'un seuil de coupure (<20µm, <63µm) est d'être ajusté aux populations de particules réellement observées dans les échantillons, dont les limites ne collent pas nécessairement aux seuils arbitraires, et qui sont souvent multimodaux (ce qui rend notamment souvent le d50 non représentatif des particules les plus présentes en volume).

La figure suivante illustre un résultat typique de cette décomposition des distributions granulométriques, appliquée à deux échantillons de MES pris simultanément par piège à particules et par pompage suivi d'une centrifugation, lors du suivi de la chasse de barrage de juin 2012. Pour chaque sous-population sédimentaire (dont le nombre est à déterminer par l'utilisateur), l'outil fournit automatiquement le diamètre moyen, l'écart-type et la pondération, en pourcentage de la distribution totale. Ce cas est spécifique car le piège n'a pas été déployé dans de bonnes conditions : il a été trop exposé au transport de charge sableuse (ce qui aurait été facilement évitable), et on observe l'apparition d'un mode sableux (autour de 100µm) non représentatif des MES prélevées en surface. Le poids de ce mode peut facilement être supprimé de l'échantillon.

Dans cet exemple en conditions « extrêmes », la modification du poids des différents modes granulométriques dans l'échantillon du piège est renforcée, même si un effet similaire est noté en bonnes conditions d'utilisation. Le résultat essentiel obtenu grâce à cette méthode est l'identification de sous-populations sédimentaires dont le d50 est très stable (sur différentes stations et différents événements), et qui se retrouvent dans les échantillons quel que soit le système de prélèvement. Seuls les poids des différents modes peuvent être plus ou moins modifiés, surtout à cause de techniques de prélèvements différentes.



La méthode de décomposition des distributions granulométriques a également été appliquée à des tests de prélèvement réalisés lors de la chasse de juin 2012, pour caractériser les contaminations relatives des sous-populations les plus fines (entre 1 et 80 µm). Pour une même prise d'essai, différents sous-échantillons de MES ont été constitués en récoltant les particules à différentes hauteurs de la feuille de téflon du cylindre de la centrifugeuse du prestataire AMP, et un échantillon composite a également été constitué. Ces différents sous-échantillons ont été analysés en granulométrie, COP, mercure et PCB indicateurs. Les poids des différents modes granulométriques étant différents d'un sous-échantillon à l'autre, il a été possible de calculer les teneurs propres à chacune des trois sous-populations identifiées (voir figure ci-dessous). Ce test et d'autres ont montré que la teneur en COP, mercure et PCB indicateurs n'était pas clairement décroissante avec le diamètre des particules, comme on aurait pu l'attendre. Un lien plus net entre les teneurs et le taux de COP est en revanche apparu.

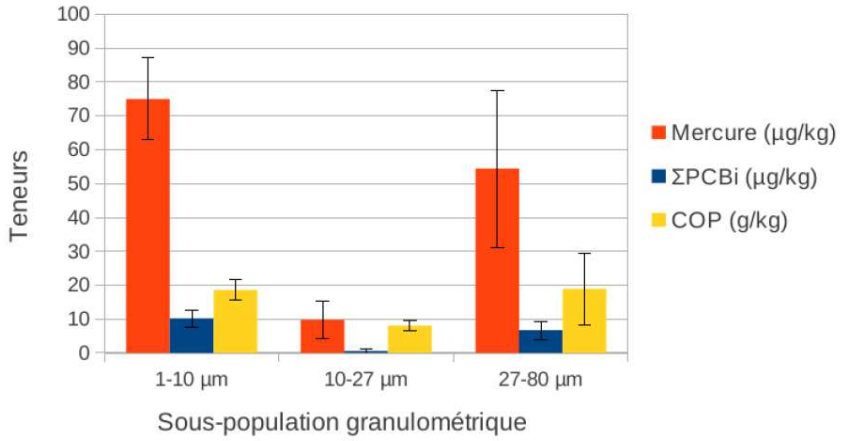


FIGURE 2.13 – Teneurs moyennes en mercure, en somme des 7 PCB indicateurs (∑PCBi) et en carbone organique particulaire par sous-populations granulométriques des sous-échantillons A à E réalisés dans les 6 prélèvements à la centrifugeuse de juin 2012.

Si une normalisation des teneurs en mercure et PCB indicateurs ne permet pas de lisser les différences observées à Jons selon les régimes hydrologiques, en revanche les différences de COP permettent bien de rendre non-significatifs les écarts entre les teneurs forfaitaires, comme illustré sur les résultats ci-dessous.

Granulométrie et COP apparaissent donc bien comme tous deux indispensables pour caractériser les particules des échantillons, la granulométrie plutôt pour maîtriser les différences entre techniques de prélèvement (et l'apparition éventuelle d'un mode sableux non contaminé), le COP étant lui plus efficace pour expliquer les variations temporelles de contamination selon les événements hydro-sédimentaires et les sources.

