



HAL
open science

Etat des lieux des contaminants prioritaires et émergents dans les matières en suspension du bassin du Rhône

Gaëlle Poulhier, Cecile Miege, C. Le Bescond, Aymeric Dabrin, G. Grisot, M. Gregson, M. Lagouy, Fabien Thollet, A. Buffet, Guillaume Dramais, et al.

► To cite this version:

Gaëlle Poulhier, Cecile Miege, C. Le Bescond, Aymeric Dabrin, G. Grisot, et al.. Etat des lieux des contaminants prioritaires et émergents dans les matières en suspension du bassin du Rhône. [Rapport de recherche] irstea. 2018, pp.100. hal-02608347

HAL Id: hal-02608347

<https://hal.inrae.fr/hal-02608347>

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.

OSR4 2015-2017

Etat des lieux des contaminants prioritaires et émergents sur le bassin du Rhône



Observatoire
Sédiments
Rhône

Action IV.3

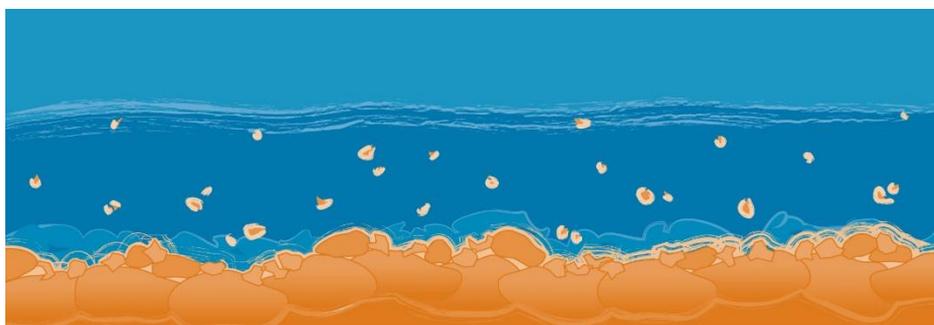
Septembre 2018 - Version finale



2015 - 2020



Donnons un avenir à notre fleuve



Personnes impliquées	Equipes de recherche
Gaëlle Poulhier (coordinateur), Marina Coquery, Cécile Miège, Chloé Le Bescond, Aymeric Dabrin, Ghislaine Grisot, Maud Gregson, Mickael Lagouy, Fabien Thollet, Alexis Buffet, Guillaume Dramais, Jérôme Le Coz	Irstea Lyon
Hugo Lepage	IRSN Cadarache
Julie Gattacceca, Stéphanie Gairoard, Olivier Radakovitch	CEREGE Aix-en-Provence

Etat des lieux des contaminants prioritaires et émergents dans les matières en suspension du bassin du Rhône

Résumé

L'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR), mis en place en 2009, vise à améliorer les connaissances scientifiques sur les dynamiques sédimentaires du fleuve et des contaminants associés. Les programmes précédents (OSR 2 et OSR 3), ont permis d'acquérir des informations plus précises sur la présence et les concentrations de contaminants prioritaires dans les matières en suspension du Rhône et de ses principaux affluents. Ce rapport vise à interpréter les données acquises par l'OSR sur les principales stations du réseau de suivi, en les complétant au préalable pour des substances non ou peu documentées, dans le but de formuler des recommandations à destination de l'AERMC concernant les substances à inclure dans un futur réseau de mesure des flux particuliers pérenne sur le bassin du Rhône. Pour ce faire, une démarche de priorisation et de sélection des substances pertinentes a été mise en œuvre, à partir de critères tels que la présence dans les textes réglementaires, l'affinité pour les particules, la fréquence de quantification, la toxicité, etc. Au total, 298 substances ont été évaluées. Suite à cette démarche de priorisation, l'ensemble des données acquises sur les concentrations en contaminants des matières en suspension ont été regroupées et interprétées, afin d'établir un état des lieux détaillé des polluants prioritaires et émergents sur le bassin du Rhône en termes de tendances spatio-temporelles et de risque environnemental. L'influence des conditions hydrologiques et des saisons est également abordée. En parallèle, des analyses prospectives de méthylmercure, composés pharmaceutiques et hormones ont été menées sur des échantillons de matières en suspension prélevées sur le Rhône et plusieurs de ses affluents. Les résultats montrent que le Gier et la Bourbre sont les affluents sur lesquels les concentrations en ces contaminants émergents sont les plus élevées. En revanche, à Jons et Arles sur le Rhône, ces substances sont moins fréquemment quantifiées.

Mots-clés

Priorisation, matières en suspension, micropolluants prioritaires, substances émergentes, Rhône, pesticides, mercure, méthylmercure, pharmaceutiques, hormones.

Remerciements : Les auteurs tiennent à remercier Eve Sivade et Hélène Giot de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse pour leurs conseils.

Table des matières

Liste des tableaux	8
Liste des figures	9
Liste des abréviations.....	10
Contexte et objectifs.....	11
Chapitre 1. Analyse des bases de données de l'OSR et de l'AERMC pour la priorisation de substances pertinentes à inclure dans le réseau de mesure de flux particulières sur le bassin du Rhône	12
1 Introduction	12
2 Démarche mise en œuvre pour la priorisation des substances	12
2.1 <i>Présentation de la méthodologie</i>	12
2.2 <i>Elaboration de la liste brute</i>	13
2.2.1 La substance est citée dans certains textes réglementaires	13
2.2.2 La substance est incluse dans les réseaux de mesure de l'OSR ou l'AERMC	13
2.2.3 La substance présente un intérêt scientifique ou opérationnel	15
2.3 <i>Elaboration de la liste d'exclusion</i>	15
2.3.1 La substance n'est pas pertinente pour un suivi sur les MES et les sédiments	15
2.3.2 L'objectif national de réduction des rejets de la substance est atteint.....	16
2.3.3 La substance est peu ou pas quantifiée dans les réseaux de suivis OSR ou AERMC	16
2.4 <i>Elaboration de la liste d'inclusion</i>	16
2.4.1 La substance présente un intérêt scientifique ou opérationnel	17
2.4.2 La substance présente un risque environnemental	17
2.4.3 La substance est fréquemment quantifiée dans les réseaux de mesure de l'OSR ou l'AERMC.....	17
3 Résultats et discussion	17
4 Conclusion partielle	24
Chapitre 2. Interprétation des concentrations en contaminants des MES du bassin du Rhône.....	25
1 Introduction	25
2 Présentation des stations de suivi de l'OSR.....	25
3 Données disponibles.....	26
4 Variabilité spatiale des concentrations en contaminants.....	30
4.1 <i>Etude des fréquences de quantification</i>	30
4.1.1 Contaminants « historiques » de l'OSR.....	30
4.1.2 Contaminants « documentés » de l'OSR.....	33
4.2 <i>Etude des niveaux de concentration</i>	36
4.3 <i>Evaluation du risque environnemental</i>	38

4.3.1	Contaminants « historiques » de l'OSR.....	40
4.3.2	Contaminants « documentés » de l'OSR.....	41
4.3.3	Radionucléides.....	44
4.4	<i>Variabilité spatiale des concentrations en carbone organique particulaire</i>	45
4.5	<i>Conclusion partielle</i>	47
5	Variabilité temporelle et suivi de tendances.....	49
5.1	<i>Définitions</i>	49
5.2	<i>Utilisation de l'outil d'analyse statistique HYPE</i>	49
5.3	<i>Résultats de l'analyse des tendances temporelles à Arles et Jons</i>	51
5.3.1	Evaluation de la pertinence de la normalisation des concentrations en contaminants.....	51
5.3.2	Etude des tendances temporelles sur le Rhône, à Arles et Jons.....	51
6	Influence du régime hydrologique sur les concentrations.....	54
6.1	<i>Mercuré</i>	54
6.2	<i>PCB indicateurs</i>	55
6.3	<i>HAP</i>	55
6.4	<i>Glyphosate et AMPA</i>	56
6.5	<i>Radionucléides</i>	57
6.6	<i>Discussion : influence du régime hydrologique sur les concentrations en contaminants</i>	58
7	Evaluation de l'effet saison.....	59
7.1	<i>PCB indicateurs</i>	59
7.2	<i>HAP</i>	59
7.3	<i>Glyphosate et AMPA</i>	61
7.4	<i>Radionucléides</i>	62
8	Conclusion partielle	62
Chapitre 3.	Analyses prospectives de contaminants émergents	63
1	Introduction	63
2	Concentrations en méthylmercure dans les MES.....	63
2.1	<i>Contexte et objectif</i>	63
2.2	<i>Matériel et méthodes</i>	64
2.3	<i>Concentrations en méthylmercure dans les MES du Rhône et de ses affluents</i>	66
2.4	<i>Proportion MeHg/Hg_{total} dans les MES du Rhône et de ses affluents</i>	68
3	Concentrations en composés pharmaceutiques dans les MES.....	70
4	Concentrations en hormones dans les MES.....	72

5	Conclusion partielle	73
	Conclusion générale.....	75
	Bibliographie	77
Annexe 1.	Critères utilisés pour la démarche de priorisation des substances.....	80
Annexe 2.	Liste exhaustive des substances analysées par l'OSR et performances analytiques associées (LQ)	85
Annexe 3.	Source des valeurs seuils environnementales utilisées pour l'évaluation du risque toxique	93
Annexe 4.	Structure des différents HAP (16 composés)	97
Annexe 5.	Méthodologie du calcul du débit de dose aux organismes aquatiques pour les radionucléides....	98

Liste des tableaux

Tableau 1 : Récapitulatif des résultats de la démarche de priorisation mise en œuvre pour la sélection des substances à suivre dans les MES de l'OSR.	19
Tableau 2 : Suivi réalisé par piège à particules ou par centrifugeuse fixe (Arles) pour différentes familles de micropolluants sur les stations de l'OSR, de 2011 à 2017.	29
Tableau 3 : Fréquences de quantification pour les contaminants « historiques » de l'OSR pour la période 2011-2017.	31
Tableau 4 : Fréquences de quantification des PCBdl, calculées en séparant les données acquises par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse haute résolution (GC-HRMS) ou à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD).	32
Tableau 5 : Fréquences de quantification pour les contaminants « documentés » l'OSR pour la période 2011-2017.	35
Tableau 6 : Hiérarchisation des stations de l'OSR à partir des concentrations en contaminants très fréquemment quantifiés dans les matières en suspension, entre 2011 et 2017.	37
Tableau 7 : Evaluation du risque environnemental pour les contaminants « historiques » de l'OSR à partir des fréquences de dépassement de valeur seuil.	42
Tableau 8 : Evaluation du risque environnemental pour les contaminants « documentés » de l'OSR à partir des fréquences de dépassement de valeur seuil.	43
Tableau 9 : Hiérarchisation des stations de l'OSR en fonction de la concentration en carbone organique des MES.	45
Tableau 10 : Coefficients de corrélation (R^2) des relations entre les concentrations en contaminants particuliers et le carbone organique des particules.	46
Tableau 11 : Tendances et ruptures temporelles identifiées sur les stations de Jons et Arles avec le logiciel HYPE pour le mercure, les PCB _i , les HAP, le glyphosate et les radionucléides analysés dans les MES pour la période 2011-2017.	52
Tableau 12 : Liste des échantillons de MES du Rhône et de ses affluents ciblés pour l'analyse du MeHg et résultats. Concentrations en mercure total (Hg, en µg/kg) et en méthylmercure (MeHg, en µg/kg) ; et pourcentage relatif du MeHg par rapport au Hg total.	65
Tableau 13 : Exemples de concentrations en MeHg retrouvées dans les sédiments et MES de rivières, d'estuaires et de lacs.	68
Tableau 14 : Concentrations en produits pharmaceutiques (en µg/kg) dans les matières en suspension du Rhône et ses affluents.	71
Tableau 15 : Concentrations en hormones (en µg/kg) dans les matières en suspension du Rhône et ses affluents.	74

Liste des figures

Figure 1 : Arbre de décision pour la démarche de priorisation des substances du futur réseau de mesure de l'OSR.	14
Figure 2 : Localisation des stations de suivi de l'OSR.	26
Figure 3 : Schéma explicatif de la démarche adoptée pour hiérarchiser les stations de l'OSR sur la base des concentrations en contaminants dans les MES.	36
Figure 4 : Débits de doses absorbés des radionucléides artificiels et comparaison aux valeurs de référence, pour les MES de la station SORA à Arles.	44
Figure 5 : Carbone organique particulaire (COP) mesuré sur les stations de l'OSR pour la période 2011-2016.	45
Figure 6 : Schéma récapitulatif des tendances spatiales observées sur le bassin du Rhône pour les concentrations en contaminants organiques et mercure des matières en suspension.	48
Figure 7 : Exemples de sorties graphiques issues de l'utilisation de l'outil d'analyse de tendances HYPE.	50
Figure 8 : Influence des conditions hydrologiques sur les concentrations en mercure (Hg) particulaire à Arles, Jons et sur la Saône.	54
Figure 9 : Influence des conditions hydrologiques sur les concentrations en Σ PCBi particulaire à Arles, Jons et sur la Saône.	55
Figure 10 : Influence des conditions hydrologiques sur les concentrations en benzo(k)fluoranthène particulaire à Arles, Jons et sur la Saône.	55
Figure 11 : Influence des conditions hydrologiques sur les concentrations en AMPA particulaire à Arles, Jons et sur la Saône.	56
Figure 12 : Influence des conditions hydrologiques sur les concentrations en glyphosate particulaire à Arles, Jons et sur la Saône (la plupart des concentrations sont <LQ à Jons).	57
Figure 13 : Influence des conditions hydrologiques sur l'activité du césium-137 particulaire à Arles et Jons.	58
Figure 14 : Evaluation de l'effet saison sur les concentrations particulières en Σ PCBi à Arles, Jons et sur la Saône.	59
Figure 15 : Evaluation de l'effet saison sur les concentrations particulières en benzo(k)fluoranthène à Arles, Jons et sur la Saône.	60
Figure 16 : Evaluation de l'effet saison sur les concentrations particulières en anthracène à Arles, Jons et sur la Saône.	60
Figure 17 : Evaluation de l'effet saison sur les concentrations particulières en AMPA à Arles, Jons et sur la Saône.	61
Figure 18 : Evaluation de l'effet saison sur les concentrations en glyphosate à Arles, Jons et sur la Saône.	61
Figure 19 : Concentrations en MeHg (A) et proportion du MeHg par rapport au Hg total (B) dans les MES du Rhône (à Jons et Arles) et de ses affluents.	67
Figure 20 : Proportion de MeHg par rapport au Hg total en fonction de la concentration en Hg total, du mode de prélèvement et de la concentration en COP.	69
Figure 21 : Proportion de MeHg par rapport au Hg total dans les MES du Rhône et de ses affluents en fonction des saisons.	69

Liste des abréviations

AERMC	Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse
BaP	Benzo(a)pyrène
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (solvants)
COHV	Composés organiques halogénés volatiles
COP	Carbone organique particulaire
CG-ECD	Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons
CG-HRMS	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse haute résolution
GC-ICPMS	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse à plasma induit
EAC	Ecotoxicological Assessment criteria
ETM	Élément trace métallique
FQ	Fréquence de quantification
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HBCDD	Hexabromocyclododécane
Hg	Mercure
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification
MEC	Concentration mesurée dans l'environnement
MEDDE	Ministère de l'Environnement, du Développement Durable et de l'Energie
MeHg	Méthylmercure
MES	Matières en suspension
OSR	Observatoire des Sédiments du Rhône
PAP	Piège à particules
PBDE	Polybromodiphényléther
PCBdl	Polychlorobiphényle dioxine-like
PCBi	Polychlorobiphényle indicateur
OCL	(Pesticides) organochlorés
PNEC	Concentration prédite sans effets
PSEE	Polluant spécifique de l'état écologique
PNEDR	Predicted No-Effect Dose Rate
RN	Radionucléide
SI	Substance d'intérêt
SP	Substance prioritaire
SPD	Substance prioritaire dangereuse
SPS	Substance pertinente sédiment
ST	Sous-traitance analytique

Contexte et objectifs

L'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR), mis en place en 2009, vise à améliorer les connaissances scientifiques sur les dynamiques sédimentaires du fleuve et des micropolluants associés. Les programmes précédents (OSR2 et OSR3), ont permis d'acquérir des informations plus précises sur la présence et les concentrations de contaminants prioritaires dans les matières en suspension (MES). L'OSR2 (2010-2013) s'est notamment focalisé sur le mercure, les éléments traces métalliques (ETM) et les polychlorobiphényles indicateurs (PCBi). Puis, l'étude a été élargie aux hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), polybromodiphényléthers (PBDE), pesticides organochlorés, organoétains, alkylphénols et phtalates avec l'OSR3 (2014) (Le Bescond *et al.*, 2014).

L'objectif principal de cette étude était d'interpréter les données acquises pour des substances déjà incluses dans les réseaux de mesure des contaminants particuliers de l'OSR ou de l'agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (AERMC) et d'acquérir des connaissances sur des substances prioritaires ou émergentes jusqu'alors non ou peu documentées. Les résultats visent à enrichir les recommandations pour la mise en place d'un réseau de surveillance pérenne par l'AERMC, dans la poursuite des travaux précédents (Le Coz *et al.*, 2013 ; 2015).

Dans un premier temps, une enquête a été réalisée à partir des données collectées et bancarisées par l'OSR pour les micropolluants listés ci-dessus, issues du réseau de surveillance de l'AERMC, ou nouvellement réglementées. Cela a permis de faire évoluer la liste des substances suivies dans le réseau de mesure de l'OSR. La démarche de priorisation des substances qui a été mise en œuvre ainsi que les résultats de cette enquête, incluant 298 substances au total, sont présentés dans le chapitre 1.

Les contaminants sélectionnés à l'issue de cette enquête ont été analysés sur des échantillons de MES collectés sur le Rhône et ses affluents, et couvrant une large période temporelle (plusieurs années en général). Ces analyses ont été réalisées par les laboratoires partenaires de l'OSR ou en sous-traitance. Les concentrations en contaminants mesurées sont interprétées, en termes de variabilité spatiale (présence, niveaux de concentration et risque environnemental), variabilité temporelle et influence du régime hydrologique, dans le chapitre 2.

Par ailleurs, il est apparu important de compléter l'état des connaissances sur la contamination des MES en recherchant d'autres micropolluants dont les niveaux de concentration ne sont pas connus actuellement alors que leur toxicité est avérée pour certains d'entre eux, comme le méthylmercure (bioaccumulable dans la chaîne alimentaire) et des substances émergentes telles que les produits pharmaceutiques et les hormones (perturbateur endocrinien). Les résultats de ces analyses prospectives réalisées sur une sélection d'échantillons de MES prélevés sur le Rhône et ses principaux affluents sont présentés dans le Chapitre 3.

Chapitre 1. Analyse des bases de données de l'OSR et de l'AERMC pour la priorisation de substances pertinentes à inclure dans le réseau de mesure de flux particulières sur le bassin du Rhône

Gaëlle Poulhier, Cécile Miège, Marina Coquery

1 Introduction

Ce chapitre décrit la démarche mise en œuvre pour la priorisation des substances (ou contaminants) à inclure dans le réseau de mesure des flux de l'OSR, et à plus long terme, pour la mise en place d'un réseau pérenne par l'AERMC. Une démarche originale a été développée et affinée lors d'échanges avec l'AERMC. Dans un premier temps, les données utilisées et les critères sélectionnés sont explicités en détail, puis les résultats de cette démarche de priorisation sont présentés.

2 Démarche mise en œuvre pour la priorisation des substances

2.1 Présentation de la méthodologie

Le processus de priorisation des substances fait appel à un ensemble de critères utilisés selon l'arbre décisionnel présenté sur la **Figure 1** explicité ci-après. La mise en œuvre de cette démarche de priorisation a nécessité la collecte d'un grand nombre de données pour chacune des substances évaluées. Ces informations sont rassemblées dans une base de données dont les champs sont explicités et détaillés en **Annexe 1**.

Dans un premier temps, les substances ont été sélectionnées en fonction de :

- leur présence dans certains textes réglementaires,
- leur présence (actuelle ou passée) dans les réseaux de mesure de l'OSR ou de l'AERMC,
- leur intérêt scientifique ou opérationnel.

Ces trois premiers critères ont permis l'élaboration de la liste des substances évaluées, dénommée « **liste brute** ». Cette première étape est détaillée dans le §2.2.

Dans un second temps, la liste brute a été réduite en excluant :

- les substances n'ayant pas d'affinité pour les matières en suspension,
- les substances dont les objectifs de réduction des rejets sont considérés comme atteints au niveau national,
- les substances non ou peu quantifiées dans les MES et/ou sédiments des réseaux de mesure de l'OSR et de l'AERMC.

Les substances répondant à l'un de ces trois critères sont rassemblées dans une liste dénommée « **liste d'exclusion** ». Cette deuxième étape du processus de priorisation est détaillée dans le §2.2.3

Enfin, dans un troisième temps, certaines substances ont été considérées comme pertinentes pour le futur réseau de mesure des flux particulières, et inscrites sur une liste dénommée « **liste d'inclusion** », sur la base des critères suivants :

- les substances dont le risque environnemental est supérieur à 2 (sur une échelle de 5),
- les substances fréquemment quantifiées dans les réseaux de mesure de l'OSR ou de l'AERMC.

Cette troisième étape du processus de priorisation est détaillée dans le §2.4.

2.2 Elaboration de la liste brute

La première étape de la démarche de priorisation a consisté à établir la liste des substances à évaluer, dénommée ci-après « liste brute ». La liste brute définitive compte au total 298 substances, qui ont été sélectionnées selon les trois critères suivants : la présence dans la réglementation, la présence dans les réseaux de suivi actuel, et l'intérêt scientifique et opérationnel. Ces critères sont détaillés ci-après.

2.2.1 La substance est citée dans certains textes réglementaires

Nous avons inclus dans la liste brute les substances de la Directive Cadre sur l'eau (E.C, 2000 ; E.C, 2013) substances dangereuses prioritaires, substances prioritaires et autres substances polluantes (soit 98 substances), les polluants spécifiques de l'état écologique et les substances pertinentes sédiments de l'arrêté du 7 août 2015 (89 substances), les substances de la liste de vigilance de la décision d'exécution 2015/495 (16 substances), et les substances de la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (E.C, 2008) (4 substances supplémentaires). A ce stade, la liste brute compte 207 substances.

2.2.2 La substance est incluse dans les réseaux de mesure de l'OSR ou l'AERMC

Les substances déjà incluses dans le réseau de mesure actuel ou passé de l'OSR ont été ajoutées (Coquery, 2015). De même, les substances déjà suivies par l'AERMC, avec une **fréquence de quantification > 1 %** ont été ajoutées. Ces fréquences de quantification ont été extraites d'un rapport de la DREAL (données de 2006 à 2011 acquises sur la matrice sédiments) (Bourg, 2013) ou calculées à partir de données sédiments extraites du Système d'Information sur l'Eau (SIE) de l'AERMC pour la période 2010-2015 (AERMC, 2016). Au total, 45 substances supplémentaires ont été ajoutées grâce à ce critère, ce qui porte à 252 le nombre de substances de la liste brute à ce stade.

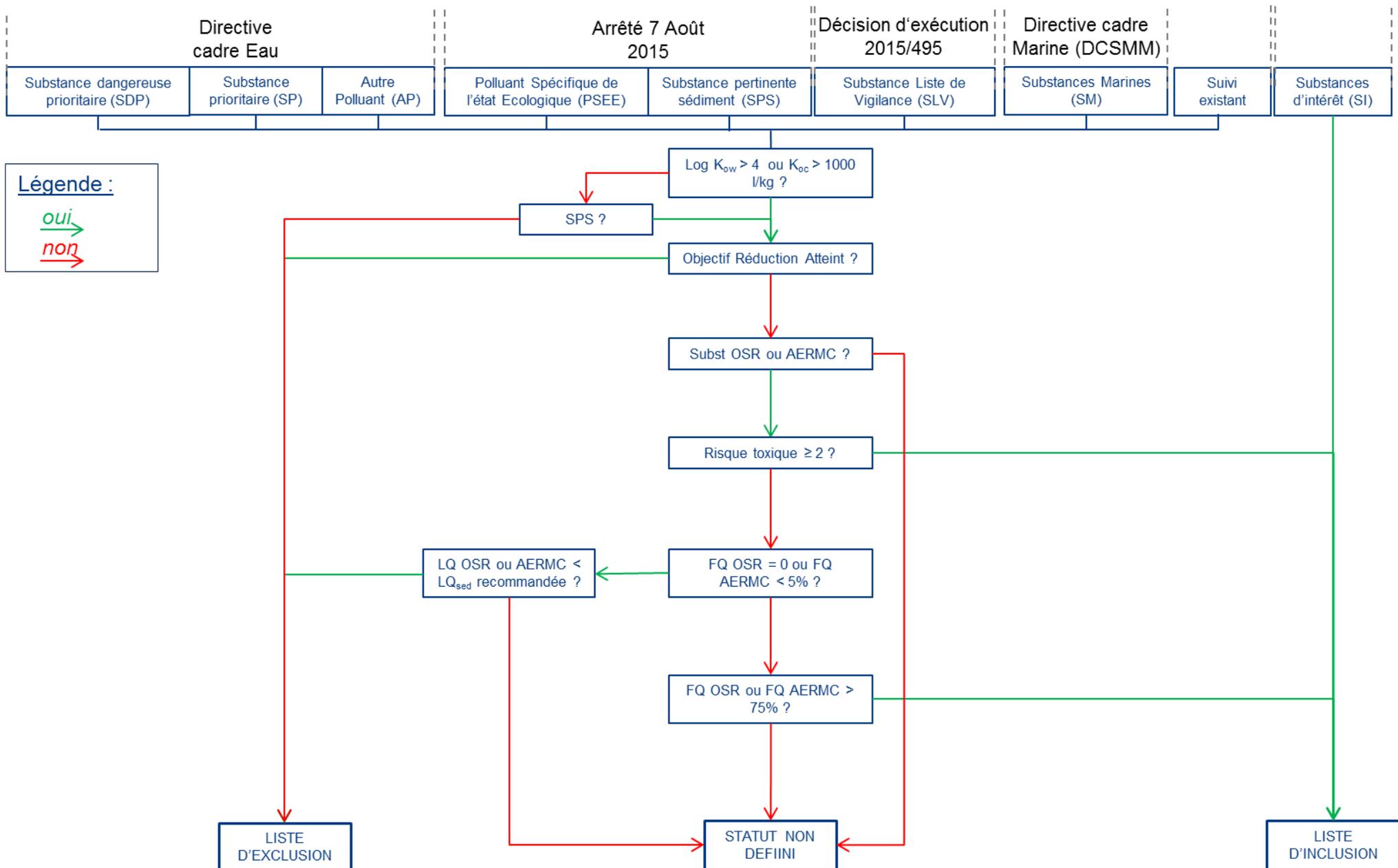


Figure 1 : Arbre de décision pour la démarche de priorisation des substances du futur réseau de mesure de l'OSR.

2.2.3 La substance présente un intérêt scientifique ou opérationnel

Nous avons ajouté ensuite les substances présentant un intérêt spécifique pour les partenaires scientifiques de l'OSR. C'est le cas des parabènes (9 substances).

Une réunion a été organisée avec Hélène Giot et Eve Sivade de l'AERMC le 24 avril 2016 afin d'identifier les substances présentant un intérêt opérationnel. Suite à cette réunion, les substances mentionnées dans l'action RSDE (Action Nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux) et dont l'objectif de réduction n'est pas atteint (MEDDE, 2015b) ont été ajoutées (37 substances supplémentaires).

Par ailleurs, certaines substances, qui avaient déjà été incluses dans la liste brute de départ en raison de leur présence dans les textes réglementaires, ont été identifiées comme présentant un intérêt scientifique ou opérationnel. C'est le cas des polychlorobiphényles indicateurs (7 PCB_i), suivis depuis de longues années sur le bassin Rhône Méditerranée Corse (RMC) en raison de risques environnementaux. Ils présentent donc un intérêt fort. De même, les polluants spécifiques de l'état écologique du bassin RMC (MEEM, 2015) pertinents pour la matrice sédiment sont identifiés, car ils présentent un intérêt opérationnel (12 substances). Enfin, le toluène a été identifié comme présentant un intérêt car il est très souvent quantifié dans le réseau de mesure de l'AERMC (FQ = 42 % dans les sédiments en 2006-2011), alors que son affinité pour les particules devrait être très modérée compte tenu de son Log K_{ow} (2,73) et son K_{oc} (100 L/kg) (cf. 2.3.1 et **Annexe 1** pour une définition détaillée du Log K_{ow} et du K_{oc}).

La liste brute définitive compte donc 298 substances, qui sont évaluées dans la suite du processus de priorisation.

2.3 Elaboration de la liste d'exclusion

La deuxième étape de la démarche de priorisation a consisté à sélectionner les substances qui pourraient être automatiquement exclues du futur suivi de l'OSR. Au total, 101 substances ont ainsi été écartées. Les critères retenus pour cette liste d'exclusion sont détaillés ci-après.

2.3.1 La substance n'est pas pertinente pour un suivi sur les MES et les sédiments

Les substances de la liste brute n'ont pas toutes une affinité pour la matrice sédiment ou les MES. Le premier critère d'exclusion consistait donc à éliminer les substances qui ne sont pas pertinentes sur ces matrices. Pour cela, deux paramètres physico-chimiques ont été utilisés : le Log K_{ow} et le K_{oc}. Le premier est un indice du caractère hydrophobe d'une molécule, tandis que le second est une mesure de l'affinité pour le carbone organique. L'affinité des substances pour les particules augmente avec ces deux paramètres, dont une définition plus détaillée est disponible en **Annexe 1**.

D'après le référentiel méthodologique pour la priorisation des micropolluants des milieux aquatiques établi par Dulio et Andres (2012), les substances ayant un Log K_{ow} < 3 auraient une faible affinité pour les particules. Toutefois, ce seul paramètre ne suffit pas à évaluer correctement la pertinence d'une substance pour la matrice sédiment, car certaines substances non hydrophobes peuvent quand même s'adsorber sur les particules, par exemple grâce à des liaisons ioniques. C'est pourquoi il est utile de

prendre aussi en compte le K_{oc} . Selon Dulio et Andres (2012), les substances avec un $K_{oc} > 1000$ L/kg peuvent s'adsorber sur les sédiments. L'exemple le plus typique est le glyphosate, qui a une forte affinité pour les particules ($K_{oc} > 20000$ L/kg) malgré un $\text{Log } K_{ow}$ faible (-3,2). La pertinence du suivi d'une substance dans les sédiments est donc estimée grâce à l'évaluation conjointe de ces deux paramètres. **Si $\text{Log } K_{ow} < 4$, et $K_{oc} < 1000$ L/kg, la substance est exclue.** Néanmoins, ces deux indicateurs ne sont valables que pour les substances organiques ; les éléments traces métalliques (ETM) échappent donc à cette étape du processus.

En suivant cette démarche basée sur le $\text{Log } K_{ow}$ et le K_{oc} certaines substances identifiées comme substances pertinentes sédiments dans l'arrêté du 7 août 2015 (MEEM, 2015) ont été exclues automatiquement : 4-tert-butylphénol, dibutylétain cation, monobutylétain cation, toluène et xylène. Il nous a cependant paru important de réintroduire ces substances, qui continueront d'être évaluées dans la suite du processus.

La liste d'exclusion comporte 64 substances à ce stade.

2.3.2 L'objectif national de réduction des rejets de la substance est atteint

Suite aux discussions avec l'AERMC, il est apparu que les substances pour lesquelles l'objectif de réduction des rejets est considéré comme atteint au niveau national (MEDDE, 2015b) présentaient un intérêt moindre. Ainsi, 15 substances ont été exclues sur ce critère. Il s'agit essentiellement de substances interdites depuis plus de 10 ans (dieldrine et DDT par exemple).

2.3.3 La substance est peu ou pas quantifiée dans les réseaux de suivis OSR ou AERMC

Les données sédiments issues du suivi de l'AERMC ont ensuite été analysées. Les données acquises sur la période 2006-2011 (Bourg, 2013) ont été privilégiées par rapport à celles du suivi 2010-2015 car comportant un plus grand nombre de substances (202 contre 182), mais les résultats des deux périodes diffèrent très peu. Les substances dont la **fréquence de quantification était $< 5\%$** ont été exclues, si et seulement si les limites de quantification (LQ) associées étaient inférieures aux LQ recommandées par le consortium AQUAREF (Lionard et Coquery, 2014 ; Ghestem *et al.*, 2015). Le seuil de 5 % induit l'exclusion d'environ un quart des substances quantifiées du suivi de l'AERMC. Il a été validé avec nos correspondantes de l'Agence de l'Eau.

Les données MES issues du suivi de l'OSR sur la période 2011-2015 ont également été analysées (8 stations de mesure, cf. Chapitre 2). Les substances qui n'ont jamais été quantifiées ont été exclues (4 substances sur 89). Toutes les LQ étaient inférieures ou égales aux recommandations d'AQUAREF.

Suite à cette analyse, 22 substances supplémentaires ont été ajoutées à **liste d'exclusion**, qui compte **101 substances au total**.

2.4 Elaboration de la liste d'inclusion

La troisième étape du processus de priorisation a consisté à sélectionner les substances qui pourraient être directement incluses dans le prochain réseau de mesure. Les critères retenus pour l'élaboration de cette liste d'inclusion, qui compte 82 substances, sont détaillés ci-après.

2.4.1 La substance présente un intérêt scientifique ou opérationnel

Les parabènes (9 substances), les 7 PCB indicateurs, les polluants spécifiques de l'état écologique du bassin RMC pertinents pour la matrice sédiment (12 substances) et le toluène avaient été identifiés comme présentant un intérêt scientifique ou opérationnel lors de l'élaboration de la liste brute (cf. § 2.2.3). Ils sont donc automatiquement inscrits sur la liste d'inclusion.

La liste d'inclusion comporte 29 substances à ce stade.

2.4.2 La substance présente un risque environnemental

Une définition détaillée de la notion de risque environnemental est disponible en **Annexe 1**. Brièvement, le risque environnemental a été évalué à partir des concentrations prédites sans effets (PNEC) pour la matrice sédiment obtenues majoritairement sur le portail substances chimiques de l'INERIS (INERIS, 2017), et des concentrations dans les MES mesurées par l'OSR. Lorsque les PNEC sédiments n'étaient pas disponibles, nous avons utilisé les EAC (Ecotoxicological Assessment Criteria) de la convention OSPAR (Commission OSPAR, 2009). Des fréquences de dépassement de PNEC ou EAC ont été calculées pour chaque substance pour lesquelles ces deux valeurs étaient disponibles. Les substances dont plus de 10 % des concentrations mesurées dépassent la PNEC/EAC, et qui présentent donc un risque environnemental supérieur ou égal à 2 (sur une échelle de 5) (cf. **Annexe 1**) ont été ajoutées à la liste d'inclusion (seules 7 substances sur les 29 de la liste d'inclusion disposent d'une PNEC ou une EAC). Ce risque n'a pas été évalué sur les données de l'AERMC car nous ne disposons pas des concentrations en contaminants ; seules les fréquences de quantification étant renseignées dans le rapport de la DREAL (Bourg, 2013).

La liste d'inclusion compte alors 36 substances.

2.4.3 La substance est fréquemment quantifiée dans les réseaux de mesure de l'OSR ou l'AERMC

Les données acquises dans les réseaux de mesure de l'OSR (période 2011-2015, MES) et de l'AERMC (période 2006-2011, sédiment) (Bourg, 2013) ont été analysées. Les substances dont les **fréquences de quantification sont > 75 %** ont été retenues (46 substances).

La liste d'inclusion compte 82 substances au total.

3 Résultats et discussion

Suite à la démarche de priorisation, sur un total de 298 substances à évaluer (liste brute), 101 substances ont été exclues et 82 ont été incluses. Il restait donc 115 substances dont le statut n'était pas défini à ce stade. Les résultats détaillés par substance, et les critères motivant la décision sont présentés dans le **Tableau 1**.

La majorité des substances organiques ciblées devait être analysées en sous-traitance. Nous avons donc dû prendre en compte également les possibilités analytiques des laboratoires prestataires et l'aspect budgétaire. Nous avons contacté huit laboratoires d'analyse, qui nous ont fait parvenir leur catalogue incluant la liste des substances analysées (par groupe analytique), les performances analytiques

associées, les tarifs, etc. Pour chaque famille de contaminants ciblée, nous avons choisi le laboratoire qui présentait le catalogue le plus complet en termes de nombre de substances analysables, les limites de quantification les plus basses (en fonction aussi de la masse d'échantillon nécessaire) et les tarifs les moins élevés.

Certaines substances faisant partie de la liste d'inclusion ont finalement dû être écartées en raison d'une impossibilité d'analyse dans des conditions satisfaisantes (LQ trop élevée, matrice trop complexe pour ce type d'analyse, etc.). Cela était notamment le cas des parabènes, les laboratoires de routine contactés nous ayant informés de l'infaisabilité actuelle de l'analyse sur la matrice sédiment. Les nonylphénols ont également été écartés en raison de l'impossibilité pour les laboratoires d'atteindre des LQ adéquates, compte tenu de la faible masse d'échantillon disponible. D'autres substances, qui nécessitent la mise en œuvre de techniques d'analyse en spectrométrie de masse haute résolution particulièrement coûteuses (cas notamment des PCBdl), ont été écartées ou bien seulement suivies de façon restreinte (sur quelques affluents, ou sur des périodes courtes) pour des raisons budgétaires.

Inversement, certaines substances qui avaient été exclues ou au statut indéfini, ont finalement été analysées sans surcoût financier car faisant partie du même « groupe analytique » que des substances déjà sélectionnées. C'est par exemple le cas de nombreux pesticides organochlorés (DDT, lindane, ...) ou de certains retardateurs de flamme. Ces substances qui faisaient partie du même « groupe analytique » que celles déjà incluses dans le suivi sur la base des critères définis précédemment, sont marquées par le symbole (!) dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Récapitulatif des résultats de la démarche de priorisation mise en œuvre pour la sélection des substances à suivre dans les MES de l'OSR. (PSEE=polluant spécifique de l'état écologique) (cf. légende et synthèse à la fin du tableau).

