



HAL
open science

**Approfondissement d'une méthodologie pour
l'évaluation des tendances spatiales de contamination –
spécificité du Rhône vis-à-vis des grands fleuves français
- Rapport final de l'action C1.3- OSR5**

Hugo Delile, Marina Coquery, Matthieu Masson, Cecile Miege, Jérôme Le Coz

► **To cite this version:**

Hugo Delile, Marina Coquery, Matthieu Masson, Cecile Miege, Jérôme Le Coz. Approfondissement d'une méthodologie pour l'évaluation des tendances spatiales de contamination – spécificité du Rhône vis-à-vis des grands fleuves français - Rapport final de l'action C1.3- OSR5. ZABR, Lyon. 2020. hal-03126156

HAL Id: hal-03126156

<https://hal.inrae.fr/hal-03126156>

Submitted on 30 Jan 2021

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.



Observatoire
des Sédiments
du Rhône

OSR5 2018-2020

Approfondissement d'une
méthodologie pour l'évaluation des
tendances spatiales de
contamination Spécificité du Rhône
vis-à-vis des grands fleuves français

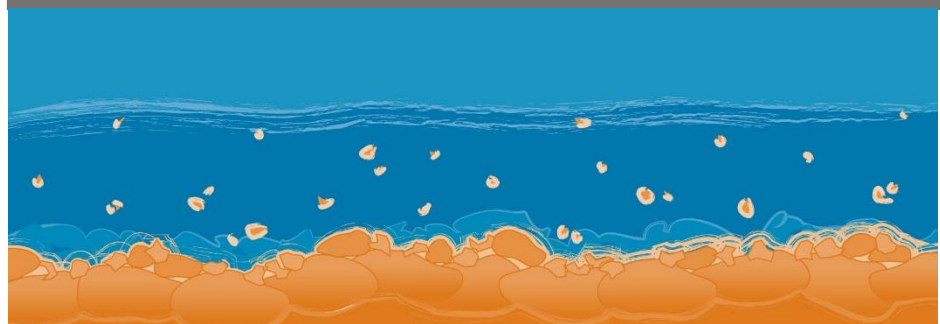
Action C1.3

Rapport final

Version du 26 juin 2020



Plan ~
Rhône



Rapport final de l'action C1.3

Approfondissement d'une méthodologie pour l'évaluation des tendances spatiales de contamination – spécificité du Rhône vis-à-vis des grands fleuves français

Personnes impliquées

Equipe de recherche

Hugo Delile

INRAE – UR RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne

Marina Coquery

INRAE – UR RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne

Matthieu Masson

INRAE – UR RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne

Cécile Miège

INRAE – UR RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne

Jérôme Le Coz

INRAE – UR RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne

Mots-clés : micropolluants particuliers organiques et inorganiques, matières en suspension, régimes hydrologiques, ruissellement par temps de pluie, fleuves français

RESUME

Depuis 2009, l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR) vise à produire des connaissances scientifiques à la fois sur les dynamiques hydrosédimentaires et les pollutions chimiques associées aux sédiments à l'échelle du bassin du fleuve. Au cours des différents programmes OSR qui se sont succédé, les substances considérées se sont progressivement élargies avec initialement les éléments traces métalliques (ETM) et les polychlorobiphényles indicateurs (PCBi) (OSR 2), puis les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), les polybromodiphényléthers (PBDE), les pesticides organochlorés, les organoétains, les alkylphénols et les phtalates (OSR 3), et enfin les produits pharmaceutiques, les hormones et le méthylmercure (OSR 4). Au cours de l'OSR 4, une première phase d'interprétation des données fut menée, notamment pour évaluer les tendances temporelles et spatiales des contaminants suivis.

Le présent document poursuit ces travaux initiaux de hiérarchisation des stations de suivi OSR en prenant en considération leur niveau de contamination générale qui a été évalué pour 29 substances organiques et inorganiques. Nous avons tout d'abord eu recours à plusieurs méthodes de traitement des données (les boxplots, les spectres chimiques, les Analyse en Composantes Principales et les Heat Maps) afin de mettre en évidence deux types de tendances spatiales :

- Les tendances quantitatives destinées à hiérarchiser le niveau de contamination générale des stations de suivi OSR ;
- Les tendances qualitatives destinées à identifier les cocktails chimiques propres à chacune des stations et ainsi préciser les spécificités des sous-bassins versants du Rhône.