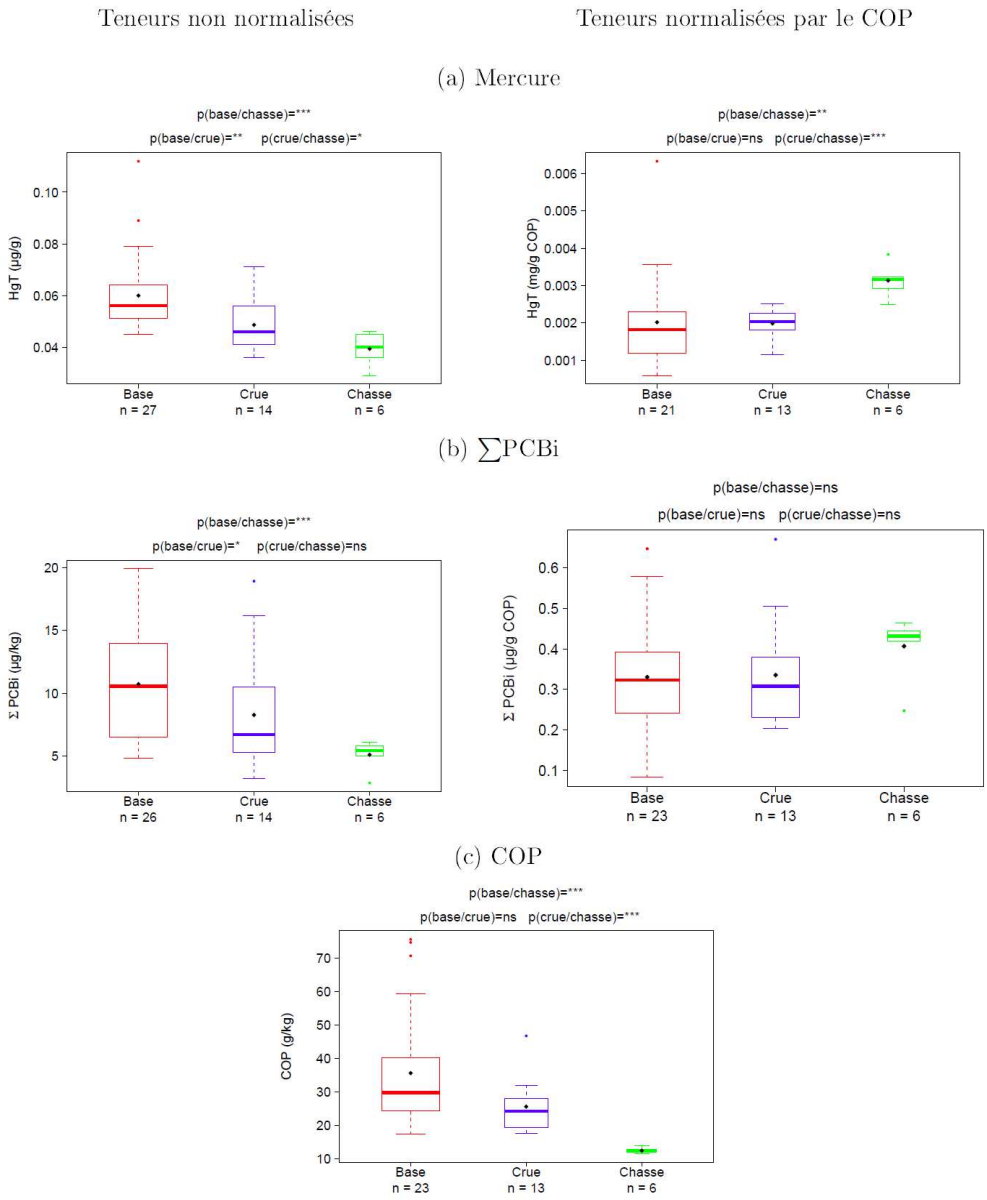


FIGURE 4.19 – (a) Teneurs en mercure (HgT) des MES (b) en somme des 7 PCB indicateurs ($\sum$PCBi) des MES et (c) en carbone organique particulaire (COP) des MES ; non normalisées et normalisées par la teneur en carbone organique particulaire (COP) dans le Rhône à Jons en régime de base, en crue (Q>800 m^3/s) et en période de chasse. (n : nombre de données ; $p(a/b)$: p-value du test de Mann-Whitney-Wilcoxon appliqué aux jeux de données correspondant aux régimes a et b.)

3. Stratégie optimale de prélèvement de MES pour les analyses physico-chimiques

Le choix de la technique de prélèvement de MES en rivière à des fins d'analyses physico-chimiques doit répondre à des contraintes spécifiques :

- une quantité de MES prélevées suffisante pour permettre l'ensemble des analyses ;
- un échantillon de MES représentatif de la phase porteuse des contaminants et de la contamination (représentativité qualitative) ;
- pas de contamination de l'échantillon par le matériel utilisé ;
- un coût acceptable et des conditions de réalisation de l'échantillonnage applicables ;
- pour l'objectif d'établir des flux : représentativité temporelle dans le cas d'un échantillon intégré.

Un résumé comparatif des différentes techniques de prélèvement est proposé par Launay (2014) sous la forme du tableau suivant :

Tableau 2.1 – Comparaison des systèmes de prélèvement de MES ou de sédiments pour les analyses physico-chimiques. Le nombre d'étoiles indique qualitativement la performance ou l'importance relative de chaque critère d'évaluation, du moins satisfaisant (*) au plus efficace (***)

Technique de prélèvement	Quantité prélevée	Taille des particules échantillonnées (μm)			Position dans la section	Représentativité temporelle	Coûts		Technicité	Conditionnement au laboratoire
		1-10	10-27	27-80			achat	usage		
Manuel	*	***	***	***	suspension	instant à qqs jours	*	*	*	***
Centrifugation en continu	**	***	***	*	suspension	1-5 h	***	***	***	*
Piège à sédiments	***	*	**	***	suspension et fond	1 à 15 j	**	*	*	**
Prélèvement automatique	*	**	**	**	suspension	instant à qqs jours	***	**	**	***
Filtration grand volume	*	**	**	*	suspension	instant	***	**	***	***
Sédiments superficiels	***	*	**	***	fond	mois à année	**	**	**	*
Dépôts de crue	***	*	**	***	suspension et fond	décrue	*	*	*	*
Carottage	**	*	*	***	fond	années	***	***	***	***

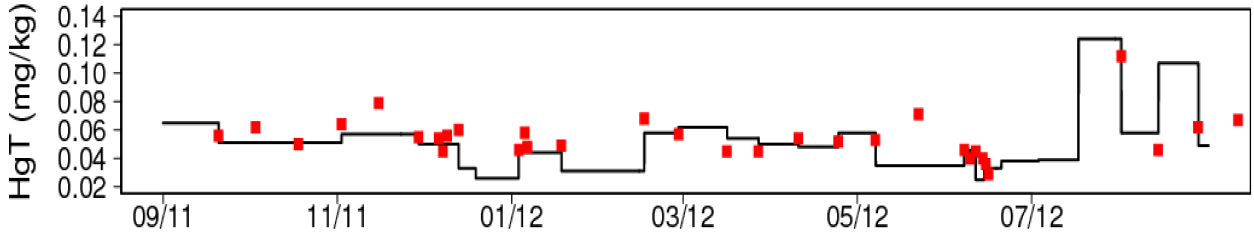
Launay (2014) a testé plusieurs techniques de prélèvement au cours de sa thèse, dont trois qui se sont révélées inadaptées pour l'objectif de suivi des teneurs en contaminant et d'établissement des flux de contaminants particulaires dans le Rhône. Il s'agit de l'utilisation d'un **préleveur automatique réfrigéré** asservi à la turbidité pour prélever pendant les crues (masse trop faible et dysfonctionnements fréquents), d'un **système de filtration in situ** d'un grand volume d'eau brute (colmatage avant obtention d'une masse suffisante) et du **prélèvement de dépôts de crue** (doutes sur la représentativité temporelle et qualitative).

Elle a donc finalement privilégié une stratégie de prélèvement s'appuyant sur :

- des prélèvements intégratifs à l'aide du modèle normalisé de **pièges à particules** en inox utilisé par le programme allemand "Environmental Specimen Bank" ;
- et des prélèvements ponctuels de contrôle réalisés à l'aide de **prélèvements directs** (manuels ou automatiques) et par **centrifugeuse continue** (mobile ou fixe).

La combinaison de ces deux méthodes apparaît en effet comme la meilleure stratégie pour un suivi temporel représentatif, normalisé et généralisable à coût réduit (pièges), avec des vérifications ponctuelles, plus coûteuses et à représentativité spatio-temporelle limitée, mais moins suspectes de présenter des effets de ségrégation des particules selon leur granulométrie (prélèvements directs ou centrifugation). Cette approche mixte est mise en œuvre systématiquement sur les stations temporaires de l'OSR (de l'Arve à l'Isère, puis jusqu'à la mer), et depuis 2011 à la station de Jons, comme visible ci-dessous et dans la base de données BDOH.

Mercure dans les MES du Rhône à Jons en 2011-2012



Un article scientifique est en préparation sur la représentativité des échantillons de MES obtenus avec les pièges intégratifs, à partir des comparaisons systématiques réalisées à Jons et lors du suivi intensif des opérations de chasse sur le Haut-Rhône en juin 2012. Le programme OSR4 prévoit également une étude de ces pièges en conditions hydro-sédimentaires contrôlées au laboratoire. Ces travaux permettront de quantifier les éventuels biais sur les teneurs issues des échantillons de pièges, selon les substances et les conditions de site, notamment. Une trop forte exposition à du transport de particules grossières près du fond peut et doit être évitée, quitte à protéger les pièges du flux principal. Il est également possible que la sous-représentation des particules les plus fines ait un impact un peu plus significatif sur les métaux et le mercure que sur les polluants organiques. Une normalisation par le COP semble rendre compte efficacement du biais opéré sur les particules. Ces résultats préliminaires restent à confirmer plus fermement dans la suite de l'OSR.