Code Sandre	Substance	Famille	PSEE RMC	Intérêt scientifique	Pertinence dans les MES	Substance Pertinente sédiment (SPS) 2015	Objectif réduction	Risque toxique	FQ OSR 2011-2015	FQ AERMC 2006-2011	Décision
1907	AMPA	Acide aminé / Métabolite	X		X						inclusion
1506	Glyphosate	Acide aminé / Pesticide	X		X						inclusion
1957	Nonylphénols	Alkylphénol			X				X	/	inclusion
1814	Diflufenicanil	Amide / Pesticide	X		X	X					inclusion
1234	Pendiméthaline	Amine / Pesticide	X		X	X					inclusion
1278	Toluène	BTEX		X	/	X					inclusion
2566	1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD	Dioxine			X					X	inclusion
	1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDF	Dioxine			X					X	inclusion
2575	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	Dioxine			X					X	inclusion
	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	Dioxine			X					X	inclusion
2597	1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	Dioxine			X					X	inclusion
2571	1,2,3,4,7,8-H6CDD	Dioxine			X					X	inclusion
2591	1,2,3,4,7,8-H6CDF	Dioxine			X					X	inclusion
2572	1,2,3,6,7,8-H6CDD	Dioxine			X					X	inclusion
2592	1,2,3,6,7,8-H6CDF	Dioxine			X					X	inclusion
2573	1,2,3,7,8,9-H6CDD	Dioxine			X					X	inclusion
2594	1,2,3,7,8,9-H6CDF	Dioxine			X					X	inclusion
2569	1,2,3,7,8-P5CDD	Dioxine			X					X	inclusion
2588	1,2,3,7,8-P5CDF	Dioxine			X					X	inclusion
2593	2,3,4,6,7,8-H6CDF	Dioxine			X					X	inclusion
2589	2,3,4,7,8-P5CDF	Dioxine			X					X	inclusion
2562	2,3,7,8-T4CDD	Dioxine			X					X	inclusion
2586	2,3,7,8-T4CDF	Dioxine			X					X	inclusion
1242	PCB 101	PCBi		X	X				X		inclusion
1627	PCB 105	PCB - DL			X				X		inclusion
1243	PCB 118	PCBi / PCB - DL		X	X						inclusion
5434	PCB 123	PCB - DL			X				X		inclusion
1089	PCB 126	PCB - DL			X				X		inclusion
1244	PCB 138	PCBi		X	X			X	X		inclusion
1245	PCB 153	PCBi		X	X				X		inclusion
2032	PCB 156	PCB - DL			X				X		inclusion
5435	PCB 157	PCB - DL			X				X		inclusion
5436	PCB 167	PCB - DL			X				X		inclusion
1090	PCB 169	PCB - DL			X				X	/	inclusion
1246	PCB 180	PCBi		X	X			X	X		inclusion
5437	PCB 189	PCB - DL			X				X		inclusion
1239	PCB 28	PCBi		X	X			X			inclusion
1241	PCB 52	PCBi		X	X			X			inclusion
1091	PCB 77	PCB - DL			X				X		inclusion
5432	PCB 81	PCB - DL			X				X		inclusion
1370	Aluminium	ETM			X	X				X	inclusion
1369	Arsenic	ETM	X		X	X				X	inclusion
1377	Béryllium	ETM			X	X				X	inclusion
1362	Bore	ETM			X					X	inclusion
1389	Chrome	ETM	X		X	X				X	inclusion
1379	Cobalt	ETM			X	X				X	inclusion
1392	Cuivre	ETM	X		X	X				X	inclusion
1380	Etain	ETM			X	X				X	inclusion
1386	Nickel	ETM			X					X	inclusion
	Plomb	ETM			X					X	inclusion
1361	Uranium	ETM			X	X				X	inclusion
1384	Vanadium	ETM			X	X				X	inclusion
1383	Zinc	ETM	X		X	X				X	inclusion
1622	Acénaphthylène	HAP			X				X		inclusion
1458	Anthracène	HAP			X		X		X		inclusion
1082	Benzo(a)anthracène	HAP			X				X	X	inclusion
1115	Benzo(a)pyrène	HAP			X				X	X	inclusion
1116	Benzo(b)fluoranthène	HAP			X				X	X	inclusion
1118	Benzo(g,h,i)pérylène	HAP			X		X		X	X	inclusion

Code Sandre	Substance	Famille	PSEE RMC	Intérêt scientifique	Pertinence dans les MES	Substance Pertinente sédiment (SPS) 2015	Objectif réduction	Risque toxique	FQ (OSR 2011-2015)	FQ AERMC 2006-2011	Décision
1117	Benzo(k)fluoranthène	HAP			X			X	X		inclusion
1476	Chrysène	HAP			X				X		inclusion
1621	Dibenzo(a,h)anthracène	HAP			X			X			inclusion
1191	Fluoranthène	HAP			X			X	X	X	inclusion
1623	Fluorène	HAP			X				X		inclusion
1204	Indéno(1,2,3cd)pyrène	HAP			X			X	X		inclusion
1524	Phénanthrène	HAP			X	X			X		inclusion
1537	Pyrène	HAP			X				X		inclusion
1847	Phosphate de tributyle	Organophosphoré	X		X						inclusion
2879	Tributhylétain cation	Organostannique			X			X			inclusion
1667	Oxadiazon	Oxadiazole / Pesticide	X		X						inclusion
	Benzylparaben	Parabène		X	X						inclusion
6988	Butylparabène	Parabène		X	X						inclusion
6644	Ethylparabène	Parabène		X	/						inclusion
6663	Isobutylparabène	Parabène		X	/						inclusion
	Isopropylparabène	Parabène		X	X						inclusion
6695	Méthylparabène	Parabène		X	/						inclusion
	Pentylparaben	Parabène		X	X						inclusion
	Phénylparabène	Parabène		X	X						inclusion
6693	Propylparabène	Parabène		X	X						inclusion
6616	DEHP (di(2-ethylhexyl)phtalate)	Phtalate			X				X		inclusion
1359	Cyrodinil	Pyrimidine / Pesticide	X		X	X					inclusion
1136	Chlortoluron	Urée Substituée / Pesticide	X		X						inclusion
1958	4 Nonylphénols ramifiés	Alkylphénol			X			/	/	/	exclusion(I)
5474	4-n-nonylphénol	Alkylphénol			X			/	/	/	exclusion(I)
2610	4-tert-butylphénol	Alkylphénol			/	X			/	/	exclusion(I)
6371	Octylphénol diéthoxylate (OP2OE)	Alkylphénol			/						exclusion(I)
5345	p-Nonylphénol monoéthoxylate (NP1EO)	Alkylphénol			/						exclusion(I)
5526	Boscalid	Amide / Pesticide			/						exclusion(I)
1594	4-chloro-2-nitroaniline	Anilines			/						exclusion(I)
1114	Benzène	BTEX			/						exclusion(I)
1497	Ethylbenzene	BTEX			/						exclusion(I)
1633	Isopropylbenzene	BTEX			/						exclusion(I)
1474	Chlorophame	Carbamate / Pesticide			/						exclusion(I)
1101	Alachlore	Chloroacétanilide /Pesticide			/		/				exclusion(I)
1670	Métazachlore	Chloroacétanilide /Pesticide			/						exclusion(I)
1467	Chlorobenzene (Mono)	Chlorobenzène			/						exclusion(I)
1469	Chloronitrobenzene-1,2	Chlorobenzène			/						exclusion(I)
1468	Chloronitrobenzene-1,3	Chlorobenzène			/						exclusion(I)
1470	Chloronitrobenzene-1,4	Chlorobenzène			/						exclusion(I)
1164	Dichlorobenzene-1,3	Chlorobenzène			/						exclusion(I)
1166	Dichlorobenzene-1,4	Chlorobenzène			/						exclusion(I)
1888	Pentachlorobenzène	Chlorobenzène			X				/	/	exclusion(I)
1630	Trichlorobenzene-1,2,3	Chlorobenzène			X				/	/	exclusion(I)
1283	Trichlorobenzene-1,2,4	Chlorobenzène			X				/	/	exclusion(I)
1629	Trichlorobenzene-1,3,5	Chlorobenzène			X				/	/	exclusion(I)
1161	1,2 Dichloroéthane	COHV			/						exclusion(I)
1163	1,2 dichloroéthylène	COHV			/						exclusion(I)
2611	Chloroprene	COHV			/						exclusion(I)
2065	Chloropropene-3	COHV			/						exclusion(I)
1753	Chlorure de vinyle	COHV			/						exclusion(I)
1162	Dichlorethylene-1,1	COHV			/						exclusion(I)
1160	Dichloroethane-1,1	COHV			/						exclusion(I)
1168	Dichlorométhane	COHV			/						exclusion(I)
	Hexachlorobutadiène	COHV			X				/	/	exclusion(I)
1271	Tetrachloroethane-1,1,2,2	COHV			/						exclusion(I)
	Tétrachloroéthylène	COHV			/						exclusion(I)
	Trichloréthane-1,1,2	COHV			/						exclusion(I)
1284	Trichloroéthane-1,1,1	COHV			/						exclusion(I)
1286	Trichloroéthylène	COHV			/						exclusion(I)
1135	Trichlorométhane (chloroforme)	COHV			/						exclusion(I)

Code Sandre	Substance	Famille	PSEE RMC	Intérêt scientifique	Pertinence dans les MES	Substance Pertinente sédiment (SPS) 2015	Objectif réduction	Risque toxique	FQ (OSR 2011-2015)	FQ AERMC 2006-2011	Décision
1206	Iprodione	Dicarboximide / Pesticide			/						exclusion(!)
1289	Trifluraline	Dinitroaniline / Pesticide			x		/			/	exclusion(!)
1465	Acide monochloroacétique	Divers (autres organiques)			/						exclusion(!)
	Epichlorohydrine	Divers (autres organiques)			/						exclusion(!)
1103	Aldrine	Organochloré / Pesticide			x		/				exclusion(!)
1147	DDT 24'	Organochloré / Pesticide			x		/			/	exclusion(!)
1148	DDT 44'	Organochloré / Pesticide			x		/			/	exclusion(!)
1173	Dieldrine	Organochloré / Pesticide			x		/				exclusion(!)
1178	Endosulfan alpha	Organochloré / Pesticide			x		/			/	exclusion(!)
1179	Endosulfan beta	Organochloré / Pesticide			x		/			/	exclusion(!)
1181	Endrine	Organochloré / Pesticide			x		/				exclusion(!)
1200	Hexachlorocyclohexane alpha	Organochloré / Pesticide			x		/				exclusion(!)
1201	Hexachlorocyclohexane beta	Organochloré / Pesticide			x		/				exclusion(!)
1202	Hexachlorocyclohexane delta	Organochloré / Pesticide			x		/				exclusion(!)
1203	Hexachlorocyclohexane gamma	Organochloré / Pesticide			x		/				exclusion(!)
1207	Isodrine	Organochloré / Pesticide			x		/				exclusion(!)
1144	DDD 44'	Organochloré / Pesticide			x		/			/	exclusion(!)
1146	DDE 44'	Organochloré / Pesticide			x		/			/	exclusion(!)
6372	Triphénylétain cation	Organostannique			x	x		/			exclusion(!)
1464	Chlorfenvinphos	Organophosphoré			/		/			/	exclusion(!)
1083	Chlorpyrifos ethyl	Organophosphoré			x					/	exclusion(!)
1170	Dichlorvos	Organophosphoré			/						exclusion(!)
1936	Tétra-butylétain	Organostannique			x	x				/	exclusion(!)
1951	Azoxystrobine	Strobilurine / Pesticide			/						exclusion(!)
1882	Nicosulfuron	Sulfonylurée / Pesticide			/						exclusion(!)
1107	Atrazine	Triazine / Pesticide			/		/				exclusion(!)
1263	Simazine	Triazine / Pesticide			/		/				exclusion(!)
1194	Flusilazole	Triazole / Pesticide			x	x				/	exclusion(!)
1177	Diuron	Urée Substituée / Pesticide			/						exclusion(!)
1208	Isoproturon	Urée Substituée / Pesticide			/						exclusion(!)
1209	Linuron	Urée Substituée / Pesticide			/		/				exclusion(!)
1796	Métaldéhyde	Amide			/						exclusion
1593	Chloroaniline-2	Aniline			/						exclusion
1592	Chloroaniline-3	Aniline			/						exclusion
1591	Chloroaniline-4	Aniline			/						exclusion
1141	2,4 D	Aryloxyacide / Pesticide			/						exclusion
1212	2,4 MCPA	Aryloxyacide / Pesticide			/						exclusion
1510	Methiocarbe	Carbamate / Pesticide			/						exclusion
2010	1,2,3,4-Tétrachlorobenzène	Chlorobenzène			x	x				/	exclusion
2536	1,2,3,5-Tétrachlorobenzène	Chlorobenzène			x	x				/	exclusion
1636	Chlorométhylphénol-4,3	Chlorophénol			/						exclusion
1471	Chlorophénol-2	Chlorophénol			/						exclusion
1651	Chlorophénol-3	Chlorophénol			/						exclusion
1650	Chlorophénol-4	Chlorophénol			/						exclusion
1276	Tétrachloromethane	COHV			/						exclusion
2547	Fluroxypyr-meptyl	Divers (autres organiques)			x	x				/	exclusion
6537	Clarithromycine	Médicament			/						exclusion
6522	Érythromycine	Médicament			/						exclusion
5579	Acétamipride	Néonicotinoïde / Pesticide			/						exclusion
6389	Clothianidine	Néonicotinoïde / Pesticide			/						exclusion
1877	Imidaclopride	Néonicotinoïde / Pesticide			/						exclusion
5671	Thiaclopride	Néonicotinoïde / Pesticide			/						exclusion
6390	Thiaméthoxame	Néonicotinoïde / Pesticide			/						exclusion
1955	C10-C13 Chloroalcanes (SCCP)	Parafines chlorées chaîne courte			x					/	exclusion
2915	BDE 100	PBDE			x					/	exclusion
2912	BDE 153	PBDE			x					/	exclusion
2911	BDE 154	PBDE			x			/	/		exclusion
2920	BDE 28	PBDE			x					/	exclusion
2919	BDE 47	PBDE			x					/	exclusion

Code Sandre	Substance	Famille	PSEE RMC	Intérêt scientifique	Pertinence dans les MES	Substance Pertinente sédiment (SPS) 2015	Objectif réduction	Risque toxique	FQ (OSR 2011-2015)	FQ AERMC 2006-2011	Décision
2916	BDE 99	PBDE			X					/	exclusion
1185	Fénarimol	Pyrimidine /Pesticide			/						exclusion
1113	Bentazone	Thiadiazinone /Pesticide			/						exclusion
1105	Aminotriazole	Triazole / Pesticide			/						exclusion
6618	Galaxolide	Cosmétique			X	X					indéfinie(!)
6369	4-nonylphénol diéthoxylate (NP2OE)	Alkylphénol			X	X					indéfinie(!)
7101	4-sec-Butyl-2,6-di-tert-butylphenol	Alkylphénol			X	X					indéfinie(!)
3383	Dodécyl phénol	Alkylphénol			X	X					indéfinie(!)
2904	Octylphénol	Alkylphénol			X						indéfinie(!)
6370	Octylphénol monoéthoxylate (OP1OE)	Alkylphénol			X						indéfinie(!)
1586	Dichloroaniline-3,4	Aniline			X						indéfinie(!)
	Méthyl triclosan	Autre phénol / Biocide			X	X					indéfinie(!)
2925	Xylène	BTEX			/	X					indéfinie(!)
1199	Hexachlorobenzène	Chlorobenzène			X						indéfinie(!)
1165	Dichlorobenzène-1,2	Chlorobenzène			X						indéfinie(!)
1631	Tétrachlorobenzène-1,2,4,5	Chlorobenzène			X	X					indéfinie(!)
1656	Hexachloroéthane	COHV			X						indéfinie(!)
2612	Hexachloropentadiène	COHV			X						indéfinie(!)
5433	PCB 114	PCB			X						indéfinie(!)
1885	PCB 149	PCB			X						indéfinie(!)
1626	PCB 170	PCB			X						indéfinie(!)
1625	PCB 194	PCB			X						indéfinie(!)
1886	PCB 31	PCB			X						indéfinie(!)
1240	PCB 35	PCB			X						indéfinie(!)
1119	Bifénox	Diphényl-éther / Pesticide			X						indéfinie(!)
1688	Aclonifène	Diphényl-éther / Pesticide			X						indéfinie(!)
6716	Amiodarone	Médicament			X	X					indéfinie(!)
1952	Oxyfluorène	Divers (autres organiques)			X	X					indéfinie(!)
6989	Triclocarban	Antibactérien / antifongique			X	X					indéfinie(!)
1376	Antimoine	ETM			X	X					indéfinie(!)
1368	Argent	ETM			X	X					indéfinie(!)
1396	Baryum	ETM			X	X					indéfinie(!)
5428	Bismuth	ETM			X						indéfinie(!)
1388	Cadmium	ETM			X						indéfinie(!)
5870	Cesium	ETM			X						indéfinie(!)
1393	Fer	ETM			X	X					indéfinie(!)
2789	Gallium	ETM			X						indéfinie(!)
6070	Germanium	ETM			X						indéfinie(!)
3343	Hafnium	ETM			X						indéfinie(!)
1364	Lithium	ETM			X	X					indéfinie(!)
1394	Manganèse	ETM			X	X					indéfinie(!)
1387	Mercuré	ETM			X						indéfinie(!)
1395	Molybdène	ETM			X	X					indéfinie(!)
2791	Niobium	ETM			X						indéfinie(!)
6290	Rhodium	ETM			X						indéfinie(!)
2794	Rubidium	ETM			X						indéfinie(!)
1385	Sélénium	ETM			X	X					indéfinie(!)
1363	Strontium	ETM			X						indéfinie(!)
2796	Tantale	ETM			X						indéfinie(!)
2559	Tellure	ETM			X						indéfinie(!)
2555	Thallium	ETM			X	X					indéfinie(!)
1961	Thorium	ETM			X						indéfinie(!)
1373	Titane	ETM			X	X					indéfinie(!)
1800	Zirconium	ETM			X						indéfinie(!)
1453	Acénaphène	HAP			X	X					indéfinie(!)
7102	Anthanthrène	HAP			X	X					indéfinie(!)
2013	Anthraquinone	HAP			X	X					indéfinie(!)
1619	Méthyl-2-Fluoranthène	HAP			X						indéfinie(!)
1618	Méthyl-2-Naphtalène	HAP			X	X					indéfinie(!)
1517	Naphtalène	HAP			X						indéfinie(!)

Code Sandre	Substance	Famille	PSEE RMC	Intérêt scientifique	Pertinence dans les MES	Substance Pertinente sédiment (SPS) 2015	Objectif réduction	Risque toxique	FQ (OSR 2011-2015)	FQ AERMC 2006-2011	Décision
1584	Biphényle	Hydrocarbure aromatique			X	X					indéfinie(!)
1172	Dicofol	Organochloré / Pesticide			X						indéfinie(!)
1197	Heptachlore	Organochloré / Pesticide			X						indéfinie(!)
7074	Dibutylétain cation	Organostannique			/	X					indéfinie(!)
2888	Diocylétain	Organostannique			X						indéfinie(!)
7495	Diphénylétain cation	Organostannique			X	X					indéfinie(!)
2542	Monobutylétain cation	Organostannique			/	X					indéfinie(!)
7497	Monophénylétain cation	Organostannique			X	X					indéfinie(!)
2886	Triocylétain cation	Organostannique			X						indéfinie(!)
2028	Quinoxylène	Phénoxyquinoléine / Pesticide			X						indéfinie(!)
5325	Diisobutyl phtalate	Phtalate			X	X					indéfinie(!)
6215	Diisononyl phtalate	Phtalate			X	X					indéfinie(!)
1924	Butyl benzyl phtalate	Phtalate			X	X					indéfinie(!)
1140	Cyperméthrine	Pyréthrianoïde / Pesticide			X						indéfinie(!)
1094	Lambda-cyhalothrine	Pyréthrianoïde / Pesticide			X	X					indéfinie(!)
1523	Perméthrine	Pyréthrianoïde / Pesticide			X	X					indéfinie(!)
1149	Deltaméthrine	Pyréthrianoïde / Pesticide			X	X					indéfinie(!)
1935	Cybutryne	Triazine / Pesticide			X						indéfinie(!)
1269	Terbutryne	Triazine / Pesticide			X						indéfinie(!)
1694	Tebuconazole	Triazole / Pesticide			X						indéfinie(!)
1959	Para-tert-octylphénol	Alkylphénol			X						indéfinie
5349	Diclofénac	Médicament			X						indéfinie
1713	Thiabendazole	Benzimidazole / Pesticide			X						indéfinie
1486	Dichlorophénol-2,4	Chlorophénol			X						indéfinie
1548	Trichlorophénol-2,4,5	Chlorophénol			X						indéfinie
1549	Trichlorophénol-2,4,6	Chlorophénol			X						indéfinie
6560	PFOS et ses sels	Composé perfluoré			X						indéfinie
6463	PCB 132	PCB			X						indéfinie
6469	PCB 163	PCB			X						indéfinie
6465	PCB 193	PCB			X						indéfinie
1624	PCB 209	PCB			X						indéfinie
1628	PCB 44	PCB			X						indéfinie
1281	Triallate	Dithiocarbamate / Pesticide			X						indéfinie
6536	4-Méthylbenzylidène camphor	Cosmétique			X	X					indéfinie
5360	Clotrimazole	Médicament			X	X					indéfinie
7118	Diosgenin	Hormone			X	X					indéfinie
7129	Irganox 1076	Antioxydant			X	X					indéfinie
6686	Octocrylene	Cosmétique			X	X					indéfinie
7131	Tétrabromobisphénol A	Retardateur de flamme			X	X					indéfinie
6657	Tétrabromobisphénol A bis (2,3-dibromopropyl éther)	Retardateur de flamme			X	X					indéfinie
5921	Tétraméthrin	Pesticide			X	X					indéfinie
7816	4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle	Cosmétique			X						indéfinie
5399	17-alpha-éthinyloestradiol (EE2)	Hormone			X						indéfinie
5397	17-béta-estradiol (E2)	Hormone			X						indéfinie
5396	Estrone (E1)	Hormone			X						indéfinie
7128	Hexabromocyclododécane	Hydrocarbure halogéné			X						indéfinie
7817	Azithromycine	Médicament			X						indéfinie
1235	Pentachlorophénol	Organochloré / Pesticide			X						indéfinie
7020	Plomb diéthyl	Organométallique			X	X					indéfinie
2890	Octylétain	Organostannique			X						indéfinie
2910	BDE 183	PBDE			X						indéfinie
5990	BDE 197	PBDE			X						indéfinie
7889	BDE 206	PBDE			X						indéfinie
7904	BDE 207	PBDE			X						indéfinie
1815	BDE 209	PBDE			X	X					indéfinie
7085	BDE 49	PBDE			X						indéfinie
7815	2,6-ditert-butyl-4-méthylphénol	Phénol			X						indéfinie
6658	Diisodécyl phthalate	Phtalate			X	X					indéfinie
1462	n-Butyl Phtalate	Phtalate			X	X					indéfinie

Légende			PSEE RMC	Intérêt scientifique	Pertinence dans les MES	Substance Pertinente sédiment (SPS) 2015	Objectif réduction	Risque toxique	FQ (OSR)	FQ AERMC 2011	Total
/	Critère d'exclusion	Substances exclues			64		15		4	18	101
x	Critère d'inclusion	Substances incluses	12	17				7	20	26	82
(!)	Substance analysable avec une substance incluse	Nb total substances catégorisées									183
	Paramètre motivant l'inclusion	Substances (!)									145
	Paramètre motivant l'exclusion	Dont substances exclues									69
	SPS réintroduite	Substances indéfinies									39
		Nb total substances évaluées									298

4 Conclusion partielle

A la suite du travail d'enquête réalisé, nous avons ainsi affiné la liste de substances pertinentes à suivre dans les MES dans le réseau de l'OSR 4 en 2015-2017. Au total, **310 substances ont été suivies de façon approfondie** au cours de ce cycle, incluant des substances analysées par les partenaires scientifiques de l'OSR ou par sous-traitance.

L'ensemble des nouveaux résultats acquis sur ces substances ainsi que les données issues des cycles OSR précédents ont été traités et interprétés afin d'établir un état des lieux des concentrations en contaminants particuliers sur le bassin du Rhône. Cette étude est détaillée dans le chapitre 2.

Une liste exhaustive de l'ensemble des substances organiques et minérales analysées dans les MES au moins une fois au cours des différents cycles de l'OSR est présentée en **Annexe 2**, avec les performances analytiques associées (limites de quantification).

Chapitre 2. Interprétation des concentrations en contaminants des matières en suspension du bassin du Rhône

Gaëlle Poulhier, Hugo Lepage, Cécile Miège, Marina Coquery

1 Introduction

L'objectif général de ce chapitre est d'interpréter l'ensemble des données de concentrations dans les matières en suspension acquises depuis 2011 sur le réseau de l'OSR pour une grande variété de familles de contaminants organiques, à savoir les polychlorobiphényles (PCB), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), organoétains, retardateurs de flamme (polybromodiphényléthers - PBDE et hexabromocyclododécane - HBCDD), pesticides (dont glyphosate), solvants organiques, alkylphénols et phtalates. Le mercure (Hg) et les principaux radionucléides sont également étudiés. Les stations de suivi de l'OSR situées sur le Rhône et sur les principaux affluents ont été prises en compte, afin d'évaluer la variabilité spatiale et temporelle. Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- Identifier les stations du Rhône et des affluents les plus problématiques en termes de fréquences de quantification et concentrations en contaminants particuliers, et réaliser une évaluation du risque environnemental ;
- Identifier les tendances temporelles d'évolution pour ces stations, en termes de niveaux de concentration en contaminants particuliers ;
- Caractériser l'influence du régime hydrologique (régime de base ou crues) et des opérations anthropiques (chasses du Rhône) sur les concentrations en contaminants particuliers.

Les éléments traces métalliques (ETM) ne sont pas traités dans ce livrable. Pour les ETM, le lecteur pourra se référer au livrable IV.2 de l'OSR 4 sur l'évaluation des sources des contaminants métalliques (Radakovitch *et al.*, 2017).

2 Présentation des stations de suivi de l'OSR

Le réseau de suivi de l'Observatoire des sédiments du Rhône comprend actuellement plusieurs stations, dont :

- Deux stations principales situées sur le Rhône : Jons au nord, Arles (SORA) au sud ;
- Cinq stations secondaires permanentes sur des affluents principaux du Rhône : Arve, Fier, Saône, Isère et Gier ;
- Trois stations secondaires temporaires sur quelques affluents peu documentés : Bourbre, Durance, Ardèche.

Ces 10 stations ont été suivies pour le débit, les MES et les micropolluants associés. Les stations temporaires de la Durance et de l'Ardèche ont été mise en œuvre durant l'OSR4 (2015 et 2016 respectivement).

Un suivi de quelques mois a également été réalisé sur l’Ain et le Guiers en 2012, et sur le Gardon en 2017 (stations temporaires), mais la durée de suivi, trop courte, ne permet pas d’interpréter ces données dans ce livrable. Pour plus d’informations sur le réseau de suivi de l’OSR, le lecteur est invité à consulter le livrable III.1. de l’OSR 4 (Le Bescond *et al.*, 2017). Une carte permettant de localiser ces stations est présentée en **Figure 2**.

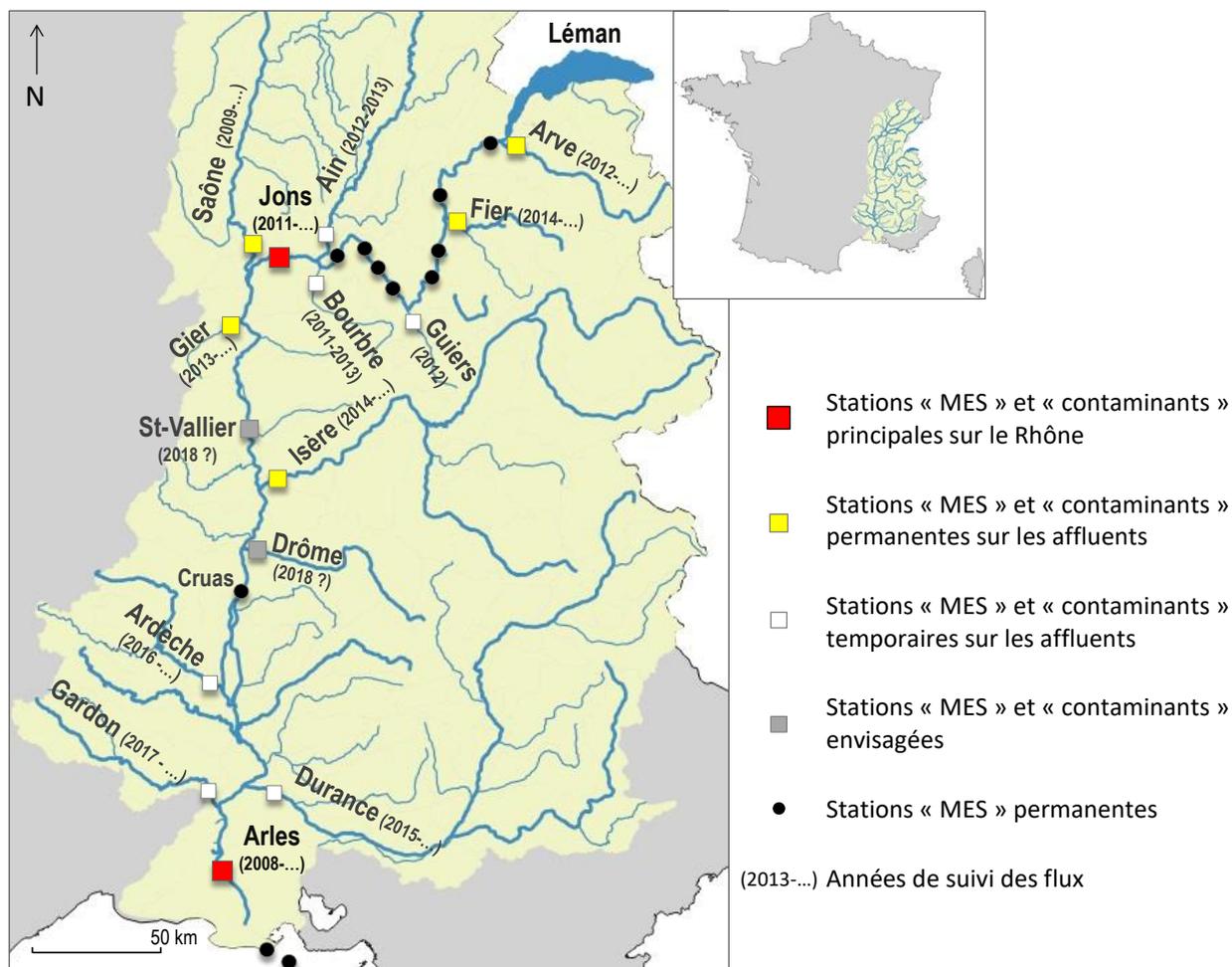


Figure 2 : Localisation des stations de suivi de l'OSR.

3 Données disponibles

Le suivi des concentrations en contaminants particuliers a été mis en œuvre sur plusieurs stations de l’OSR depuis 2011. Les deux stations principales de Jons et Arles¹ sur le Rhône sont suivies depuis 2011 ; puis les principaux affluents (l’Arve, le Fier, la Bourbre, la Saône, le Gier, l’Isère, la Durance et l’Ardèche) ont été progressivement ajoutés au suivi (**Figure 2** ; cf. Le Bescond *et al.*, 2017). Le nombre d’années de surveillance globale varie donc de 1 à 6 ans selon les stations. Plusieurs techniques d’échantillonnage

¹ Le suivi des MES à la station d’Arles a été mis en place dès 2008, avant la création de l’OSR, mais il ne couvrait pas tous les contaminants.

des MES ont été mises en œuvre : prélèvements ponctuels (pour les radionucléides), prélèvements manuels composites (dans le cas des opérations de chasse), par centrifugeuse fixe ou mobile, ou de manière intégrée par piège à particules (PAP). Cette dernière méthode a montré de nombreux avantages dont une grande facilité de mise en œuvre et une capacité à prélever des quantités plus importantes de MES (Launay, 2014 ; Lionard *et al.*, 2015).

Dans le cadre de ce rapport, et en dehors de la station d'Arles (prélèvement par centrifugeuse fixe), nous avons choisi d'interpréter uniquement les résultats issus de l'échantillonnage intégré par PAP. Ce choix a été fait d'une part, parce que le nombre de données disponibles est plus important que pour les autres méthodes d'échantillonnage, notamment en ce qui concerne les affluents ; et d'autre part, car le caractère intégrateur du PAP se prête particulièrement bien à l'étude de chroniques longues durées (Lionard *et al.*, 2015). Les concentrations obtenues sont moyennées sur la durée d'exposition du piège (15 jours en moyenne à Jons, 1 mois sur les affluents, hors période de forte crue, durant lesquelles le suivi est renforcé pour éviter le débordement des PAP) ; ce qui permet d'intégrer les pics éventuels de contamination qui pourraient passer inaperçus avec un échantillonnage ponctuel. Pour la station d'Arles, les données utilisées sont issues de l'échantillonnage par centrifugeuse fixe (avec une fréquence bimensuelle et des prélèvements supplémentaires lors de crue), ou par cartouche filtrante pour les radionucléides (fréquence mensuelle).

Le nombre de contaminants analysés a varié au cours du temps en fonction des objectifs scientifiques émergents et des contraintes budgétaires de l'OSR. Le mercure, les PCB_i, les PBDE, les pesticides organochlorés (analysés par l'Irstea de Lyon-Villeurbanne), les éléments trace métalliques (analysés par le Cerege) et les radionucléides (mesurés par l'IRSN) font l'objet d'un suivi régulier (cf. Le Bescond *et al.* 2017, pour plus d'informations sur les méthodes analytiques). Afin de compléter les informations existantes, des données complémentaires ont été obtenues entre 2011 et 2013, puis en 2015-2016, sur des micropolluants organiques hydrophobes prioritaires ou émergents (HAP, alkylphénols, organoétains, DEHP, PCB_{dl}, phtalates, pesticides, biocides, cosmétique/médicaments, solvants, autres retardateurs de flamme, ...). Ces micropolluants organiques ont été analysés par des laboratoires sous-traitants disposant de techniques analytiques performantes et sensibles. Les performances analytiques (LQ) étaient a minima celles recommandées par AQUAREF pour les substances recensées dans ces travaux (Lionard et Coquery, 2014 ; Ghestem *et al.*, 2015). Lorsque c'était nécessaire, notamment pour les PCB_{dl}, des techniques de pointe ont été utilisées (spectrométrie de masse haute résolution - HRMS) permettant d'atteindre de très faibles LQ. Au total, plus de 300 substances ont été étudiées par l'OSR. La liste exhaustive des contaminants étudiés, classés par famille, et avec les limites de quantification associées, est disponible en **Annexe 2**.

Dans la suite de ce rapport, nous avons restreint notre étude aux seules substances qui ont été quantifiées au moins une fois sur l'une des stations de l'OSR. Nous avons séparé les contaminants étudiés en deux catégories : d'une part, les **contaminants « historiques » de l'OSR** regroupent les contaminants qui ont fait l'objet d'un suivi à haute fréquence, régulier et supérieur à un an. Ce sont les PCB_i, le mercure, les HAP, les pesticides organochlorés, les retardateurs de flamme bromés (PBDE) inscrits dans la directive cadre sur l'eau de 2008 (E.C, 2008), les PCB_{dl} et les radionucléides. Et d'autre part, les autres contaminants, dont le suivi est plus réduit ou irrégulier, qui sont qualifiés de

contaminants « documentés ». Ce sont les pesticides analysés par sous-traitance² (notés « Pesticides + » pour les distinguer des pesticides organochlorés) avec quelques substances de la famille des biocides, cosmétiques et médicaments ; d'autres retardateurs de flammes bromés inscrits dans la directive cadre sur l'eau de 2015 (E.C, 2015) ou non réglementés ; les solvants organiques, les organoétains, les alkylphénols et les phtalates. A ceux-ci s'ajoutent le glyphosate et le métabolite AMPA (acide 2-amino-3-(5-méthyl-3-hydroxy-1,2-oxazol-4-yl)propanoïque).

Un récapitulatif du nombre d'années de suivi par PAP et des familles de micropolluants analysés sur l'ensemble des 10 stations est présenté dans le **Tableau 2**.

Seules les données de radionucléides mesurées à Jons et Arles sur le Rhône sont traitées dans ce rapport car le nombre d'analyses réalisées pour les affluents est insuffisant à ce stade du projet pour les exploiter. Pour rappel, les ETM ne sont pas pris en compte dans ce livrable.

Les mesures de carbone organique (COP) réalisées en parallèle sur les MES sont également indiquées dans le **Tableau 2**.

² Les contaminants des familles « Pesticide + », biocides, cosmétiques et médicaments ont été analysés par une méthode de type « multi-résidus » par LC-MSMS (cf. **Annexe 2**).

Tableau 2 : Suivi réalisé par piège à particules ou par centrifugeuse fixe (Arles) pour différentes familles de micropolluants sur les stations de l'OSR, de 2011 à 2017. Le nombre d'échantillons de MES analysé est indiqué sur les barres.



4 Variabilité spatiale des concentrations en contaminants

4.1 Etude des fréquences de quantification

4.1.1 Contaminants « historiques » de l'OSR

Les fréquences de quantification ont été calculées pour chacune des stations et pour chacun des contaminants sur l'ensemble des données disponibles (cf. **Tableau 2**). Les résultats sont reportés dans le **Tableau 3** ; les limites de quantification (LQ) - ou limites de détection (LD) pour les radionucléides - associées sont indiquées dans la deuxième colonne du tableau. Pour une meilleure lisibilité, les fréquences de quantification ont été regroupées en 6 classes, et un code couleur a été attribué à chacune de ces classes. Les stations sur lesquelles le contaminant n'a jamais été quantifié sont identifiées en vert. Le jaune correspond aux stations où le contaminant a été quantifié à une fréquence de moins de 10%. Cette classe, qui correspond au 90^{ème} percentile, permet de repérer les stations pour lesquelles la quantification du contaminant peut être qualifiée « d'exceptionnelle ». Les fréquences de quantification s'étendant de 10% à 100% sont séparées en quatre classes, dont le code couleur évolue de l'orangé vers le bleu foncé.

Parmi les contaminants historiques de l'OSR, les résultats montrent que **la plupart des HAP et le mercure** sont quantifiés à des fréquences supérieures à 75% sur toutes les stations (FQ 100% pour le mercure). Cette forte fréquence de quantification peut être en partie liée aux LQ associées, qui sont faibles et permettent donc de quantifier les composés même lorsqu'ils sont présents à l'état de traces (elles sont en effet égales [mercure] voire dix fois inférieures [HAP] aux LQ recommandées par le consortium AQUAREF ; Lionard et Coquery, 2014). Puisque ces micropolluants sont (presque) toujours quantifiés, il n'est pas possible de percevoir une variabilité spatiale sur le critère des fréquences de quantification.

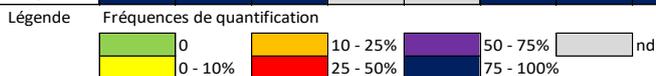
Dans le cas des **PCBi**, l'Arve et la Durance se distinguent par une faible présence de ces contaminants (FQ < 50%). En revanche, tous les PCBi sont largement quantifiés sur la Bourbre et le Gier (FQ supérieure à 75 %) ; et une présence importante du PCB 28 et du PCB 52 est observée sur ces deux stations, alors qu'ils sont beaucoup moins présents sur les autres stations (FQ < 50%).

Pour les **pesticides organochlorés**, les stations d'Arles, de la Saône, du Gier et de l'Isère se distinguent par une présence importante de plusieurs de ces substances (FQ > 75%). En revanche, sur l'Arve, la Bourbre, le Fier, la Durance et à Jons, les fréquences de quantifications sont généralement faibles (FQ < 20%).

Les **PBDE « historiques »** ne sont généralement jamais quantifiés, sauf 4 BDE quantifiés sur la Bourbre et sur le Gier. A l'exception de ces deux stations, il n'est pas possible de dégager une tendance spatiale sur le critère des fréquences de quantification, bien que les LQ de ces micropolluants soient conformes à celles recommandées par AQUAREF (Lionard et Coquery, 2014).