Dans le cadre de cette étude nous nous sommes également attachés à mettre en perspective la contamination du Rhône dans un contexte national. A cet égard, nous avons comparé les données de contaminants particuliers mesurées sur le Rhône à l'exutoire avec celles des autres grands fleuves français, c'est-à-dire la Garonne, la Loire et la Seine. Une base de données a été élaborée en compilant les données de la littérature scientifique et du réseau de contrôle de surveillance pour 12 HAP prioritaires, 9 ETM et les 7 PCBi. En considérant l'ensemble des 28 substances, nous pouvons raisonnablement estimer que le Rhône est globalement moins contaminé que la Seine, et qu'il est caractérisé par un niveau équivalent de contamination à celui de la Loire et de la Garonne. Enfin, une évaluation écotoxicologique a montré que le risque potentiel que font peser les substances suivies sur les organismes aquatiques peut être considéré comme acceptable (quotient de risque entre 0.1 et 1), voire faible (quotient de risque <0.1) dans certains cas, pour une grande majorité des substances. Néanmoins, pour un certain nombre d'entre elles le niveau de risque a été jugé comme excessif (quotient de risque entre 1 et 10) et inacceptable (quotient de risque > 10), et notamment pour :

- la Seine pour les PCB 118, 138, 28, 52 et 101, l'anthracène, le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo(g,h,i)pérylène, le Cr et le Hg ;
- la Garonne pour le PCB 118, le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, l'As, le Cr, le Ni, le Zn et le Pb;
- la Loire pour le PCB 118, le phénanthrène, le pyrène, l'As, le Cr, le Ni, le Zn et le Pb ;
- le Rhône pour le PCB 118, le phénanthrène, le pyrène, l'As, le Cr, le Ni, le Zn et le Pb.

RESUME	4
RAPPORT	7
1. CONTEXTE ET OBJECTIFS	9
2. METHODOLOGIE D'EVALUATION DES TENDANCES SPATIALES DE CONTAMINATION	10
2.1. Sélection des stations OSR.....	10
2.2. Sélection des substances	11
2.3. Stratégie de sous-traitance	12
2.4. Sélection du type de données	13
2.5. Méthodes de traitement des données.....	13
2.5.1. Les boxplots ou boîtes à moustache.....	13
2.5.2. L'analyse en composantes principales (ACP).....	14
2.5.3. Les spectres chimiques.....	15
2.5.4. Les Heat Maps	15
2.6. Résultats des différentes méthodes	16
2.6.1. Evaluation limitée des tendances spatiales par les boxplots	16
2.6.2. Evaluation de l'intensité de contamination et des cocktails de contaminants par les ACP	18
2.6.3. Evaluation de l'intensité de contamination et des cocktails de contaminants par les spectres chimiques	20
2.6.4. Evaluation de l'intensité de contamination et des cocktails de contaminants par les Heat Maps	23
2.6.5. Discrimination des tendances quantitatives et qualitatives de contamination par les statistiques multivariées	25
3. SPECIFICITES DU RHÔNE VIS-A-VIS DES GRANDS FLEUVES FRANCAIS	26
3.1. Inventaire des données disponibles	27
3.2. Éléments de définition des seuils toxicologiques	32
3.2.1. Les seuils toxicologiques	32
3.2.2. Evaluation du risque environnemental	33
3.3. Les spécificités de la contamination aux substances des eaux du Rhône vis-à-vis de la Garonne, la Loire et la Seine	34
3.3.1. Les polychlorobiphényles indicateurs (PCBi)	34

3.3.2. Les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP).....	37
3.3.3. Les éléments traces métalliques (ETM).....	39
4. CONCLUSIONS	42
BIBLIOGRAPHIE	44
LISTE DES ABBREVIATIONS	47
LISTE DES TABLEAUX	49
LISTE DES FIGURES	49
A N N E X E S	52
Annexe 1 – Substances sélectionnées pour l’estimation des flux inter-annuels et inter-mensuels de substances particulières dans le bassin du Rhône. Les substances sont classées par famille de contaminants. Les FQ sont représentées par des classes de pourcentage.	53
Annexe 2 – Références bibliographiques utilisées pour élaborer la base de données des concentrations de substances particulières à l’embouchure de la Garonne, de la Loire et de la Seine.....	54
Annexe 3 – Valeurs seuils environnementales utilisées pour l’évaluation du risque toxique	55