Les pièges intégratifs n'en demeurent pas moins un instrument à fort potentiel pour un réseau de suivi comme l'OSR, permettant une approche de type "Environmental Specimen Bank" (ESB) telle que mise en oeuvre dans des pays comme l'Allemagne (et avec le même modèle de piège intégratif que l'OSR). Au lieu d'analyser tous les échantillons prélevés au fur et à mesure, alors qu'on ne sait pas déjà quelles seront les substances critiques à l'avenir, ni les techniques d'analyse les meilleures à l'avenir, sans compter les problèmes de discontinuité de protocole au cours des années, l'objectif d'un "Environmental Specimen Bank" est de

constituer une banque d'échantillons (avec prélèvement normalisé, base de données propre, bonnes conditions de conservation), disponible pour réaliser d'un coup l'analyse de l'évolution long-terme d'une substance critique, au moment où la crise ou la question survient, avec un seul laboratoire d'analyse et un seul protocole. A posteriori, il serait même plus facile de sélectionner les échantillons les plus intéressants à analyser, quitte à rajouter des analyses ciblées en fonction des premiers résultats. En bref, accumuler les prélèvements semble opérationnellement plus pertinent que d'accumuler les analyses, ce qui n'empêche pas la nécessité de réaliser quelques analyses en contrôle en temps réel, et de bien caractériser les particules en granulométrie et COP comme vu au paragraphe précédent. Plusieurs articles sur l'évolution long-terme de substances dans les MES à partir d'ESB sont sortis récemment en Allemagne, permettant de montrer l'effet d'interdictions ou de changement de pratiques sur les teneurs dans l'environnement.

Enfin, il serait extrêmement intéressant de croiser ce type de suivis avec les enregistrements stratigraphiques issus d'**archives sédimentaires** (carottages), qui permettent localement de remonter l'historique des contaminations sur des décennies. Il convient alors de caractériser les particules (notamment la présence de particules grossières non porteuses dans les dépôts) et leur origine, en tenant compte des mélanges incomplets dans un réseau hydrographique aussi complexe que celui du Rhône, avec ses aménagements et ses annexes fluviales.

4. Méthodes de calcul des flux de contaminants particulaires

A partir du suivi bihebdomadaire réalisé à la station de Jons, Launay (2014) pu tester les principales méthodes de calcul de contaminants particulaires, ce qui a permis de définir une stratégie applicable aux différentes stations de mesure de l'OSR, disposant d'une chronique continue de flux de MES.

En pratique, ces différentes méthodes de calcul des flux sont maintenant directement liées à la façon d'établir la chronique continue de concentration dans BDOH selon la substance considérée et selon les prélèvements disponibles (pièges intégratifs, prélèvements directs ou centrifugation, suivi ponctuel ou pérenne dense, interpolation des mesures ou valeurs forfaitaires selon situation hydrologique). Notons que l'emploi de BDOH permet que le calcul de flux soit établi par le laboratoire spécialiste de la substance considérée, alors que précédemment la répartition des tâches se faisait selon la gestion de la chronique de MES.

Launay (2014) a ainsi appliqué les 5 méthodes de calcul suivantes pour établir le flux de Mercure et de somme des PCB indicateurs dans le Rhône à Jons sur l'année hydrologique 2011-2012 :

- **méthode A :** détermination d'une teneur moyenne annuelle de contaminant à partir des données collectées pendant l'année et sa multiplication par le flux de MES de l'année (flux FA) ;
- **méthode B :** multiplication de la teneur mesurée lors d'un prélèvement par le flux de MES mesuré jusqu'au prélèvement suivant (flux FB) ;
- **méthode C** : interpolation linéaire des teneurs en contaminants entre deux prélèvements et multiplication point à point par la chronique continue de flux de MES (flux FC) ;

- **méthode D :** utilisation d'une teneur moyenne pour chacun des 3 régimes hydrologiques identifiés : régime de base (Q<800 m3/s), les périodes de crue (Q>800 m3/s) et la période des chasses de barrage de juin 2012 (flux FD) ;
- **méthode E :** utilisation des teneurs en mercure et en somme des PCBi mesurées dans les MES collectées avec le piège à sédiments installé à la station de Jons. La teneur mesurée dans le piège est utilisée sur la période d'exposition du piège (flux FE).

Les flux obtenus avec les 5 méthodes de calcul sont présentés sur la figure suivante, en distinguant la contribution des périodes de base (rouge), crues (bleu) et chasses (vert) :

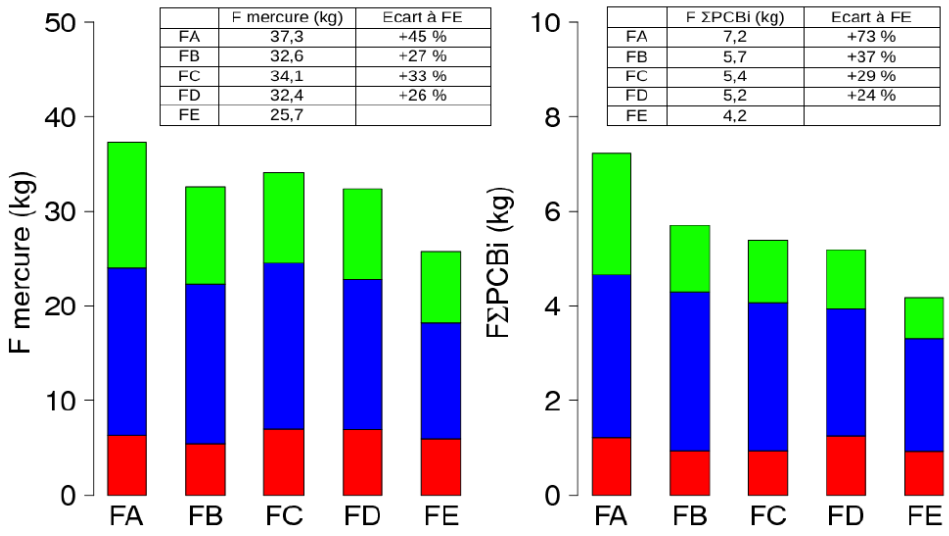


FIGURE 4.23 – Flux de mercure et somme des 7 PCB indicateurs (∑PCBi) dans le Rhône à Jons pendant les périodes de régime de base, de crue et de chasse de l'année hydrologique 2011-2012, calculés selon les A, B, C, D et E.

Les flux calculés avec les différentes méthodes ne présentent pas de différences majeures, eu égard aux incertitudes liées aux techniques de prélèvements et d'analyse. Cela vient du fait que les flux de contaminants particulaires à Jons sont principalement déterminées par les variations de flux de MES, les variations de teneurs en contaminants dans les MES étant très inférieures.

On note cependant qu'avec la méthode A, la contribution de la période des chasses (en vert) est surestimée (surtout pour les PCB), la méthode ne tenant pas correctement compte des variations temporelles observées dans les teneurs en contaminants. Le flux total est alors légèrement surestimé.

La méthode E semble, elle, conduire à une légère sousestimation des flux, surtout en périodes de crues et de chasses. Cela pourrait être dû à un biais granulométrique (perte des plus fines) lié au prélèvement par piège à particules. Ceci étant, le flux établi reste tout à fait

cohérent avec les flux issus du suivi fin, ce qui illustre l'intérêt d'un dispositif intégratif dans le temps, bien moins coûteux que le suivi fin réalisé ou les 15 jours à Jons et Arles seulement. Launay (2014) a par ailleurs montré que les flux établis à partir de suivis non-intégratifs lâches (4 prélèvements par an) aboutissaient à de bien plus grands écarts de flux cumulés.

Les résultats de Launay (2014) et les échanges au sein de l'OSR nous amènent à proposer la stratégie suivante pour les stations de flux de l'OSR dans BDOH :

- **Suivi par centrifugeuse à pas de temps fin** (Arles, Jons en doublon) : ***méthode C*** (avantages : méthode de référence, capture de la variabilité temporelle à condition que le pas de temps de 15 jours soit suffisant et que les variations quantifiées soient significatives au vu des incertitudes de prélèvement et d'analyse) ;
- **Suivi avec piège intégratif en continu** (Jons pérenne, stations temporaires) : flux établis avec la ***méthode E***, avec contrôle régulier des teneurs à la centrifugeuse ou par prélèvement direct (avantages : coût, facilité d'emploi, intégration, contrôles ponctuels) ;
- **Absence de prélèvements en continu** (stations temporaires, stations documentées par d'autres) : ***méthode D***, après définition de teneurs moyennes fonctions des principaux régimes hydrologiques identifiables.