Tableau 3 : Fréquences de quantification pour les contaminants « historiques » de l'OSR pour la période 2011-2017. (nd= donnée non disponible).

Famille	Substance	LQ (µg/kg MS) ou LD (Bq/kg)	Sites suivis pendant 4 à 6 ans				Suivis 2 à 3 ans				Suivis 1 an	
			Arles	Jons	Saône	Gier	Arve	Bourbre	Fier	Isère	Durance	Ardèche
Mercure	Hg	10										
PCBi	PCB28	0.5-1										
	PCB52	0.5-1										
	PCB101	0.5-1										
	PCB118	0.5-1										
	PCB153	0.5-1										
	PCB138	0.5-1										
	PCB180	0.5-1										
HAP	2-Méthyl fluoranthène	1										
	2-Méthyl naphthalène	10										
	Naphtalène	1										
	Acénaphthylène	1-20										
	Acénaphthène	1-2										
	Fluorène	1-5										
	Phénanthrène	1-5										
	Anthracène	1										
	Fluoranthène	1-2										
	Pyrène	1-2										
	Benzo(a)Anthracène	1										
	Chrysène	1										
	Benzo(b)Fluoranthène	1										
	Benzo(k)Fluoranthène	1										
	Benzo(a)Pyrène	1										
	Indéno(123-cd)Pryène	1-5										
	Dibenzo(ah)Anthracène	1-5										
Benzo(ghi)Pétilène	1-5											
Pesticides organochlorés	HCB	0.5-2.5										
	PeCB	0.5-2.5										
	HCBD	0.5-2.5										
	Lindane	0.5-2.5										
	ppDDE	0.5-2.5										
	opDDD	3-5										
	ppDDD	0.5-2.5										
	opDDT	0.5-2.5										
	ppDDT	0.5-2.5										
Retardateurs de flamme bromés historiques	BDE28	0.5-2.5										
	BDE 47	0.5-2.5										
	BDE 99	0.5-2.5										
	BDE100	0.5-2.5										
	BDE153	0.5-2.5										
	BDE154	0.5-2.5										
PCBdl	PCB77	0.001-2.5										
	PCB81	0.001-2.5										
	PCB105	0.01-2.5										
	PCB114	0.01-2.5										
	PCB123	0.01-2.5										
	PCB126	0.01-2.5										
	PCB156	0.01-2.5										
	PCB157	0.01-2.5										
	PCB167	0.01-2.5										
	PCB169	0.001-2.5										
	PCB189	0.01-2.5										
Radionucléides	Actinium-228	2										
	Ameridium-241	nc										
	Antimoine-124	nc										
	Antimoine-124	nc										
	Argent-110m	0,2										
	Beryllium-7	2										
	Cesium-134	0,6										
	Cesium-137	0,6										
	Cobalt-57	nc										
	Cobalt-58	nc										
	Cobalt-60	0,5										
	Europium-154	nc										
	Manganèse-54	0,5										
	Plomb-210	6										
	Potassium-40	5										
	Rhodium-106	nc										
	Sodium-22	nc										
Throrium-234	8											



Le cas des **PCBdl** est particulier. En effet, la LQ associée est plus élevée de plus d'un facteur 100 (jusqu'à 1000 pour certains composés) lorsque l'analyse est réalisée en routine par GC-ECD moins couteuse (par le laboratoire partenaire), plutôt que par GC-HRMS réalisée par sous-traitance sur une sélection d'échantillons avant-2013 (**Tableau 2**). Par conséquent, les stations comme la Bourbre qui ont été suivies entre 2011 et 2013, présentent des fréquences de quantification élevées, alors que celles suivies seulement à partir de 2014 (Fier, Isère) ont des FQ beaucoup plus faibles. Les autres stations, dont le suivi a été réalisé à la fois par les deux techniques d'analyse (GC-ECD et GC-HRMS), montrent des FQ intermédiaires. Par conséquent, il n'est pas possible d'interpréter de façon fiable les discontinuités spatiales observées pour cette famille de micropolluants sur la base du critère des fréquences de quantification. Pour pallier à ce problème, les fréquences de quantification ont été recalculées en séparant les données acquises par les deux techniques d'analyse (**Tableau 4**).

Tableau 4 : Fréquences de quantification des PCBdl, calculées en séparant les données acquises par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse haute résolution (GC-HRMS) ou à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD). (nd = donnée non disponible).

	LQ (µg/kg MS)		Sites suivis pendant 3 à 5 ans												Suivis 2 ans			
			Arles		Jons		Saône		Arve		Bourbre		Gier		Fier		Isère	
	GC-ECD	GC-HRMS	ECD	HRMS	ECD	HRMS	ECD	HRMS	ECD	HRMS	ECD	HRMS	ECD	HRMS	ECD	HRMS		
PCB77	2.5	0.001																
PCB81	2.5	0.001																
PCB105	2.5	0.01																
PCB114	2.5	0.01																
PCB123	2.5	0.01																
PCB126	2.5	0.01																
PCB156	2.5	0.01																
PCB157	2.5	0.01																
PCB167	2.5	0.01																
PCB169	2.5	0.001																
PCB189	2.5	0.01																

Légende Fréquences de quantification

	0
	0 - 10%
	10 - 25%
	25 - 50%
	50 - 75%
	75 - 100%
	nd

Avec les seules données acquises par GC-HRMS, il apparaît que les **PCBdl** ont été quantifiés très fréquemment sur toutes les stations, et ils sont donc présents de façon généralisée sur le bassin du Rhône. L'Arve présente toutefois des fréquences de quantification légèrement inférieures, notamment pour les congénères 167, 169, 189. Sans surprise, avec l'analyse par GC-ECD, les fréquences de quantification sont beaucoup moins élevées sur toutes les stations. Néanmoins, le Gier présente quand même des fréquences de quantification proches de 100 % pour certains PCB, ce qui suggère que les concentrations en contaminants particuliers sont les plus élevées sur cet affluent.

Enfin, parmi les contaminants historiques de l'OSR, **18 radionucléides émetteurs gammas** sont mesurés par l'IRSN sur les MES du Rhône (Jons et Arles) et de ses affluents (Bourbre, Fier, Saône, Isère). Cette liste de radionucléides comporte des radionucléides naturels (Beryllium-7, Plomb-210, Thorium-234, ...) et des radionucléides artificiels (Manganèse-54, Argent-110m, Césium-137, ...) provenant principalement des rejets des industries nucléaires (centrales nucléaires, centre de Marcoule...) ou des retombées atmosphériques passées (Tchernobyl, essais des tirs atmosphériques...). Parmi ces radionucléides, seuls 5 sont quasi systématiquement quantifiés dans les MES du Rhône (**Tableau 3**) ; et parmi eux, le Césium-137 (¹³⁷Cs) est le seul radionucléide d'origine artificielle. Plusieurs origines expliquent la faible quantification des autres RN, dont principalement :

- leur concentration est généralement très faible dans l'environnement et diluée par des sédiments non marqués ;
- la quantité de matière disponible pour l'analyse est parfois très faible. Il faut environ 50 g de matière sèche pour l'analyse, ce qui est difficile à obtenir lorsque les cours d'eau sont très peu chargés en MES (très fréquent en dehors des périodes de crues),
- le temps de comptage est limité pour des raisons logistiques. Ainsi, les concentrations très faibles peuvent être masquées par le bruit de fond ambiant.

La quantification systématique du ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30\text{ans}$) s'explique par sa présence dans les sols français (retombées de Tchernobyl et des tirs atmosphériques) qui se retrouve dans les rivières lors du lessivage des bassins versants. Une fraction de ce radionucléide provient également des rejets du centre de Marcoule. Les rejets des centrales nucléaires (CNPE) sont eux négligeables (ex : rejets de ^{137}Cs en 2013 : 11 GBq à Marcoule contre 0,02 GBq à la centrale de Bugey).

La meilleure quantification des radionucléides artificiels à Arles (cas du ^{60}Co et de ses isotopes, du ^{241}Am et du ^{54}Mn) s'explique par un nombre plus conséquent d'échantillons et par un système de prélèvement par cartouches filtrantes qui permet de collecter plus de matière, notamment en période hors crue.

4.1.2 Contaminants « documentés » de l'OSR

Parmi les autres contaminants « documentés » de l'OSR, le **glyphosate**, et surtout le métabolite **AMPA**, font partie des contaminants les plus fréquemment quantifiés sur toutes les stations (**Tableau 5**). Leur présence est donc généralisée sur l'ensemble du bassin.

Le **DEHP** est lui aussi fréquemment quantifié sur l'Arve, le Gier, la Saône, et sur le Rhône à Arles et à Jons (FQ>75%). Cette substance n'a pas été recherchée sur les autres stations.

L'**amiodarone** (médicament), 4 biocides (dont l'**anthraquinone**) et le **galaxolide** (cosmétique) sont quantifiés essentiellement sur le Gier et la Bourbre, avec des fréquences parfois supérieures à 75 %. Ces contaminants sont d'origine urbaine (rejets de station d'épuration) et leur présence est donc un indicateur du caractère fortement anthropisé de ces deux bassins versants. Deux de ces substances (amiodarone et anthraquinone) sont aussi fréquemment quantifiées sur la Saône.

Le Gier est aussi le site le plus contaminé par les « **pesticides +** » avec 17 substances quantifiées (sur les 162 pesticides/biocides analysés, cf. **Annexe 2**). Les substances les plus fréquemment quantifiées (FQ > 25 %) correspondent à des usages agricoles en tant qu'herbicides (diflufenicanil, diuron*, endosulfan*, terbutryne*, oxadiazon) ou insecticides (chlorpyrifos), ou à des usages plutôt urbains (triclocarban = antibactérien et antifongique). Les 3 pesticides identifiés par une * étant interdits d'usage agricole en France depuis près de 10 ans, leur fréquence de quantification élevée illustre leur caractère persistant dans l'environnement. Le triclocarban a une utilisation très restreinte en Europe, néanmoins cette substance a une présence avérée dans les sédiments en France, avec des rejets identifiés dans les eaux usées des stations d'épuration urbaines (INERIS, 2016).

Parmi les autres **retardateurs de flamme bromés** (réglementés récemment ou non réglementés), les **BDE 206, 207 et 209** sont fréquemment quantifiés dans le Rhône à Arles et à Jons, ainsi que sur la Saône, la Bourbre et le Gier ; et le BDE 207 a été fréquemment quantifié sur l'Ardèche. Pour rappel, seuls 4

retardateurs de flamme « historiques » ont été quantifiés uniquement sur la Bourbre et le Gier (cf. **Tableau 3**). En élargissant le suivi à d'autres substances, nous avons donc identifié de nouvelles stations contaminées par cette famille de micropolluants. Le BDE 197 pourrait être un « marqueur » de la contamination de la Bourbre, car il a été quantifié uniquement sur ce site. C'est l'un des composants principaux du mélange commercial octa-BDE.

Plus d'une cinquantaine de substances appartenant à la famille des **solvants** ont été analysées (cf. **Annexe 2**), mais seul le **toluène** a été quantifié. Ce résultat pourrait être en partie lié aux caractéristiques de l'analyse, réalisée sur des échantillons préalablement lyophilisés, ce qui pourrait avoir engendré une perte de certaines substances volatiles. Pour rappel, le toluène avait été sélectionné en dépit de sa non affinité théorique pour les MES (**Tableau 1**), car c'est une substance pertinente sédiment au titre de l'arrêté du 7 août 2015 (MEEM, 2015). Sa fréquence de quantification élevée (> 25 %) sur la Bourbre, le Fier et le Gier conforte donc ce statut, même si les niveaux de concentrations sont à considérer avec prudence au vu des méthodes de préparation des échantillons utilisées.

Parmi les **organoétains**, seuls le monobutylétain, le dibutylétain, l'octylétain et le dioctylétain ont été quantifiés à plus de 25 %. Les stations les plus impactées sont la Saône, la Bourbre et le Gier.

Enfin, le **nonylphénol** et le para-tert-octylphénol sont les alkylphénols les plus quantifiés. Les stations étudiées sont toutes impactées, soit le Rhône à Arles et Jons, et l'Arve, la Bourbre et la Saône.

En conclusion, la Bourbre et le Gier se distinguent clairement des autres stations par une présence importante d'une grande majorité des micropolluants étudiés. En revanche, l'Arve, l'Ardèche et la Durance semblent être les stations les moins contaminées. Les stations de Jons et d'Arles sur le Rhône, ainsi que de l'Isère et de la Saône se distinguent par une présence marquée des pesticides organochlorés.

Le mercure, les PCB, les HAP, le DEHP et l'AMPA (métabolite du glyphosate) montrent une présence généralisée sur l'ensemble du bassin. Le BDE 197 pourrait être un « marqueur » de contamination de la Bourbre car il n'est quantifié que sur cette station.

Bien qu'intéressants, ces résultats sur les fréquences de quantification ne renseignent pas sur les niveaux de contamination associés à chaque station et pour chaque contaminant. Cette question revêt d'autant plus d'importance dans le cas du mercure, des HAP et du DEHP, pour lesquelles les fréquences de quantification sont élevées sur tout le bassin, et ne permettent pas de hiérarchiser les stations.

Tableau 5 : Fréquences de quantification pour les contaminants « documentés » l'OSR pour la période 2011-2017.

(nd = donnée non disponible).

Famille	Substance	LQ (µg/kg MS)	Sites suivis pendant 4 à 6 ans				Suivis 2 à 3 ans				Suivis 1 an	
			Arles	Jons	Saône	Gier	Arve	Bourbre	Fier	Isère	Durance	Ardèche
Glypho	Glyphosate AMPA	10-100										
		10-20										
Médicament	Amiodarone	5										
Biocides	Anthraquinone	10-50										
	Méthyl-triclosan	20-100										
	Permethrine	10-50										
	Tétraméthrine	1-5										
Cosmétiques	Galaxolide	25-125										
Pesticides +	Triclocarban	5-10										
	Butraline	30-150										
	Chlorpyrifos éthyl	1-5										
	Chlortoluron	10										
	Cypermethrine	10-50										
	Deltaméthrine	10-50										
	Dichlofenthion	20-100										
	Diflufénicanil	10-50										
	Diuron	2,5										
	Endosulfan alpha	1-5										
	Endosulfan bêta	1-5										
	HCH alpha	0,1-2,5										
	HCH beta	0,5										
	HCH delta	0,5										
	Méthoxychlore	10-50										
	Oxadiazon	10-50										
	Pendimethaline	5-25										
	Terbutryne	1-5										
Trifluraline	1-5											
Retardateurs de flamme bromés émergents	BDE 17	1										
	BDE 71	1										
	BDE 85	1										
	BDE 183	1										
	BDE 197	1										
	BDE 206	1										
	BDE 207	1										
	BDE 209	25										
	Tétrabromobisphénol A	50										
	Hexabromocyclododécane	20										
Solvants	Toluène	20										
Organoétains	Monobutylétain	2-10										
	Dibutylétain	2-4										
	Tributylétain	2-5										
	Triphénylétain	2-5										
	Octylétain	2-4										
	Diocylétain	2-6										
	Diphénylétain	2-5										
	TriOctylétain	2-7,5										
	Monophénylétain	2-4										
Phtalates	DEHP	100										
Alkylphénols	Nonylphénols ramifiés	10										
	Nonylphénol	10										
	4-n-nonylphénol	10										
	Octylphénol	10										
	Para-Tert-Octylphénol	10										
	4-Tert-Butylphénol	10										

Légende Fréquences de quantification



4.2 Etude des niveaux de concentration

Une méthode particulière de scores a été mise en œuvre pour hiérarchiser les stations (ou sites) sur la base des concentrations en contaminants particuliers. Dans un premier temps, pour chaque contaminant, toutes les données disponibles ont été agglomérées afin d'estimer, tous sites confondus, la médiane et les premier et troisième quartiles (Médiane_{tous_sites}, Q1_{tous_sites} et Q3_{tous_sites} respectivement). Ces valeurs sont ensuite utilisées comme bornes pour classer les sites les uns par rapport aux autres, sur la base de leur concentration médiane (Médiane_{site}), et pour leur attribuer un score sur une échelle allant de 1 à 4. Dans le détail :

- Médiane_{site} < Q1_{tous_sites} → Score = 1
- Q1_{tous_sites} < Médiane_{site} < Médiane_{tous_sites} → Score = 2
- Médiane_{tous_sites} < Médiane_{site} < Q3_{tous_sites} → Score = 3
- Médiane_{site} > Q3_{tous_sites} → Score = 4

Un schéma explicatif de la démarche est présenté sur la **Figure 3**, à partir de quatre exemples fictifs. Le site 1 par exemple, dont la médiane est supérieure à la médiane « tous_sites » mais inférieure au troisième quartile « tous_sites » se voit attribuer le score 3. Le site 2, dont la médiane est supérieure au troisième quartile « tous_sites », et qui présente donc des concentrations en contaminants plus importantes, se voit attribuer le score 4.

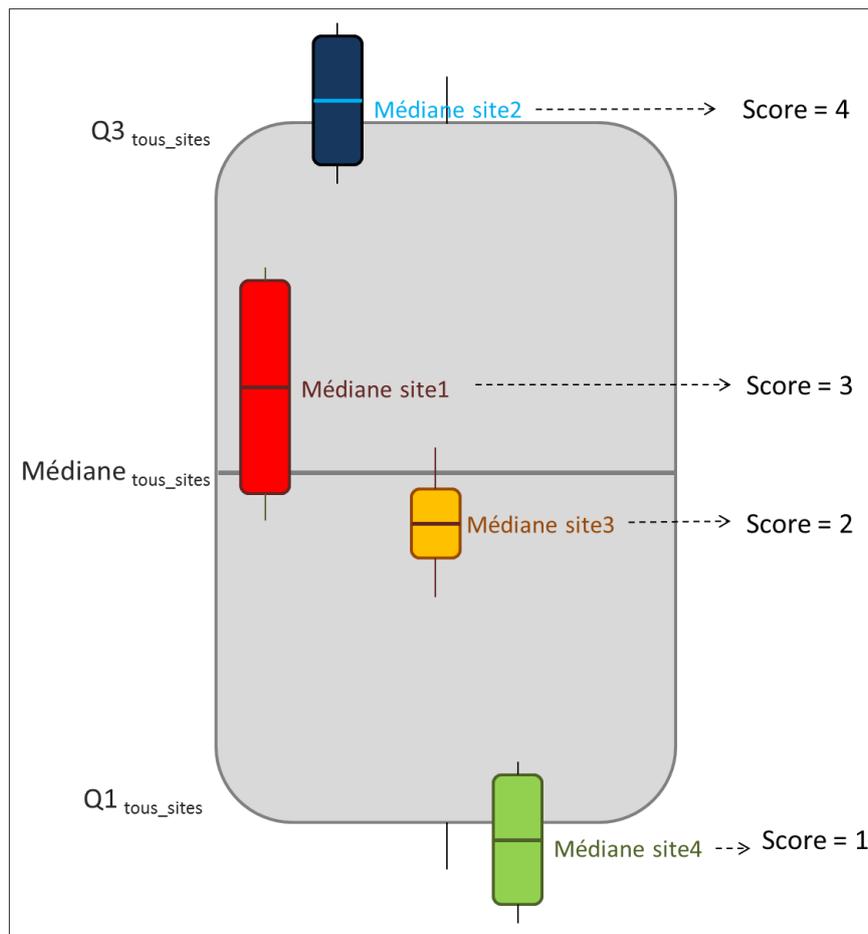


Figure 3 : Schéma explicatif de la démarche adoptée pour hiérarchiser les stations de l'OSR sur la base des concentrations en contaminants dans les MES.

Cette démarche présente quelques limites dont celle de ne pas être adaptée aux chroniques présentant un nombre élevé de données inférieures à la LQ. En effet, il est très difficile dans ce cas d'estimer des bornes Q1, Q3 et médiane distinctes et représentatives, non égales à la LQ. De même, lorsque les valeurs de LQ ont fortement varié au cours du suivi, l'estimation des quartiles et des médianes est biaisée.

Pour ces raisons, l'étude a été limitée au mercure, aux PCBi (hors congénères 28 et 52), aux HAP (hors naphtalène), à l'AMPA, au DEHP et au Césium-137, dont les fréquences de quantification sont proches de 100% sur une majorité des sites étudiés (Tableau 3, Tableau 4 et Tableau 5). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 6. Un code couleur allant du vert au bleu foncé a été attribué à chaque score pour une meilleure lisibilité.

Tableau 6 : Hiérarchisation des stations de l'OSR à partir des concentrations en contaminants très fréquemment quantifiés dans les matières en suspension, entre 2011 et 2017.

Famille	Substance	Bornes Q1-Médianes-Q3 tous sites (µg/kg MS) ou (Bq/kg MS)	Sites suivis pendant 4 à 6 ans				Suivis 2 à 3 ans				Suivis 1 an	
			Arles	Jons	Saône	Gier	Arve	Bourbre	Fier	Isère	Durance	Ardèche
Mercurure	Hg	0,05-0,08-0,14	3	1	4	4	1	3	1	1	2	2
PCBi	PCB101	1,0-1,7-2,8	3	2	3	4	2	4	1	1	1	1
	PCB118	0,8-0,9-1,5	3	1	3	4	1	4	1	1	1	1
	PCB138	1,8-3,0-4,8	3	2	3	4	1	4	2	2	1	1
	PCB180	1,1-1,8-3	3	2	3	4	1	4	2	3	1	1
	PCB153	1,4-2,6-4,7	3	2	3	4	1	4	1	2	1	1
HAP	2-Méthyl fluoranthène	1,3-2,6-6,7	3	2	4	4	1	2	2	1	1	3
	2-Méthyl naphtalène	45575,00	1	1	3	4	1	1	3	1	3	3
	Anthanthrene	20-32-54	1	3	4	3	1	2	1	1	1	3
	Anthracène	2,6-4,3-7,4	3	2	3	4	1	3	1	1	1	3
	Benzo(a)Anthracène	25-51-79	2	2	4	4	2	4	1	1	1	2
	Benzo(a)Pyrène	28-56-87	2	2	4	4	2	4	1	1	1	2
	Benzo(b)Fluoranthène	31-57-98	2	2	4	4	2	4	1	1	1	2
	Benzo(ghi)Pérlène	23-41-65	2	2	4	4	2	4	1	1	1	3
	Benzo(k)Fluoranthène	15-30-50	2	2	4	4	2	4	1	1	1	2
	Chrysène	38-70-100	2	2	3	4	2	4	1	1	1	2
	Dibenzo(ah)Anthracène	2,8-5,5-10,3	2	2	3	4	3	4	1	2	1	2
	Fluoranthène	61-109-175	2	2	4	4	2	4	1	1	1	2
	Indéno(123-cd)Pryène	20-42-74	2	2	4	4	2	4	1	1	1	2
Naphtalène	4,3-9,1-16,5	3	2	2	4	2	4	2	1	4	3	
Phénanthrène	37-57-90	2	2	3	4	2	3	2	1	2	2	
Pyrène	47-87-137	2	2	3	4	2	4	1	1	1	3	
Glypho	AMPA	35-65-128	2	2	3	4	1	4	2	2	1	2
Phtalates	DEHP	591-1592-3119	1	4	3		2	3				
Radionucléides	Césium-137	5,2-8,2-13,2	3	2	3			3	1	1		

Légende

1	score =1: "la moitié des concentrations mesurées sur le site considéré sont < premier quartile, calculé tous sites confondus
2	score =2: "la moitié des concentrations mesurées sur le site considéré sont < à la médiane, calculée tous sites confondus
3	score =3: "la moitié des concentrations mesurées sur le site considéré sont < au troisième quartile, calculé tous sites confondus
4	score =4: "la moitié des concentrations mesurées sur le site considéré sont > au troisième quartile, calculé tous sites confondus
	Non déterminé

Les résultats de cette démarche de hiérarchisation montrent que la Bourbre, le Gier et la Saône présentent les plus fortes concentrations particulières en mercure, PCBi, HAP et AMPA, devant Arles, Jons et l'Ardèche ; suivi par l'Isère, le Fier, l'Arve et la Durance. Ces 4 affluents sont clairement les moins contaminés. Pour ces contaminants, l'écart entre les bornes Q1 et Q3 calculées toutes stations confondues (colonne 2 du **Tableau 6**) est généralement d'un facteur 2,5 à 4, ce qui suggère que les différences de contamination particulière entre les stations les plus et les moins contaminées sont de cet ordre de grandeur. Parmi les HAP, le naphthalène présente un profil particulier car contrairement aux autres substances de cette famille, les concentrations les plus élevées sont mesurées sur la Durance. La présence de ce HAP léger à des concentrations beaucoup plus élevées que les HAP lourds (cf. **Annexe 4** pour une liste des différents HAP et leur structure) pourrait être un indicateur de pollution d'origine pétrogénique (rejets d'essence, d'huile, etc.). Le naphthalène est aussi utilisé en tant qu'intermédiaire chimique pour une large variété de produits (colorants, super plastifiant pour additifs de béton, pesticides non-agricoles, celluloids, solvants, lubrifiants, préservatif de bois comme la créosote, asphalte, ...).

Le DEHP présente également un profil particulier entre les 5 stations documentées. Pour ce contaminant, Arles est la station où les concentrations sont les plus basses, tandis que Jons est la station la plus contaminée, suivie par la Bourbre, la Saône et l'Arve. Ici, l'écart entre les bornes Q1 et Q3 est d'un facteur 5, ce qui suggère que les différences entre les stations sont plus importantes pour le DEHP que pour le mercure, les PCBi et les HAP.

Parmi les radionucléides artificiels, seul le ^{137}Cs peut être étudié car les autres radionucléides ne sont pas quantifiés dans les affluents du Rhône en comparaison à Arles. Pour information, un rapport IRSN détaille tous les ans l'évolution des niveaux de concentration de l'ensemble des radionucléides caractérisés à Arles (SORA) (ex : Antonelli, 2016). La teneur moyenne du ^{137}Cs est de 10,7 Bq/kg (écart type $s = 9,2$ Bq/kg) tous bassins confondus. Le **Tableau 6** présente la hiérarchisation des stations de l'OSR en fonction des teneurs en ^{137}Cs . Ce classement a été fait en comparant la médiane de chaque station à la médiane générale (8,2 Bq/kg). Les niveaux les plus élevés sont observés à Arles (médiane = 9,2 Bq/kg), ainsi qu'en aval de la Saône (11,6 Bq/kg) et de la Bourbre (9,1 Bq/kg). A l'exception de Jons (6,0 Bq/kg), les niveaux en aval du Fier (2,9 Bq/kg) et de l'Isère (3,2 Bq/kg) sont très faibles. Les concentrations plus importantes observées dans la Saône et la Bourbre pourraient en partie être liées à des retombées plus marquées sur ces bassins versants que sur les bassins versants du Fier et de l'Isère. Mais il est nécessaire de réaliser plus de mesures sur les principaux affluents pour mieux caractériser les niveaux médians.

4.3 Evaluation du risque environnemental

Le risque environnemental est entendu ici comme la possibilité qu'une substance chimique présente dans le milieu provoque des effets délétères sur les organismes aquatiques. Ce risque est évalué par la comparaison entre une concentration mesurée dans l'environnement (MEC) et une valeur seuil environnementale définie comme la concentration à partir de laquelle des effets néfastes pour le biote peuvent être attendus, pour une substance donnée. Différentes valeurs seuils environnementales existent, la plus largement utilisée au niveau européen (E.C, 2011) étant la PNEC : concentration prédite sans effet (Predicted Non Effect Concentration). Les PNEC sont généralement estimées à l'issue de tests d'écotoxicité robustes et complets effectués sur chacun des trois niveaux trophiques du milieu

aquatique (ex : algues, invertébrés, poissons) et sont définies pour différents compartiments du milieu : l'eau, le biote et le sédiment. Cette étude portant sur l'analyse des matières en suspension, la PNEC la plus adaptée est celle définie pour les sédiments. La grande majorité des PNEC sédiments utilisées dans ce rapport sont issues du portail substances chimiques de l'INERIS (INERIS, 2017). Lorsque plusieurs PNEC sédiments sont mentionnées, nous avons décidé de conserver la plus faible des valeurs.

Cependant, les PNEC sédiments ne sont disponibles que pour un nombre réduit de substances. C'est pourquoi, d'autres valeurs seuil environnementales ont été recherchées. Dans le cadre de la convention OSPAR (dédiée à la protection du milieu marin de l'Atlantique nord-est), plusieurs concepts, dont certains sont très proches des PNEC, ont été développés ou utilisés. Ainsi, l'EAC (Ecotoxicological Assessment Criteria) est défini comme la concentration d'un contaminant dans les sédiments et le biote en-dessous de laquelle on ne s'attend à aucun effet chronique sur les espèces marines, notamment les espèces les plus sensibles. Par conséquent, lorsque les PNEC sédiments n'étaient pas disponibles, nous avons proposé de se référer aux EAC définies par la Convention OSPAR (Commission OSPAR, 2009).

Lorsque ni les PNEC, ni les EAC n'étaient disponibles, nous nous sommes référés aux valeurs seuil utilisées par l'INERIS pour la priorisation des micropolluants des milieux aquatiques (Dulio et Andres, 2012), ou lors de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface (Botta et Dulio, 2014). Ces valeurs sont à considérer comme valeur cible représentative d'une condition de « pire cas » et non pas comme des valeurs réglementaires ou pré-réglementaires.

L'ensemble des valeurs seuils environnementales utilisées et leur provenance est disponible en **Annexe 3**.

L'évaluation du risque a été réalisée à partir de la comparaison entre les concentrations en contaminants mesurées dans les MES (MEC) et les valeurs seuils environnementales (PNEC ou EAC) correspondant aux concentrations prédites sans effet pour la matrice sédiment. Il est entendu que le risque apparaît lorsque la concentration mesurée dans le milieu dépasse la valeur seuil.

Dans un premier temps, des fréquences de dépassement de valeur seuil environnementale ont été calculées pour chacune des stations et chacun des contaminants. Les résultats sont reportés dans les **Tableau 7** et **Tableau 8**. Par souci de lisibilité, les fréquences de dépassement de valeur seuil ont été regroupées en 6 classes, associées à un code couleur. Les stations sur lesquelles la concentration du micropolluant considéré ne dépasse jamais la valeur seuil sont identifiées en vert. Pour ces stations, le risque pour les organismes aquatiques peut être considéré comme négligeable. Les stations pour lesquelles les concentrations en contaminant mesurées dépassent la valeur seuil dans moins de 10 % des cas sont en jaune. Pour ces stations, l'apparition du risque peut être qualifiée d'exceptionnelle. Les fréquences de dépassement de valeur seuil comprises entre 10 et 100 % ont été séparées en 4 classes, dont le code couleur évolue de l'orange (risque faible) vers le bleu foncé (risque environnemental élevé). Lorsque la PNEC et l'EAC n'étaient pas disponibles, l'évaluation n'a pas été réalisée (cellules gris foncé). Il en est de même lorsque les données de concentrations en contaminants manquent (cellules gris clair).

Dans un second temps, lorsque les fréquences de dépassement de valeur étaient différentes de zéro, les ratios $MEC_{max}/Valeur\ seuil$ ont été calculés, afin d'évaluer le degré de dépassement de la valeur seuil. La MEC_{max} correspond à la moyenne des concentrations mesurées dépassant la valeur seuil. Ces ratios sont indiqués par les chiffres reportés dans les cellules des **Tableau 7** et **Tableau 8**.

Il peut arriver que la valeur seuil environnementale associée à un contaminant soit inférieure à la LQ (cas par exemple du PCB 118, dont la PNEC est indiquée en bleu clair). Le niveau de risque estimé correspond alors au « minimum » possible, c'est-à-dire que le risque réel peut être plus élevé, en raison du fait que les concentrations comprises entre la valeur seuil et la LQ (qui présentent donc un risque) ne sont pas quantifiées et ne peuvent donc pas être prises en compte dans l'estimation.

En raison de l'absence de valeurs seuils, l'évaluation du risque environnemental n'a pas pu être réalisée pour certains HAP, la plupart des alkylphénols (sauf nonylphénol et 4 ter-butylphénol), certains PBDE, les PCBdl certains pesticides organochlorés, et certains organoétains (cellules gris clair dans les **Tableau 7** et **Tableau 8**).

Une méthode d'évaluation différente est utilisée dans le cas des radionucléides (cf. 4.3.3).

4.3.1 Contaminants « historiques » de l'OSR

Rappelons que le mercure, les PCBi et les HAP sont des contaminants qui présentent des fréquences de quantification particulièrement élevées (entre 50 et 100 %), et une présence généralisée sur toutes les stations (**Tableau 3**).

Les résultats montrent que le risque environnemental associé au **mercure** dans les MES peut être considéré comme négligeable sur toutes les stations. Néanmoins, cette analyse a été réalisée à partir des mesures de mercure total, alors que le méthylmercure est la forme la plus toxique du mercure. Une étude spécifique a été menée pour mesurer les concentrations de méthylmercure dans les MES (cf. Chapitre. 3).

Dans le cas des **PCBi**, la Bourbre et le Gier se distinguent par des fréquences de dépassement de valeur seuil élevées (75 à 100 %) pour la plupart des congénères, suggérant un risque d'effets nocifs sur les organismes aquatiques. Les MEC_{max} sont entre 2 et 14 fois supérieures à la valeur seuil. Sur les autres stations, le risque est évalué comme globalement négligeable (Arve, Fier, Isère, Durance, Ardèche), ou apparaît de façon exceptionnelle (Arles, Jons, Saône) ; sauf pour le PCB118 pour lequel les fréquences et les degrés de dépassement de valeur seuil sont plus élevés (FQ>50 % et MEC_{max} comprise entre 1 et 14). Pour ce PCBi, la valeur seuil (0,6 µg/kg MS) est 3 à 7 fois plus basse que pour les autres congénères. Ainsi, le risque est plus élevé pour le PCB118, bien que les concentrations mesurées soient similaires à celles mesurées pour les autres congénères.

Le risque environnemental pour les **HAP** est évalué comme négligeable ou rare à Arles, Jons, sur le Fier, l'Isère, la Durance et l'Ardèche, et ce pour presque toutes les substances sauf le benzo(g,h,i)pénilène, le pyrène et le fluoranthène. En effet, pour benzo(g,h,i)pénilène, les fréquences de dépassements de valeurs seuils peuvent atteindre 50% sur le Gier ; pour le fluoranthène les fréquences de dépassement sont > 50% pour la Saône, le Gier et la Bourbre ; tandis que pour le pyrène ces fréquences de dépassement sont >50 % à Arles, Jons, sur la Saône, la Bourbre et le Gier. Des dépassements d'une fréquence moindre sont aussi observées sur l'Arve pour le pyrène et le fluoranthène (entre 25 et 50%). Les MEC_{max} sont 2 à 5 fois supérieures à la valeur seuil.

Les **pesticides organochlorés** sont fréquemment quantifiés à Arles, sur la Saône, l'Isère et le Gier (**Tableau 3**), mais ils présentent finalement un risque environnemental négligeable puisque les dépassements de valeurs seuils sont presque inexistantes. L'évaluation n'a pas pu être effectuée pour certains métabolites du DDT en raison de l'absence de valeur seuil.

Les retardateurs de flamme bromés « historiques » (6 congénères de BDE) ne présentent pas de risque environnemental.

Parmi toutes les stations considérées, le Gier et la Bourbre sont celles pour laquelle le risque environnemental est le plus élevé, avec 16 et 11 substances, respectivement, dépassant les valeurs seuil ; suivi par la Saône avec 13 substances dépassant moins fréquemment les valeurs seuils. Enfin, l'Arve présente des fréquences de dépassement globalement faibles pour 10 substances (principalement les HAP).

4.3.2 Contaminants « documentés » de l'OSR

Parmi les contaminants nouvellement documentés de l'OSR, le dibutylétain et le tributylétain présentent le risque environnemental le plus élevé (**Tableau 8**). Des dépassements de valeurs seuil sont observés sur quasiment toutes les stations, mais surtout à des degrés très élevés. Ce résultat est directement lié aux valeurs seuils utilisées, qui sont extrêmement basses, signe de la grande toxicité de ces substances.

L'AMPA et le nonylphénol sont les deux autres contaminants pour lesquels des dépassements de valeurs seuil sont mesurés sur au moins 4 stations.

Parmi toutes les stations considérées, le Gier est clairement celle pour laquelle le risque environnemental est le plus élevé, avec 16 substances dépassant les valeurs seuil fréquemment ; suivi par la Bourbre avec 6 substances, puis la Saône, Arles et Jons avec 4 substances dépassant les valeurs seuils. Les stations des autres affluents (Fier, Isère, Durance, Ardèche) ne présentent aucun ou de rare cas de dépassement pour des substances isolées.

Tableau 7 : Evaluation du risque environnemental pour les contaminants « historiques » de l'OSR à partir des fréquences de dépassement de valeur seuil. Les nombres indiquent les ratios MEC_{max}/Valeur seuil environnementale. (MEC_{max} = moyenne des concentrations > PNEC).

Famille	Substance	Valeur seuil (µg/kg MS)	Sites suivis pendant 4 à 6 ans				Suivis 2 à 3 ans				Suivis 1 an	
			Arles	Jons	Saône	Gier	Arve	Bourbre	Fier	Isère	Durance	Ardèche
Mercure	Hg	3600			1							
PCBi	PCB101	3	1	1	2	6		4	2			
	PCB118	0,6	3	2	4	8	1	14	2	2		2
	PCB138	7,90	1	3	3	4		2				
	PCB180	12		3	1	2						
	PCB153	40				1						
	PCB28	1,70	1		2	2		2				
	PCB52	2,70	1		4	2		2				
HAP	2-Méthyl fluoranthène											
	2-Méthyl naphthalène	175,7										
	Acénaphthène	44,4										
	Acénaphthylène											
	Anthanthrene	142,3			1		1					
	Anthracène	24			1	1	6	1				
	Benzo(a)Anthracène	261				1	2	1				
	Benzo(a)Pyrène	543										
	Benzo(b)Fluoranthène											
	Benzo(ghi)Péridène	85			1	2	1	2				
	Benzo(k)Fluoranthène	1473										
	Chrysène	384				1	2	1				
	Dibenzo(ah)Anthracène	231										
	Fluoranthène	129	1	1	2	4	5	2				
	Fluorène	48				2						
	Indéno(123-cd)Pryène	240				2	1					
Naphtalène	53				3	4						
Phénanthrène	1120											
Pyrène	65	1	2	2	4	5	3	2	1		1	
Pesticides organochlorés	HCB	3,7	1		1							
	PeCB	87										
	HCBD	107										
	Lindane	2,4									1	
	ppDDE	23	3									
	opDDE	192										
	ppDDD											
	opDDT	72										
	ppDDT											
Retardateurs de flamme bromés historiques	BDE28											
	BDE 47	13										
	BDE 99	310										
	BDE100											
	BDE153	5,7				2						
	BDE154	6,6										
PCBdl	PCB77											
	PCB81											
	PCB105											
	PCB114											
	PCB123											
	PCB126											
	PCB156											
	PCB157											
	PCB167											
	PCB169											
PCB189												



Tableau 8 : Evaluation du risque environnemental pour les contaminants « documentés » de l'OSR à partir des fréquences de dépassement de valeur seuil. Les nombres indiquent les ratios MEC_{max}/Valeur seuil environnementale. (MEC_{max} = moyenne des concentrations > PNEC).