R A P P O R T

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

Depuis une dizaine d'années l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR) a pour objectif central d'améliorer les connaissances scientifiques sur les dynamiques hydrosédimentaires ainsi que les pollutions associées aux sédiments à l'échelle du bassin du fleuve. Cet engagement sur la longue durée est mené selon une démarche en co-construction avec les partenaires institutionnels et gestionnaires. Ce rapport s'inscrit dans le prolongement des précédents programmes de l'OSR dont l'intérêt fut de fournir des informations de premier ordre sur la présence et les concentrations de contaminants prioritaires dans les matières en suspension (MES). Plus précisément, l'OSR 2 (2010-2014) s'est d'abord focalisé sur l'étude des éléments traces métalliques (ETM) y compris le mercure, et des polychlorobiphényles indicateurs (PCBi) et a établi des premières estimations des flux de contaminants particuliers (rapport de synthèse OSR 2 ; Launay, 2014) ; puis l'OSR 3 (2014) a élargi le panel des substances étudiés aux hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), aux polybromodiphényléthers (PBDE), aux pesticides organochlorés, aux organoétains, aux alkylphénols et aux phtalates (Le Bescond et al., 2014), et établi une première synthèse sur le choix des substances à suivre et des recommandations en terme de limite de quantification pour les méthodes d'analyse (Coquery, 2015). Enfin, l'OSR 4 (2015-2017) a parfait la gamme de contaminants pris en compte dans ce programme en incluant des substances prioritaires ou émergentes (les produits pharmaceutiques et les hormones) jusqu'alors non ou peu documentées (voir la liste complète établie à l'Annexe 2 dans Poulier et al., 2018a). Au cours de l'OSR 4, une première phase d'interprétation des données fut menée, notamment pour évaluer les tendances temporelles et spatiales des contaminants suivis. Cette entreprise a permis d'évaluer l'évolution des tendances temporelles et spatiales des contaminants suivis (Poulier et al., 2018a). Cette démarche fut motivée par la volonté de produire des recommandations pour la mise en place de réseau de surveillance pérenne par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (AERMC).

Le présent rapport prolonge les travaux engagés dans le cadre de l'OSR 4 sur la hiérarchisation des stations en fonction de leur degré de contamination (Poulier et al., 2018a) dont l'objectif était de rendre compte des tendances spatiales de contamination au sein du bassin versant du Rhône. Cette première étude reposait sur le développement d'une méthodologie de traitement des données dite des « scores » (Poulier et al., 2018a).

Le premier objectif de ce rapport consiste donc à présenter et discuter les méthodes de traitement complémentaires des données que nous avons appliquées pour effectuer :

- Une classification des stations sur la base de leur degré de contamination afin d'estimer les tendances spatiales ;
- Une classification des stations sur la base de leur cocktail de substances afin d'identifier les spécificités de chaque station.

Après avoir exposé les principes de sélection des substances, des stations et des types de données retenues pour cette étude, ainsi que la stratégie d'analyse d'échantillons supplémentaires en sous-traitance, ce rapport apporte des précisions sur les différentes méthodes de traitement des données auxquelles nous avons eu recours. Il s'en suit une description approfondie des résultats fournis par les différentes méthodes, ainsi qu'une discussion sur leur complémentarité.

Le second objectif de ce rapport consiste à isoler les spécificités du Rhône vis-à-vis des trois autres grands fleuves français. Il s'agit d'inventorier les différentes sources de données accessibles, ainsi que les programmes de recherche en cours sur ce type d'approche comparative. Puis, nous présentons la

base de données réalisée pour répondre à cet objectif. Enfin, une brève description des valeurs seuils écotoxicologiques est proposée, avant d'identifier les caractéristiques du Rhône par rapport à la Garonne, la Loire et la Seine.

2. METHODOLOGIE D'ÉVALUATION DES TENDANCES SPATIALES DE CONTAMINATION

2.1. Sélection des stations OSR

Le choix des sites d'étude a fait l'objet d'une réflexion à l'amont reposant sur quelques critères listés ci-dessous :

(i) De façon à ce que cette évaluation des tendances spatiales de contamination soit la plus représentative possible du bassin versant du Rhône, nous avons décidé que la somme des superficies des bassins versants des stations sélectionnées représente au minimum 75 % de la surface totale du bassin du Rhône (93 363 km²).

(ii) Il a également été convenu que les stations du réseau de suivi de l'OSR retenues soient suivies depuis plus d'un an pour les substances sélectionnées, afin que les données considérées dans cette étude soient représentatives des conditions ambiantes de chaque station.

(ii) En raison du nombre important de substances sélectionnées dans cette étude et de l'hétérogénéité géographique du bassin du Rhône, il a été décidé que les stations sélectionnées soient représentatives de ce contraste environnemental, aussi bien en termes de relief, de climat, de régime hydrologique que d'occupation des sols.