En pratique, toutes ces méthodes sont utilisables avec l'outil BDOH, selon la chronique continue de concentration que le producteur de données choisit d'établir et d'utiliser pour le calcul des flux. Pour la méthode C, il suffit de bancariser le suivi ponctuel comme étant la chronique continue à utiliser. Pour la méthode E, on bancarise la chronique discontinue de teneur issues des prélèvements intégrés (avec date-temps début et fin de prélèvement), et un script R a été développé pour transformer cette chronique discontinue en une chronique continue en paliers (les teneurs issues de prélèvements directs et centrifugation est utilisée en contrôle). Pour la méthode D, une chronique continue en paliers doit être établie à partir de la chronique de débit et des conditions définissant les différents régimes.

Rappelons que ces différentes options ne doivent a priori pas entraîner de différences majeures dans les estimations de flux annuels, par rapport aux incertitudes sur les flux de MES. Si l'emploi de pièges intégratifs est recommandé pour intégrer les fluctuations temporelles des particules, rappelons qu'un contrôle régulier par des prélèvements directs ou par centrifugeuse reste indispensable pour s'assurer de l'absence de biais de prélèvement, ou le quantifier.

5. Référence

Launay (2014). Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée, thèse de doctorat, Université de Lyon, 432 pages.

Projet OSR3 (2014) – Livrable 5b

Première synthèse sur le choix des substances à suivre pour la mesure des flux de contaminants particulaires

Marina Coquery (Irstea), version finale du 12/06/2015

Ce rapport correspond au livrable 5b de l'avenant n°1 à la convention n°2013 2902 du 19/12/2013 établie entre Irstea et l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse (AE RMC).

1. Introduction

Une action importante de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR) est la quantification des flux de matières en suspension (MES) et de contaminants particulaires associés, à l'échelle du Rhône du Léman à la mer et de ses principaux affluents. Pour répondre à cet objectif, un réseau de stations de suivi en continu des concentrations en MES et de prélèvements de particules a été mis en place depuis 2010-2011 (programmes OSR1 et 2). Le programme OSR3 a concentré les efforts sur les axes identifiés par les partenaires techniques et financiers comme prioritaires, en visant d'une part, à assurer la continuité des mesures réalisées et prévues dans l'axe III du futur programme de l'OSR4 et d'autre part, à anticiper sur les substances à suivre dans le futur.

Cette note a pour objet de proposer une synthèse des résultats des analyses de contaminants réalisées par Irstea (mercure et contaminants organiques hydrophobes) sur une sélection d'échantillons de MES prélevés dans le Rhône entre 2011 et 2013. Les prélèvements ont été réalisés par les laboratoires Irstea, CEREGE, IRSN et MIO sur le réseau d'observation.

Les analyses du réseau OSR portent en priorité sur les paramètres suivants : la granulométrie, le carbone organique particulaire et les concentrations de trois familles de contaminants : métaux et mercure, polychlorobyphényls indicateurs [PCBi], et radionucléides. En complément, des analyses d'autres substances organiques hydrophobes, (prioritaires de la directive cadre sur l'eau [DCE] et autres substances pertinentes) ont été réalisées par sous-traitance.

Cette synthèse des résultats reprend les principaux acquis du stage de P. Sabot (réalisé de février à août 2013 à Irstea), portant sur les substances organiques hydrophobes et le mercure, et présente également une analyse globale des résultats d'analyses chimiques obtenus fin 2014 (sur les échantillons collectés entre 2011 et 2013). L'accent est mis ici sur les résultats en termes de qualité de la donnée et de fréquences de quantification obtenues en fonction des performances des méthodes (limite de quantification). Une mise en perspective de ces résultats est réalisée à l'aide d'une comparaison avec les résultats obtenus dans les réseaux de surveillance de l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse (AE RMC).

2. Choix des paramètres et substances à analyser

Afin d'établir la liste des substances à analyser dans les matières en suspension, les éléments suivants ont été pris en compte :

i) les recommandations de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60/EC) et du guide européen CMA (EC 2010) sur les substances prioritaires à suivre dans les sédiments, en fonction notamment de leurs propriétés physico-chimiques (i.e., métaux et substances organiques hydrophobes de log Kow >3 à 5) ;

ii) les recommandations du rapport AQUAREF sur le choix de la matrice pour la surveillance des substances prioritaires et polluantes hydrophobes (Schiavone et Coquery, 2011)[1] ;

iii) les travaux sur les résultats du réseau « Eau & MES » de l'AE RMC sur le suivi de polluants dans les MES du Rhône entre 2000 et 2009 (plusieurs études portant sur l'analyse de ces résultats au regard des méthodes et performances analytiques) (Roux, 2011 ; Linne, 2011 ; Sabot, 2013 ; Angot et al. 2014) ;

iv) les limites de quantification recommandées par AQUAREF pour la surveillance de substances prioritaires hydrophobes dans les sédiments (LQsed) (Lionard et Coquery, 2012)[2] ;

v) l'équipement disponible dans les laboratoires partenaires de l'OSR et les performances analytiques des laboratoires (partenaires et sous-traitants) ;

vi) le budget disponible.

Ainsi, les polychlorobiphényles indicateurs (PCBi) et le mercure ont été analysés par Irstea, les métaux (ou éléments trace métalliques, ETM) par le CEREGE, les radioéléments par l'IRSN ; alors que d'autres composés (PCB-DioxinLike (PCB-DL), hydrocarbures aromatiques polycycliques [HAP], organoétains, (Di(2-éthylhexyl) phtalates [DEHP], alkylphénols [AKP]) ont été analysés par sous-traitance (Cf. Tableau 1).

De plus, à partir du 21 mars 2013, l'analyse des substances organiques hydrophobes à Irstea a inclus d'autres composés en sus des PCBi : 11 PCB-DL, 8 pesticides organochlorés (OCL) et 6 polybromodiphényléthers (PBDE).

Enfin, le carbone organique particulaire (COP) et la granulométrie sont systématiquement analysés car ils permettent d'interpréter les résultats des teneurs en contaminants (Cf. Launay, 2014).

[1] Afin de conclure quant à la pertinence du suivi des composés dans la matrice sédiment ou dans l'eau, cette étude a évalué les fréquences de quantification des substances prioritaires et polluantes accumulables dans les sédiments du réseau de surveillance de l'AE RMC pour la période 2007-2009.

[2] Ce rapport donne des recommandations en termes de limites de quantification pour la matrice sédiment (LQsed) pour 28 substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau (24 substances organiques hydrophobes [log Kow>3] et 4 métaux). Il n'existe pas de norme de qualité environnementale dans les sédiments ou les MES dans la réglementation française ou européenne.

Tableau 1 : Paramètres analysés dans les MES, nombre de substances par famille et laboratoires (partenaires OSR ou *sous-traitants*)

Paramètre ou famille (nb de substances)	**Laboratoire**
Mercure	Irstea
Polychlorobiphényles indicateurs [PCBi] (7) Polychlorobiphényles-DioxineLike [PCB-DL] (11) Pesticides organochlorés [OCL] (8) * Polybromodiphényléthers [PBDE] (7) *	Irstea
PCB-DioxinLike [PCB-DL] (12)	*Al-West (Pays-Bas)*
Organoétains [OTC] (9)	*Laboratoire de Rouen*
Hydrocarbures aromatiques polycycliques [HAP] (16)	Laboratoire de Rouen
Alkylphénols [AKP] (6)	*La Drôme Laboratoire*
Di(2-éthylhexyl)phtalate [DEHP]	*La Drôme Laboratoire*
Carbone organique particulaire [COP]	*INRA d'Arras* et MIO (Haut-Rhône et Bas-Rhône)
Granulométrie	Irstea et CEREGE (Haut-Rhône et Bas-Rhône)
Eléments traces métalliques [ETM] (7)**	CEREGE
Radioéléments **	IRSN

* analysés à partir du 21 mars 2013 ; ** résultats sur ces paramètres non discutés dans ce rapport.