Famille	Substance	Valeur seuil (µg/kg MS)	Sites suivis pendant 4 à 6 ans				Suivis 2 à 3 ans				Suivis 1 an	
			Arles	Jons	Saône	Gier	Arve	Bourbre	Fier	Isère	Durance	Ardèche
Glypho	AMPA	135	1	1	1	6		2				
	Glyphosate	300				1						
Médicament	Amiodarone	48				3						
Biocides	Méthyl triclosan	23				1						
	Perméthrine	7,2				17		3		36		
	Tétraméthrine	0,66				3						
	Triclocarban	16				2						
Cosmétique	Galaxolide	82				4						
Pesticides +	Anthraquinone	32				1						
	Butraline											
	Chlorpyrifos éthyl											
	Chlortoluron	0,7				169						
	Cyperméthrine	1,63				2						
	Deltaméthrine	0,4				49						
	Diclofenthion											
	Diflufénicanil	2000										
	Diuron	1,41	2			8						
	Endosulfan alpha											
	Endosulfan beta											
	HCH alpha											
	HCH beta											
	HCH delta											
	Méthoxychlore											
	Oxadiazon	0,4				48		36				
	Pendiméthaline	18										
Terbutryne	0,24			1	28					6		
Trifluraline												
Retardateurs de flamme bromés émergents	BDE 17											
	BDE 71											
	BDE 85											
	BDE 183											
	BDE 197											
	BDE 206											
	BDE 207											
	BDE 209	6900										
	Tétrabromobisphénol A	410										
Hexabromocyclododécane	860											
Solvants	Toluène	343										
Organoétains	Monobutylétain	263										
	Dibutylétain	2,9E-03	3925	952	1185	1962		3134		2069		
	Tributylétain	4,6E-03		638	1787		450	804				
	Triphénylétain	3,8E-04										
	Octylétain											
	Diocylétain											
	Diphénylétain	183,8										
	TriOctylétain											
Monophénylétain	263											
Phtalates	DEHP	100000										
Alkylphénols	Nonylphénols ramifiés											
	Nonylphénol	39	2	4			5	8				
	4-n-nonylphénol											
	Octylphénol											
	Para-Tert-Octylphénol											
4-Tert-Butylphénol	63,7											



4.3.3 Radionucléides

Pour évaluer le risque environnemental des radionucléides artificiels, nous avons estimé les débits de doses reçus par une liste d'organismes aquatique (faune et flore). Cet exercice exploratoire a uniquement été réalisé pour les données de la station SORA à Arles pour la période 2006 – 2013 en prenant en compte les radionucléides artificiels suffisamment quantifiés et en utilisant l'outil ERICA (Brown *et al.*, 2008 ; Brown *et al.*, 2016). Évaluer le risque radiologique pour les organismes exposés aux rayonnements ionisants émis par les radionucléides présents ou rejetés dans les écosystèmes passe par la quantification de l'énergie déposée dans la faune ou la flore concernée, qui est la grandeur vis-à-vis de laquelle sont exprimés les effets potentiels de cette exposition. Rapportée à la durée de l'exposition, cette énergie est le débit de dose absorbée, elle s'exprime en Gy/unité de temps. La méthode utilisée pour calculer les débits de doses est détaillée en **Annexe 5**.

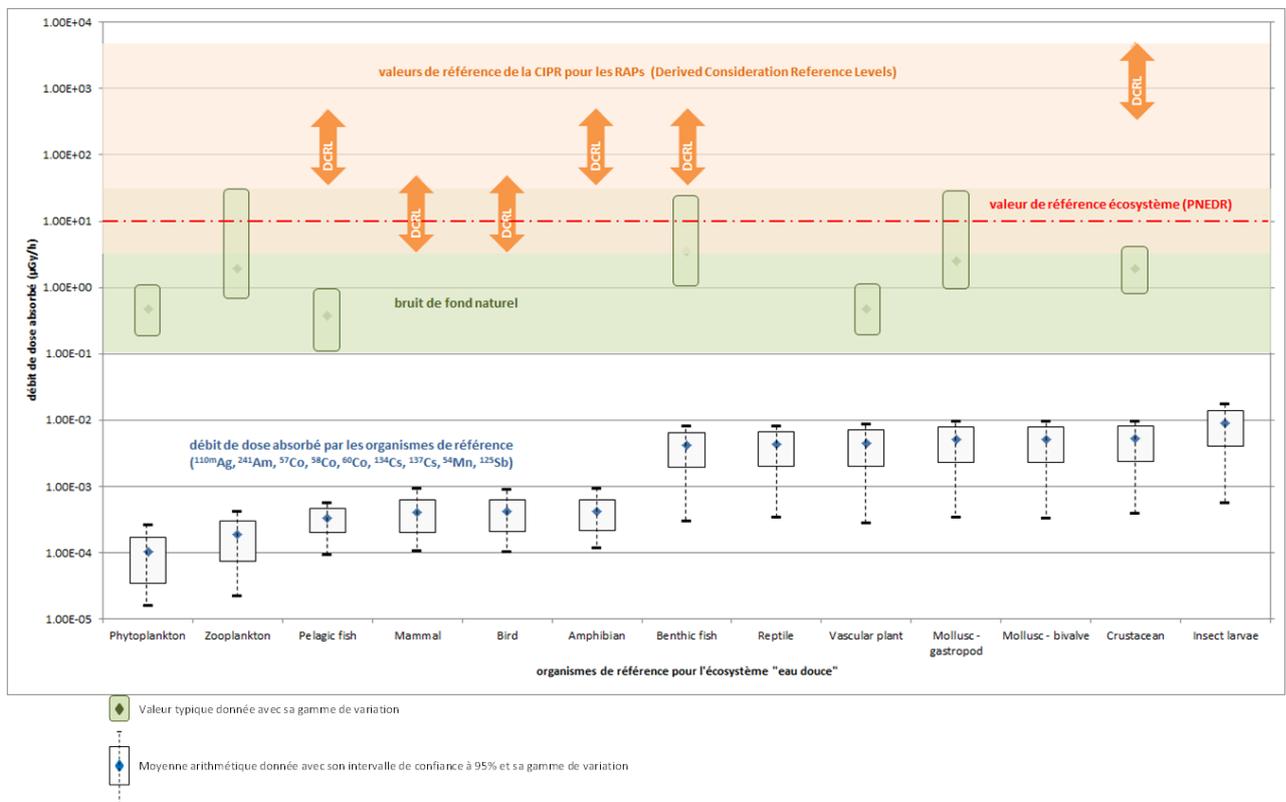


Figure 4 : Débits de doses absorbés des radionucléides artificiels et comparaison aux valeurs de référence, pour les MES de la station SORA à Arles.

Les résultats de cette approche (Figure 4) montrent que l'ensemble des débits de doses issus des radionucléides artificiels sont inférieurs (1) à ceux issus des radionucléides naturels (bruit de fond naturel), (2) à la valeur de référence écosystèmes PNEDR (Predicted No-Effect Dose Rate, l'équivalent de la PNEC des substances chimiques - (Garnier-Laplace *et al.*, 2006; 2008; 2010)), et (3) aux valeurs références de la Commission Internationale de Protection Radiologique (ICRP, 2008). Ces recherches vont se poursuivre pour affiner ces résultats notamment en prenant en compte d'autres radionucléides (peu quantifiés ou autres émetteurs). Il serait également très intéressant d'étudier la toxicité globale du milieu en couplant celle des radionucléides avec celle des autres contaminants (chimiques, biologiques).

4.4 Variabilité spatiale des concentrations en carbone organique particulaire

Les différences de concentrations en contaminants entre les stations peuvent être dues à des différences de pressions anthropiques, en raison par exemple de rejets plus ou moins importants sur certains secteurs du bassin, où à des différences dans les caractéristiques physico-chimiques des particules. Les micropolluants organiques hydrophobes ont en effet une affinité particulièrement élevée pour le carbone organique. Ainsi, plus les MES sont riches en carbone organique (COP : carbone organique particulaire), plus les micropolluants organiques ont tendance à s’y adsorber. Les stations ont donc été hiérarchisées en fonction de la concentration en COP selon la méthode déjà présentée pour les contaminants (cf. §4.2). A Arles, les données proviennent d’analyses de prélèvements bimensuels de MES par centrifugeuse fixe. Sur les autres stations, les données proviennent des MES prélevées par pièges à particules à une fréquence bimensuelle (Jons) ou mensuelle (affluents). Les résultats sont reportés dans le **Tableau 9**.

Tableau 9 : Hiérarchisation des stations de l’OSR en fonction de la concentration en carbone organique des MES.

Substance	Bornes Q1-Médianes-Q3 tous sites (g/kg MS)	Sites suivis pendant 4 à 6 ans				Suivis 2 à 3 ans				Suivis 1 an	
		Arles	Jons	Saône	Gier	Arve	Bourbre	Fier	Isère	Durance	Ardèche
COP	20,1-30,7-40,2	2	2	3	4	1	4	2	1	1	4

Légende

1	score =1 : "la moitié des concentrations mesurées sur le site considéré sont < premier quartile, calculé tous sites confondus
2	score =2 : "la moitié des concentrations mesurées sur le site considéré sont < à la médiane, calculée tous sites confondus
3	score =3 : "la moitié des concentrations mesurées sur le site considéré sont < au troisième quartile, calculé tous sites confondus
4	score =4 : "la moitié des concentrations mesurées sur le site considéré sont > au troisième quartile, calculé tous sites confondus
	Non déterminé

Les résultats montrent que les MES prélevées sur le Gier, la Bourbre et l’Ardèche sont environ deux fois plus riches en COP (médianes entre 50 et 100 g/kg) que celles de l’Arve, l’Isère et la Durance qui ont les concentrations les plus basses (médianes de 15 à 20 µg/kg). Une variabilité importante est observée sur le Gier et la Bourbre. Les stations de Jons, d’Arles et du Fier ont des concentrations en COP relativement similaires et intermédiaires (médianes de 25 à 30 g/kg). Un test de Kruskal-Wallis et des comparaisons multiples par paires selon la procédure de Conover-Iman confirment que ces différences entre stations sont statistiquement significatives (**Figure 5**).

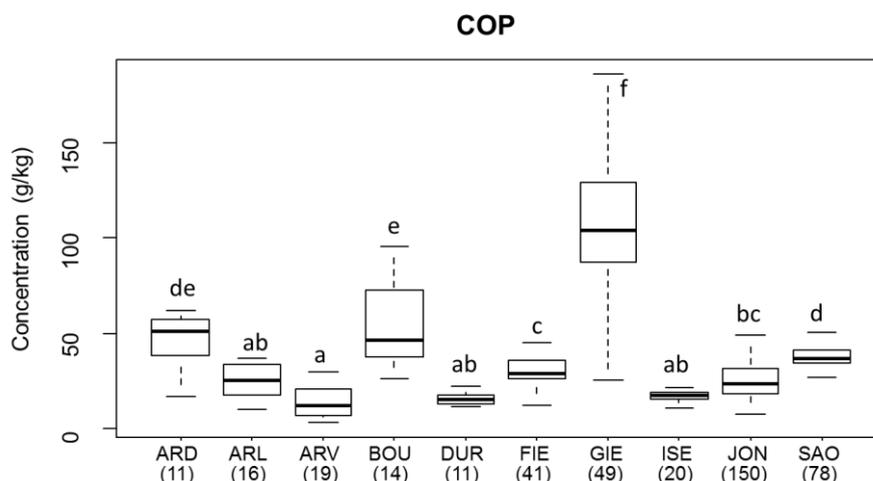


Figure 5 : Carbone organique particulaire (COP) mesuré sur les stations de l'OSR pour la période 2011-2016. Au-dessus des boîtes à moustache est indiqué le résultat des comparaisons multiples par paires et les groupes significativement différents. Le nombre d'échantillons est indiqué entre parenthèses.

Pour mémoire, le Gier et la Bourbre ont été identifiés précédemment comme les stations les plus contaminées par les micropolluants organiques. Ce résultat pourrait être en partie dû à la richesse des MES en carbone organique, favorisant une adsorption plus forte des contaminants. A l'inverse, l'Arve, qui présente les plus faibles concentrations en carbone organique, est la station la moins contaminée par ces micropolluants. Pour vérifier le rôle du carbone organique, une étude des relations COP-contaminants a été entreprise sur chacune des stations, sauf à Arles, où le nombre de données COP est insuffisant (**Tableau 2**).

L'étude a été limitée au mercure, PCBi, HAP et AMPA qui ont un nombre suffisant de données quantifiées disponibles (cf. **Tableau 3**). Le caractère significatif ou non des corrélations a été évalué par le biais de la p-value ($p < 0.05$).

Tableau 10 : Coefficients de corrélation (R^2) des relations entre les concentrations en contaminants particuliers et le carbone organique des particules. En gras, corrélations fortes ($R^2 > 0,6$) et significatives ($p < 0,05$). Le nombre d'échantillons est indiqué entre parenthèses. Pour les HAP, les résultats présentés sont ceux du benzo(a)pyrène (BaP). En grisé, données non disponibles.

	Hg	Σ PCBi	HAP (BaP)	AMPA
Arles				
Jons	0,084 (135)	0,004 (119)	0,094 (51)	0,135 (39)
Saône	0,029 (71)	0,036 (52)	0,026 (35)	0,020 (45)
Arve	0,776 (16)	0,121 (13)	0,080 (10)	0,304 (4)
Bourbre	0,808 (14)	0,617 (14)	0,218 (9)	0,743 (13)
Gier	0,089 (43)	0,233 (28)	0,030 (25)	0,350 (32)
Fier	0,006 (35)	0,363 (27)	0,269 (15)	0,083 (14)
Isère	0,081 (15)	0,454 (15)	0,184 (15)	0,089 (14)
Ardèche	0,235 (6)	0,198 (6)	0,334 (10)	0,215 (6)
Durance	0,008 (8)	0,058 (7)	0,141 (7)	0,527 (4)

Hormis quelques exceptions les concentrations en contaminants particuliers ne sont pas corrélées avec le COP. C'est notamment le cas du Gier, alors que les concentrations en COP montrent une forte variation. Ceci suggère que les différences entre stations sont principalement dues à des différences de pressions d'origines anthropiques plutôt qu'à la différence de richesse en COP.

La Bourbre fait exception puisque des corrélations fortes et significatives avec le COP sont observées pour le mercure ($R^2=0.81$), la Σ PCBi ($R^2=0.62$) et l'AMPA ($R^2=0.74$). Même constat sur l'Arve pour la concentration en mercure, dont 78 % de la variabilité est expliquée par le COP ($R^2=0.78$). Par conséquent, sur ces stations et pour ces 3 contaminants (ou famille de contaminants), les variations de concentrations en micropolluants seraient principalement liées à la modification de la richesse en carbone organique des MES. Pour comparer les différentes stations en s'affranchissant de l'influence de ce paramètre, il faudrait normaliser les concentrations en micropolluants par le taux de carbone organique. Toutefois, la corrélation n'ayant pas été observée sur toutes les stations, une normalisation systématique et généralisée n'est pas pertinente.

4.5 Conclusion partielle

En conclusion, l'étude des fréquences de quantification, des niveaux de concentration et du risque environnemental a permis de faire émerger quelques tendances spatiales sur la contamination des MES du bassin du Rhône (pour rappel, les métaux ne sont pas discutés ici).

La **Bourbre** et le **Gier** apparaissent clairement comme les sites les plus contaminés. Non seulement les fréquences de quantification en mercure, PCBi, HAP, glyphosate (et AMPA) et organoétains y sont élevées (généralement supérieures à 50 %), mais les niveaux de concentration y sont aussi deux à quatre fois plus importants que sur les sites les moins contaminés (Arve et Fier). Les concentrations particulières y dépassent fréquemment les valeurs seuils de risque d'effet nocif sur les organismes aquatiques, notamment pour les PCBi, certains HAP, l'AMPA, le nonyphénol, le dibutylétain et le tributylétain. La **Saône** arrive en troisième position en termes de niveaux de concentration, mais elle se distingue par une présence plus marquée des pesticides organochlorés, même si le risque environnemental associé paraît négligeable. Les stations d'**Arles** et de **Jons** sur le Rhône, et de l'**Isère** présentent des profils et tendances relativement similaires. Globalement, le mercure, les PCBi, les HAP, le DEHP et l'AMPA y sont systématiquement quantifiés, les pesticides organochlorés un peu moins fréquemment. Enfin l'**Arve** et la **Durance** apparaissent comme les moins contaminés de toutes les stations, en termes de fréquences de quantification et niveaux de concentration. Le risque environnemental pour les organismes aquatiques y est quasiment négligeable, sauf dans le cas de deux HAP pour l'Arve.

La majorité des radionucléides mesurés dans le cadre de l'OSR ont des niveaux de concentration très faible impliquant une fréquence de quantification quasi nulle sur les principaux affluents. Quelques mesures significatives sont à noter à Arles où les techniques de prélèvements sont plus robustes et permettent de collecter une quantité plus élevée de MES. Parmi les radionucléides bien caractérisés, seul le ^{137}Cs est artificiel, issu majoritairement des retombées (accident de Tchernobyl et essais des tirs atmosphériques) et du centre de Marcoule. Spatialement, les différences de concentration observées sont principalement dues à ces retombées qui étaient hétérogènes. Ainsi la Saône et la Bourbre ont des niveaux plus importants que l'Isère ou le Fier. Enfin, l'analyse du débit de dose des radionucléides artificiels, une méthode originale d'évaluation du risque environnemental appliquée à la station d'Arles, montre qu'il est inférieur, quel que soit l'organisme étudié, au débit de dose des radionucléides naturels.

Nous avons montré que les différences inter-stations de concentration en carbone organique particulaire ne suffisent pas à expliquer les variations spatiales de concentrations particulières en mercure, HAP, PCBi et AMPA. Pour ces contaminants, les tendances spatiales observées seraient donc principalement liées à des différences de pressions d'origine anthropiques (rejets industriels, agricoles ou urbains). Un schéma récapitulatif des principaux résultats à retenir de l'étude des tendances spatiales est présenté en **Figure 6**.

L'étude des tendances spatiales a permis de hiérarchiser les stations et d'identifier les affluents présentant les niveaux de contamination les plus élevés. Cette analyse a été menée en regroupant toutes les données acquises depuis le début du suivi, qui remonte à 2011 pour les stations les plus anciennes. Ce regroupement ne permet pas d'appréhender et de comprendre comment ont évolué les concentrations en contaminants entre le début et la fin de la surveillance. Il est donc important de s'intéresser aux tendances temporelles d'évolution des concentrations en micropolluants sur chacune des stations suivies.

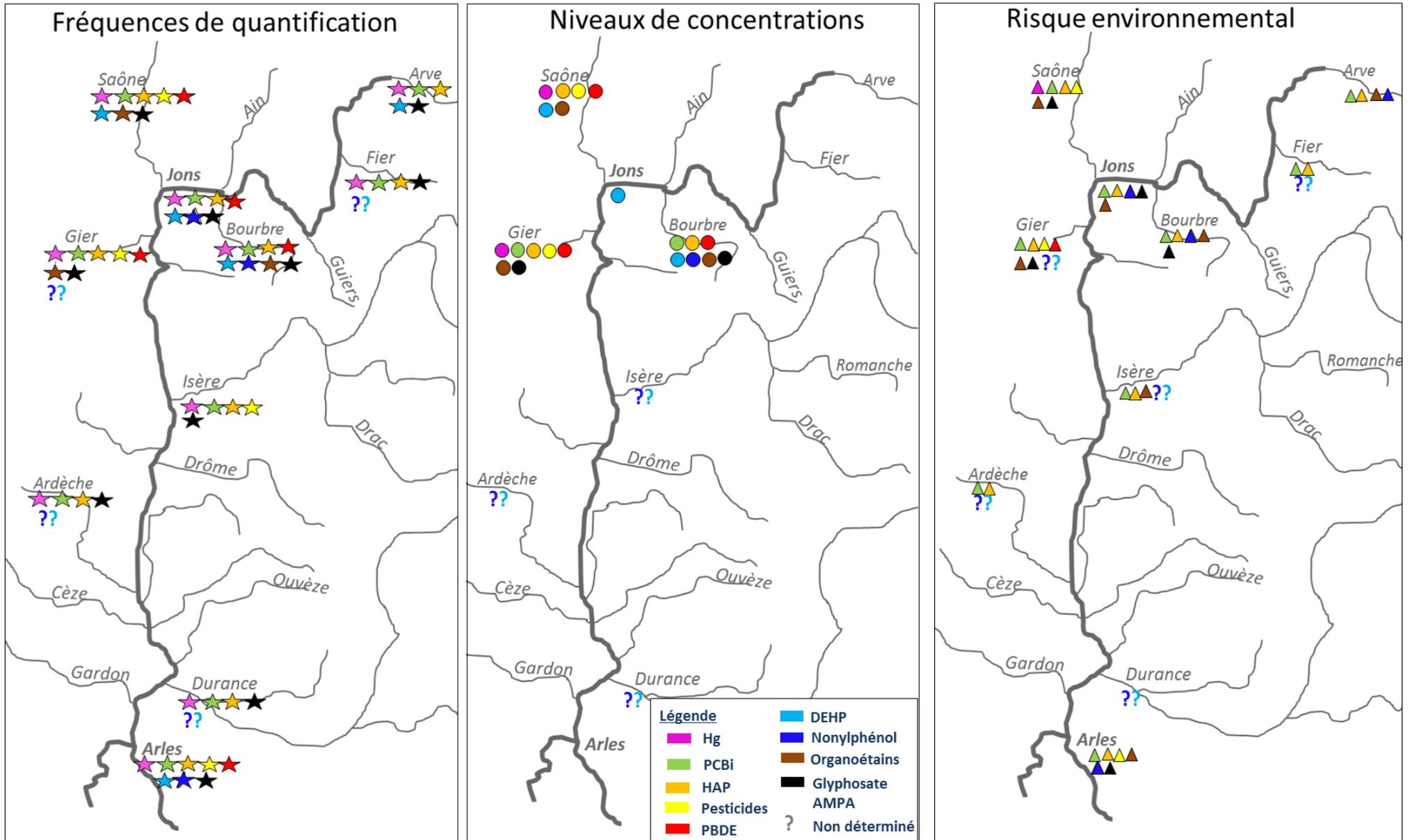


Figure 6 : Schéma récapitulatif des tendances spatiales observées sur le bassin du Rhône pour les concentrations en contaminants organiques et mercure des matières en suspension. Fréquence de quantification : l'une des substances de la famille a été quantifiée au moins une fois sur la station. Niveaux de concentration : hiérarchisation des stations à partir des valeurs statistiques (médianes, quartiles). Risque environnemental : l'une des substances de la famille dépasse au moins une fois la valeur seuil environnementale.

5 Variabilité temporelle et suivi de tendances

5.1 Définitions

Les définitions ci-dessous sont extraites de Lopez *et al.* (2011).

Tendance : Mettre en évidence la présence (ou l'absence) de tendance d'une chronique revient à tester sa stationnarité. En effet, une des causes de non stationnarité est par exemple une modification graduelle de la série au cours du temps, qui se manifeste par une diminution progressive des valeurs de la série (tendance à la baisse), ou au contraire, par une augmentation progressive des valeurs de la série (tendance à la hausse). Si les valeurs de la série restent stables au cours du temps, la série est dite stationnaire, il n'y a pas de tendance.

Rupture : Une rupture correspond à une modification des caractéristiques de la série à partir d'une certaine date. Ces ruptures peuvent être dues, par exemple, à une inversion de la tendance, ou à un changement dans la moyenne.

5.2 Utilisation de l'outil d'analyse statistique HYPE

Selon le guide européen pour la surveillance des sédiments et du biote (E.C, 2010), et les recommandations du consortium AQUAREF énoncées dans le rapport sur la méthodologie d'évaluation de tendance spatiales et temporelles des teneurs en contaminants dans les sédiments (Lionard *et al.*, 2015), les méthodes statistiques mises en œuvre pour la détection de tendances doivent être robustes, révélatrices et fiables.

Pour répondre à ces exigences, le BRGM a développé un outil d'analyse statistique appelé HYPE, spécifiquement dédié à l'étude des tendances (Lopez *et al.*, 2013). Cet outil, développé sous environnement R et simple d'utilisation, permet d'effectuer les tests de recherche de tendances et de ruptures (cf. §5.1) les plus adaptés aux séries étudiées. Différents tests statistiques sont proposés et sélectionnés automatiquement en fonction du nombre de données, de la distribution (normale ou non) et de la présence ou non d'autocorrélation dans les données.

Un exemple de sorties graphiques issues de HYPE pour quatre situations fictives est présenté sur la **Figure 7**. Sur ces graphiques, l'outil permet de visualiser, s'il y a lieu :

- la tendance générale, et la pente de la courbe associée (**Figure 7A**) ;
- les changements de moyennes avec la date et la valeur des moyennes avant et après rupture (**Figure 7B**) ;
- les inversions de tendances, avec la date et les pentes des courbes associées, avant et après rupture (**Figure 7C**).

Si elle n'est pas stationnaire, une même chronique peut présenter tous ces cas de figures à la fois (**Figure 7A**), ou seulement une ou deux de ces situations (**Figure 7C**).

HYPE teste automatiquement le caractère significatif ou non des tendances ou ruptures identifiées, et les courbes ne sont tracées sur le graphique que si le niveau de significativité est supérieur à 95 %

($p < 0,05$). Toutefois, malgré ce critère, le regard de l'expert est indispensable afin de déterminer la pertinence des tendances identifiées. Il arrive par exemple que deux tests statistiques différents aboutissent à des résultats différents (l'un peut distinguer une tendance et l'autre non) et, dans ce cas, c'est à l'expert de trancher à partir de ses connaissances et du contexte de l'étude.

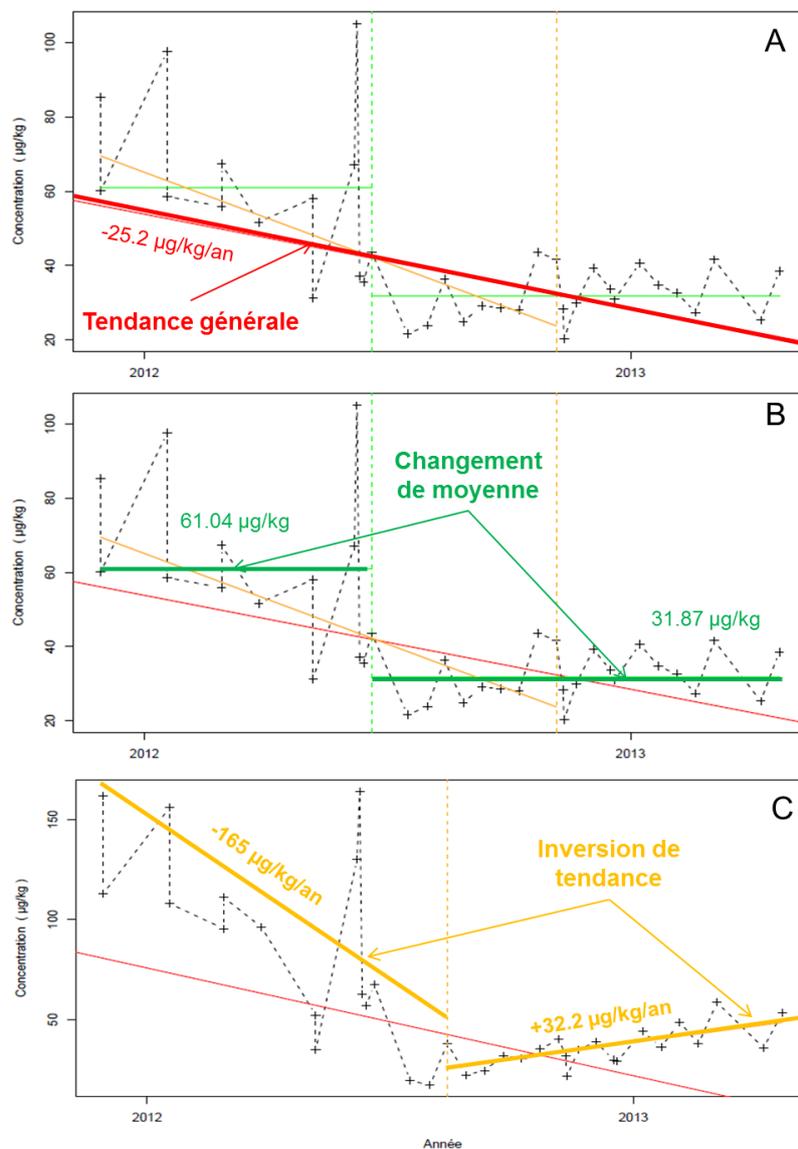


Figure 7 : Exemples de sorties graphiques issues de l'utilisation de l'outil d'analyse de tendances HYPE (cas fictifs).

HYPE est un outil gratuit et il est accompagné d'un manuel d'utilisation qui facilite grandement sa prise en main (Croizet et Lopez, 2013). Toutefois, les fichiers d'entrée doivent suivre un format spécifique et un important travail a dû être réalisé en amont pour utiliser cet outil. Les tests statistiques sont beaucoup moins fiables lorsque le pourcentage de données non quantifiées dépasse 50 %, et un message d'avertissement informe automatiquement l'utilisateur dans ce cas. Pour cette raison nous avons limité notre étude au mercure, PCBi, HAP, glyphosate, AMPA et césium-137 pour lesquels les fréquences de quantification sont souvent proches de 100 % (Tableau 3, Tableau 5). Par ailleurs, une évaluation robuste des tendances temporelles nécessite des chroniques longues, couvrant au moins plusieurs années. Nous avons donc limité notre analyse aux stations de Jons et Arles, dont le suivi s'étend sur au moins 5 ans (Tableau 2).

5.3 Résultats de l'analyse des tendances temporelles à Arles et Jons

5.3.1 Evaluation de la pertinence de la normalisation des concentrations en contaminants

Les concentrations en contaminants dépendent en partie de la granulométrie et des propriétés physico-chimiques des MES. En effet, de par leur caractère hydrophobe, la majorité des contaminants organiques étudiés a une grande affinité pour le carbone organique, et ce paramètre peut donc influencer sur les concentrations en contaminants. Nous avons cependant montré qu'il n'y avait pas de relation entre la concentration en COP et les concentrations en contaminants à Arles et Jons. Par conséquent les concentrations en micropolluants n'ont pas été normalisées par le COP préalablement à l'étude des tendances temporelles.

5.3.2 Etude des tendances temporelles sur le Rhône, à Arles et Jons

Les résultats de l'analyse des tendances temporelles à l'aide de HYPE sont reportés dans le **Tableau 11**. Pour une lecture plus rapide des résultats, une icône correspondant à la tendance la plus récente, ou à la tendance générale, est indiquée dans la colonne 1 pour chaque contaminant et chacun des sites. Les explications de cette schématisation des résultats sont détaillées ci-dessous :

- Flèche horizontale grise : HYPE n'a pas détecté de tendance ;
- Flèche horizontale jaune : il y a eu une période de baisse, puis une rupture, à partir de laquelle la chronique est devenue stationnaire. Graphiquement, cette situation correspondrait à la courbe jaune sur la **Figure 7B**. Les dates de rupture et les valeurs des pentes associées à la période de baisse (avant rupture) sont indiquées dans la troisième colonne du **Tableau 11** ;
- Flèche descendante grise : HYPE a détecté une tendance à la baisse sur l'ensemble de la période étudiée. Graphiquement, cette situation correspondrait à la courbe rouge sur la **Figure 7A**. S'il y a lieu, la pente de cette tendance générale est indiquée dans la deuxième colonne du **Tableau 11**. Cette tendance générale peut être associée à une rupture ou inversion de tendance plus ou moins récente (courbes jaunes). Dans ce cas, les dates de rupture et les valeurs des pentes associées aux différentes périodes sont indiquées dans la troisième colonne du **Tableau 11** ;
- Flèche ascendante jaune : HYPE a détecté une tendance à la hausse, soit sur l'ensemble de la période étudiée, soit plus récemment. Graphiquement, ces deux situations correspondraient respectivement, à une courbe rouge de pente positive (cas non représenté), ou à une rupture caractérisée en deuxième période par une pente positive (courbe jaune sur la **Figure 7C**, après rupture).

5.3.2.1 Mercure

A Arles, HYPE a détecté une tendance à la baisse très marquée en début de suivi, entre mai 2011 et mai 2013 (-54 µg/kg MS/an). A partir de mai 2013 les concentrations en mercure dans les MES restent stables.

A Jons, une tendance à la baisse des concentrations en mercure dans les MES est observée à partir de mai 2015 (-8,0 µg/kg MS/an), et se poursuit jusqu'à la fin du suivi en mars 2017.

5.3.2.2 PCBi

A Arles, HYPE détecte une légère tendance à la baisse des PCB 118, 153 et 138 sur l'ensemble de la période étudiée (septembre 2011 à novembre 2016). Cette tendance varie de -0,08 µg/kg MS/an pour le PCB 118, à -0,97 µg/kg MS/an pour le PCB 153. Ces tendances sont relativement faibles, mais le fait qu'elles concernent plusieurs PCBi suggère qu'elles sont bien réelles. Si ces tendances se maintiennent, les concentrations en PCB 118, PCB 138 et PCB 153 dans les MES pourraient être divisées par deux dans 2, 3 et 6 ans respectivement.

A Jons, les concentrations en PCBi des MES présentent également une tendance générale à la baisse, qui varie de -0,07 µg/kg MS/an (PCB 180) à -0,30 µg/kg MS/an (PCB 153). A ce rythme, les concentrations en PCBi pourraient être divisées par deux dans 3 à 9 ans respectivement.

Tableau 11 : Tendances et ruptures temporelles identifiées sur les stations de Jons et Arles avec le logiciel HYPE pour le mercure, les PCBi, les HAP, le glyphosate et les radionucléides analysés dans les MES pour la période 2011-2017.

Famille	Substance	Arles			Jons		
		Symbole	Tendance générale (µg/kg MS/an)	Inversions (date et tendances avant et après rupture en µg/kg MS/an)	Symbole	Tendance générale (µg/kg MS/an)	Inversions (date et tendances avant et après rupture en µg/kg MS/an)
Mercure	Hg	→		28/05/2013 (-53,8)_()	→		12/05/2015 ()_(-8,04)
PCBi	PCB28						
	PCB52						
	PCB101	↗		01/10/2013 (-0,66)_(+0,47)	↘	-0,16	17/12/2013 (+0,26)_(-0,56)
	PCB118	↘	-0,08	13/05/2013 (-0,73)_()			
	PCB153	↘	-0,97	10/02/2015 (-1,81)_(+1,08)	↘	-0,30	01/09/2015 (-0,27)_(+1,09)
	PCB138	↘	-0,7	17/04/2012 (+8,45)_(-0,34)	↘	-0,26	21/05/2016 (-0,26)_(+2,36)
	PCB180	↗		19/12/2013 (-0,58)_()	↘	-0,07	26/04/2016 ()_(+1,54)
HAP	2 Méthyl fluoranthène	↗		01/07/2014 ()_(+1,34)	→		
	2 Méthyl naphthalène						
	Acenaphthène	→					
	Acenaphthylène						
	Anthanthrène				↗	+4,01	
	Anthracène	↗		25/03/2014 (-3,89)_()	→		
	Benzo(a)Anthracène	→			→		
	Benzo(a)pyrène	→			↘	-3,48	
	Benzo(b)Fluoranthène	→			↘	-5,08	
	Benzo(g,h,i)péridène	→			→		
	Benzo(k)Fluoranthène	→			↘	-2,04	
	Chrysène	→			→		
	Dibenzo(a,h)anthracène	→			→		
	Fluoranthène	→			→		
	Fluorène	→					
	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	→			→		
Naphtalène	→			↗	+1,0		
Phénanthrène	→			→			
Pyrène	→			→			
Radionucléides	Césium-137	↘	-1,09	17/04/2013 (-1,21)_(+1,43)	↘		
Glypho	AMPA	↗		13/05/2013 (-57,6)_()	→		
	Glyphosate	→					

Légende	
→	Stagnation, pas de tendance sur l'ensemble de la période
↘	Tendance à la baisse sur l'ensemble de la période
↗	Tendance à l'augmentation générale ou récente
↗	Tendance à la baisse, mais stagnation sur la période récente (rupture de tendance)
↘	Tendance à la baisse sur l'ensemble de la période, mais augmentation sur la période récente (inversion)
	Nb de données quantifiées insuffisant

5.3.2.3 HAP

Pour mémoire, le suivi des HAP à Arles s'étend de janvier 2012 à juin 2016 (**Tableau 2**). Sur cette station les concentrations en HAP sont globalement stationnaires, excepté pour l'antracène et le 2-méthyl-fluoranthène. A Jons, le suivi des HAP s'étend de juin 2011 à novembre 2016. Sur cette période, on observe une baisse des concentrations comprise entre -2,0 et -5,0 µg/kg MS/an pour le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène, qui sont des HAP lourds, à cinq cycles aromatiques (**Annexe 4**). Dans le même temps, les concentrations en anthanthrène et naphtalène (deux HAP légers) ont augmenté respectivement de +4,0 et + 1,0 µg/kg MS/an.

5.3.2.4 Glyphosate et AMPA

La période de suivi du glyphosate et de son métabolite AMPA s'étend de mai 2011 à mai 2016 à Arles, et de juillet 2011 à novembre 2016 à Jons. Aucune tendance générale n'est détectée ; néanmoins, à Arles les concentrations en AMPA ont baissé fortement jusqu'en mai 2013 avant de se stabiliser.

5.3.2.5 Radionucléides

Si aucune tendance n'est observée à Jons pour le césium-137 (moyenne = 6,8 et s = 1,9 Bq/kg sur la période 2012 – 2015), la concentration de ce radionucléide diminue significativement à Arles depuis 2006. Cette diminution s'explique en partie par la diminution des rejets du centre de Marcoule mais également par la décroissance radioactive (période de 30 ans) qui affecte les retombées de Tchernobyl. Les résultats de l'outil HYPE montrent cependant que la tendance se serait inversée à partir d'avril 2013, mais l'absence d'analyse en 2015 (panne station) pourrait engendrer un biais d'interprétation.

5.3.2.6 Discussion : tendances générales

Il apparaît que les tendances des concentrations en contaminants dans les MES évoluent de façon relativement similaire à Arles et à Jons pour le mercure, les PCBi, le glyphosate et l'AMPA. Les concentrations ont tendance à diminuer ou à stagner entre 2011 et 2016. Il faut souligner que, dans tous les cas, ces concentrations en contaminants stagnent ou diminuent mais n'augmentent pas (sauf pour le PCB 101 à Arles). Pour mémoire, les concentrations en mercure mesurées ne dépassent jamais les valeurs seuil environnementales sur ces sites (**Tableau 7**) et il est donc probable que cette situation perdurera. Pour les PCBi, des dépassements de valeurs seuil persistent dans certains cas sur le Rhône, mais sont fréquents surtout sur le Gier et la Bourbre (**Tableau 7**). Cependant, ces composés sont très réglementés³ au niveau national et européen, et leurs usages sont donc fortement restreints. Les tendances à la baisse observées sur le Rhône laissent donc présager d'une amélioration progressive de la situation.