3. Analyses physico-chimiques réalisées sur les MES

Pour rappel, le réseau de suivi OSR des concentrations en MES et des contaminants associés comprend des stations pérennes sur le Rhône (Jons pour le Haut-Rhône et Arles pour le Bas-Rhône) et des stations temporaires sur les affluents. Les prélèvements de MES pour le suivi qualitatif sont effectués sur les stations de suivi turbidimétrique à des fréquences établies en fonction du régime hydrologique de chaque cours d'eau. Les prélèvements sont réalisés à l'aide de pièges à particules, de prélèvements manuels ou de centrifugeuses en continu (Cf. Angot et al. 2013 ; Le Bescond et al. 2015).

Les analyses chimiques ont été réalisées sur une sélection d'échantillons, afin d'avoir une représentativité spatiale (Rhône à Jons et Arles ; et quelques affluents) et temporelle (régime de base/ crue) suffisante.

Le choix des familles de substances et des échantillons à analyser a été orienté par différents critères :

- la quantité d'échantillon disponible, qui varie de quelques grammes pour la centrifugeuse à plusieurs centaines de grammes pour un piège. Ainsi, par exemple, l'analyse de PCB-DioxinLike par le laboratoire Al-West n'a été pratiquée que sur les MES issues de pièges car elle nécessite une prise d'essai conséquente (environ 30 g poids sec) ;
- le régime hydrologique (régime de base, période de crue) ;
- l'incompatibilité entre la méthode de prélèvement utilisée et certaines analyses. C'est le cas de la centrifugeuse mobile : aucune analyse de HAP n'a été effectuée sur des MES issues de ce mode de prélèvement car les gaz d'échappement du groupe

électrogène qui alimente la centrifugeuse mobile en électricité peuvent possiblement contaminer les prélèvements ;

- le coût des analyses (par famille) et le budget disponible (programme OSR2).

Les analyses des substances déjà listées lors du programme OSR2 (Cf. Angot et al. 2013) ont été poursuivies en 2013-2014. Les méthodes d'analyse et les performances analytiques (limite de quantification et incertitudes) sont détaillées dans le tableau 2. Le nombre d'échantillons analysés par famille de substances est récapitulé dans le tableau 3.

4. Importance des limites de quantification sur les fréquences de quantification des substances

4.1. Résultats préliminaires sur les données de contaminants dans les MES

Lors de son stage, P. Sabot (2013) a mis en œuvre une méthode d'analyse des PCBi, OCL et PBDE à Irstea. Les performances de cette méthode ont été un peu améliorées par la suite (Cf. Annexe et Tableau 2, avec les limites de quantification [LQ] préliminaires et les LQ actuelles, respectivement, pour ces 3 familles de substances). Il a également réalisé une première étude sur les données de contaminants dans les MES (analyses réalisées à Irstea et en sous-traitance), et a porté un intérêt particulier à la qualité du jeu de données. Les enseignements principaux de ce travail sont résumés ci- après.

Les fréquences de quantification (FQ) des substances organiques hydrophobes mesurées dans les MES à la station de Jons dans le cadre de l'OSR ont été comparées à celles obtenues dans le cadre du Réseau « Eau et MES » de l'AE RMC (2000-2009) (Cf. Annexe).

Le calcul des fréquences de quantification (FQ) a permis de confirmer l'importance de la limite de quantification (LQ) d'une méthode analytique. Les LQ pour le réseau « Eau & MES » de l'AE RMC étaient plus élevées pour la majorité des substances étudiées. De manière générale, la FQ est plus élevée lorsque la LQ est plus faible.

Dans le cas de l'analyse du mercure, diminuer la LQ de 0,2-0,5 µg/g (réseau « Eau & MES » de l'AE RMC) à 0,01 µg/g (OSR, Irstea) a permis d'augmenter la FQ de 32 % à 100%.

Pour les PCBi, les LQ du projet OSR sont un peu plus faibles que celles du réseau « Eau & MES » (0,5 – 0,75 µg/kg contre 1 µg/kg). Les PCB les plus légers (PCB 28 et PCB 52) ont toujours une FQ très faible, alors que les PCB plus lourds (PCB 153 et 180) sont quantifiés sur une plus forte majorité d'échantillons (> 95% contre 75% pour le réseau « Eau & MES » de l'AE RMC).

Dans le cas des PCB-DL (analysés en sous-traitance), la plupart des congénères analysés ont une FQ proche de 100% (seul le PCB 114 a une FQ de 86%), avec une LQ de 0,001 à 0,01 µg/kg, soit de 100 à 1000 fois plus faible que pour les analyses du réseau « Eau & MES » de l'AE RMC. Dans ce cas, seul le PCB118 a été quantifié.

Dans le cas des alkylphénols, les résultats sont assez semblables entre les deux jeux de données pour une même LQ de 10 µg/kg, à l'exception des nonylphénols. La FQ est de 100% pour les résultats OSR, alors qu'ils n'ont pu être quantifiés sur aucun des échantillons du réseau « Eau & MES » de l'AE RMC. Une hypothèse probable est un problème de nomenclature entre le laboratoire sous-traitant et l'agence de l'eau. Une confusion entre les

composés 4-nonylphénols, nonylphénols et 4-n-nonylphénol est possible et pourrait expliquer cette erreur.

Pour les OCL et les PBDE, les résultats sont similaires entre les données OSR et celles de l'AE RMC, avec une FQ nulle quelle que soit la LQ observée (1 µg/kg dans le meilleur des cas). La méthode d'analyse a été améliorée par la suite et a permis d'obtenir une LQ diminuée de moitié pour certaines des substances.

4.2. Etude globale de l'ensemble des résultats de l'OSR

Le Tableau 2 synthétise les performances analytiques par substance. Les LQ atteintes par les laboratoires partenaires et en sous-traitance sont toutes inférieures ou égales aux LQ recommandées par AQUAREF (Cf. Lionard et Coquery, 2012, 2014).

Le Tableau 3 présente les FQ par substance pour l'ensemble des échantillons de MES analysés dans le cadre de l'OSR (échantillons collectés entre 2011 et 2013).

On observe que les FQ sont supérieures à 80% pour le DEHP, pour 4 des 7 PCBi (sauf PCB28, 52 et 118) et la plupart des HAP. Les FQ sont supérieures à entre 35% et 60% pour la plupart des OCL, et sont égales à 51 et 77 % pour 2 AKP (les autres AKP ne sont pratiquement jamais quantifiés). De plus, les FQ sont de 100% pour le mercure (Le Bescond et al., 2015).

Des différences importantes de FQ sont également observées entre les sites pour plusieurs substances, même si le jeu de données est encore assez restreint pour les affluents. Ainsi, même avec des FQ globalement inférieures à 15% dans le cas des PBDE, les données acquises peuvent s'avérer utiles pour la mise en évidence de l'origine (affluent) de certains contaminants (FQ de 50 à 100% pour 3 congénères sur la Bourbre). Autre exemple, les FQ sont de 100% pour plusieurs OCL sur la Saône et à Arles, et sont nettement supérieures à celles observées dans le Rhône à Jons.

En revanche, pour les PCB-DL, il est nécessaire de mettre en œuvre une méthode de pointe (HRSM) pour obtenir des FQ élevées. La LQsed recommandée de 1 µg/kg n'est pas suffisante, puisque les concentrations dans les MES sont plus faibles pour la plupart des congénères (sauf le PCB118, qui est aussi un PCBi).

Le tributylétain est très peu quantifié (FQ 9%), mais plusieurs autres composés de cette famille le sont plus fréquemment (mono et dibutyl étains et octylétain), de façon assez uniforme selon les sites.

Ces résultats confirment la pertinence de la liste des composés hydrophobes à surveiller dans les sédiments établie par AQUAREF (Cf. Shiavone et Coquery, 2011), ainsi que celle des LQsed recommandées pour une majorité des substances étudiées (Cf. Tableau 2). Il semble donc que ces LQsed sont aussi applicables dans le cas des MES prélevées dans le bassin du Rhône.

En conclusion, si l'on considère les fréquences de quantification et la faisabilité en terme de performance analytique (atteinte des LQ par les laboratoires de routine), le suivi des substances suivantes semble pertinent : métaux, mercure, PCBi, HAP, AKP, DEHP.

En revanche, les performances actuelles des méthodes de référence ne sont pas suffisantes, notamment pour le calcul des flux, pour les PBDE et les PCB-DL (méthode Aquaref-Irstea) et le tributylétain.

Tableau 2 : Limite de quantification par substance et méthode d'analyse

Famille	Substance	Laboratoire	Méthode d'extraction	Méthode d'analyse	Norme /méthode référence	LQ (µg/kg)	Incertitude élargie (%)	LQsed rec* (µg/kg)
Hg	Mercure total	Irstea	MO	AAS autom.	EPA 7473 Aquaref MA02	10	16	10
PCBi	PCB 28	Irstea	ASE	GC-ECD	XP X33-012 Aquaref MA49	0,5-1.0	30-60	
	PCB 52					0,8-1,0		
	PCB 101					0,5-1,0		
	PCB 138					0,5-1,0		
	PCB 153					0,5-0,8		
	PCB 180					0,5		
	PCB 118					0,5-1,0		
PCB-DL	PCB 77	Irstea	ASE	GC-ECD	XP X33-012 Aquaref MA49	1,0		1
	PCB 81					0,5		
	PCB 105					0,5		
	PCB 123					1,0		
	PCB 126					0,5		
	PCB 156					0,5		
	PCB 157					0,5		
	PCB 167					0,5		
	PCB 169					0,5		
	PCB 189					0,5		
	PCB 118					0,5		
PCB-DL	PCB 77	Al West	Non communiquée	GC-HRMS	EPA 1613 et EN 03/02/1948	0,001		1
	PCB 81					0,001		
	PCB 105					0,01		
	PCB 123					0,01		
	PCB 126					0,001		
	PCB 156					0,01		
	PCB 157					0,01		
	PCB 167					0,01		
	PCB 169					0,001		
	PCB 189					0,01		
	PCB 114					0,01		
	PCB 118					0,01		
PBDE	BDE 28	Irstea	ASE	GC-ECD	XP X33-012 Aquaref MA49	0,5		5
	BDE 47					0,5		
	BDE 99					0,5		
	BDE 100					0,5		
	BDE 153					1,0		
	BDE 154					0,5		
OCL	Hexachlorobenzène (HCB)	Irstea	ASE	GC-ECD	XP X33-012 Aquaref MA49	0,5		1
	Pentachlorobenzène (PeCB)					0,5		
	Hexachlorobutadiène (HCBD)					0,5		
	γ hexachlorocyclohexan (gHCH)					1,0		
	ppDDE					0,5		
	ppDDD					1,0		
	opDDT					1,0		
	ppDDT					1,0		
HAP	Naphtalène	Laboratoire de Rouen	ASE	GC-MS	XP X33-012	1	10-70	10
	Acénaphtylène					1		
	Acénaphtène					1		
	Fluorène					1		
	Phénanthrène					1		
	Anthracène					1		
	Fluoranthène					1		
	Pyrène					1		
	Benzo(a)anthracène					1		
	Chrysène					1		
	Benzo(b)fluoranthène					1		
	Benzo(k)fluoranthène					1		
	Benzo(a)pyrène					1		
	Indéno(1,2,3-cd)pyrène					5		
	Dibenzo(a,h)anthracène					5		
	Benzo(g,h,i)périlène					5		
AKP	4 nonylphénols ramifiés	La Drôme Laboratoire	ASE	GC-MS	Méthode interne dérivée de la norme XP X33012	10	40	10
	Nonylphénols							
	4-n-nonylphénol							
	Octylphénol (p-n-octylphénol)							
	Para-tert-octylphénol							
	4-ter-butylphénol							
OTC	Monobutylétain	Laboratoire de Rouen	Ethylation par NaBEt4 et extraction liquide-liquide par de l'isooctane	GC-MS	XP T 90-250 modifiée	2 µg Sn/kg	40	5 (0,006)
	Dibutylétain							
	Tributylétain							
	Triphénylétain							
	Octylétain							
	Dioctylétain							
	Diphénylétain							
	Trioctylétain							
	Monophénylétain							
Phtalates	Di(2-éthylhexyl)phtalate [DEHP]	La Drôme Laboratoire	ASE	GC-MS	Méthode interne dérivée de la norme XP X33012	100	29-35	100

*** LQsed recommandée** : valeurs issues des rapports AQUAREF (Lionard et Coquery, 2012, 2014)

Tableau 3 : Fréquence de quantification pour les substances analysées dans l'OSR
(statistiques sur les concentrations calculées uniquement sur les valeurs quantifiées)

Famille	Substance	Tous sites et modes de prélèvement confondus								
		n	Date	Moyenne	SD	Médiane	Min	Max	n>LQ	Freq(%)
PCBi	PCB 28	255	2011-2013	1,45	1,17	1,03	0,50	5,53	40	16
	PCB 52			3,13	3,49	1,64	0,83	17,11	43	17
	PCB 101			2,85	3,73	1,78	0,56	25,02	224	88
	PCB 138			4,13	4,12	2,97	0,51	33,61	248	97
	PCB 153			4,33	4,78	2,78	0,50	36,94	249	98
	PCB 180			2,83	4,14	1,84	0,55	42,43	227	89
	PCB 118	93		1,94	1,97	1,12	0,59	8,85	61	66
PCB-DL Al West	PCB 77	49	2011-2013	0,112	0,136	0,045	0,012	0,575	49	100
	PCB 81			0,018	0,020	0,008	0,002	0,097	49	100
	PCB 105			0,730	0,884	0,320	0,055	3,900	49	100
	PCB 123			0,140	0,158	0,066	0,012	0,602	49	100
	PCB 126			0,009	0,011	0,005	0,002	0,057	46	94
	PCB 156			0,362	0,511	0,152	0,021	2,910	45	92
	PCB 157			0,071	0,083	0,031	0,010	0,429	45	92
	PCB 167			0,209	0,334	0,087	0,014	1,970	44	90
	PCB 169			0,008	0,025	0,003	0,001	0,169	43	88
	PCB 189			0,060	0,092	0,028	0,010	0,549	43	88
	PCB 114			0,039	0,038	0,018	0,011	0,153	36	73
	PCB 118			2,054	2,577	0,805	0,130	11,200	46	94
PBDE	BDE 28	58	2013	2,32	1,89	1,41	1,06	4,49	3	5
	BDE 47			1,60	0,60	1,48	0,93	2,53	8	14
	BDE 99			1,93	1,04	1,67	0,96	3,85	6	10
	BDE 100			2,61	1,24	2,45	1,48	4,05	4	7
	BDE 153			<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0	0
	BDE 154			<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0	0
OCL	HCB	58	2013	1,52	1,12	1,16	0,63	4,54	20	34
	PeCB			2,00	0,85	1,70	0,87	3,87	25	43
	HCBD			1,89	1,30	1,55	0,65	5,07	28	48
	Gamma HCH			0,85	0,28	0,80	0,54	1,75	24	41
	pp-DDE			3,60	2,68	2,86	0,50	12,2	34	59
	pp-DDD			3,12	5,58	1,53	0,54	30,5	32	55
	op-DDT			35,8	32,6	35,8	12,8	58,9	2	3
	pp-DDT			14,6	29,3	5,75	2,76	157	29	50
HAP	Naphtalène	111	2011-2013	7,9	5,9	5,9	1,0	20,7	55	50
	Acénaphtylène			4,3	3,0	3,6	1,0	14,8	105	95
	Acénaphtène			3,5	2,5	2,9	1,0	15,1	74	67
	Fluorène			7,7	10,6	6,1	1,1	107	104	94
	Phénanthrène			114	200	57,0	8,0	1910	111	100
	Anthracène			24,5	96,4	8,8	1,2	979	110	99
	Fluoranthène			157	194	116	15,7	1920	111	100
	Pyrène			129	141	97,3	13,6	1360	111	100
	Benzo(a)anthracène			76,5	125,4	43,2	6,1	1150	111	100
	Chrysène			110	236	60,1	7,5	2390	111	100
	Benzo(b)fluoranthène			125	172	81,2	10,5	1690	111	100
	Benzo(k)fluoranthène			40,1	43,8	30,9	2,0	377	111	100
	Benzo(a)pyrène			59,3	50,2	44,5	3,1	279	111	100
	Indéno(1,2,3-cd)pyrène			55,2	42,4	39,0	6,1	228	109	98
	Dibenzo(a,h)anthracène			14,7	11,0	10,7	5,0	71,8	64	58
	Benzo(g,h,i)périlène			40,9	31,3	29,3	5,8	141	109	98
AKP	4 nonylphénols ramifiés	77	2011-2013	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0	0
	Nonylphénols			304	1402	77	16	10830	59	77
	4-n-nonylphénol			<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0	0
	p-n-octylphénol			36	13	32	19	54	5	6
	Para-tert-octylphénol			118	282	46	13	1577	39	51
	4-tert-butylphénol			15		15	15	15	1	1
OTC	Monobutylétain	140	2011-2013	6,5	4,6	5,1	2,0	24,7	61	44
	Dibutylétain			6,5	8,9	4,1	2,0	50,8	63	45
	Tributylétain			5,1	6,0	3,0	2,0	23,7	12	9
	Triphénylétain			<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0	0
	Octylétain			17,8	24,9	7,8	2,1	141	49	35
	Dioctylétain			3,8	2,0	3,6	2,1	8,3	9	6
	Diphénylétain			3,9	3,5	2,7	2,0	11,0	6	4
	Trioctylétain			4,3	1,9	4,6	2,2	7,9	11	8
	Monophénylétain			4,9	3,3	4,1	2,0	13,2	14	10
Phtalates	DEHP	77	2011-2013	1947	2796	735	103	13994	70	91