Les observations sont différentes pour les HAP qui montrent des schémas relativement différents à Arles et Jons. Les concentrations sont stables à Arles. A Jons en revanche, une distinction entre HAP légers et lourds a été faite : les concentrations en HAP légers (naphtalène et anthanthrène) augmentent sur l'ensemble de la période de suivi, tandis que certains HAP lourds (à 5 cycles aromatiques) diminuent. Les autres composés de cette famille sont stables. Cela signifie que les facteurs d'émission de ces HAP sont toujours actifs sur le bassin du Rhône. Pour plus d'informations concernant les sources potentielles

³ Cf. Plan national d'actions PCB (lancé en 2008) et le rappel de l'historique des mesures réglementaires : <http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/plan-nat.html>

de HAP sur le bassin du Rhône, le lecteur pourra consulter le livrable IV.2 de l'OSR 4 : « Evaluation des sources de contaminants organiques dans les MES du bassin du Rhône » (Poulier *et al.*, 2018a).

6 Influence du régime hydrologique sur les concentrations

L'étude de l'influence du régime hydrologique sur les concentrations en contaminants a été initiée par Launay (2014), qui a montré que les concentrations en micropolluants particuliers pouvaient varier selon que l'on soit en régime de crue ou en régime de base. Les concentrations en mercure et en PCBi étaient en effet significativement plus élevées (d'un facteur 1,5 à 2) pendant les périodes de régime de base dans le Rhône à Jons, par rapport aux concentrations en crue. Cette analyse a été poursuivie en complétant les données avec celles nouvellement acquises au cours de l'OSR 4, et étendue aux autres contaminants organiques pour lesquels le nombre de données disponibles est suffisant. Nous nous sommes donc intéressés aux PCBi, HAP, glyphosate, AMPA et césium-137. Par ailleurs, nous nous sommes limités aux stations de Jons, Arles et de la Saône, pour lesquelles nous disposons de suffisamment de données collectées en période de crue ($n > 10$). Le caractère significatif ou non des différences observées a été évalué par comparaison des médianes (test de Kruskal Wallis, $p < 0,05$).

6.1 Mercure

Les conditions hydrologiques ont une influence sur les concentrations en mercure à Arles, Jons et sur la Saône. Les concentrations sont en moyenne 20 à 25 % plus faibles en crue par rapport aux conditions de base (**Figure 8**). On remarque que dans tous les cas, les concentrations restent plus élevées sur la Saône (médiane = 140-180 $\mu\text{g}/\text{kg}$) que dans le Rhône (médiane = 40 – 110 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

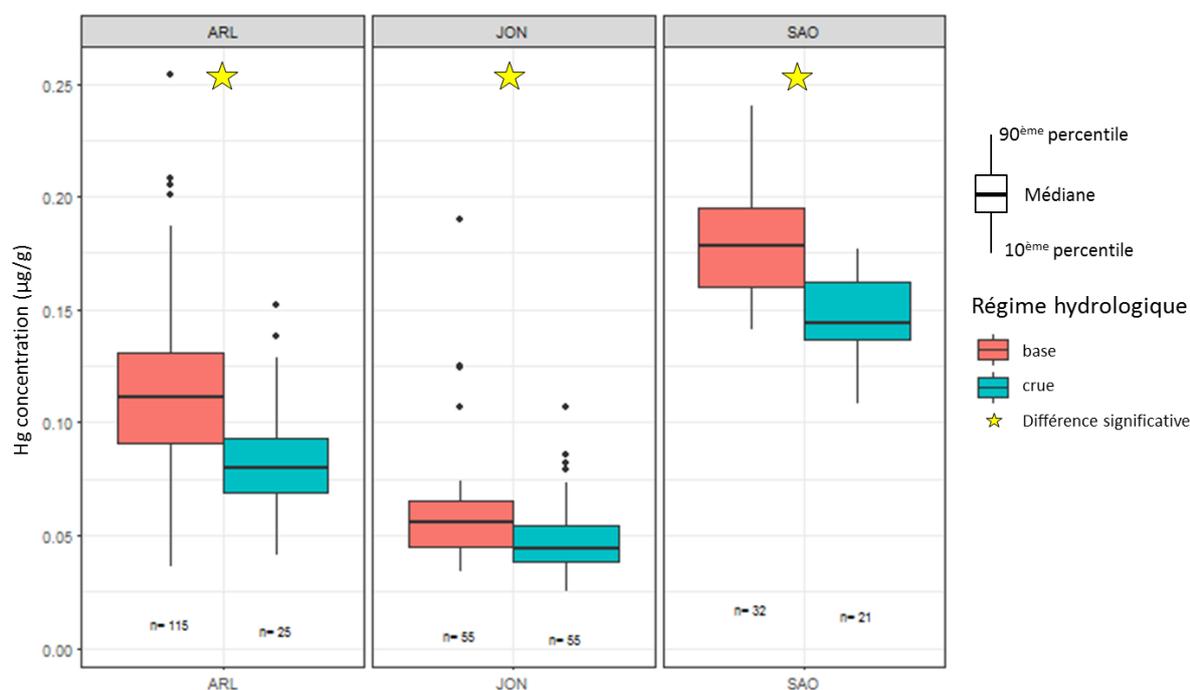


Figure 8 : Influence des conditions hydrologiques sur les concentrations en mercure (Hg) particulière à Arles, Jons et sur la Saône.

6.2 PCB indicateurs

Il n'y a pas de différence significative entre les régimes de crue et de base pour les concentrations en Σ PCBi particulaire à Arles et Jons (**Figure 9**). En revanche, on observe des concentrations significativement plus faibles en crue sur la Saône (-34 % en moyenne).

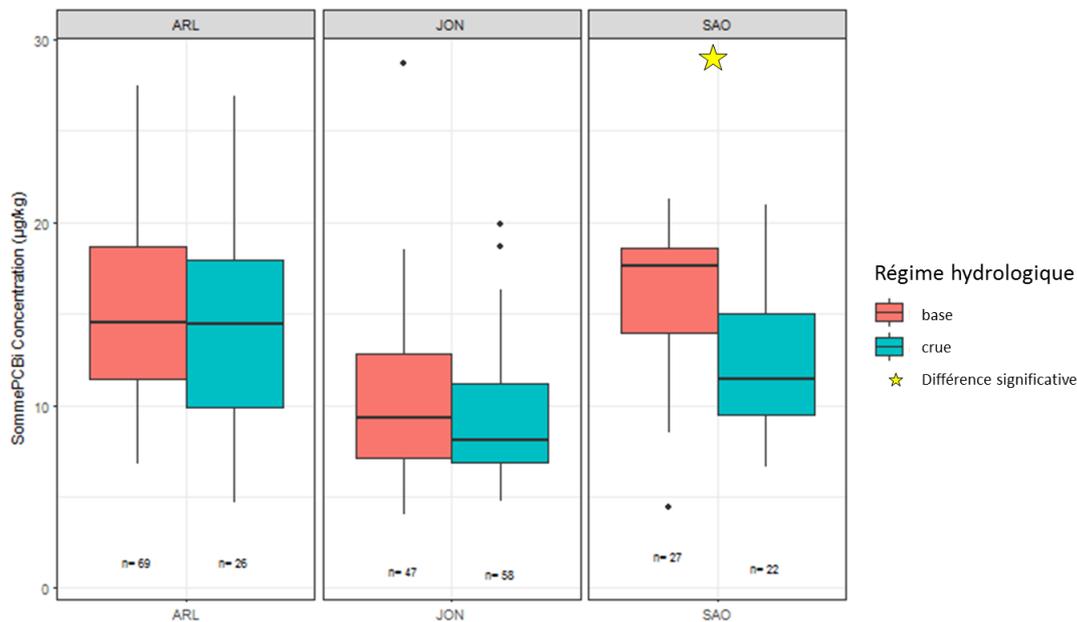


Figure 9 : Influence des conditions hydrologiques sur les concentrations en Σ PCBi particulaire à Arles, Jons et sur la Saône.

6.3 HAP

Les conditions hydrologiques n'ont pas d'influence significative sur les concentrations en HAP à Arles, Jons et sur la Saône. Un exemple est donné en **Figure 10** pour le benzo(k)fluoranthène.

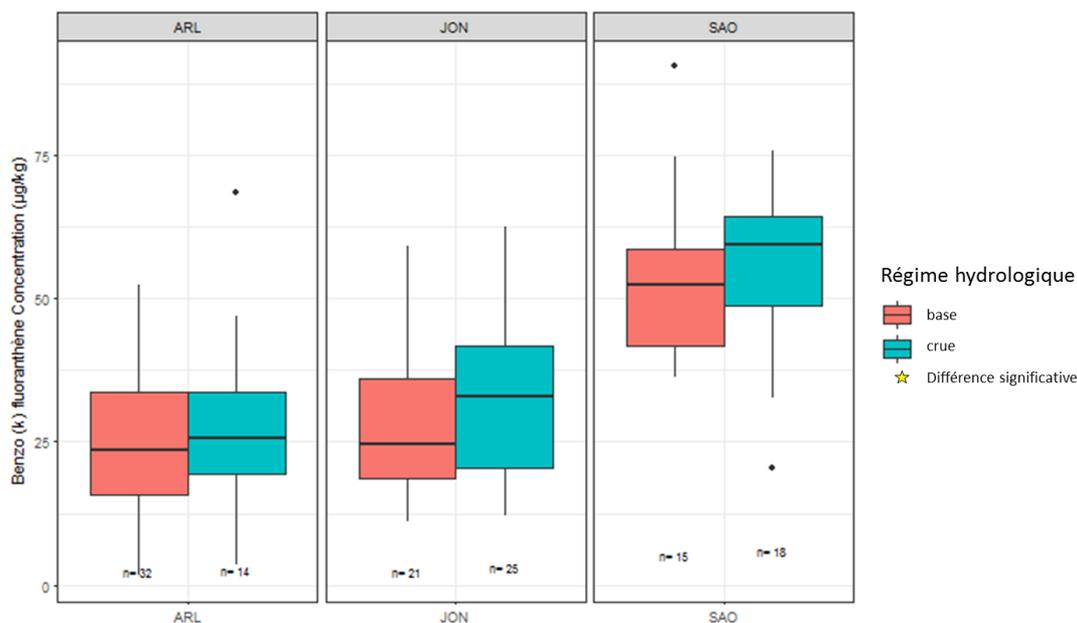


Figure 10 : Influence des conditions hydrologiques sur les concentrations en benzo(k)fluoranthène particulaire à Arles, Jons et sur la Saône.

6.4 Glyphosate et AMPA

Les conditions hydrologiques n'ont pas d'influence significative sur les concentrations en AMPA mesurées sur la Saône. On note une variabilité des concentrations relativement forte en régime de base. En revanche, on observe des concentrations significativement plus faibles à Arles (-56 %) et à Jons (-29%) en périodes de crue (**Figure 11**).

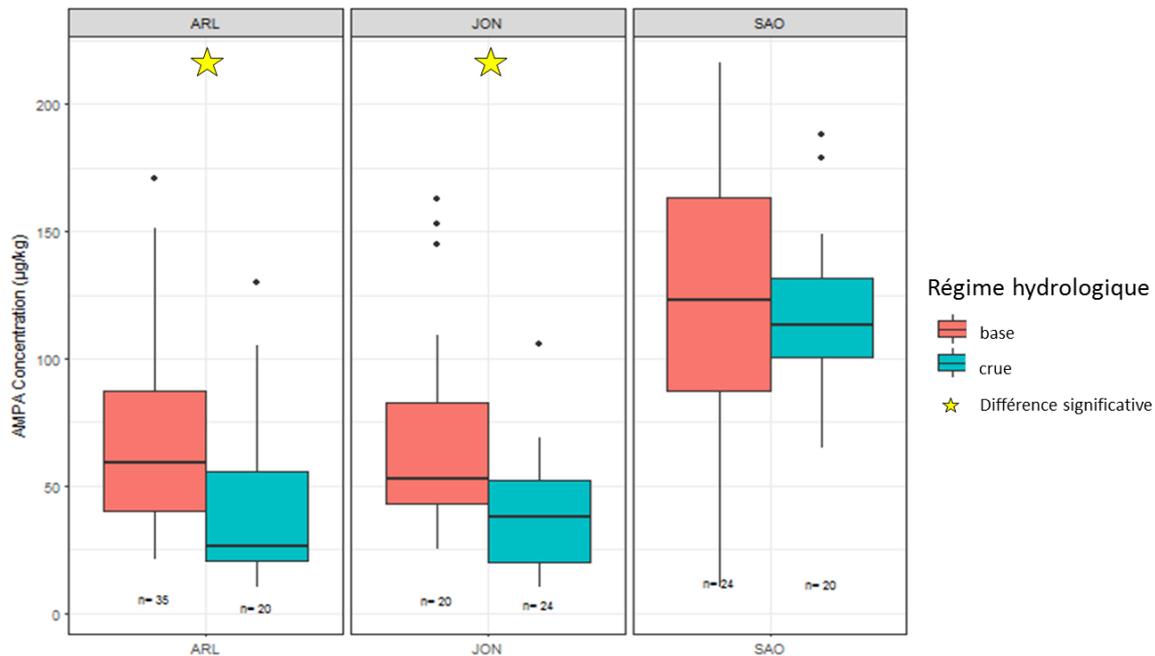


Figure 11 : Influence des conditions hydrologiques sur les concentrations en AMPA particulière à Arles, Jons et sur la Saône.

Comme observé précédemment pour l'AMPA, les concentrations en glyphosate dans les MES sont significativement plus faibles à Arles en crue (-28 %) (**Figure 12**).

Les résultats obtenus à la station de Jons n'ont pas été évalués pour le glyphosate en raison d'une fréquence de quantification trop faible (LQ = 10 µg/kg).

Sur la Saône, contrairement à ce qui était observé pour l'AMPA, les concentrations en glyphosate dans les MES sont plus élevées en régime de crue sur la Saône (+89 %). Ce résultat est l'inverse des observations faites pour les autres micropolluants, pour lesquels les concentrations en crue sont stables ou diminuent. Une explication pourrait venir du fait que sur la Saône les crues surviennent généralement au printemps, qui est aussi l'une des périodes privilégiées pour les traitements herbicides au glyphosate. L'élévation des concentrations lors des crues pourrait donc être liée à une augmentation des traitements au printemps. Pour vérifier cette hypothèse, nous nous sommes donc intéressés à évaluer l'effet saison (cf. §7).

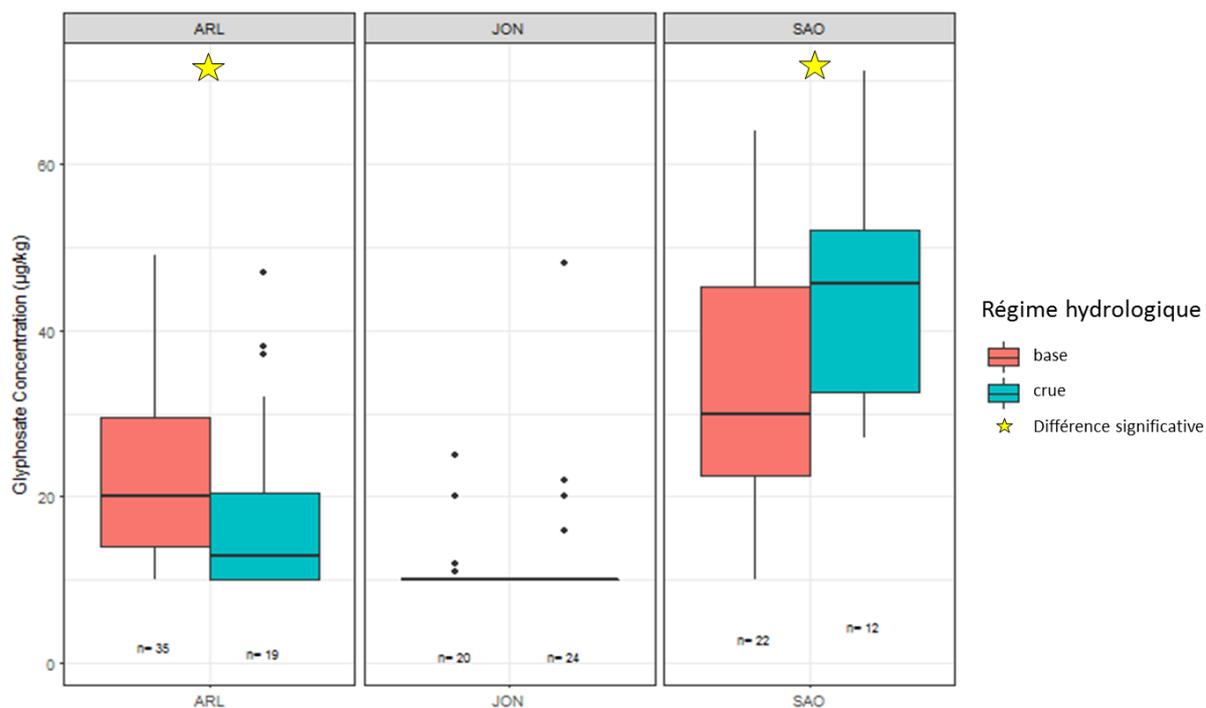


Figure 12 : Influence des conditions hydrologiques sur les concentrations en glyphosate particulaire à Arles, Jons et sur la Saône (la plupart des concentrations sont <LQ à Jons).

6.5 Radionucléides

Les concentrations de Césium-137 observées à Arles et Jons en période de crue sont significativement inférieures (p -value < 0,05) à celle du régime de base (**Figure 13**). Cette observation s'explique par (1) la remise en suspension de sédiments peu marqués et plus grossiers (sable) et par (2) le lessivage de sols faiblement impactés par les retombées de Tchernobyl. En effet, des travaux complémentaires en cours de réalisation montrent que les niveaux les plus faibles observés à Arles le sont lorsque l'Isère est en crue et cette rivière est très peu marquée par le ^{137}Cs (voir chapitre sur la hiérarchisation des stations). Il est cependant nécessaire de mieux caractériser les concentrations en Césium-137 provenant de cet affluent pour confirmer cette observation (deux échantillons pour le moment). Par ailleurs, une concentration plus faible est également observée pour les radionucléides naturels en période de crue (impact de la granulométrie).

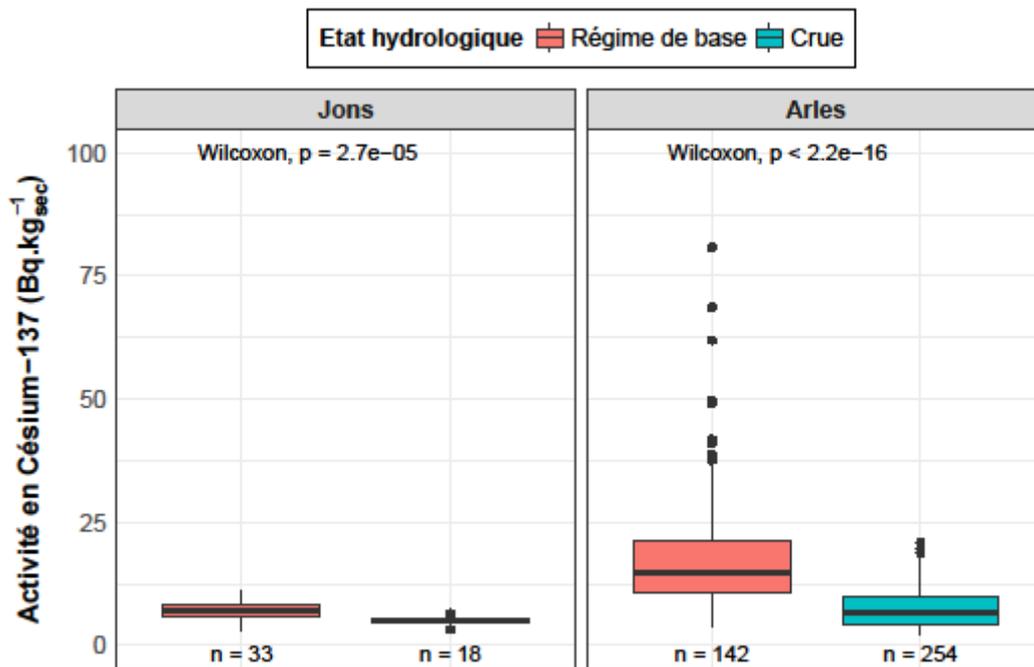


Figure 13 : Influence des conditions hydrologiques sur l'activité du césium-137 particulaire à Arles et Jons.

6.6 Discussion : influence du régime hydrologique sur les concentrations en contaminants

Les concentrations en mercure et AMPA ont tendance à baisser de -15 à -30 % lors des crues. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de matériel plus grossier durant les crues (ex : sédiment de type sable remis en suspension lors des crues), sur lequel les contaminants ont moins tendance à s'adsorber. En revanche, contrairement à ce qu'observait Launay (2014), nous n'avons pas détecté de baisse des concentrations en PCBi lors des crues à Arles et Jons, mais seulement sur la Saône.

Ces résultats ont permis d'établir un schéma général des dynamiques des concentrations en micropolluants au cours des différents régimes hydrologiques. Nous avons ainsi estimé des concentrations médianes et moyennes robustes, caractéristiques de chacun de ces régimes (base, crue). Ces concentrations dites « forfaits » ont été utilisées pour combler des périodes de lacunes dans les séries temporelles des concentrations en micropolluants et estimer des flux de contaminants à l'échelle annuelle. Pour plus d'informations à ce sujet le lecteur est invité à consulter le livrable III.3 de l'OSR4 : « Bilan actualisé des flux particuliers du Rhône » (Poulier *et al.*, 2018b).

Nous avons montré que le glyphosate présente un comportement particulier sur la Saône, avec des concentrations qui augmentent en période de crue. Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle cette élévation serait liée à une augmentation des traitements au printemps, nous nous sommes intéressés à l'effet saison.

7 Evaluation de l'effet saison

7.1 PCB indicateurs

Il n'y pas d'effet saison observé sur les concentrations particulières en Σ PCBi sauf sur la Saône, où les concentrations sont significativement plus faibles en automne (-40 % en moyenne) (**Figure 14**). Compte tenu du nombre d'échantillons, qui est relativement faible, des données supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ou infirmer ce résultat.

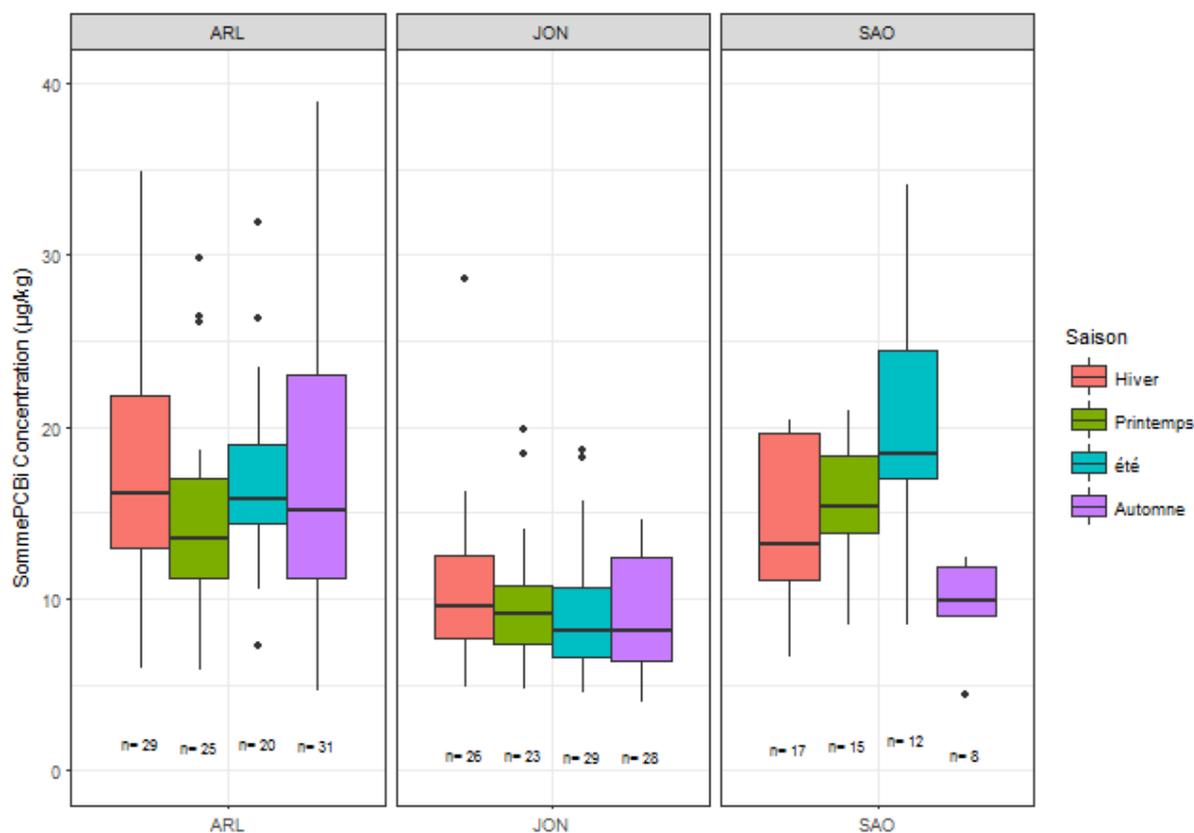


Figure 14 : Evaluation de l'effet saison sur les concentrations particulières en Σ PCBi à Arles, Jons et sur la Saône.

7.2 HAP

Pour les HAP, l'évaluation de l'effet saison a permis de distinguer deux groupes. D'un côté les HAP lourds, comportant au moins quatre cycles aromatiques, et de l'autre les HAP légers (cf. **Annexe 4** pour une liste des différents HAP et leur structure).

Pour les HAP lourds, un effet saison est visible avec des concentrations particulières plus élevées en hiver par rapport à l'été (**Figure 15**). Cet effet est plus marqué à Jons (+70% en moyenne) qu'à Arles (+50%) et impacte plus fortement les HAP les plus lourds (dibenzo(a)anthracène et indéno(1,2,3-cd)pyrène). Les HAP lourds étant essentiellement produits lors de phénomène de combustion de composés organiques, cette augmentation est probablement liée au chauffage hivernal, hypothèse confortée par le fait que l'effet est plus visible à Jons situé plus au Nord.

Sur la Saône, c'est au printemps que les concentrations particulières en HAP lourds les plus basses sont observées (-30 % en moyenne par rapport à l'hiver), les trois autres saisons étant très similaires.

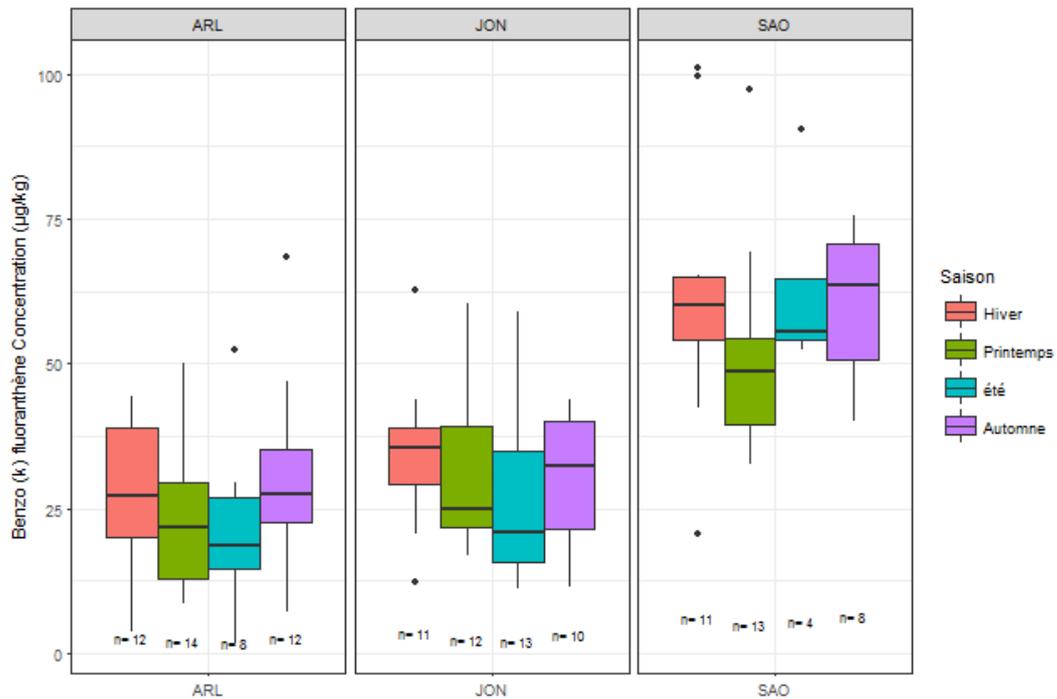


Figure 15 : Evaluation de l'effet saison sur les concentrations particulières en benzo(k)fluoranthène à Arles, Jons et sur la Saône.

Pour les HAP légers tels que l'anthracène, le naphtalène et le phénanthrène, l'effet saison n'est pas observé (Figure 16). Ces HAP légers sont généralement présents dans les matériaux d'origine pétrogénique, à savoir les produits bruts pétroliers, goudrons, asphalte, bitume, etc., et ne sont donc pas impactés par le chauffage hivernal. Pour plus de d'informations concernant les sources de HAP sur le bassin du Rhône, le lecteur pourra consulter le livrable VI.2 de l'OSR 4 : « Sources de contaminants organiques sur le bassin du Rhône » (Poulier *et al.*, 2018a).

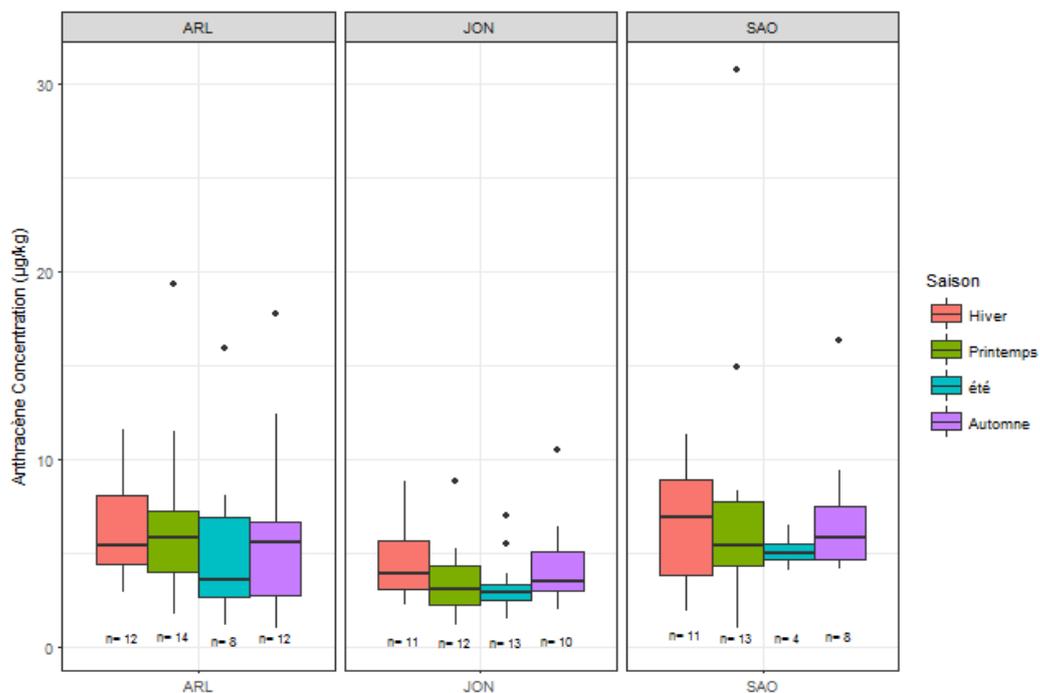


Figure 16 : Evaluation de l'effet saison sur les concentrations particulières en anthracène à Arles, Jons et sur la Saône.

7.3 Glyphosate et AMPA

Aucun effet saison n'est observé pour l'AMPA (métabolite du glyphosate) à Arles, Jons et sur la Saône (**Figure 17**).

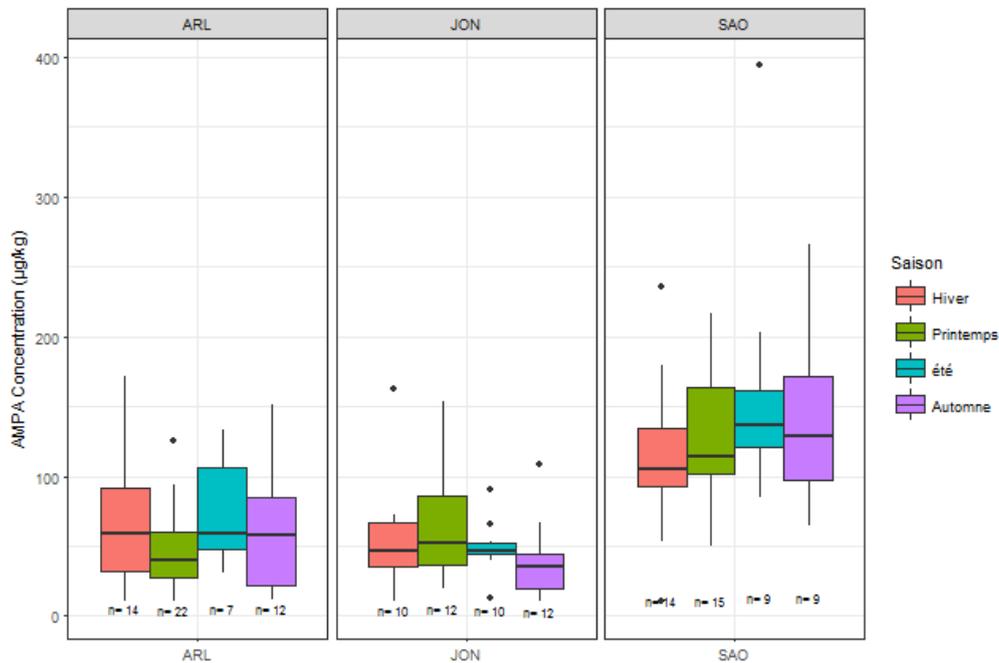


Figure 17 : Evaluation de l'effet saison sur les concentrations particulières en AMPA à Arles, Jons et sur la Saône.

Pour le glyphosate en revanche, on constate que les concentrations particulières sont significativement plus élevées au printemps par rapport à l'hiver et l'été (d'un facteur 2 à 3) sur la Saône et à Arles ; et la distribution des données est nettement plus variable sur la Saône (**Figure 18**). Ce résultat est probablement lié à une multiplication des traitements herbicides, le printemps étant la période privilégiée pour l'application du glyphosate. Ces résultats confirment également que la hausse des concentrations en glyphosate observée lors des crues est principalement due à un effet saison (cf. §6.4).

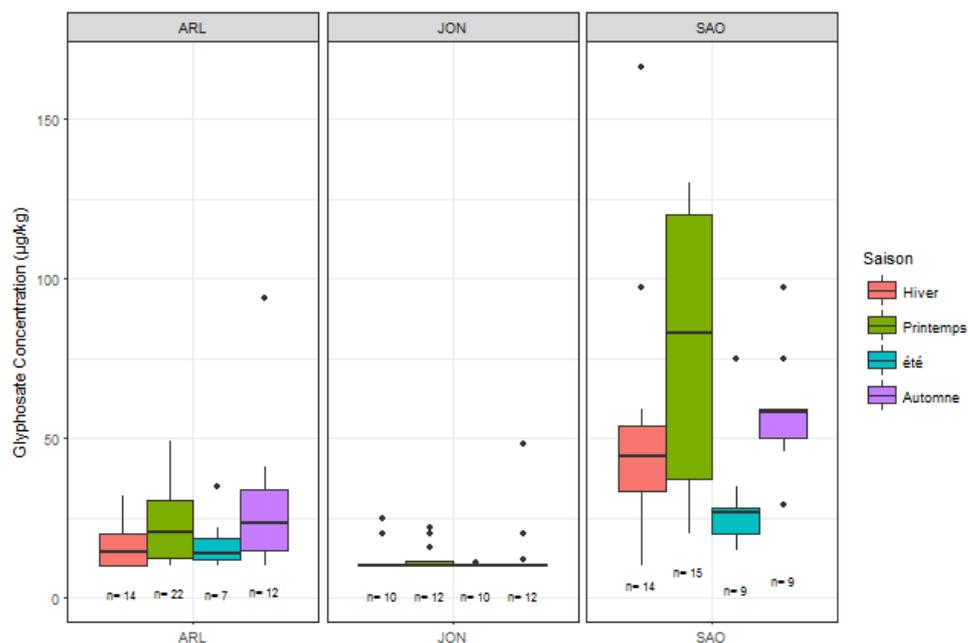


Figure 18 : Evaluation de l'effet saison sur les concentrations en glyphosate à Arles, Jons et sur la Saône.

7.4 Radionucléides

Les effets saisonnier observés pour le ^{137}Cs (augmentation non systématique des concentrations en période estivale) sont directement corrélés aux paramètres hydrauliques comme la fréquence et l'intensité des crues qui impactent l'apport des bassins versants. Aucun effet saisonnier n'est observé dans les rejets de Marcoule.

8 Conclusion partielle

Les programmes précédents de l'OSR s'étaient focalisés sur les concentrations particulières en mercure et PCB_i, qui sont les contaminants les plus anciens du réseau de mesure des flux (contaminants « historiques » de l'OSR). L'interprétation des données acquises sur les autres contaminants organiques en termes de concentration particulière a permis de mettre en évidence ou de confirmer des tendances spatiales qui avaient déjà été entrevues. Ainsi, la Bourbre et le Gier ont clairement été identifiés comme les affluents les plus contaminés, suivis de la Saône. L'Arve et la Durance apparaissent en revanche comme les stations les moins contaminées. Toutes les stations étudiées montrent un risque environnemental moyen à élevé pour au moins un micropolluant présent dans les MES, et en particulier pour les PCB_i, les HAP, les organoétains, l'AMPA et le nonylphénol.

En termes de tendances temporelles, nous avons mis en lumière le problème posé par certains HAP légers (naphtalène, anthanthrène), dont les concentrations augmentent à Jons. En revanche, tous les autres contaminants étudiés ont des concentrations qui stagnent ou diminuent sur la période de suivi. L'interprétation des résultats concernant le césium-137 montre que les niveaux de celui-ci ont diminué au cours de cette dernière décennie. Les apports du centre de Marcoule, qui étaient significatifs au cours des années 80-90, sont aujourd'hui faibles et proches des niveaux environnementaux.

Nous avons montré que les concentrations de certains micropolluants (mercure, PCB_i, glyphosate et AMPA) pouvaient baisser de 20 à 30 % en périodes de crue, démontrant un effet de dilution, mais cet effet n'est pas systématique et varie selon les stations et les contaminants. Cette analyse a permis de proposer des concentrations moyennes et médiane pour les différents contaminants en période de base et de crue (« forfaits »), qui peuvent être utilisés pour combler les lacunes (cf. Poulhier *et al.*, 2018b).

Enfin, nous avons mis en évidence l'influence de la saison sur les HAP les plus lourds, avec des concentrations qui augmentent en hiver et diminuent en été, en lien avec le chauffage hivernal. Un effet saison a également été observé sur le glyphosate, les concentrations étant plus élevées au printemps sur la Saône, lorsqu'ont lieu les traitements herbicides.