4.3. Comparaison des FQ obtenues dans l'OSR avec les données de surveillance de l'AE RMC

Trois rapports AQUAREF ont étudié les performances d'analyse des laboratoires et les FQ à partir des données de surveillance sur les sédiments ou MES de l'AE RMC.

1) Schiavone et Coquery, (2011) ont étudié les concentrations dans les sédiments et les performances des analyses de 26 substances hydrophobes (log Kow>3 et métaux) prioritaires et polluantes, à partir des données du réseau de surveillance pour les sites en cours d'eau du bassin RMC pour la période 2007-2009. Les substances les plus fréquemment quantifiées (FQ> 15%) sont les 4 métaux prioritaires, les HAP et le DEHP.

Les LQ sont généralement plus élevées que celles de l'OSR (facteur 5 à 10 en général) et les FQ dont logiquement nettement plus faibles (cas des HAP, DEHP, PBDE, OCL). Dans le cas des AKP, la LQ est la même. Le fait que les AKP aient été très rarement quantifiés dans les sédiments est peut être dû à une erreur dans les composés à rechercher.

D'autres pesticides ont été recherchés et pratiquement jamais quantifiés (i.e., chlorfenvinphos, chlorpyrifos, pentachlorophénol , trifluraline et 4 pesticides cyclodiènes ; LQ de 5 à 10 µg/kg, sauf 100 µg/kg pour la dieldrine).

2) Lionard et Coquery (2012) ont étudié les performances des analyses des substances prioritaires, à partir des données du réseau MES de l'AE RMC (2000 à 2009).

Les conclusions sont très similaires à celles qui découlent de l'étude des données de surveillance des sédiments décrites ci-avant.

3) Lionard et Coquery, (2014) ont étudié 19 substances ou familles de substances organiques hydrophobes [log Kow>3] et 4 métaux (état écologique et substances candidates du 1er projet de Directive fille 2013).

Les résultats montrent des FQ élevées pour plusieurs familles de contaminants analysées dans le réseau sédiment de l'AE RMC (2000-2012) :

- 100% pour les métaux de l'état écologique, soit Cu, As, Zn et Cr (LQ 200 µg/kg,) ;
- entre 33 et 100% pour les PCDDs et PCDFs (LQ 0,00001 à 0,0006 µg/kg, méthode HRMS) ;
- en revanche, plusieurs autres substances n'ont pas été quantifiées ou très rarement :

  PCB-DL (LQ entre 1 et 10 µg/kg) ; dicolfol, aclonifène, cypermethrine, heptachlore, heptachlore époxide, terbutrine (LQ 10 µg/kg) ; bifénox (LQ entre 10 et 100 µg/kg).
- et pas d'analyses réalisées pour les autres substances : PFOS et ses dérivés, quinoxyfen, hexabromocyclododécanes, diclofénac, β estradiol, et α éthinylestradiol.

De plus, ce rapport donne des informations issues d'une recherche bibliographique sur les LQ atteignables et les gammes de concentrations mesurées dans l'environnement pour 4 autres substances : PFOS et PFOA (composés perfluorés), MCPA, oxadiazon et linuron.

En conclusion, la comparaison des FQ et LQ associées des données acquises dans le cadre de l'OSR avec celles des réseaux de surveillance permet de montrer l'importance des niveaux de performance des méthodes d'analyse pour la quantification (ou non) des substances d'intérêt.

Un certain nombre d'autres substances organiques hydrophobes ont été recherchées dans les MES ou les sédiments des réseaux de surveillance de l'AE RMC. Une recherche de données complémentaires serait nécessaire pour établir la pertinence d'un suivi de certaines substances non quantifiées, en particulier lorsque les LQ étaient élevées ; ou sur des substances d'intérêt étudiées par ailleurs sur le bassin RMC (ex : composés perfluorés, PFOS et PFOA), ou non étudiées dans les sédiments mais retrouvées dans les poissons dans le Rhône (ex : hexabromocyclododécanes, HBCD) (Miège et al. 2012).

Des mesures ciblées de plusieurs autres substances prioritaires ou émergentes (pesticides, médicaments, méthylmercure) ont été effectuées ou sont planifiées (OSR3 – OSR4), et devraient permettre d'apporter des informations complémentaires sur les niveaux de quantification observés dans les MES dans le Rhône et certains affluents.

Le choix des substances à suivre devra être discuté avec les partenaires de l'OSR, et notamment l'AE RMC, afin de proposer une liste des substances à suivre en priorité, selon les objectifs poursuivis, par exemple pour le calcul de flux de contaminants du Rhône vers la mer ou pour le traçage des sources de ces substances (affluents).

Recommandations opérationnelles

Nous confirmons que les méthodes de référence disponibles, et déjà mises en œuvre par les laboratoires des partenaires de l'OSR ou des laboratoires prestataires, permettent d'obtenir des données quantifiables pour les familles de contaminants suivis dans l'OSR : métaux, mercure, PCBi, OCL, HAP, AKP, DEHP.

Les données acquises démontrent que pour les PCB-DL seule une méthode de pointe (HRSM), mise en œuvre par un nombre restreint de laboratoires, permet d'atteindre des LQ suffisantes. Dans le cas des PBDE, les composés sont également peu quantifiés, même si la LQsed recommandée est atteinte. Les données acquises permettent néanmoins de mettre en évidence des différences notables entre les sites étudiés. Dans ce cas, la poursuite du suivi dépend de l'objectif envisagé. Pour les OTC, la FQ dépend des composés analysés. Dans le cas du tributylétain (substance prioritaire), les méthodes actuelles les plus performantes ne permettent pas d'atteindre une LQ suffisante. D'autres composés de cette famille sont en revanche souvent quantifiés (mono et dibutyl étains et octylétain).