Chapitre 3. Analyses prospectives de contaminants émergents

Gaëlle Poulhier, Aymeric Dabrin, Cécile Miège, Maud Gregson, Ghislaine Grisot, Marina Coquery

1 Introduction

Depuis la mise en place du premier programme OSR, des analyses de contaminants dans les MES ont été menées sur une liste de contaminants prioritaires tels que les métaux, le mercure, les PCB indicateurs ou les radionucléides. Ce sont les contaminants « historiques » de l'OSR. Par la suite, d'autres contaminants ont été ajoutés à cette liste qui compte aujourd'hui d'autres familles de micropolluants tels que des retardateurs de flamme, des pesticides, alkylphénols, etc. Ces contaminants ont donc été progressivement documentés pour le bassin du Rhône et une interprétation approfondie des concentrations mesurées a été réalisée dans le chapitre 2. Toutefois, parallèlement à ces contaminants bien documentés, le travail d'enquête réalisé au chapitre 1 a révélé une absence de données pour plusieurs familles de contaminants émergents. C'est notamment le cas des hormones et des composés pharmaceutiques, peu documentés dans les sédiments. Pour ces composés, des analyses prospectives ont donc été réalisées sur une sélection d'échantillons de MES, afin de réaliser une première évaluation des concentrations à l'échelle du bassin du Rhône. Par ailleurs, en complément des analyses de mercure total, substance prioritaire dangereuse de la DCE, nous avons proposé d'analyser dans les MES la fraction la plus toxique et la plus facilement bioaccumulable du mercure, à savoir le méthylmercure (MeHg). Ce chapitre a pour but d'interpréter les données acquises suite à ces analyses prospectives de contaminants émergents et/ou toxiques.

2 Concentrations en méthylmercure dans les MES

2.1 Contexte et objectif

Dans le cadre du programme OSR, le mercure (Hg) a fait partie des premiers contaminants analysés dans les MES du Rhône et de ses affluents, en raison de sa forte affinité pour les MES, du fait qu'il fasse partie des substances prioritaires de la DCE, et aussi de sa relative facilité d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique avec de faibles limites de quantification (0,010 mg/kg). Ainsi, à ce jour plus de 300 échantillons de MES ont été analysés en Hg total dans les MES du Rhône et de ses affluents. L'ensemble de ces données ont permis d'établir un bilan sur les niveaux de concentrations en Hg dans les MES des différents affluents du Rhône, de hiérarchiser les cours d'eau en fonction de ces concentrations et d'établir des tendances temporelles pour ce contaminant (cf. chapitre 2). Or, bien que la concentration en Hg total dans les MES donne une indication sur le degré de contamination des différents sites, cette concentration totale ne permet pas de savoir quelle fraction est susceptible d'affecter les organismes. En effet, dans les milieux aquatiques, c'est la forme méthylée du mercure (MeHg) qui est susceptible de passer les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus biologiques, avec un fort potentiel de bioamplification le long de la chaîne trophique, ce qui engendre des niveaux de mercure importants dans la chair des poissons carnivores. Dans l'environnement, et notamment dans les cours d'eau, la formation du MeHg à partir du mercure inorganique est le résultat

de l'activité bactérienne qui est fonction de différents facteurs comme le niveau initial en mercure, la teneur en matière organique, la teneur en sulfures, le pH et surtout les conditions d'oxygénation du milieu. Ainsi, dès lors que les sédiments se retrouvent en conditions en sub-oxiques ou anoxiques (lors de leur dépôt par exemple), la méthylation du Hg par les bactéries sulfato-réductrices est favorisée. Aussi, une étude récente (Nguetseng *et al.*, 2015) a montré que les niveaux en Hg (essentiellement présent sous forme de MeHg) dans les poissons du delta du Rhône (~170 µg/kg poids frais) étaient jusqu'à 3,5 fois supérieurs aux niveaux retrouvés dans les poissons de différents estuaires/delta d'Europe (l'Escault, le Göta älv, le Tees et le Mersey).

Ainsi, nous avons souhaité analyser le MeHg dans des échantillons représentatifs de MES du Rhône à Jons et à Arles ainsi que sur quelques échantillons de chacun de ses affluents. A l'issu du programme OSR-4, 62 échantillons ont été analysés en MeHg (**Tableau 12**) en ciblant des MES prélevées par différentes méthodes (centrifugeuse, piège à particules, laisses de crue) et pour différentes conditions hydrologiques (étiage, crue, chasse de barrage).

2.2 Matériel et méthodes

L'analyse de MeHg dans les MES a été effectuée par Irstea Lyon. Brièvement, la méthode consiste à extraire le MeHg au moyen d'une solution d'acide nitrique 6 M à température ambiante pendant 12 h sur une masse de 200 à 500 mg de MES (poids sec). Suite à cette extraction, l'échantillon est centrifugé et le surnageant est récupéré. L'extrait acide est tamponné à pH 3,9 pour réaliser une dérivation du MeHg (ajout d'une fonction propyle) au moyen d'une solution de sodium tétra-n-propylborate (NaBPr₄, 1% m/v). Le MeHg est ensuite extrait par extraction liquide-liquide et agitation manuelle dans une solution d'isooctane. Cet extrait est conservé à -20°C avant analyse par GC-ICP-MS.

La quantification est réalisée via une méthode de dilution isotopique, consistant à ajouter à l'échantillon de MES, avant l'étape d'extraction, une quantité connue d'une solution en MeHg enrichie isotopiquement (²⁰¹MeHg). Cette méthode de quantification est ultra robuste car elle permet de s'affranchir des effets de matrice, des pertes éventuelles liées à de mauvais rendements d'extraction et aussi des modifications de spéciation du Hg qui peuvent intervenir tout au long des étapes d'extraction, de dérivation, d'extraction liquide-liquide et d'analyse par GC-ICP-MS.

La justesse et la reproductibilité des analyses sont vérifiées lors de chaque analyse sur des matériaux de référence certifiés (sédiments : IAEA-158⁴ ; MODAS, INTC⁵). La reproductibilité des analyses est en moyenne de 24%. La limite de quantification est comprise entre 0,2 et 0,5 µg/kg pour une prise d'essai comprise entre 200 et 500 mg de MES.

⁴ IAEA : International Atomic Energy Agency (Vienna, Austria)

⁵ Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INTC, Warsaw, Poland)

Tableau 12 : Liste des échantillons de MES du Rhône et de ses affluents ciblés pour l'analyse du MeHg ; concentrations en mercure total (Hg, en µg/kg) et en méthylmercure (MeHg, en µg/kg) ; et pourcentage relatif du MeHg par rapport au Hg total. (LQ = 0,2 à 0,5 µg/kg pour MeHg, selon la prise d'essai, ND : MeHg non détecté). Les débits au-dessus des seuils de crue de chacun des affluents sont reportés en grisé.

Rivière	Méthode de prélèvement	Date début de prélèvement	Date fin de prélèvement	Débit (m ³ /s)	Seuil de crue (m ³ /s)	Hg total (µg/kg)	MeHg (µg/kg)	%MeHg
Ain	Centrifugeuse mobile	06/01/2012	06/01/2012	679	430	51	3,1	6,1
Ain	Centrifugeuse mobile	28/08/2012	28/08/2012	43,7		31	< LQ	-
Ain	Piège à particules	28/08/2012	25/09/2012	72,9		55	< LQ	-
Arve	Centrifugeuse mobile	11/12/2012	11/12/2012	40,8	243	52	6,7	12,8
Arve	Piège à particules	22/01/2013	19/02/2013	62,7		30	< LQ	-
Arve	Piège à particules	12/11/2013	16/12/2013	47,9		32	16	49
Bourbre	Centrifugeuse mobile	11/11/2012	11/11/2012	16,9	15	151	7,6	5,1
Bourbre	Centrifugeuse mobile	27/11/2012	27/11/2012	30,8		122	5,2	4,2
Bourbre	Piège à particules	05/03/2012	30/03/2012	5,96		197	9,2	4,7
Bourbre	Piège à particules	05/03/2012	30/03/2012	5,96		167	8,2	4,9
Fier	Piège à particules	25/06/2014	29/07/2014	52,4	199	40	4,6	12
Fier	Piège à particules	29/07/2014	25/08/2014	49,2		40	4,6	11
Fier	Piège à particules	25/08/2014	18/09/2014	17,5		47	3,3	7,1
Fier	Piège à particules	18/09/2014	20/10/2014	10,3		52	3,2	6,2
Guiers	Piège à particules	05/04/2012	27/04/2012	32,0	60	15	< LQ	-
Guiers	Piège à particules	05/04/2012	27/04/2012	32,0		17	< LQ	-
Guiers	Piège à particules	19/06/2012	19/07/2012	2,83		41	3,8	9,2
Rhône à Jons	Piège à particules	14/06/2012	16/06/2012	1066	800	33	< LQ	-
Rhône à Jons	Piège à particules	14/08/2012	28/08/2012	397		107	2,0	1,9
Rhône à Jons	Centrifugeuse mobile	11/09/2012	11/09/2012	396		67	2,3	3,4
Rhône à Jons	Piège à particules	04/12/2012	17/12/2012	1078		37	< LQ	-
Saône	Piège à particules	02/08/2012	15/08/2012	79,2	850	5140	95	1,9
Saône	Piège à particules	29/08/2012	10/09/2012	106		3550	< LQ	-
Saône	Piège à particules	08/02/2013	22/02/2013	1296		108	< LQ	-
Saône	Piège à particules	29/04/2013	07/05/2013	1481		123	< LQ	-
Saône	Piège à particules	28/08/2013	11/09/2013	84,2		184	< LQ	-
Saône	Piège à particules	07/11/2013	18/11/2013	1226		152	< LQ	-
Saône	Piège à particules	11/06/2014	30/06/2014	57,1		223	< LQ	-
Gier	Piège à particules	23/04/2013	07/05/2013	31,8		33	64	2,8
Gier	Piège à particules	02/10/2013	04/11/2013	0,93	411		32	7,8
Gier	Piège à particules	13/06/2014	02/07/2014	0,63	239		23	9,6
Ardèche	décantation	04/11/2011		1442	850	90	ND	-
Ardèche	prélèvement manuel	27/11/2012		63,6		159	3,4	2,1
Ardèche	Laisse de crue	18/12/2012		101		39	1,0	2,7
Ardèche	décantation	13/10/2014		1392		81	ND	-
Ardèche	décantation	15/11/2014		1477		51	ND	-
Ardèche	Piège à particules	01/03/2016	07/04/2016	89,6		45	1,7	3,7
Ardèche	Piège à particules	07/04/2016	12/05/2016	83,3		48	1,6	3,3
Ardèche	Piège à particules	12/05/2016	14/06/2016	54,9		53	2,1	4,0
Ardèche	Piège à particules	19/07/2016	19/09/2016	8,90		59	1,1	1,8
Durance	décantation	07/06/2011		98,0	880	34	ND	-
Durance	décantation	05/11/2011		514		68	4,0	6,0
Durance	prélèvement manuel	06/11/2011		1598		77	0,4	0,5
Durance	décantation	06/11/2011		1250		77	0,4	0,5
Durance	prélèvement manuel	06/11/2011		1250		81	0,7	0,8
Durance	décantation	11/11/2012		225		70	2,2	3,1
Durance	décantation	12/11/2012		317		96	5,1	5,2
Durance	décantation	29/11/2012		441		89	7,2	8,2
Durance	Piège à particules	17/03/2016	07/04/2016	38,6		54	3,8	6,9
Gardon	décantation	04/11/2011		703	750	88	12	13
Gardon	décantation	13/10/2014		320		100	1,6	1,6
Gardon	décantation	15/11/2014		660		103	8,3	8,1
Rhône à Arles	Centrifugeuse fixe	20/02/2012		788	2900	310	3,2	1,0
Rhône à Arles	Centrifugeuse fixe	17/04/2012		2069		341	2,5	0,7
Rhône à Arles	Centrifugeuse fixe	04/09/2013		789		63	0,7	1,0
Rhône à Arles	Centrifugeuse fixe	07/11/2013		3267		88	0,9	1,0
Rhône à Arles	Centrifugeuse fixe	20/01/2014		5180		86	6,2	7,2
Rhône à Arles	Centrifugeuse fixe	15/11/2014		4625		76	1,0	1,4
Rhône à Arles	Centrifugeuse fixe	13/01/2015		1821		138	1,6	1,1
Rhône à Arles	Centrifugeuse fixe	14/09/2015		2521		81	1,3	1,6
Rhône à Arles	Centrifugeuse fixe	16/08/2016		707		113	1,6	1,4
Rhône à Arles	Centrifugeuse fixe	04/10/2016		597		181	2,6	1,4

2.3 Concentrations en méthylmercure dans les MES du Rhône et de ses affluents

Les résultats obtenus en MeHg dans les MES du Rhône et de ses affluents sont illustrés dans la **Figure 19A** (cf. **Tableau 12**). Bien que le nombre d'échantillons analysés en MeHg soit limité pour chaque station (3 à 10 échantillons), les résultats permettent de dresser un premier bilan et de classer les affluents en 3 groupes fonction des niveaux de concentrations en MeHg :

- 1) les affluents avec des niveaux bas ($< 3,5 \mu\text{g}/\text{kg}$) ou des concentrations non quantifiées : l'Ain, le Guiers, la Saône et l'Ardèche ;
- 2) les affluents présentant des concentrations moyennes (comprises entre $3,5$ et $16 \mu\text{g}/\text{kg}$) : l'Arve, la Bourbre, le Fier, la Durance et le Gardon ;
- 3) un affluent avec des concentrations très élevées (jusqu'à $32 \mu\text{g}/\text{kg}$) : le Gier.

Sur le Rhône à la station de Jons, les concentrations en MeHg sont inférieures à la LQ, notamment pour l'échantillon prélevé lors des chasses de barrage (juin 2012), ou à peine supérieures ($2,3 \mu\text{g}/\text{kg}$). En comparaison, les concentrations en MeHg dans les MES prélevées à la station d'Arles/SORA à l'aval du Rhône sont toujours quantifiées et atteignent jusqu'à $6,2 \mu\text{g}/\text{kg}$.

En ce qui concerne le premier groupe des affluents, l'Ain, le Guiers, la Saône ou l'Ardèche, ont des fréquences de quantification en MeHg faibles, comprises entre 14% (Saône) et 66% (Ardèche). Excepté pour la Saône, lorsque le MeHg est quantifié, les concentrations sont à peine deux fois supérieures à la LQ, soit de $1,1$ à $3,8 \mu\text{g}/\text{kg}$. Ces faibles concentrations sont en accord avec les faibles niveaux en Hg total retrouvés dans les MES, avec des concentrations moyennes en Hg total comprises entre 24 et $70 \mu\text{g}/\text{kg}$. Seulement quelques études ont reporté des concentrations en MeHg dans les MES (**Tableau 13**). Les concentrations mesurées sur ces affluents du Rhône sont similaires à celles retrouvées dans les MES/sédiments de l'estuaire de la Loire ou de la Gironde (Coquery et al., 1997 ; Castelle, 2008 ; **Tableau 13**). Pour la Saône, malgré des concentrations en Hg total plus élevées ($> 100 \mu\text{g}/\text{kg}$), il est surprenant que les concentrations en MeHg soient inférieures à la LQ ; ceci suggère que les conditions dans ce cours d'eau sont peu favorables à la méthylation d'Hg, ou bien que les processus de méthylation et de déméthylation sont similaires. Aussi, deux échantillons prélevés en été 2012 sur la Saône avaient des concentrations en Hg très importantes (3500 et $5140 \mu\text{g}/\text{kg}$, **Tableau 12**). Pour ces deux échantillons, les concentrations en MeHg sont très contrastées avec une concentration inférieure à la LQ et une concentration très élevée de $95 \mu\text{g}/\text{kg}$. Des travaux d'aménagements fluviaux ont eu lieu sur la Saône en amont de la station de l'OSR, avant la date du prélèvement de ces échantillons, suggérant une possible remobilisation de sédiments anciennement contaminés ou une contamination ponctuelle.

Pour le second groupe d'affluents, les concentrations en MeHg sont plus importantes, atteignant jusqu'à $4,6 \mu\text{g}/\text{kg}$ sur le Fier, $7,2 \mu\text{g}/\text{kg}$ sur la Durance, $9,2 \mu\text{g}/\text{kg}$ sur la Bourbre, $11,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ sur le Gardon et $15,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ sur l'Arve. Bien que ces analyses soient réalisées sur des MES, caractérisées par une granulométrie beaucoup plus fine que celles de sédiments déposés, ces concentrations sont jusqu'à près de 5 fois supérieures aux concentrations en MeHg communément retrouvées dans les sédiments de rivières aux USA ($2 \mu\text{g}/\text{kg}$; Krabbenhoft et al., 1999, **Tableau 13**). Ces concentrations sont aussi un peu plus élevées que celles mesurées par Castelle (2008) dans les MES de l'estuaire de la Gironde, de l'ordre de $0,5$ à $0,8 \mu\text{g}/\text{kg}$. Cet estuaire est caractérisé par de très fortes concentrations en MES (jusqu'à 1 à $5 \text{ g}/\text{L}$) et par des concentrations associées en Hg total relativement peu élevées ($\approx 150 \mu\text{g}/\text{kg}$). Ces faibles concentrations en MeHg sont similaires à celles retrouvées dans les MES du Rhône à Jons. Une

autre étude au Nord du Québec a reporté des concentrations en MeHg dans les MES de différents lacs naturels et dans les MES prélevées au niveau de lacs de réservoirs hydro-sédimentaires (Plourde *et al.*, 1997). Dans cette étude, les concentrations en MeHg dans les MES des lacs naturels étaient de 5 à 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, et donc très proches des concentrations retrouvées dans les MES de l'Arve, de la Bourbre, du Fier, de la Durance, du Gardon et du Rhône à Arles.

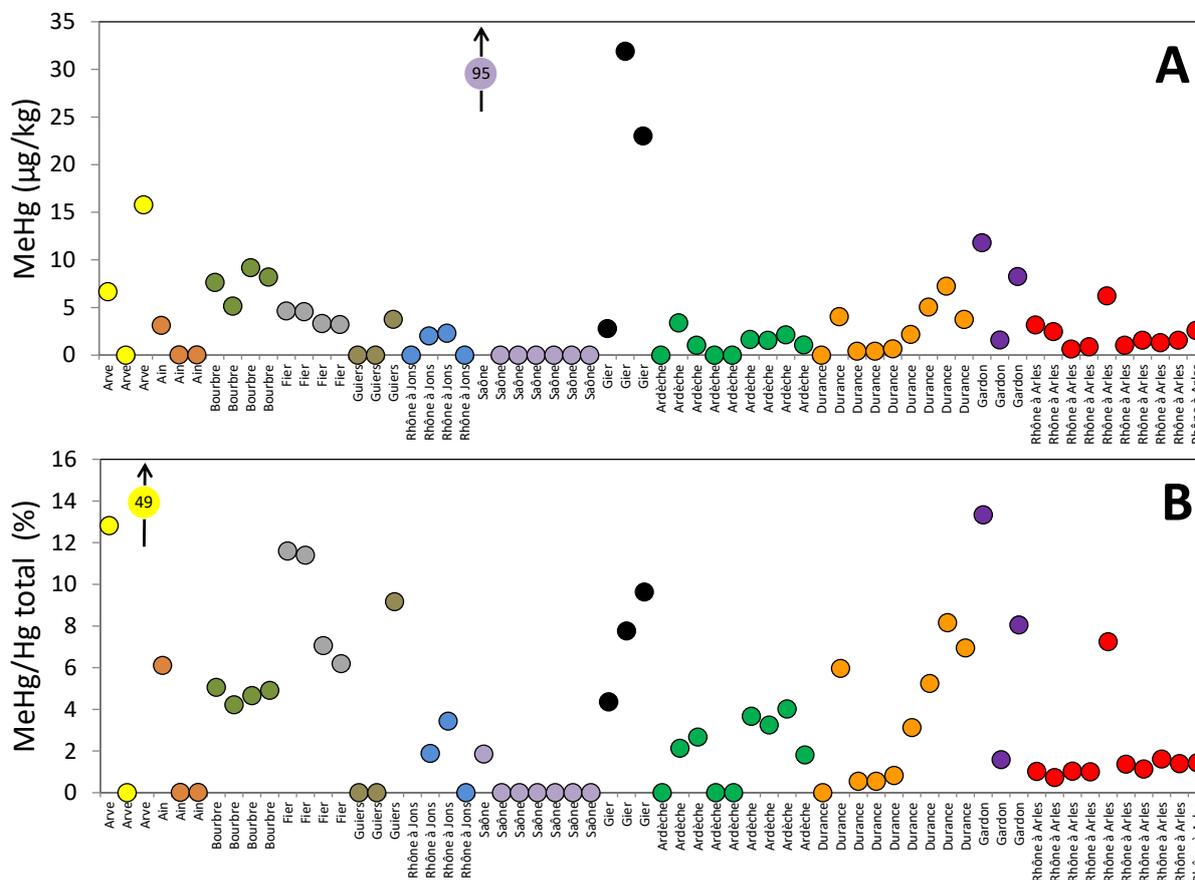


Figure 19 : Concentrations en MeHg (A) et proportion du MeHg par rapport au Hg total (B) dans les MES du Rhône (à Jons et Arles) et de ses affluents.

Enfin, sur le Gier, 2 échantillons sur les 3 analysés présentent les concentrations en MeHg relativement élevées, atteignant 23 et 32 $\mu\text{g}/\text{kg}$, soit 7,8 à 9,6 % du Hg total. Les MES du Gier sont généralement très riches en matière organique (COP = 136 g/kg en moyenne contre 26 g/kg en moyenne à Jons ; cf. **Figure 5**), et des conditions sub-oxiques ont été observées en période d'étiage, favorisant la méthylation du mercure. A titre de comparaison, ces concentrations en MeHg atteignent quasiment le niveau bas de celles obtenues dans les MES prélevées au niveau de réservoirs hydro-sédimentaires du nord-du Québec (30 à 120 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Plourde *et al.*, 1997) (**Tableau 13**). Dans ces réservoirs, les fortes concentrations de MeHg sont expliquées par leur mise en eau (sur la végétation/forêt existante), favorisant l'activité bactérienne et donc la méthylation du mercure dans les sols immergés et très riches en matière organique. Les concentrations en MeHg dans les MES du Gier restent toutefois nettement inférieures à celles retrouvées dans un des fleuves historiquement les plus pollués au monde en Hg, l'Elbe (Allemagne) dont les concentrations en MeHg dans les MES et les sédiments atteignent de 50 à 2700 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Wilken et Hintelmann, 1991) (**Tableau 13**).

Tableau 13 : Exemples de concentrations en MeHg retrouvées dans les sédiments et MES de rivières, d'estuaires et de lacs.

Etude	Matrice	Site, pays	MeHg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	MeHg/Hg _{total} (%)
Krabbenhoft et al. 1999	Sédiments	Sédiments de rivière (USA, échelle nationale, 106 sites)	1,87 (0,1 - 11)	2 - 10
Castelle 2008	MES	Estuaire Gironde (France) *	0,5 - 0,8 (2-8)*	0,1 - 1,1 (1,5)*
	Sédiments (surface)			
Plourde et al. 1997	MES	Lac naturels (Québec)	5 - 10	< 5
	MES	Lacs - réservoirs hydrosédimentaires	30 - 120	5 - 25
Wilken et Hintelmann, 1991	Sédiments/MES	Rivière Elbe, mondialement connue pour pollution en Hg (Allemagne)	50 - 2700	10
Coquery et al. 1997	MES	Eaux douces Loire (France)	3,14	2,5
	MES	Estuaire de la Loire (France)	0,3 - 0,8	0,2 - 0,4
	Sédiments	Estuaire de la Loire (France)	0,2	0,2

* maximum observé dans l'embouchure de la Gironde

2.4 Proportion MeHg/Hg_{total} dans les MES du Rhône et de ses affluents

Au-delà de l'évaluation des niveaux en MeHg dans les MES, il est possible d'estimer le potentiel de méthylation en fonction des environnements échantillonnés. Pour cela, la proportion relative entre la concentration en MeHg et celle en mercure total est communément utilisée (MeHg/Hg_{Total} exprimé en %). La méthylation est largement gouvernée par l'activité des bactéries sulfato-réductrices qui est favorisée dans des environnements peu oxygénés (sub-oxiques ou anoxiques). Il a été montré que la proportion de MeHg était aussi largement gouvernée par l'occupation des sols, atteignant jusqu'à 10% dans les bassins versants dominés par de la forêt et des sols agricoles, les eaux étant alors plus riches en matières organiques (Krabbenhoft *et al.*, 1999). De plus, la proportion entre MeHg et Hg total dans les sédiments de rivière a été reliée positivement à la concentration en Hg total, excepté dans les milieux très contaminés (e.g. contexte minier), où la proportion de MeHg avait tendance à diminuer en comparaison à des sites « naturels » (Krabbenhoft *et al.*, 1999).

Dans les MES du Rhône et de ses affluents, dès lors que le MeHg a été quantifié, les proportions MeHg/Hg_{Total} sont comprises entre 0,5% et 13% (**Figure 19b**). Seul un échantillon, prélevé sur l'Arve, présente une proportion de 49%, pour laquelle nous n'avons pas trouvé d'explication. Pour l'Arve, les deux autres échantillons analysés présentent des proportions très contrastées, puisque le MeHg n'a pas été quantifié dans un échantillon, alors que la proportion MeHg/Hg_{Total} atteint 13% dans l'autre échantillon. Le Fier, le Gier, la Durance et le Gardon présentent des proportions MeHg/Hg_{Total} relativement élevées, avec des maximum compris entre 8 et 13%. Ces résultats témoignent de conditions dans les cours d'eau et/ou d'une occupation des sols favorisant la méthylation, même si les concentrations en Hg total restent relativement faibles (< 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Pour les autres affluents, les proportions de MeHg/Hg_{Total} sont plus faibles (<5%), comme la Bourbre (4,7%) et l'Ardèche (2,9%), de même que sur le Rhône à Jons (2,6%) et à Arles (1,2%, excepté pour un point à 7,2%), suggérant des conditions moins favorables à la méthylation du mercure.

Nous avons reporté les proportions de MeHg/Hg_{Total} en fonction de la concentration en Hg total, des méthodes de prélèvements et de la teneur en carbone organique particulaire (**Figure 20**). Le nombre d'échantillons analysés par affluents est encore limité pour dégager des relations significatives et permettre de comprendre ces variations de potentiel de méthylation à l'échelle du Rhône et de ses affluents. Bien qu'aucune tendance ne soit clairement établie, il semble que les proportions MeHg/Hg_{Total} varient plus (de 0 à 13%) pour des concentrations en Hg total inférieures à 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Pour les concentrations supérieures à 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d'Hg total, et bien que le nombre d'échantillons soit

beaucoup moins important dans cette gamme de concentration (n=19), les proportions MeHg/Hg_{Total} sont inférieures à 5% (excepté un échantillon du Gier à 10%). Ces résultats vont plutôt à l'encontre de ce qui a été reporté dans la littérature pour des milieux non contaminés (augmentation des proportions MeHg/Hg_{Total} en fonction de la concentration en Hg total) (Krabbenhoft *et al.*, 1999), ce qui suggère qu'un autre ou plusieurs autres paramètres sont susceptibles de contrôler l'efficacité de méthylation dans les MES du Rhône et de ses affluents.

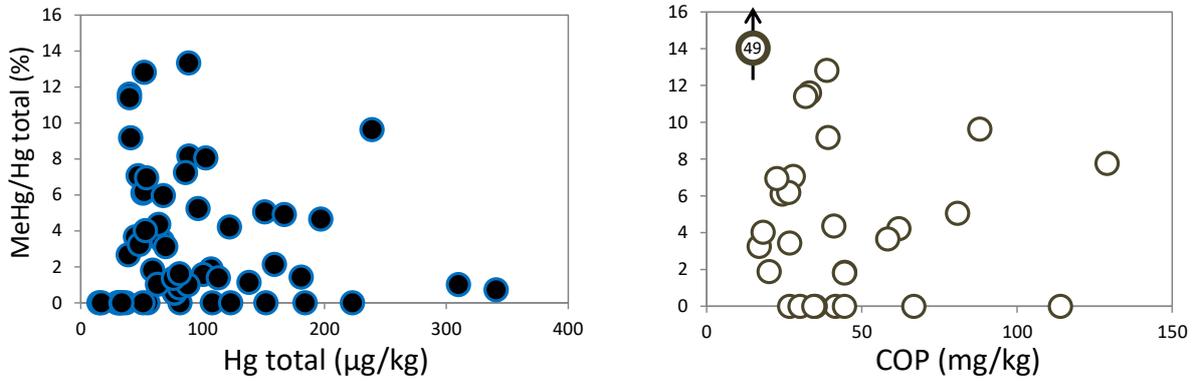


Figure 20 : Proportion de MeHg par rapport au Hg total en fonction de la concentration en Hg total (à gauche) et de la concentration en COP (à droite).

Puisque la méthylation du mercure est liée à la teneur en matière organique des sédiments, nous avons représenté les proportions en fonction de la teneur en COP (Figure 20). Cette représentation ne permet pas de déceler une quelconque relation entre les proportions de MeHg/Hg_{Total} et les teneurs en COP. Enfin, comme les MES prélevées comportent une composante liée à la production biologique dans la colonne d'eau (phytoplancton), qui peut être plus intense durant certaines périodes de l'année (e.g. lors de blooms printaniers) et qui peut jouer sur la méthylation du Hg, nous avons reporté les ratios en fonction des mois de l'année (Figure 21). Il est difficile de déceler une tendance qui serait liée à un effet saisonnier, sachant que ces données regroupent l'ensemble des stations (Rhône et affluents), qui sont gouvernées par des dynamiques fluviales saisonnières contrastées.

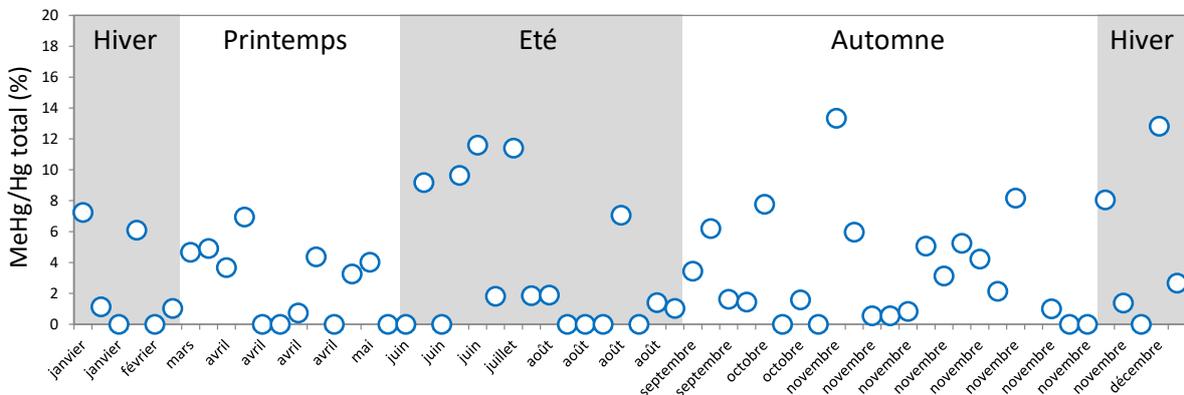


Figure 21 : Proportion de MeHg par rapport au Hg total dans les MES du Rhône et de ses affluents en fonction des saisons.

3 Concentrations en composés pharmaceutiques dans les MES

Les composés pharmaceutiques ont été analysés par l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon, sur une sélection de 20 échantillons de MES, soit 2 échantillons par station de l'OSR. Le choix a été de fait de privilégier autant que possible les échantillons les plus récents (afin d'obtenir des données sur les concentrations actuelles), et prélevés dans des conditions hydrologiques contrastées (en période de base et en crue).

La liste des 11 composés a été choisie en fonction des capacités analytiques du laboratoire, et représente 6 familles différentes de composés pharmaceutiques : paracétamol*, ibuprofène*, kétoprofène*, diclofénac*, acide salicylique* (anti douleurs/anti-inflammatoires) ; aténolol, propranolol (bêta-bloquants), sulfaméthoxazole* (antibiotique), éconazole (antifongique), carbamazépine* (antiépileptique), éthilnylestrodiol (hormone estrogénique). Les substances identifiées par une * sont visées par la directive cadre sur l'eau en tant que substances pertinentes à surveiller sur la matrice eau (E.C, 2015).

La méthode d'analyse inclue une extraction QuEChERS (acétonitrile + sels), suivie d'une analyse par HPLC-MS/MS ; elle permet d'atteindre des LQ entre 0,05 et 2 µg/kg selon les composés (**Tableau 14**).

Sur les 11 composés pharmaceutiques analysés, seuls 4 ont été quantifiés au moins une fois : paracétamol, propranolol, carbamazépine et acide salicylique (**Tableau 14**). Le **paracétamol** est quantifié sur la moitié des stations, à Arles, sur l'Arve, la Bourbre, le Fier, le Gier et l'Isère, à des concentrations (1,8 – 10,2 µg/kg) qui dépassent parfois la PNEC sédiment d'un facteur de 1,1 à 2,8. C'est donc un contaminant pour lequel le risque environnemental est élevé. Les concentrations maximales sont observées sur le Gier et la Bourbre (en régime de base). Le **propranolol** et l'**acide salicylique** sont présents sur toutes les stations. La **carbamazépine** a été quantifiée à de très faibles concentrations sur toutes les stations (< 0,05 à 0,77 µg/kg), avec un maximum observé sur le Gier ; et non quantifiée sur l'Ardèche. Compte tenu de la valeur de la PNEC sédiment, le risque environnemental peut être considéré comme négligeable pour la carbamazépine. Ce risque n'a pas pu être évalué pour le propranolol et l'acide salicylique, en raison de l'absence de PNEC sédiment. L'acide salicylique est quantifié dans tous les échantillons analysés et présent à des concentrations particulièrement élevées (57 – 1015 µg/kg), avec des concentrations maximales observées en régime de base sur l'Ardèche et le Gier. Le propranolol a des concentrations qui varient entre 0,6 et 66,8 µg/kg avec un maximum de nouveau observé sur le Gier suivi par la Bourbre en régime de base.

Hormis la carbamazépine, les trois autres composés pharmaceutiques quantifiés ont a priori plutôt une faible affinité pour les particules (INERIS, 2017). Il est donc étonnant de les quantifier dans les MES à des concentrations relativement élevées.

Tableau 14 : Concentrations en produits pharmaceutiques (en µg/kg) dans les matières en suspension du Rhône et ses affluents. LQ = Limite de quantification. En rouge, concentrations > PNEC.

Station	Date début prélèvement	Date fin prélèvement	Hydrologie	Paracétamol	Aténolol	Sulfaméthoxazole	Propranolol	Carbamazépine	Ketoprofène	Econazole	Diclofénac	Acide salicylique	Ibuprofène	Ethinylestradiol
Ardèche	01/03/2016	07/04/2016	Base	<LQ	<LQ	<LQ	4,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1015	<LQ	<LQ
	12/05/2016	14/06/2016	Base	<LQ	<LQ	<LQ	1,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	207	<LQ	<LQ
Arles	02/03/2016	02/03/2016	Base	1,8	<LQ	<LQ	4,3	0,14	<LQ	<LQ	<LQ	133	<LQ	<LQ
	16/06/2016	16/06/2016	Crue	2,3	<LQ	<LQ	3,6	0,12	<LQ	<LQ	<LQ	124	<LQ	<LQ
Arve	14/03/2014	22/04/2014	Base	4,3	<LQ	<LQ	3,8	0,18	<LQ	<LQ	<LQ	284	<LQ	<LQ
	04/08/2014	25/08/2014	Crue	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	57	<LQ	<LQ
Bourbre	01/07/2013	25/07/2013	Base	11	<LQ	<LQ	15,7	0,17	<LQ	<LQ	<LQ	711	<LQ	<LQ
	17/11/2013	15/02/2015	Crue	<LQ	<LQ	<LQ	1,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	142	<LQ	<LQ
Durance	15/02/2016	17/03/2016	Base	<LQ	<LQ	<LQ	2,2	0,19	<LQ	<LQ	<LQ	96	<LQ	<LQ
	14/06/2016	19/07/2016	Base	<LQ	<LQ	<LQ	2,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	213	<LQ	<LQ
Fier	21/12/2015	19/01/2016	Crue	<LQ	<LQ	<LQ	1,6	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	60	<LQ	<LQ
	09/05/2016	08/06/2016	Crue	4,3	<LQ	<LQ	4,6	0,11	<LQ	<LQ	<LQ	279	<LQ	<LQ
Gier	11/09/2015	14/10/2015	Base	10,2	<LQ	<LQ	50,9	0,77	<LQ	<LQ	<LQ	835	<LQ	<LQ
	22/06/2016	19/07/2016	Base	9,4	<LQ	<LQ	66,8	0,61	<LQ	<LQ	<LQ	360	<LQ	<LQ
Isère	18/07/2016	11/08/2016	Base	<LQ	<LQ	<LQ	3,1	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	135	<LQ	<LQ
	23/03/2015	13/04/2015	Crue	2,5	<LQ	<LQ	2,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	152	<LQ	<LQ
Jons	05/07/2016	19/07/2016	Base	<LQ	<LQ	<LQ	1,6	0,08	<LQ	<LQ	<LQ	90	<LQ	<LQ
	10/05/2016	16/05/2016	Crue	<LQ	<LQ	<LQ	2,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	259	<LQ	<LQ
Saône	01/03/2016	15/03/2016	Crue	<LQ	<LQ	<LQ	7,5	0,14	<LQ	<LQ	<LQ	342	<LQ	<LQ
	23/05/2016	21/06/2016	Crue	<LQ	<LQ	<LQ	3,9	0,10	<LQ	<LQ	<LQ	293	<LQ	<LQ
LQ (µg/kg MS)				2	0,5	0,5	0,5	0,05	0,5	0,5	0,5	2	0,5	2
PNEC sédiment ¹				3,9		8,6		170	65,1				1363	0,02

¹ Les sources des PNEC sédiment sont disponibles en **Annexe 3**.

4 Concentrations en hormones dans les MES

Les hormones ont été analysées par l'Irstea de Lyon, sur une sélection de 20 échantillons de MES, soit 2 échantillons par station de l'OSR. Comme pour les composés pharmaceutiques, nous avons privilégié dans la mesure du possible les échantillons les plus récents et prélevés dans des conditions hydrologiques contrastées (en période de base et en crue). La liste des 20 hormones a été choisie en fonction des capacités analytiques du laboratoire et représente 4 familles différentes d'hormones : estrogènes, glucocorticoïdes, androgènes et progestagènes (**Tableau 15**).

La méthode d'analyse comporte une première étape d'extraction par ASE (système d'extraction accélérée par solvant sous pression et température), suivie d'une deuxième étape d'extraction automatisée par SPE (extraction sur phase solide) et d'une purification manuelle sur phase solide. L'analyse de l'extrait s'effectue par UHPLC/MS-MS (chaîne chromatographique liquide ultra-haute performance couplée à un spectromètre de masse en tandem de type triple quadrupôles) en ionisation négative et en ionisation positive. Cette méthode permet d'atteindre des LQ entre 0,05 et 2,5 µg/kg selon les composés (**Tableau 15**).