Cette étude sur l'ensemble des données acquises sur les teneurs en contaminant dans les MES a permis de confirmer et renforcer la recommandation générale émise dans le rapport de synthèse de l'OSR2 (Angot et al. 2013). A savoir qu'il est essentiel de fiabiliser les analyses chimiques en exigeant des performances analytiques (LQ et incertitudes) en conformité avec les objectifs de suivi, et une continuité des protocoles analytiques, en conservant des échantillons pour des comparaisons interlaboratoires ou en demandant des mesures sur du matériel de référence certifié. Cela implique d'être très sélectif sur les substances à rechercher.

La constitution d'une échantillothèque de MES au sein de l'OSR permettrait de réaliser dans le futur des analyses plus ciblées sur certaines familles de substances prioritaires ou émergentes.

5. Références bibliographiques

Angot et al. (2013). Estimation des flux de contaminants particulaires à Arles et Jons (2011 à 2012). OSR2, Action 6, Livrable OSR, 35p.

Angot et al. (2014). Analyse des données de surveillance de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse pour le calcul de flux de contaminants. OSR2, Action 6, Livrable OSR, 14p.

Cossa D., Coquery M., Nakhlé K. et Claisse D (2012). Fiche Méthode MA02, Mercure, Méthode d'analyse dans les sédiments, les boues et le biote. Aquaref.

E.C. (2010). CMA. Guidance on Surface Water Chemical Monitoring under the Water Framework Directive. Guidance Document no 25. Technical Report 210.3991. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive, EC, Brussels, Belgium. 82p.

Launay M. (2014). Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. Irstea, Université Lyon 1. Thèse de doctorat. 478p.

Le Bescond et al. (2015). Rapport sur le suivi du réseau OSR de mesure des flux de matières en suspension et de contaminants particulaires et la bancarisation des données pour les années 2013 et 2014 (OSR3), Irstea, 14p.

Linne C. (2011). Estimation des flux de contaminants dissous et particulaires sur le bas Rhône et ses affluents à partir des données du réseau de surveillance de l'AE RMC. Mémoire de D.E.A., Université de la Méditerranée, Centre d'Océanologie de Marseille. 47p.

Lionard E., Coquery M. (2012). Recommandations de performances à exiger pour la surveillance de substances prioritaires hydrophobes dans les sédiments continentaux. Rapport final. Irstea-Aquaref, 16p

Lionard E., Coquery M. (2014). Limites de quantification recommandées pour la surveillance de substances hydrophobes dans les sédiments continentaux. Rapport final. Irstea-Aquaref, 27p.

Lionard E., Miege C. (2013). Fiche Méthode MA49 - 6 polybromodiphényléthers, 17 polychlorobiphényles et 8 organochlorés - Méthode d'analyse dans les sédiments et les matières en suspension, Aquaref.

C. Miège, A. Peretti, P. Labadie, H. Budzinski, B. Le Bizec, K. Vorkamp, J. Tronczyński, H. Persat, M. Coquery, M. Babut (2012). Occurrence of priority and emerging organic compounds in fishes from the Rhone River (France). Anal Bioanal Chem (2012) 404:2721-2735.

Roux L. (2011). Faisabilité du calcul de flux de contaminants particulaires à partir des données de l'agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse, Rapport de stage de fin d'étude, Institut National Polytechnique de Grenoble, Irstea, 36p.

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, 45p.

Schiavone S., Coquery M. (2011). Choix de la matrice pour la surveillance des substances prioritaires et polluantes hydrophobes. Etude des concentrations dans les sédiments et les eaux de surface sur le bassin RM&C pour la période 2007-2009. Cemagref, 30p.

Annexe

Fréquence de quantification (FQ) et limite de quantification (LQ) de certaines substances analysées dans les matières en suspension du Rhône à Jons (Sabot, 2013)

			Projet OSR		Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse
Famille de substance	**Substance**	**Nombre d'échantillons analysés (OSR2)**	**Fréquence de quantification (%)**	**LQ (µg/kg)**	**2000-2009** Fq : fréquence de quantification (nbre échantillons)
Mercure (Irstea)	Hg	89	100%	0,01	LQ = 0,2-0,5 µg/g fq = 32% (12)
PCB indicateur (Irstea)	PCB 28	95	1	0,5	LQ = 1 µg/kg fq = 12% (8)
	PCB 52	95	1	0,75	LQ = 1 µg/kg fq = 12% (8)
	PCB 118	95	43	0,75	LQ = 1 µg/kg fq = 25% (8)
	PCB 153	95	100	0,5	LQ = 1 µg/kg fq = 75% (8)
	PCB 180	95	96	0,5	LQ = 1 µg/kg fq = 75% (8)
PCB type dioxine (sous traitance)	PCB 77	21	100	0,001	LQ = 1 µg/kg fq=0% (7)
	PCB 114	21	86	0,01	LQ = 1 µg/kg fq = 0% (7)
	PCB 118	21	97	0,01	LQ = 1 µg/kg fq = 25% (7)
	PCB 126	21	100	0,001	LQ = 1 µg/kg fq=0% (7)
	PCB 157	21	100	0,01	LQ = 1 µg/kg fq = 0% (7)
	PCB 189	21	95	0,01	LQ = 1 µg/kg fq=0% (7)
HAP (sous traitance)	Acénaphtène	34	86	1	LQ = 20 µg/kg fq = 0% (12)
	Phénanthrène	34	100	1	LQ = 20 µg/kg fq = 0% (12)
	Fluoranthène	34	100	1	LQ = 40 µg/kg fq = 100% (12)
	Pyrène	34	100	1	LQ = 40 µg/kg fq = 100% (12)
	Benzo(b)fluoranthène	34	100	1	LQ = 10 µg/kg fq = 100% (12)
	Indénol(1,2,3-cd)pyrène	34	100	5	LQ = 10 µg/kg fq = 100% (12)

			Projet OSR		Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse
Famille de substance	**Substance**	**Nombre d'échantillons analysés (OSR2)**	**Fréquence de quantification (%)**	**LQ (µg/kg)**	**2000-2009** Fq : fréquence de quantification (nbre échantillons)
Alkylphénols (sous traitance)	Nonylphénols	38	100	10	LQ = 10 µg/kg fq = 0% (9)
	4-n-nonylphénols	38	0	10	LQ = 10 µg/kg fq = 0% (9)
	Para-tert-octylphénol	38	63	10	LQ = 10 µg/kg fq = 22% (9)
	4-tert-butylphénol	38	0	10	LQ = 10 µg/kg fq = 0% (9)
Organostanneux (sous traitance)	MBT	58	34	2	LQ = 100µg/kg fq = 0% (16)
	TBT	58	3	2	LQ = 10 µg/kg fq= 0% (16)
	TPhT	58	0	2	LQ = 10 µg/kg fq = 0% (16)
	Octyl étain	58	40	2	-
	Tri octyl étain	58	5	2	LQ = 50 µg/kg fq = 0% (16)
Phtalates (sous traitance)	DEHP	30	97	100	LQ = 100 µg/g fq = 75% (16)
Pesticides organochlorés (Irstea)	HCBD	95	0	1	LQ = 1µg/kg fq = 0% (9)
	op DDT	95	0	1	-
	pp DDE	95	0	1	-
	pp DDD	95	0	1	-
	γ-HCH	95	0	1	LQ = 5 µgk/g fq = 0% (10)
PBDE (Irstea)	BDE 28	95	0	1	LQ = 10 µg/kg fq = 0% (16)
	BDE 154	95	0	1	LQ = 10 µg/kg fq = 0% (16)