Sur les 20 hormones analysées, toutes ont été quantifiées au moins une fois sur l'une des stations, sauf la noréthindrone (NRD) (**Tableau 15**). Le dienestrol et la dexaméthasone ont été quantifiés une seule fois à des concentrations proches de la LQ, sur le Gier et à Arles, respectivement. L'alpha-éthinyloestradiol a aussi été quantifié une seule fois sur le Gier.

En revanche, **l'estriol, l'estrone, le cortisol, la testostérone, l'EPI testostérone, l'androstérone et la progestérone** ont été quantifiées sur toutes les stations, et sont donc présents de façon généralisée sur l'ensemble du bassin du Rhône. Hormis quelques exceptions, les concentrations en hormones les plus élevées sont mesurées sur le Gier, l'Ardèche, la Bourbre et la Saône. Ainsi, les concentrations maximales sont observées sur le Gier avec 65,1 µg/kg pour la progestérone, suivie de 27,5 µg/kg pour l'estrone et 22,8 µg/kg pour la testotérone.

Dans la majorité des cas, les concentrations en hormones dans les MES des affluents du Rhône semblent diminuer lors des crues en comparaison avec le régime de base, ce qui semble conforter l'hypothèse d'apports d'origine anthropique (ex : rejets de stations d'épuration).

Le risque environnemental a pu être évalué pour quatre hormones qui disposent d'une PNEC sédiment (cf. **Tableau 15**). Il peut être considéré comme négligeable pour l'estrone, même pour le Gier où les concentrations les plus élevées sont mesurées. En revanche, l'estradiol (formes α et β) présente un risque élevé sur toutes les stations où il est quantifié, à savoir l'Ardèche, la Bourbre, la Durance, le Fier, le Gier, l'Isère, et sur le Rhône à Arles et Jons. Les concentrations dans les MES varient de <LQ à 8,0 µg/kg et sont 2 à 20 fois supérieures à la PNEC sédiment selon les stations.

L'estrone, l'estradiol et l'alpha-éthinyloestradiol ont été incluses par l'Union Européenne dans la décision d'exécution n° 2015/495 du 20/03/15 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau (E.C, 2015). A ce titre, ces substances devront désormais être intégrées dans les réseaux de mesure et de surveillance relatifs à l'application de la Directive Cadre sur l'eau. Les résultats de cette investigation sur le bassin du Rhône montrent que ce statut est justifié pour l'estrone et l'estradiol, compte tenu de leur présence généralisée dans les MES et du risque environnemental élevé constaté sur les stations de l'OSR. En

revanche, l'alpha-éthynylestradiol a été quantifié une seule fois et uniquement sur le Gier en période de crue. Le risque environnemental qui a été évalué pour un échantillon de MES prélevé à cette station devrait être conforté par des analyses complémentaires.

5 Conclusion partielle

Pour la première fois, nous avons mesuré des concentrations de la forme la plus toxique et bioaccumulable du mercure, à savoir le MeHg, dans les MES du Rhône (à Jons et à Arles) et de ses principaux affluents. Bien que ces résultats ne soient qu'une « photographie » partielle des niveaux retrouvés dans les MES de ce bassin versant, nous avons mis en évidence de forts contrastes des concentrations en MeHg particulière en fonction des stations. Alors que des affluents comme la Saône, l'Ain, l'Ardèche ou le Rhône à Jons présentent des concentrations en MeHg relativement faibles (~2 µg/kg), l'Arve, la Bourbre ou le Gardon présentent des concentrations plus importantes, atteignant jusqu'à 10 µg/kg. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées dans le Gier, atteignant jusqu'à 32 µg/kg. De telles concentrations sont typiquement retrouvées dans les MES ou sédiments affectés par un fort taux de méthylation d'Hg (ex. milieux sub-oxiques ou anoxiques). Le calcul des proportions de MeHg/Hg_{Total} dans les MES a permis d'évaluer dans quels cours d'eau les potentiels de méthylation étaient les plus importants. Ainsi, les proportions les plus élevées (~10%) ont été observées pour les MES de l'Arve, du Fier, du Gier et du Gardon. Cependant, le nombre de données est insuffisant à ce jour pour déterminer le ou les facteurs responsables de l'augmentation de la méthylation dans ces cours d'eau.

Une analyse des concentrations en MeHg dans les MES du Gier et/ou de l'Arve sur une année hydrologique complète, ainsi que l'acquisition de données d'occupation des sols, permettraient de mieux comprendre quels facteurs gouvernent ces forts potentiels de méthylation.

Les analyses prospectives menées sur une sélection d'échantillons choisis de l'OSR ont révélé la présence généralisée de 4 composés pharmaceutiques (paracétamol, acide salicylique, propranolol, carbamazépine) et d'hormones (19 composés) dans les MES du bassin du Rhône. Parmi ces contaminants, le paracétamol et l'estradiol (formes α et β) présentent un risque environnemental non négligeable pour les organismes aquatiques sur plusieurs stations. Il serait pertinent de poursuivre la surveillance de ces substances, en allongeant la durée et la fréquence de suivi sur l'ensemble du bassin.

Le Gier et la Bourbre sont les stations les plus contaminées par les hormones et les pharmaceutiques, ce qui traduit une pression anthropique supérieure sur ces deux bassins versants. En revanche, à Jons et Arles sur le Rhône, ces substances sont moins fréquemment quantifiées.

Par ailleurs, il sera nécessaire d'acquérir des données supplémentaires afin de mieux évaluer l'influence du régime hydrologique sur les concentrations de ces composés émergents.

Tableau 15 : Concentrations en hormones (en µg/kg) dans les matières en suspension du Rhône et ses affluents. LQ = Limite de quantification. En rouge, concentrations > PNEC.

EST=estriol, ESD= estradiol, ETY=éthinyloestradiol, ESN=estrone, DSB= diéthylstilbestrol, DET=dienestrol (estrogènes) ; CRS=cortisol, CRN=cortisone, DXM=dexaméthasone (glucocorticoïdes) ; TST=testostérone, EPI TST = Epitestostérone, ADN=androsténédione, AST=androstérone (androgènes) ; NRD=noréthindrone ; DSP=drosprirénone, LNV=lévonorgestrel, MPG=médroxyprogestérone, MAC=mégestrol acétate, PGT=progestérone (progestagènes).

Station	Date début prélèvement	Date fin prélèvement	Hydrologie	EST	β ESD	α ESD	αETY	ESN	DSB	DET	CRS	CRN	DXM	TST	EPI TST	ADN	AST	NRD	DSP	LNV	MPG	MAC	PGT
Ardèche	16/03/2016	07/04/2016	Base	5,01	6,94	< LQ	< LQ	0,41	< LQ	< LQ	0,96	< LQ	< LQ	9,16	3,30	4,87	4,06	< LQ	0,24	< LQ	0,25	0,22	24,8
	12/05/2016	14/06/2016	Base	1,44	0,75	0,53	< LQ	0,77	< LQ	< LQ	1,08	0,24	< LQ	2,75	1,31	2,31	2,83	< LQ	0,15	< LQ	< LQ	0,08	9,21
Arles	02/03/2016	02/03/2016	Base	0,88	0,44	< LQ	< LQ	0,66	0,15	< LQ	0,75	0,57	0,13	1,29	0,37	1,15	< LQ	< LQ	0,15	< LQ	< LQ	0,33	3,01
	16/06/2016	16/06/2016	Crue	0,92	0,75	< LQ	< LQ	0,63	< LQ	2,18	0,46	2,26	< LQ	< LQ	0,58	< LQ	< LQ	< LQ	5,69				
Arve	14/03/2014	22/04/2014	Base	0,83	< LQ	< LQ	< LQ	0,22	< LQ	< LQ	0,77	< LQ	< LQ	3,40	1,54	4,43	3,43	< LQ	0,15	1,35	< LQ	0,14	12,00
	04/08/2014	25/08/2014	Crue	0,36	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,10	< LQ	0,47	0,84	< LQ	0,27	< LQ	0,26	0,10	1,05
Bourbre	01/07/2013	25/07/2013	Base	7,95	1,19	< LQ	< LQ	2,65	< LQ	< LQ	2,22	< LQ	< LQ	4,52	2,54	8,30	1,67	< LQ	0,54	< LQ	0,37	0,88	32,5
	17/01/2013	15/02/2013	Crue	0,98	2,20	< LQ	< LQ	0,23	< LQ	< LQ	0,45	< LQ	< LQ	1,48	0,46	1,90	2,66	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,07	5,67
Durance	15/02/2016	17/03/2016	Base	< LQ	0,62	2,61	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,55	0,39	< LQ	1,20	1,27	0,45	1,18	< LQ	0,13	< LQ	< LQ	0,26	2,71
	14/06/2016	19/07/2016	Base	0,35	0,55	1,04	< LQ	0,41	< LQ	0,68	0,12	0,44	< LQ	< LQ	0,41	< LQ	< LQ	< LQ	1,48				
Fier	21/12/2015	19/01/2016	Crue	0,49	0,52	5,44	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,76	< LQ	< LQ	2,27	0,49	1,94	< LQ	< LQ	0,20	< LQ	< LQ	0,05	12,38
	09/05/2016	08/06/2016	Crue	0,55	< LQ	1,60	< LQ	0,14	< LQ	< LQ	0,86	< LQ	< LQ	2,39	0,34	1,39	< LQ	< LQ	0,21	< LQ	< LQ	< LQ	5,11
Gier	11/09/2015	14/10/2015	Base	3,95	< LQ	< LQ	< LQ	27,5	0,68	< LQ	3,50	< LQ	< LQ	5,39	2,83	9,74	4,80	< LQ	< LQ	< LQ	0,27	0,69	51,7
	22/06/2016	19/07/2016	Base	4,60	< LQ	< LQ	< LQ	7,72	< LQ	0,52	4,82	< LQ	< LQ	22,8	3,66	15,9	8,69	< LQ	2,59	< LQ	< LQ	1,11	65,1
	08/11/2016	28/11/2016	Crue	3,05	2,45	< LQ	12,5	6,65	< LQ	< LQ	-	3,52	< LQ	4,40	1,34	3,06	1,38	< LQ	< LQ	2,14	6,73	< LQ	2,00
Isère	18/07/2016	11/08/2016	Base	0,65	0,56	< LQ	< LQ	2,09	< LQ	< LQ	0,47	0,20	< LQ	1,86	0,33	1,62	< LQ	0,12	4,25				
	23/03/2015	13/04/2015	Crue	0,74	< LQ	0,36	< LQ	0,68	< LQ	3,38	0,66	3,39	< LQ	< LQ	0,18	< LQ	< LQ	< LQ	8,40				
Jons	05/07/2016	19/07/2016	Base	0,80	1,22	< LQ	< LQ	1,06	0,62	< LQ	0,26	< LQ	< LQ	1,85	0,48	1,42	0,98	< LQ	< LQ	< LQ	0,30	0,23	5,28
	10/05/2016	19/05/2016	Crue	< LQ	0,76	< LQ	< LQ	0,71	0,60	< LQ	0,55	< LQ	< LQ	2,37	0,70	1,95	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,30	0,18	4,52
Saône	01/03/2016	15/03/2016	Crue	0,68	< LQ	< LQ	< LQ	1,66	< LQ	< LQ	8,70	< LQ	< LQ	15,3	2,41	7,88	3,82	< LQ	2,82	< LQ	0,26	< LQ	24,2
	23/05/2016	21/06/2016	Crue	0,63	< LQ	< LQ	< LQ	4,21	0,76	< LQ	1,80	1,79	< LQ	20,1	2,33	12,4	0,74	< LQ	0,53	< LQ	< LQ	< LQ	26,9
				LQ (µg/kg MS)	0,25	0,25	0,25	2,5	0,13	0,13	0,25	0,13	0,13	0,12	0,05	0,05	0,05	0,13	0,05	0,5	0,25	0,05	0,05
				PNEC sédiment ¹		0,33	0,33	0,02	119														

¹ Les sources des PNEC sédiment sont disponibles en **Annexe 3**.

Conclusion générale

Les programmes précédents de l'OSR s'étaient focalisés sur les concentrations particulières en mercure et PCB_i, qui sont les contaminants historiques de l'OSR, c'est-à-dire les plus anciens du réseau de mesure des flux de MES. L'interprétation des données acquises sur les concentrations de nombreux autres contaminants organiques a permis de mettre en évidence ou de confirmer des tendances spatiales qui avaient déjà été entrevues. Ainsi, la Bourbre et le Gier ont clairement été identifiés comme les affluents les plus contaminés, suivis de la Saône. L'Arve et la Durance apparaissent en revanche comme les stations les moins contaminées. Toutes les stations étudiées montrent un risque environnemental moyen à élevé pour au moins un micropolluant, et en particulier pour les PCB_i, les HAP, les organoétains, l'AMPA et le nonylphénol.

La majorité des radionucléides mesurés dans le cadre de l'OSR présentent des niveaux de concentration très faibles induisant une fréquence de quantification quasi nulle sur les principaux affluents. Des mesures supérieures aux limites de détection sont obtenues à Arles où les techniques de prélèvements permettent de collecter une quantité plus importante de matière. Parmi les radionucléides bien caractérisés, seul le ¹³⁷Cs est d'origine artificielle et issu majoritairement des retombées atmosphériques globales (Tchernobyl et essais d'armes nucléaires) et des rejets liquides des installations nucléaires (notamment Marcoule). Spatialement, les activités les plus importantes sont observées dans les affluents les plus impactés par les retombées de Tchernobyl. Des analyses complémentaires sont toutefois nécessaires sur les affluents pour mieux caractériser les niveaux de ¹³⁷Cs. L'analyse du débit de dose des radionucléides artificiels montre qu'il est inférieur, quel que soit l'organisme étudié, au débit de dose des radionucléides naturels. Des travaux sont en cours au sein de l'IRSN pour affiner ces résultats.

En termes de tendances temporelles, nous avons mis en lumière le problème posé par certains HAP légers (naphtalène, anthanthrène), dont les concentrations augmentent à Jons. En revanche, tous les autres contaminants étudiés, notamment le mercure et les PCB_i, ont des concentrations qui stagnent ou diminuent sur la période de suivi (2011-2016). L'interprétation des résultats concernant le césium-137 montre que les niveaux de celui-ci ont diminué au cours de cette dernière décennie. Les apports du centre de Marcoule, qui étaient significatifs au cours des années 80-90, sont aujourd'hui faibles et proches des niveaux environnementaux.

Enfin, nous avons mené des analyses prospectives sur une sélection d'échantillons sur les stations du Rhône et des principaux affluents avec d'une part, des analyses de méthylmercure pour mieux évaluer le risque lié à la présence de cette forme toxique du mercure. Ces premières données originales de MeHg dans les MES sur le BV du Rhône ont clairement identifié le Gier comme un des affluents les plus problématiques vis-à-vis de la contamination en Hg et en MeHg, et de son potentiel de transfert dans la chaîne trophique. Les concentrations en MeHg mesurées en régime de base sont très élevées (max ≈32 µg/kg) se rapprochant de valeurs retrouvées dans des sites impactés par des pollutions en Hg.

D'autre part, ces analyses prospectives menées sur une sélection d'échantillons choisis de l'OSR ont révélé la présence généralisée de 4 composés pharmaceutiques (paracétamol, propanolol, carbamazépine et acide salicylique) et d'hormones (19 composés) dans les MES du bassin du Rhône. Parmi ces contaminants, le paracétamol et l'estradiol (formes α et β) présentent un risque environnemental pour les organismes aquatiques sur plusieurs stations. Il serait pertinent de poursuivre

la surveillance de ces composés, en allongeant la durée et la fréquence de suivi sur l'ensemble du bassin. Par ailleurs, il sera nécessaire d'acquérir des données supplémentaires afin de mieux évaluer l'influence du régime hydrologique sur les concentrations de ces composés émergents.

Enfin, des investigations complémentaires seront menées pour comprendre les causes de la baisse des concentrations en contaminants observée lors des crues. L'effet de la granulométrie des particules sera évalué.

Bibliographie

- AERMC. (2016). L'eau dans le bassin Rhône-Méditerranée. Consulté le 01 janvier 2016, sur <http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/>.
- Antonelli, C. (2016). Flux de radioactivité exportés par le Rhône en méditerranée en 2014. IRSN, rapport PRP-ENV/SECURE/2016-03: 35p.
- Botta, F., V. Dulio (2014). Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises - Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM. Rapport final, INERIS: 139 p.
- Bourg, C. (2013). Micropolluants dans les sédiments de la région Rhône-Alpes - Données cours d'eau et plans d'eau 2006-2011, DREAL: 84 p.
- Brown, J. E., B. Alfonso, R. Avila, N. A. Beresford, D. Copplestone, A. Hosseini (2016). A new version of the ERICA tool to facilitate impact assessments of radioactivity on wild plants and animals. *J. Environ. Radioact.* 53: 141–148.
- Brown, J. E., B. Alfonso, R. Avila, N. A. Beresford, D. Copplestone, G. Pröhl, A. Ulanovsky (2008). The ERICA Tool. *J. Environ. Radioact.* 99: 1371–1383.
- Castelle, S. (2008). Spéciation et réactivité du mercure dans le système fluvio-estuarien girondin. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1: 201 p.
- Commission OSPAR (2009). Background Document on CEMP assesment criteria for the Quality Status Report (QSR) 2010. Commission OSPAR: 25 p.
- Coquery, M. (2015). Première synthèse sur le choix des substances à suivre pour la mesure des flux de contaminants particulaires, OSR3 - 2014. Livrable 5b.
- Coquery, M., D. Cossa, J. Sanjuan (1997). Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Marine Chemistry* 58: 213-227.
- Croizet, N., B. Lopez (2013). HYPE : Outil d'analyse statistique des séries temporelles d'évolution de la qualité des eaux souterraines - Manuel d'utilisation., BRGM - ONEMA: 64p.
- Dulio, V., S. Andres (2012). Référentiel méthodologique pour la priorisation des micropolluants des milieux aquatiques établi par le Comité d'Experts national pour la Priorisation des micropolluants aquatiques (CEP), INERIS-Aquaref: 60 p.
- E.C (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 Octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. JOCE n°L327 du 22 décembre 2000.
- E.C (2008). Directive 2008/56/CE du Parlement européen et du Conseil du 17 juin 2008 établissant un cadre d'action communautaire dans le domaine de la politique pour le milieu marin JOEC n°L 164 du 25 juin 2008.
- E.C (2010). Guidance document N°25 : Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive - Technical Report 2010 -041. Union Européenne.
- E.C (2011). WFD-CIS Guidance Document No 27 Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Luxembourg, *Office for official publications of the European Communities*: 204p.
- E.C (2013). Directive 2013/39/UE du Parlement Européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. JO L 226: 1-17.
- E.C (2015). Décision d'exécution (UE) n° 2015/495 du 20/03/15 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil. JOUE n°L78 du 24 mars 2015.

- Garnier-Laplace, J., D. Copplestone, R. Gilbin, F. Alonzo, P. Ciffroy, M. Gillek, A. Agüero, M. Björk, D. H. Oughton, A. Jaworska, C. M. Larsson, J. L. Hingston (2008). Issues and practices in the use of effects data from FREDERICA in the ERICA Integrated Approach. *J. Environ. Radioact.* 99: 1474-1483.
- Garnier-Laplace, J., C. Della-Vedova, P. Andersson, D. Copplestone, C. Cailles, N. A. Beresford, B. J. Howard, P. Howe, P. Whitehouse (2010). A multi-criteria weight of evidence approach for deriving ecological benchmarks for radioactive substances. *J. Radiol. Prot.* 30: 215-233.
- Garnier-Laplace, J., C. Della-Vedova, R. Gilbin, D. Copplestone, J. Hingston, P. Ciffroy (2006). First derivation of predicted-no-effect values for freshwater and terrestrial ecosystems exposed to radioactive substances. *Environ. Sci. Technol.* 40: 6498-6505.
- Ghestem, J. P., S. Lardy Fontan, G. Labarraque, F. Lestremau, M. P. Strub, E. Lionard, M. Coquery, L. Amalric, A. Togola (2015). Recommandations pour la révision de l'avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, BRGM-AQUAREF: 78 p.
- INERIS. (2017). Portail substances chimiques. Consulté le 05/12/2017, sur <http://www.ineris.fr/substances/fr/>.
- INERIS (2016). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Triclocarban. DRC-16-158744-08924A, 32 p. (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)
- Krabbenhoft, D.P., Wiener, J.G., Brumbaugh, W.G., Olson, M.L., DeWild, J.F., and Sabin, T.J., 1999, A National Pilot Study of Mercury Contamination of Aquatic Ecosystems Along Multiple Gradients. U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program – Proceedings of the technical meeting, Charleston, S.C., March 8-12, 1999. U.S.G.S. Water-Resources Investigations Report 99-4018B, Vol 2, p 147-160.
- Launay, M. (2014). Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulières dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée Thèse de Doctorat, Irstea - Université de Lyon 1: 432 p.
- Le Bescond, C., Le Coz, J., Coquery, M., Thollet, F., Panay, J., Lagouy, M., Dramais, G., Gallavardin, A., Gairoard, S., Radakovitch, O., Delanghe, D., Angeletti, B., Raimbault, P., Fournier, M., Eyrolle Boyer, C., Antonelli, C. (2014). Rapport sur le suivi du réseau OSR de mesure des flux de matières en suspension et de contaminants particuliers et la bancarisation des données pour les années 2013 et 2014 (OSR3). 14 p.
- Le Bescond, C., J. Le Coz, M. Coquery, F. Thollet, J. Panay, M. Lagouy, A. Buffet, V. Dugué, G. Poulier, A. Dabrin, M. Masson, C. Miège, G. Dramais, G. Grisot, S. Gairoard, O. Radakovitch, D. Delanghe, B. Angeletti, J. Gattacecca, P. Raimbault, M. Fournier, H. Lepage (2017). Rapport sur le fonctionnement du réseau d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particuliers et sur la bancarisation des données pour l'année 2016, (OSR4). Action III.1: 34 p.
- Le Coz J., M. Coquery, H. Angot, O. Radakovitch, S. Gairoard, F. Eyrolle-Boyer, C. Antonelli (2013). Recommandations pour la quantification des flux particuliers sur le Rhône et ses affluents. (OSR2 - Action 6): 20 p.
- Le Coz J., M. Launay, M. Coquery (2015). Estimation des flux de MES et contaminants associés sur le Rhône et ses affluents. (OSR3) : 30 p.
- Lionard, E., M. Coquery (2014). Recommandations de performances à exiger pour la surveillance des substances prioritaires hydrophiles dans les sédiments continentaux. Substances de l'état écologique et candidates de l'état chimique. Rapport final, Irstea - AQUAREF: 26 p.
- Lionard, E., A. Dabrin, M. Coquery (2015). Méthodologie d'évaluation de tendances spatiales et temporelles des teneurs en contaminants dans les sédiments - Rapport Irstea - AQUAREF- Irstea: 68 p.
- Lopez, B., N. Croizet, N. Surdyk, A. Brugeron (2013). Développement d'outils d'aide à l'évaluation des tendances dans les eaux souterraines au titre de la DCE - Rapport Final, BRGM - ONEMA: 98 p.
- Lopez, B., A. Leynet, A. Blum, N. Baran (2011). Evaluation des tendances d'évolution des concentrations en polluants dans les eaux souterraines - Revue des méthodes statistiques existantes et recommandations pour la mise en oeuvre de la DCE., BRGM - ONEMA: 166 p.

- MEDDE (2015a). Avis relatif aux limites de quantification des couples "paramètre-matrice" de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques. JORF n°0260 de 8 novembre 2015 texte n°39.
- MEDDE (2015b). Note technique du 11 juin 2015 relative aux objectifs de réduction des émissions, rejets et pertes de substances dangereuses dans les eaux de surface et à leur déclinaison dans les SDAGE 2016-2021.
- MEEDDAT (2009). Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses dans le milieu aquatique présentes dans le rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation: 1-74.
- MEEM (2015). Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement JORF n°0198 texte n°6.
- Nguetseng, R., Fliedner, A., Knopf, B., Lebreton, B., Quack, M., Rüdél, H., 2015. Retrospective monitoring of mercury in fish from selected European freshwater and estuary sites. *Chemosphere* 134, 427-434.
- Plourde, Y., et al. (1997). Contribution of suspended particulate matter and zooplankton to MeHg contamination of the food chain in midnorthern Quebec (Canada) reservoirs." *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 54(4): 821-831.
- Poulier, G., C. Miège, M. Coquery (2018a). Evaluation des sources de contaminants organiques dans les matières en suspension du bassin du Rhône - Version finale, OSR4 - Irstea: 37 p.
- Poulier, G., J. Le Coz, C. Le Bescond, F. Thollet, M. Lagouy, G. Dramais, J. Gattacceca, S. Gairoard, O. Radakovitch, H. Lepage, M. Coquery (2018b). Bilan actualisé des flux particuliers du Rhône, OSR4 2015-2017. Version Finale - mars 2018. 91 p.
- Radakovitch O., J. Gattacceca, J.P. Ambrosi, E. Resongles, A. Veron, A. Guilhou (2017). Évaluation des sources de contaminants métalliques dans les matières en suspension du bassin du Rhône - Version finale, OSR4: 29 p.
- Wilken R-D., H. Hintelmann (1991). Mercury and methylmercury in sediments and suspended particles from the river elbe, north germany. *Water, Air, and Soil Pollution*. 56: 427-437.

Annexe 1. Critères utilisés pour la démarche de priorisation des substances

Pour mettre en œuvre la démarche de priorisation des substances du futur réseau de mesure des flux particuliers du Rhône, une base de données regroupant les informations nécessaires pour chaque substance évaluée a été créée. Les paramètres de cette base de données sont classés en 8 grands domaines détaillés ci-après.

1. Identification

Code Sandre : Numéro d'enregistrement du composé dans la base du Sandre

CAS : Numéro d'enregistrement unique du composé auprès de la banque de données de Chemical Abstracts Service (CAS) (Ex : 83-32-9).

Composé : nom courant du composé (Ex : Acénaphène)

Famille : Famille chimique du composé (Ex : HAP)

Type : Précision sur la sous-famille, ou sur l'usage du composé (Ex : produit de combustion, ou cosmétique)

2. Réglementation

Statut France : Information sur le statut réglementaire du composé en France (Ex : interdit, usage restreint, ...)

Règlement DCE : Statut du composé selon la Directive cadre sur l'eau, version fille, règlement 2013/38/CE. Les catégories possibles sont :

- Substance prioritaire (SP)
- Substance dangereuse prioritaire (SDP)
- Autre Polluant (AP)

Substance pertinente sédiment (SPS) : Substances définies comme pertinentes sur le support sédiment d'après l'arrêté du 5 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux (MEEM, 2015).

Liste de vigilance (LV) : Substances inscrites sur la liste de vigilance de la Décision d'exécution 2015/495 du 20 mars 2015 de la Commission Européenne établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance (E.C, 2015). Les substances figurant sur la liste de vigilance sont choisies parmi celles qui, au vu des informations disponibles, sont susceptibles de présenter un risque significatif pour ou via l'environnement aquatique au niveau de l'Union, mais pour lesquelles les données de surveillance sont insuffisantes pour déterminer le risque que ces substances présentent réellement. Les États membres surveillent chaque substance figurant sur la liste de surveillance pendant au moins 12 mois, dans certaines stations représentatives. La fréquence de surveillance n'est pas inférieure à une fois par an. Le premier exercice a commencé en septembre 2015.

Polluant spécifique de l'état écologique (PSEE) : Polluants identifiés comme pertinents dans le bassin Rhône-Méditerranée sur la matrice eau brute, selon l'arrêté du 5 août 2015 modifiant l'arrêté du 25

janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux (MEEM, 2015). Ces substances ne sont pas forcément pertinentes dans les sédiments.

Directive Cadre Stratégie pour le milieu marin (DCSMM) : Substances inscrites dans la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu marin 2008/56/CE de la Commission Européenne et l'arrêté du 17 décembre 2012 relatif à la définition du bon état écologique des eaux marines (E.C, 2008).

Substance RSDE : Substances inscrites à l'annexe 1 de la Circulaire du 5 Janvier 2009 du ministère de l'écologie de l'énergie, du développement durable et de l'aménagement du territoire, relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation (MEEDDAT, 2009).

Objectif de réduction 2021 : Objectif national de réduction des rejets pour la substance considérée, fixé par la note technique du 11 juin 2015 relative aux objectifs nationaux de réduction des émissions, rejets et pertes de substances dangereuses dans les eaux de surface et à leur déclinaison dans les SDAGE 2016-2021 (Ex : 30% pour l'antracène) (MEDDE, 2015b).

3. Intérêt

Intérêt AERMC : substance présentant un intérêt opérationnel pour l'AERMC. Ces informations ont été obtenues directement auprès de nos partenaires de l'AERMC (Hélène Giot et Eve Sivade).

Intérêt scientifique : substances identifiées comme pertinentes par l'un des partenaires scientifiques de l'OSR (Ex : parabènes).

4. Valeurs seuil environnementales

PNEC sédiment : Predicted No Effect Concentration (concentration prédite sans effet). Valeur seuil environnementale définie comme la plus forte concentration de la substance sans effet pour l'environnement. Ces valeurs concernent les sédiments. La majorité des PNEC sont issues du portail substances chimiques de l'INERIS (INERIS, 2017). Les autres valeurs proviennent du rapport de Lionard et Coquery (2014).

NQE Biote : Norme de qualité environnementale de la directive 2013/39/UE. Ces NQE sont exprimées en µg/kg de Poids Humide. Elles ne peuvent pas être utilisées comme valeur seuil dans les sédiments ou les MES. Les NQE biote concernent les substances prioritaires (mercure et substances organiques hydrophobes) qui sont à surveiller dans le biote selon la DCE.

Valeurs seuils environnementales OSPAR : Pour les substances OSPAR, cette organisation a développé ou utilisé plusieurs concepts dont certains sont très proches des NQE de la DCE. Ces critères ont été utilisés par OSPAR pour l'élaboration de son Quality Status Report (QSR) 2010 (Commission OSPAR, 2009) :

- **BC (Background Concentration)** est la concentration d'un contaminant dans un site "pristine" ou éloigné de tout apport, basée sur des données contemporaines ou historiques. La BC d'un contaminant de synthèse est égale à zéro.
- **LC (Low Concentration)** est une valeur utilisée pour permettre la dérivation des BAC lorsqu'il est difficile de constituer une série de données sur les concentrations dans des zones éloignées ou

"pristines" à partir desquelles on déduit des BC. Le CIEM a préparé, en 2008, des LC à partir de séries de données provenant de zones que l'on peut considérer comme éloignées mais dont on ne peut pas garantir l'absence d'influence par le transport atmosphérique à longue distance des contaminants. Logiquement, les LC peuvent donc être légèrement supérieures aux BC.

- **BAC (Background Assessment Concentration)** ou "concentrations ambiantes d'évaluation" (BAC) est un outil statistique défini par rapport au bruit de fond (BC) ou aux concentrations faibles (LC). C'est une valeur au-dessous de laquelle une concentration peut être qualifiée de proche ou égale au bruit de fond.
- **EC (pour "European Community")** est la concentration maximale admise dans les denrées alimentaires par la réglementation de la Communauté Européenne afin de protéger la santé publique.
- **ERL (Effects Range Low)** a été développée par l'US EPA, à titre de lignes directrices pour la qualité des sédiments, et est utilisée pour la protection contre les effets biologiques préjudiciables sur les organismes. On définit la valeur de l'ERL comme le 10ème percentile inférieur de la série de données sur les concentrations dans les sédiments qui sont associées aux effets biologiques. On relève rarement des effets préjudiciables sur les organismes lorsque les concentrations tombent en dessous de la valeur de l'ERL et celle-ci présente donc certaines similitudes avec la philosophie sous-jacente aux EAC et aux NQE de la DCE. La procédure de dérivation de critères ERL est toutefois différente de celle des EAC et NQE, et l'équivalence entre ces deux séries de critères est approximative. L'ERL est utilisée comme solution alternative lorsque les EAC recommandées ne sont pas disponibles.
- **EAC (Ecotoxicological Assessment Criteria)** est la concentration d'un contaminant dans les sédiments et le biote au-dessous de laquelle on ne s'attend à aucun effet chronique sur les espèces marines, notamment les espèces les plus sensibles. On considère que les concentrations inférieures aux EAC ne présentent pas de risque important pour l'environnement ; et donc que les EAC s'apparentent aux NQE appliquées aux concentrations des contaminants dans l'eau dans le cadre de la DCE. Les concentrations inférieures aux EAC risquent fort peu d'entraîner des effets biologiques inacceptables. Cependant, les EAC ne tiennent pas compte des effets biologiques à long-terme et de la toxicité combinée.

Ces critères, et en particulier les EAC, ont été utilisés pour exploiter les résultats de la surveillance DCE pour les sédiments dans l'attente du développement de NQE spécifiques. Ils sont extraits de l'annexe 7 du compte-rendu de la réunion OSPAR/ASMO d'avril 2009 à Bonn (Commission OSPAR, 2009).

Risque environnemental : ce critère final de **risque environnemental** est élaboré à partir des valeurs seuil environnementales décrites ci-dessus (PNEC et EAC), et des résultats de l'exploitation des données du suivi existant de l'OSR. Il permet de rendre compte du caractère nocif ou non de la substance considérée pour les organismes vivants, dans le contexte étudié. Il dépend des concentrations mesurées dans le milieu d'une part, et de la valeur seuil environnementale d'autre part, pour le composé considéré. Ce paramètre est donc disponible uniquement pour les substances :

- suivies, ou ayant été suivies par l'OSR ;
- pour lesquelles une valeur seuil environnementale dans les sédiments est disponible.

Lorsque plusieurs valeurs seuils environnementale sont disponibles, la préférence est donnée à la PNEC, puis à l'EAC.

Dans un premier temps, on calcule le rapport du nombre de fois où la substance est quantifiée au-dessus de la valeur seuil, par le nombre total de prélèvements/analyses. On obtient ainsi une **fréquence de dépassement de valeur seuil**, que l'on peut exprimer en pourcentages. Pour une meilleure lisibilité, des classes ont été définies comme suit :

- **Classe 0** : 0 dépassement de valeur seuil
- **Classe 1** : 0 à 10 % dépassements de valeur seuil
- **Classe 2** : 10 à 25 % dépassements de valeur seuil
- **Classe 3** : 25 à 50 % dépassements de valeur seuil
- **Classe 4** : 50 à 75 % dépassements de valeur seuil
- **Classe 5** : 75 à 100 % dépassements de valeur seuil

5. Propriétés physico-chimiques

Log K_{ow} : Logarithme du coefficient de partition octanol-eau, défini comme suit : $\text{Log } K_{ow} = \text{Log} (C_{\text{eau}}/C_{\text{octanol}})$. Permet d'appréhender le caractère hydrophile ou lipophile d'une substance, et par corollaire, d'estimer son affinité pour les sédiments ou les organismes biologiques. En effet, plus le Log K_{ow} est élevé, plus la substance aura tendance à s'accumuler dans ces compartiments. Les valeurs inscrites dans la base de données sont issues pour la plupart du portail substances chimiques de l'INERIS, de l'US EPA, ou du site Chemicalize.org. D'après le référentiel méthodologique pour la priorisation des micropolluants des milieux aquatiques établi par Dulio et Andres (2012), les composés ayant un Log K_{ow} compris en 3 et 5 ont tendance à s'accumuler à la fois dans les compartiments dissous et particulaire. Pour la présente étude, les substances ayant un $\log K_{ow} \geq 4$ ont été considérées comme ayant une affinité pour les MES.

K_{oc} : Coefficient de partage carbone organique-eau. C'est le rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de poids de carbone organique du sol et la concentration de ce même composé en solution aqueuse à l'équilibre. Plus le coefficient K_{oc} est grand, plus la substance est « liée » aux particules (sédiments ou MES) et moins il a tendance à se trouver sous forme dissoute dans l'eau. Selon Dulio et Andres (2012), à partir de $K_{oc} \geq 1000$ L/kg, la substance aura tendance à s'accumuler dans le compartiment particulaire.

Affinité pour les MES : ce critère final résulte de l'évaluation conjointe des paramètres $\log K_{ow}$ et K_{oc} . **Si $\log K_{ow} \geq 4$, ou si $K_{oc} \geq 1000$ L/kg, alors la substance est considérée comme pertinente pour la matrice sédiments et MES.**

6. Capacité analytique

LQsed recommandée : Il s'agit des LQ recommandées pour la matrice sédiments par le consortium AQUAREF, et extraites des rapports AQUAREF de Lionard et Coquery (2014) et Ghestem *et al.* (2015).

LQsed agrément 2015 : il s'agit des LQ exigées dans l'avis du 8 novembre 2015 du Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie pour l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau (MEDDE, 2015a).

LQ AERMC 2011 : Limites de quantification extraites du rapport « Micropolluants dans les sédiments de la région Rhône-Alpes » (2013), et valable pour les données issues du suivi 2006-2011 de l'AERMC dans les sédiments (Bourg, 2013).

LQ OSR : Limite de quantification la plus haute déclarée par le ou les laboratoires en charge de l'analyse (laboratoire partenaire de l'OSR ou laboratoire prestataire en sous-traitance) pour la substance considérée.

LQ LDA 26 : Limites de quantification du Laboratoire LDA 26 (communication personnelle).

LQ Labo Rouen : Limites de quantification du Laboratoire de Rouen (communication personnelle)

LQ AgroLab : Limites de quantification du Laboratoire AgroLab (communication personnelle)

Analysable avec une substance incluse : Identifie les substances analysables dans le même « groupe analytique » que les composés déjà inclus dans le suivi, sur la base des critères définis précédemment. Les « groupes » sont extraits du catalogue du laboratoire de Rouen. Ils peuvent donc varier en fonction du laboratoire considéré.

7. Suivi existant

Substance OSR : Précise si la substance a déjà été suivie au cours des précédents cycles de l'OSR.

FQ OSR : Fréquence de quantification de la substance, calculée tous sites confondus, sur l'ensemble de la période de suivi disponible (variable de 5 ans à quelques mois en fonction des composés ; cf. chapitre 2).

FQ AERMC 2011 : Fréquences de quantification issues du rapport « Micropolluants dans les sédiments de la région Rhône-Alpes » (Bourg, 2013), et calculées sur des analyses de sédiments réalisées entre 2006 et 2011, tous sites confondus (jusqu'à 426 stations de mesure).

FQ AERMC (sédiments tous sites) 2015 : Fréquences de quantification extraites du SIE Rhône-Méditerranée, calculées sur la période 2010-2015, tous sites confondus, pour la matrice sédiment.

FQ AERMC (MES Arles) 2015 : Fréquences de quantification extraites du SIE Rhône-Méditerranée, calculées sur la période 2010-2015, pour la station d'Arles, pour la matrice MES.

8. Usage et exposition

Utilisation : Domaines d'utilisation, *i.e.* fabrications, préparations et/ou traitements impliquant la substance. Données issues du portail substances chimiques de l'Ineris (INERIS, 2017).

Source d'exposition : Description des principales sources d'exposition à la substance considérée dans l'environnement. Données issues du portail substances chimiques de l'Ineris (INERIS, 2017).

Annexe 2. Liste exhaustive des substances analysées par l'OSR et performances analytiques associées (LQ)

<u>Liste des substances analysées</u>			
<i>Famille des organo-étains (OSN)</i>			
	Analyse ($\mu\text{g}/\text{kg MS}$)	LQmax	LQmin
1	Diocylétain	5,8	2
2	Dibutylétain	4,0	2
3	Diphénylétain	4,6	2
4	Monophénylétain	3,3	2
5	Monobutylétain	10	2
6	Octylétain	3,9	2
7	Tétrabutylétain	10	10
8	Triocylétain	7,7	2
9	Tributylétain	4,9	2
10	Tricyclohexylétains	6,2	6,2
11	Triphénylétain	5,0	2

<u>Liste des substances analysées</u>			
<i>Famille des HAP</i>			
	Analyse ($\mu\text{g}/\text{kg MS}$)	LQmax	LQmin
1	2-Méthyl fluoranthène *	1	1
2	2-Méthyl naphthalène *	10	10
3	Acénaphène	2	2
4	Acénaphylène	20	1
5	Anthanthrène *	20	20
6	Anthracène	1	1
7	Benzo (a) anthracène	1	1
8	Benzo (a) pyrène	1	1
9	Benzo (b) fluoranthène	1	1
10	Benzo (g,h,i) périlène	1	1
11	Benzo (k) fluoranthène	1	1
12	Chrysène	1	1
13	Dibenzo (a,h) anthracène	5	1
14	Fluoranthène	2	1
15	Fluorène	5	1
16	Indéno (1,2,3-cd) pyrène	1	1
17	Naphthalène	1	1
18	Phénanthrène	5	1
19	Pyrène	2	1
20	Somme Benzo (g,h,i) périlène + Indéno (1,2,3-cd) pyrene *	2	2

* Hors de la liste des 16 HAP usuels.

Liste des substances analysées		
Famille des Solvants		
	Analyse (µg/kg MS)	LQ
1	1,1,1,2-tétrachloroéthane	20
2	1,1,1-trichloroéthane	20
3	1,1,2,2-tétrachloroéthane	20
4	1,1,2-trichloroéthane	20
5	1,1,2-trichlorotrifluoroéthane	50
6	1,1-dichloroéthane	20
7	1,1-dichloroéthylène	20
8	1,1-Dichloropropylène	20
9	1,2,3-trichlorobenzène	20
10	1,2,4-trichlorobenzène	20
11	1,2-dibromoéthane	20
12	1,2-dichlorobenzène	20
13	1,2-dichloroéthane	20
14	1,2-dichloroéthylène	40
15	1,2-dichloropropane	20
16	1,3,5-trichlorobenzène	20
17	1,3-dichlorobenzène	20
18	1,3-dichloropropane	20
19	1,3-dichloropropène	50
20	1,4-dichlorobenzène	20
21	1-chloro 2-nitrobenzène	100
22	1-chloro 3-nitrobenzène	100
23	1-chloro 4-nitrobenzène	100
24	2,2-Dichloropropane	50
25	2,3-dichloropropène	200
26	2-chlorotoluène	20
27	3-chlorotoluène	50
28	4-chloro 2-nitro toluène	250
29	4-chlorotoluène	20
30	Benzène	20
31	Bromochlorométhane	20
32	Bromoforme	20
33	Chloroforme	20
34	Chloroprène (2-chloro-1,3-butadiène)	50
35	Chlorure d'allyle (3-chloroprène)	30
36	Chlorure de benzyle	200
37	Chlorure de vinyle	100
38	Cis 1,2-dichloroéthylène	20
39	Dibromochlorométhane	20
40	Dichlorobromométhane	20
41	Dichlorométhane	100
42	Ethylbenzène	20
43	Hexachloroéthane	250
44	Isopropylbenzène (cumène)	20
45	Monochlorobenzène	20
46	o+m+p Xylène	30
47	Somme des Trichlorobenzènes	60
48	Tétrachloréthylène	20
49	Tétrachlorure de carbone	20
50	Toluène	20
51	Trans 1,2-dichloroéthylène	20
52	Trichloréthylène	20
53	Xylène m	20
54	Xylène o	20
55	Xylène p	20
56	Xylènes m + p	20

Liste des substances analysées			
Famille des PBDE			
	Analyse (µg/kg MS)	LQmax	LQmin
1	BDE 100	1	1
2	BDE 138	1	1
3	BDE 153	1	1
4	BDE 154	1	1
5	BDE 17	1	1
6	BDE 181	1	1
7	BDE 183	1	1
8	BDE 190	1	1
9	BDE 197	1	1
10	BDE 206	1	1
11	BDE 207	1	1
12	BDE 209	25	25
13	BDE 28	1	1
14	BDE 47	1	1
15	BDE 66	1	1
16	BDE 71	1	1
17	BDE 77	1	1
18	BDE 85	1	1
19	BDE 99	1	1
20	Octa-BDE	10	10
21	Penta-BDE	5	5

Liste des substances analysées		
Famille des HBCDD		
	Analyse (µg/kg MS)	LQ
1	Alpha-hexabromocyclododécane	20
2	Beta-hexabromocyclododécane	20
3	Gamma-hexabromocyclododécane	20
4	Hexabromocyclododécane (HBCDDs) (Somme des 3)	20
5	Tétrabromobisphénol A	50

Liste des substances analysées			
Famille des Pesticides (OCL et « Pesticides+ » + quelques biocides, médicament, cosmétique)			
	Analyse (µg/kg MS)	LQmax	LQmin
1	1,2,4,5-tétrachlorobenzène	50	10
2	1,3-Hexachlorobutadiène	50	10
3	1-chloro 2,4-dinitrobenzène	100	20
4	1-chloronaphtalène	250	50
5	2,3-dichloro nitrobenzène	500	100
6	2,4-dichloro nitrobenzène	500	100
7	2,5-dichloro nitrobenzène	500	100
8	2-chloronaphtalène	250	50
9	2-nitrotoluène	100	20
10	3,3-dichlorobenzidine	500	100
11	3,4-dichloro nitrobenzène	500	100
12	3,5-dichloro nitrobenzène	500	100
13	DDD pp	2	0,5
14	DDE pp	1	0,5
15	DDT pp	5	1
16	Acétochlore	50	10
17	Aclonifen	50	10
18	Alachlore	50	10
20	Amiodarone (Médicament)	5	5

Famille des Pesticides OCL et Pesticides+ (suite)			
	Analyse (µg/kg MS)	LQmax	LQmin
21	Anthraquinone (<i>Biocide</i>)	50	10
22	Atrazine	5	1
23	Atrazine déséthyl	50	10
24	Azinphos éthyl	100	20
25	Azinphos méthyl	100	20
26	Azoxystrobine	5	5
27	Benzidine	500	100
28	Bifénox	50	10
29	Bifenthrine	50	10
30	Biphényle	150	30
31	Boscalid	10	10
32	Bromophos éthyl	50	10
33	Bromophos méthyl	50	10
34	Butraline	150	30
35	Cadusafos	100	20
36	Chlordane	50	10
37	Chlordane béta	25	5
38	Chlordécone Hydrate	250	50
39	Chlorfenvinphos	5	1
40	Chlorméphos	150	30
41	Chloroneb	250	50
42	Chlorothalonil	50	10
43	Chlorotoluron	10	10
44	Chlorprophame	100	100
45	Chlorpyrifos éthyl	5	1
46	Chlorpyrifos méthyl	50	10
47	Chlorthiamid	500	100
48	Coumaphos	250	50
49	Cyperméthrine	50	10
50	Cyprodinil	5	5
51	DDD op	5	3
52	DDE op	5	3
53	DDT (Somme des isomères)	10	2
54	DDT op	5	0,5
55	Deltaméthrine	50	10
56	Déméton	150	30
57	Demeton S méthyl	150	30
58	Demeton S méthyl sulfone	150	30
59	Diazinon	50	10
60	Dichlobenil	500	100
61	Dichlofenthion	100	20
62	Dichlorvos	10	1
63	Dicofol	50	10
64	Dieldrine	5	1
65	Diflufénicanil (Diflufénican)	50	10
66	Diméthenamide	250	50
67	Diméthoate	500	20
68	Disulfoton (Disyston)	100	20
69	Diuron	2,5	2,5
70	Endosulfan alpha	5	1
71	Endosulfan béta	5	1
72	Endosulfan sulfate	50	10
73	Endrine	5	1
74	Epoxyconazole	500	100
75	Ethion	50	10
76	Ethofumesate	500	100
77	Ethoprophos	100	20
78	Ethyl pyrimiphos	500	10

Famille des Pesticides OCL et Pesticides+ (suite)			
	Analyse (µg/kg MS)	LQmax	LQmin
79	Fenchlorphos	50	10
80	Fenitrothion	25	5
81	Fenpropimorphe	500	100
82	Fenthion	50	10
83	Flusilazole	10	10
84	Folpel (Folpet)	50	10
85	Fonofos	100	20
86	Formothion	100	20
87	Galaxolide (Cosmétique)	125	25
88	alpha-HCH	0,5	0,1
89	beta-HCH	0,5	0,5
90	HCH delta	0,5	0,1
91	HCH epsilon	5	1
92	Heptachlore	5	1
93	Heptachlore epoxy endo	5	1
94	Heptachlore epoxy exo	5	1
95	Hepténophos	100	20
96	Hexachlorobenzène	5	0,5
97	Hexaconazole	500	100
98	Imazamethabenz méthyl	500	100
99	Iodofenphos	100	20
100	Iprodione	200	200
101	Irgarol 1051 (Cybutryne)	10	2,5
102	Isazofos	100	20
103	Isodrine	5	1
104	Isofenphos	100	20
105	Isoproturon	5	1
106	Lambda-cyhalothrine	50	10
107	HCH gamma	1	0,5
108	Linuron	5	5
109	Malathion	50	10
110	Métazachlore	50	10
111	Methidathion	100	20
112	Méthoxychlore	50	10
113	Méthyl pyrimiphos	50	10
114	Méthyl-triclosan (Biocide)	100	20
115	Métolachlore	50	10
116	Mevinphos	200	40
117	Musk xylène	250	50
118	Nicosulfuron	5	1
119	Nitrobenzene	100	20
120	Nitrophène	50	10
121	Norflurazon	125	25
122	Ofurace	150	30
123	Oxadiazon	50	10
124	Oxyfluorène	150	30
125	Parathion éthyl	10	2
126	Parathion méthyl	10	2
127	Pendimethaline	25	5
128	Pentachlorobenzène	50	0,5
129	Permethrine (Biocide)	50	10
130	Phorate	100	20
131	Phosalone	150	30
132	Phosmet	100	20
133	Phosphamidon	150	30
134	Phosphate de tributyle	100	20
135	Procymidone	50	10
136	Profenofos	100	20

Famille des Pesticides OCL et Pesticides+ (suite)			
	Analyse (µg/kg MS)	LQmax	LQmin
137	Prométryne	100	20
138	Propachlore	100	20
139	Propanil	500	100
140	Propetamphos	150	30
141	Propyzamide	50	10
142	Quinalphos	100	20
143	Quinoxifène	50	10
144	Quintozene	50	10
145	Simazine	10	1
146	Somme des isomères alpha, bêta, delta, gamma de HCH	3,75	2,5
147	Somme heptachlore et heptachlore époxyde	15	3
148	Sulfotep	100	20
149	Tébuconazole	250	50
150	Tébutam	250	50
151	Téfluthrine	500	100
152	Terbufos	100	20
153	Terbuméton	100	20
154	Terbutryne	5	1
155	Terbutylazine	10	2
156	Terbutylazine déséthyl	250	50
157	Tétrachlorvinphos	100	20
158	Tétraconazole	500	100
159	Tétraméthrine (<i>Biocide</i>)	5	1
160	Thiabendazole	30	20
161	Triallate	20	20
162	Triazophos	150	30
163	Triclocarban (<i>antibactérien, antifongique</i>)	10	5
164	Trifluraline	5	1

Liste des substances analysées

Famille du Glyphosate

	Analyse (µg/kg MS)	LQmax	LQmin
1	AMPA	100	10
2	Glyphosate	20	10

Liste des substances analysées

Famille des PCBi

	Analyse (µg/kg MS)	LQmax	LQmin
1	∑PCBi	1	0.5
2	PCB28	1	0.5
3	PCB52	1	0.5
4	PCB101	1	0.5
5	PCB118 (<i>aussi PCBdl</i>)	1	0.5
6	PCB138	1	0.5
7	PCB153	1	0.5
8	PCB180	1	0.5

Liste des substances analysées			
<i>Famille des PCBdl</i>			
	Analyse (µg/kg MS)	LQmax	LQmin
1	PCB77	2.5	0.001
2	PCB81	2.5	0.001
3	PCB105	2.5	0.001
4	PCB114	2.5	0.001
5	PCB118 (aussi PCBi)	2.5	0.001
6	PCB123	2.5	0.001
7	PCB126	2.5	0.001
8	PCB156	2.5	0.001
9	PCB157	2.5	0.001
10	PCB167	2.5	0.001
11	PCB169	2.5	0.001
12	PCB189	2.5	0.001

Liste des substances analysées		
<i>Famille des alkylphénols</i>		
	Analyse (µg/kg MS)	LQ
1	Nonylphénols ramifiés	10
2	Nonylphénol	10
3	4-n-nonylphénol	10
4	Octylphénol	10
5	Para-tert-octylphénol	10
6	4-tert-butylphénol	10

Liste des substances analysées		
<i>Famille des phtalates</i>		
	Analyse (µg/kg MS)	LQ
1	DEHP	100

Liste des substances analysées		
<i>Famille des hormones</i>		
	Analyse (µg/kg MS)	LQ
1	Androstérone	0,05
2	Androstérone	0,12
3	Cortisol	0,12
4	Cortisone	0,12
5	Dexaméthasone	0,12
6	Dienestrol	0,25
7	Diethylstilbestrol	0,12
8	Drospirenone	0,05
9	EPI Testostérone	0,05
10	Estriol	0,25
11	Estrone	0,12
12	Levonorgestrel	0,5
13	Medroxy Progesterone	0,25
14	Megestrol Acétate	0,05
15	Norethindrone	0,05
16	Progesterone	0,05
17	Testotérone	0,05
18	α Estradiol	0,25
19	α Ethynylestradiol	2,5
20	β Estradiol	0,25

Liste des substances analysées		
<i>Famille des pharmaceutiques</i>		
	Analyse ($\mu\text{g}/\text{kg MS}$)	LQ
1	Paracétamol	2
2	Aténolol	0,5
3	Sulfaméthoxazole	0,5
4	Propranolol	0,5
5	Carbamazépine	0,05
6	Kétoprofène	0,5
7	Econazole	0,5
8	Diclofénac	0,5
9	Acide salicylique	2
10	Ibuprofène	0,5
11	Ethinylestradiol	2

Liste des substances analysées		
<i>Famille des éléments trace métalliques</i>		
	Analyse ($\text{mg}/\text{kg MS}$)	LQ
1	Arsenic	2
2	Cadmium	0,015
3	Chrome	0,03
4	Cobalt	0,03
5	Cuivre	0,1
6	Nickel	1,2
7	Plomb	0,001
8	Zinc	8
9	Mercurure	0,01

Liste des substances analysées		
<i>Famille des radionucléides</i>		
	Analyse ($\text{Bq}/\text{kg MS}$)	LD
1	Actinium-228	2
2	Ameridium-241	nc
3	Antimoine-124	nc
4	Antimoine-124	nc
5	Argent-110m	0,2
6	Beryllium-7	2
7	Cesium-134	0,6
8	Cesium-137	0,6
9	Cobalt-57	nc
10	Cobalt-58	nc
11	Cobalt-60	0,5
12	Europium-154	nc
13	Manganèse-54	0,5
14	Plomb-210	6
15	Potassium-40	5
16	Rhodium-106	nc
17	Sodium-22	nc
18	Thorium-234	8

Annexe 3. Source des valeurs seuils environnementales utilisées pour l'évaluation du risque toxique

Liste des sources consultées :

INERIS Portail Substances chimiques : <https://substances.ineris.fr/fr/>

INERIS Rapport CEP : Dulio, V. et S. Andres (2012). Référentiel méthodologique pour la priorisation des micropolluants des milieux aquatiques établi par le Comité d'Experts national pour la Priorisation des micropolluants aquatiques (CEP), INERIS-AQUAREF, 60 p.

INERIS Campex : Botta, F. et V. Dulio (2014). Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises - Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM. Rapport final, INERIS, 139 p.

Lionard et Coquery 2014 : Lionard, E. et M. Coquery (2014). Recommandations de performances à exiger pour la surveillance des substances prioritaires hydrophiles dans les sédiments continentaux. Substances de l'état écologique et candidates de l'état chimique (2012). Rapport Irstea – AQUAREF, 26p.

ECHA : https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/dossier-evaluation-decisions?p_p_id=disslists_WAR_disslistsportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_pos=2&p_p_col_count=3&disslists_WAR_disslistsportlet_viewAll=true

EAC OSPAR : Commission OSPAR (2009). Background Document on CEMP assesment criteria for the Quality Status Report (QSR) 2010. Commission OSPAR, 25 p.

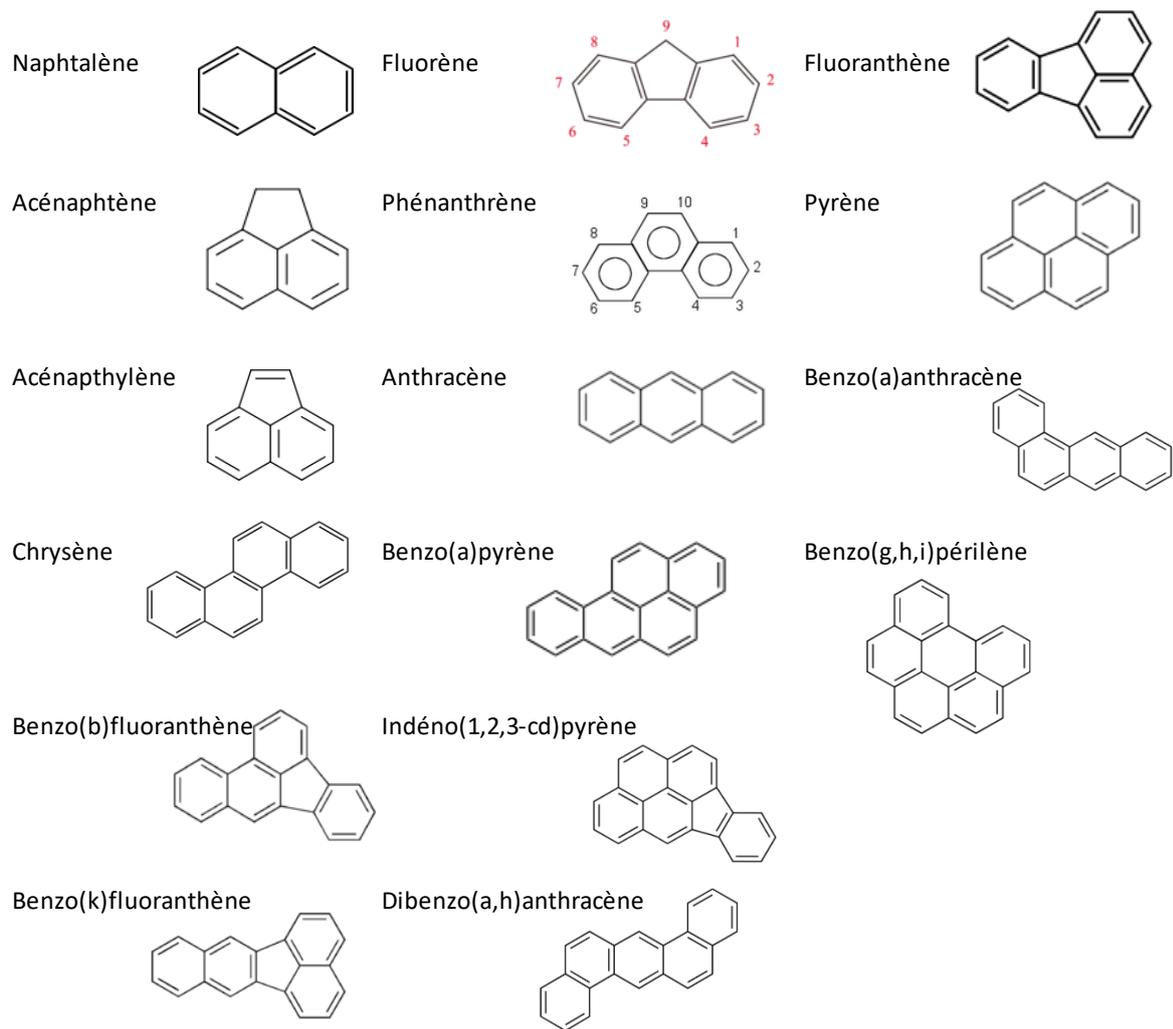
Liste des valeurs seuils environnementales collectées (PNEC sédiment)

CAS	Code Sandre	Paramètre	Famille	PNEC (µg/kg)	Source PNEC sédiment
27176-93-8	6369	4-nonylphenol diethoxylate (NP2OE)	Alkylphénols	53	INERIS Rapport CEP
17540-75-9	7101	4-sec-Butyl-2,6-di-tert-butylphenol	Alkylphénols	24	INERIS Rapport CEP
98-54-4	2610	4-tert-butylphénol	Alkylphénols	64	INERIS Rapport CEP
27193-86-8	3383	Dodécyl phénol	Alkylphénols	188	INERIS Rapport CEP
25154-52-3	1957	Nonylphénol	Alkylphénols	39	INERIS Portail Substances chimiques
1763-23-1	6560	PFOS et ses sels	Composés perfluorés	67	INERIS Portail Substances chimiques
1066-51-9	1907	AMPA	Glypho	135	INERIS Rapport CEP
1071-83-6	1506	Glyphosate	Glypho	300	INERIS Portail Substances chimiques
91-57-6	1618	2-Méthyl naphtalène	HAP	176	INERIS Rapport CEP
83-32-9	1453	Acénaphthène	HAP	44	INERIS Portail Substances chimiques
191-26-4	7102	Anthanthrene	HAP	142	INERIS Rapport CEP
120-12-7	1458	Anthracène	HAP	24	INERIS Portail Substances chimiques
56-55-3	1082	Benzo (a) anthracène	HAP	261	INERIS Portail Substances chimiques
50-32-8	1115	Benzo (a) pyrène	HAP	543	INERIS Portail Substances chimiques
191-24-2	1118	Benzo (g,h,i) périlène	HAP	85	EAC OSPAR
207-08-9	1117	Benzo (k) fluoranthène	HAP	1473	INERIS Portail Substances chimiques
218-01-9	1476	Chrysène	HAP	384	EAC OSPAR
53-70-3	1621	Dibenzo (a,h) anthracène	HAP	231	INERIS Rapport CEP
206-44-0	1191	Fluoranthène	HAP	129	INERIS Portail Substances chimiques
86-73-7	1623	Fluorène	HAP	48	INERIS Portail Substances chimiques
193-39-5	1204	Indéno (1,2,3-cd) pyrène	HAP	240	EAC OSPAR
91-20-3	1517	Naphtalène	HAP	53	INERIS Portail Substances chimiques
85-01-8	1524	Phénanthrène	HAP	1120	INERIS Rapport CEP
129-00-0	1537	Pyrène	HAP	65	INERIS Rapport CEP
3194-55-6	7128	Hexabromocyclododécane	HBCDD	860	INERIS Portail Substances chimiques
79-94-7	7131	Tétrabromobisphénol A	HBCDD	410	INERIS Portail Substances chimiques
21850-44-2	6657	Tétrabromobisphenol A bis	HBCDD	0,7	INERIS Rapport CEP
7439-97-6	1387	Mercure	Hg	3600	INERIS Portail Substances chimiques
57-63-6	5399	17-alpha-éthynylestradiol (EE2)	Hormone	0,02	INERIS Rapport CEP
50-28-2	5397	17-bêta-estradiol (E2)	Hormone	0,33	ECHA
512-04-9	7118	Diosgenin	Hormone	53	INERIS Rapport CEP
53-16-7	5396	Estrone (E1)	Hormone	119	INERIS Rapport CEP
77538-56-8		Ethynilestradiol	Hormones	0,022	INERIS Rapport CEP
126-73-8	1847	Phosphate de tributyle	Organophosphoré	1681	INERIS Portail Substances chimiques
14488-53-0	7074	Dibutylétain	OSN	0,0029	INERIS Rapport CEP
1011-95-6	7495	Diphénylétain	OSN	184	INERIS Rapport CEP
78763-54-9	2542	Monobutylétain	OSN	263	INERIS Rapport CEP
-	7497	Monophénylétain	OSN	283	INERIS Rapport CEP
1461-25-2	1936	Tétra-butylétain	OSN	177	INERIS Rapport CEP
688-73-3	2879	Tributylétain	OSN	0,0046	INERIS Portail Substances chimiques
668-34-8	6372	Triphénylétain	OSN	0,00038	INERIS Rapport CEP
20-47-8	6644	Ethylparabène	Parabène	79	INERIS Rapport CEP
99-76-3	6695	Méthylparabène	Parabène	12	INERIS Rapport CEP
94-13-3	6693	Propylparabène	Parabène	42	INERIS Rapport CEP
85535-84-8	1955	C10-C13 Chloroalcanes (SCCP)	Parrafines chlorées	880	INERIS Portail Substances chimiques
68631-49-2	2912	BDE 153	PBDE	5,7	INERIS Rapport CEP
68631-49-2	2911	BDE 154	PBDE	6,6	INERIS Rapport CEP
1163-19-5	1815	BDE 209	PBDE	6900	INERIS Portail Substances chimiques
5436-43-1	2919	BDE 47	PBDE	13	INERIS Rapport CEP
32534-81-9	2916	BDE 99	PBDE	310	INERIS Portail Substances chimiques
16606-02-3	1886	PCB31	PCB	177	INERIS Rapport CEP
37680-73-2	1242	PCB101	PCBi	3,0	EAC OSPAR
31508-00-6	1243	PCB118	PCBi	0,6	EAC OSPAR

CAS	Code Sandre	Paramètre	Famille	PNEC (µg/kg)	Source PNEC sédiment
35065-28-2	1244	PCB138	PCBi	7,9	EAC OSPAR
35065-27-1	1245	PCB153	PCBi	40	EAC OSPAR
35065-29-3	1246	PCB180	PCBi	12	EAC OSPAR
7012-37-5	1239	PCB28	PCBi	1,7	EAC OSPAR
35693-99-3	1241	PCB52	PCBi	2,7	EAC OSPAR
94-75-7	1141	2,4 D	Pesticides +	5,0	INERIS Portail Substances chimiques
94-74-6	1212	2,4 MCPA	Pesticides +	1,0	INERIS Portail Substances chimiques
36861-47-9	6536	4-Methylbenzylidene camphor	Pesticides +	122	INERIS Rapport CEP
79-11-8	1465	Acide monochloroacétique	Pesticides +	1,0	INERIS Portail Substances chimiques
74070-46-5	1688	Aclonifène	Pesticides +	0,032	INERIS Portail Substances chimiques
15972-60-8	1101	Alachlore	Pesticides +	0,0021	INERIS Portail Substances chimiques
61-82-5	1105	Aminotriazole	Pesticides +	0,20	INERIS Portail Substances chimiques
1951-25-3	6716	Amiodarone	Pesticides +	48	INERIS Rapport CEP
84-65-1	2013	Antraquinone	Pesticides +	32	INERIS Rapport CEP
1912-24-9	1107	Atrazine	Pesticides +	1,1	INERIS Portail Substances chimiques
131860-33-8	1951	Azoxystrobine	Pesticides +	16	INERIS Portail Substances chimiques
25057-89-0	1113	Bentazone	Pesticides +	119	INERIS Portail Substances chimiques
42576-02-3	1119	Bifénox	Pesticides +	241	INERIS Rapport CEP
92-52-4	1584	Biphényle	Pesticides +	154	INERIS Portail Substances chimiques
470-90-6	1464	Chlorfenvinphos	Pesticides +	0,0025	INERIS Portail Substances chimiques
101-21-3	1474	Chlorprophame	Pesticides +	12	INERIS Portail Substances chimiques
15545-48-9	1136	Chlortoluron	Pesticides +	0,70	INERIS Portail Substances chimiques
23593-75-1	5360	Clotrimazole	Pesticides +	0,09	INERIS Rapport CEP
28159-98-0	1935	Cybutryne	Pesticides +	0,00004	INERIS Portail Substances chimiques
52315-07-8	1140	Cyperméthrine	Pesticides +	38	INERIS Rapport CEP
121552-61-2	1359	Cyprodinil	Pesticides +	800	INERIS Portail Substances chimiques
3424-82-6	1145	DDE op	Pesticides +	192	INERIS Rapport CEP
72-55-9	1146	DDE pp	Pesticides +	23	INERIS Rapport CEP
789-02-6	1147	DDT op	Pesticides +	72	INERIS Rapport CEP
52918-63-5	1149	Deltaméthrine	Pesticides +	0,40	INERIS Rapport CEP
115-32-2	1172	Dicofol	Pesticides +	0,25	Lionard et Coquery 2014
83164-33-4	1814	Diflufenicanil	Pesticides +	2000	INERIS Portail Substances chimiques
330-54-1	1177	Diuron	Pesticides +	1,41	INERIS Rapport CEP
106-89-8	1494	Epichlorohydrine	Pesticides +	2,0	INERIS Portail Substances chimiques
60168-88-9	1185	Fénarimol	Pesticides +	130	INERIS Rapport CEP
85509-19-9	1194	Flusilazole	Pesticides +	25	INERIS Rapport CEP
1222-05-5	6618	Galaxolide	Pesticides +	82	INERIS Rapport CEP
58-89-9	1203	HCH gamma	Pesticides +	2,4	INERIS Portail Substances chimiques
76-44-8	1197	Heptachlore	Pesticides +	0,0015	Lionard et Coquery 2014
118-74-1	1199	Hexachlorobenzène	Pesticides +	3,7	INERIS Portail Substances chimiques
87-68-3	1652	Hexachlorobutadiène	Pesticides +	107	INERIS Portail Substances chimiques
36734-19-7	1206	Iprodione	Pesticides +	1,48	INERIS Rapport CEP
2082-79-3	7129	Irganox 1076	Pesticides +	22	INERIS Rapport CEP
91465-08-6	1094	Lambda-cyhalothrine	Pesticides +	1,05	INERIS Portail Substances chimiques
330-55-2	1209	Linuron	Pesticides +	13	INERIS Portail Substances chimiques
67129-08-2	1670	Métazachlore	Pesticides +	80	INERIS Portail Substances chimiques
72-43-5	1511	Methoxychlore	Pesticides +	1,05	INERIS Rapport CEP
01/01/4640	6664	Méthyl-triclosan	Pesticides +	23	INERIS Rapport CEP
111991-09-4	1882	Nicosulfuron	Pesticides +	0,10	INERIS Portail Substances chimiques
6197-30-4	6686	Octocrylene	Pesticides +	215	INERIS Rapport CEP
19666-30-9	1667	Oxadiazon	Pesticides +	0,40	INERIS Portail Substances chimiques
42874-03-3	1952	Oxyfluorène	Pesticides +	1,6	INERIS Portail Substances chimiques
40487-42-1	1234	Pendimethaline	Pesticides +	18	INERIS Rapport CEP
608-93-5	1888	Pentachlorobenzène	Pesticides +	87	INERIS Portail Substances chimiques
87-86-5	1235	Pentachlorophénol	Pesticides +	26	INERIS Portail Substances chimiques
52645-53-1	1523	Permethrine	Pesticides +	7,2	INERIS Rapport CEP
124495-18-7	2028	Quinoxyfène	Pesticides +	115	INERIS Rapport CEP

CAS	Code Sandre	Paramètre	Famille	PNEC (µg/kg)	Source PNEC sédiment
122-34-9	1263	Simazine	Pesticides +	3,4	INERIS Portail Substances chimiques
886-50-0	1269	Terbutryne	Pesticides +	0,24	INERIS Campex
7696-12-0	5921	Tétraméthrine	Pesticides +	0,66	INERIS Rapport CEP
101-20-2	6989	Triclocarban	Pesticides +	16	INERIS Campex
298-46-4	5296	Carbamazépine	Pharmaceutiques	170	INERIS Rapport CEP
15307-86-5	5349	Diclofénac	Pharmaceutiques	2,45	INERIS Rapport CEP
15687-27-1		Ibuprofène	Pharmaceutiques	1363	INERIS Rapport CEP
22071-15-4	5353	Kétoprofène	Pharmaceutiques	65	INERIS Rapport CEP
103-90-2		Paracétamol	Pharmaceutiques	3,9	INERIS Rapport CEP
723-46-6	5356	Sulfaméthoxazole	Pharmaceutiques	8,6	INERIS Rapport CEP
84-69-5	5325	Diisobutyl phtalate	Phtalate	77	INERIS Rapport CEP
26761-40-0	6658	Diisodecyl phtalate	Phtalate	0,24	INERIS Rapport CEP
28553-12-0	6215	Diisononyl phtalate	Phtalate	2,42	INERIS Rapport CEP
84-74-2	1462	n-Butyl Phtalate	Phtalate	1200	INERIS Portail Substances chimiques
85-68-7	1924	Butyl benzyl phtalate	Phtalates	1720	INERIS Portail Substances chimiques
117-81-7	6616	DEHP (di(2-ethylhexyl)phtalate)	Phtalates	100000	INERIS Portail Substances chimiques
107-06-2	1161	1,2 Dichloroéthane	Solvants	8600	INERIS Portail Substances chimiques
634-66-2	2010	1,2,3,4-Tétrachlorobenzène	Solvants	0,39	INERIS Rapport CEP
634-90-2	2536	1,2,3,5 tétrachlorobenzène	Solvants	0,39	INERIS Rapport CEP
71-43-2	1114	Benzène	Solvants	0,08	INERIS Portail Substances chimiques
108-42-9	1592	Chloroaniline-3	Solvants	7,0	INERIS Portail Substances chimiques
106-47-8	1591	Chloroaniline-4	Solvants	2,0	INERIS Portail Substances chimiques
108-90-7	1467	Chlorobenzène (Mono)	Solvants	158	INERIS Portail Substances chimiques
108-43-0	1651	Chlorophénol-3	Solvants	29	INERIS Portail Substances chimiques
126-99-8	2611	Chloroprène	Solvants	123	INERIS Portail Substances chimiques
95-76-1	1586	Dichloroaniline-3,4	Solvants	39	INERIS Portail Substances chimiques
541-73-1	1164	Dichlorobenzène-1,3	Solvants	417	INERIS Portail Substances chimiques
106-46-7	1166	Dichlorobenzène-1,4	Solvants	211	INERIS Portail Substances chimiques
75-34-3	1160	Dichloroéthane-1,1	Solvants	132	INERIS Portail Substances chimiques
120-83-2	1486	Dichlorophénol-2,4	Solvants	35	INERIS Portail Substances chimiques
100-41-4	1497	Ethylbenzène	Solvants	1017	INERIS Portail Substances chimiques
67-72-1	1656	Hexachloroéthane	Solvants	47	INERIS Portail Substances chimiques
77-47-4	2612	Hexachloropentadiène	Solvants	2,8	INERIS Portail Substances chimiques
98-82-8	1633	Isopropylbenzène	Solvants	937	INERIS Portail Substances chimiques
95-94-3	1631	Tétrachlorobenzène-1,2,4,5	Solvants	0,39	INERIS Rapport CEP
79-34-5	1271	Tétrachloroéthane-1,1,2,2	Solvants	780	INERIS Portail Substances chimiques
127-18-4	1272	Tétrachloroéthylène	Solvants	277000	INERIS Portail Substances chimiques
56-23-5	1276	Tétrachlorométhane	Solvants	5,8	INERIS Portail Substances chimiques
108-88-3	1278	Toluène	Solvants	343	INERIS Portail Substances chimiques
79-00-5	1285	Trichloroéthane-1,1,2	Solvants	1380	INERIS Portail Substances chimiques
120-82-1	1283	Trichlorobenzène-1,2,4	Solvants	90	INERIS Portail Substances chimiques
71-55-6	1284	Trichloroéthane-1,1,1	Solvants	66	INERIS Portail Substances chimiques
79-01-6	1286	Trichloroéthylène	Solvants	316	INERIS Portail Substances chimiques
67-66-3	1135	Trichlorométhane	Solvants	450	INERIS Portail Substances chimiques
1330-20-7	2925	Xylène	Solvants	6,1	INERIS Portail Substances chimiques

Annexe 4. Structure des différents HAP (16 composés)



Annexe 5. Méthodologie du calcul du débit de dose aux organismes aquatiques pour les radionucléides

Une évaluation réaliste de l'exposition des organismes demande de prendre en considération ses composantes interne et externe, en intégrant tous les radionucléides liés au phénomène ou à la source de rayonnement d'intérêt. Le principe du calcul consiste à multiplier les concentrations d'activité (Bq/unité de masse ou de volume) dans les sources d'exposition (externes – eau, sédiment, sol...comme internes – corps des organismes) par un coefficient de conversion de dose DC caractéristique du couple (organisme, radionucléide), déterminé en fonction des conditions d'exposition de l'organisme (position dans le milieu, composition des matériaux, etc.).

$$DD(o, s) = \sum_{i=1}^n (DC_{externe,s}(o, i) \times [i]_s + DC_{interne}(o, i) \times [i]_o)$$

$DC_{externe,s}(o,i)$ coefficient de dose pour l'exposition externe de l'organisme o au radionucléide i présent dans la source s

$DC_{interne}(o,i)$ coefficient de dose pour l'exposition interne de l'organisme o au radionucléide i présent dans son corps

$[i]_{s/o}$ concentration d'activité du radionucléide i dans la source s ou l'organisme o

Si la concentration des radionucléides n'est pas connue dans toutes les sources d'exposition, elle est généralement déterminée de façon simple sous l'hypothèse d'un état d'équilibre entre les composantes pour lesquelles l'information est connue et celles pour lesquelles on cherche à les déterminer. Cette relation définit un facteur de transfert, dit facteur de concentration pour les organismes (FC) et coefficient de partage (K_d) pour les phases solide et liquide.

$$FC_s(o, i) = \frac{[i]_o}{[i]_s}$$

$$K_d(i) = \frac{[i]_{phase\ solide}}{[i]_{phase\ liquide}}$$

Disposant de chroniques journalières de mesures de concentration d'activité dans les matières en suspension ou en phase dissoute à la station SORA d'Arles, nous avons reconstitué en utilisant des K_d les valeurs manquantes et les concentrations correspondantes dans les sédiments de fond. Ces données ont ensuite été moyennées sur l'année de 2006 à 2013. Elles ont ensuite été utilisées comme données d'entrée pour l'outil ERICA, qui permet de calculer les débits de dose absorbée par une série d'organismes de référence, variable selon l'écosystème.

La valeur moyenne de ce débit de dose est reportée sur la figure suivante, avec son intervalle de confiance et sa gamme de variation. Elle y est mise en perspective avec le débit de dose absorbée par ces mêmes organismes du fait du rayonnement ionisant naturellement émis dans un écosystème terrestre, ainsi qu'avec les niveaux considérés comme sans effet (valeurs de référence).



Observatoire des Sédiments du Rhône



Provence-Alpes-Côte d'Azur



Observatoire des Sédiments du Rhône

GRAIE – OHM Vallée du Rhône

66 bd Niels Bohr – CS 52132

69603 Villeurbanne Cedex

www.graie.org/osr/

Contact : dad.roux@graie.org