Une fois ces filtres appliqués aux stations suivies par l'OSR (Le Bescond et al., 2018), seules six d'entre elles ont validé les critères mentionnés ci-dessus. Il s'agit des stations de Jons (Rhône), de la Saône, du Gier, de l'Isère et de la Durance, auxquelles nous avons ajouté la station de Arles/Beaucaire à l'exutoire du bassin (Fig. 1). Précisons que seule la station de Jons a été considérée pour le Haut-Rhône puisqu'elle synthétise le signal des stations de l'Arve, du Fier, de l'Ain, du Guiers et de la Bourbe.

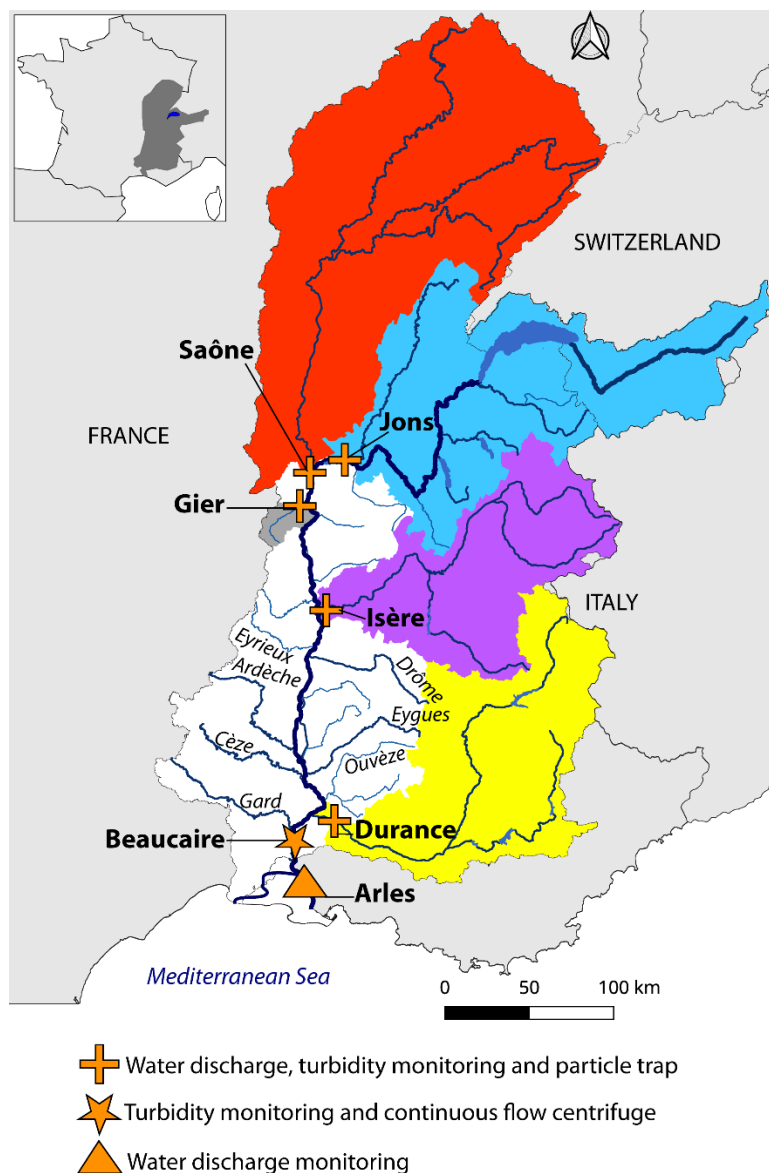


Figure 1. Carte du bassin du Rhône avec les 6 stations de suivi de l'OSR et les bassins versants des stations retenues en couleur (Delile et al., 2020).

2.2. Sélection des substances

Parmi les 298 substances évaluées depuis la création du programme OSR (cf. Annexe 2 dans Poulier et al., 2018a), seules les substances dites « historiques » de l'OSR ont été considérées initialement dans le cadre de cette étude (n = 69, cf. tableau 3 dans Poulier et al., 2018a). Pour rappel, les substances sont qualifiées d'« historiques » lorsqu'elles remplissent les critères suivants : un suivi à haute fréquence, régulier et d'une durée supérieure à un an. Il s'agit des PCB-dt, de 4 ETM (Hg, Pb, Cd, Ni), des HAP, des pesticides organochlorés, des retardateurs de flamme bromés (PBDE) inscrits dans une directive « fille » de la directive cadre sur l'eau 2013/39/UE (U.E., 2013), des radionucléides et d'autres ETM (Cu, Zn, Cr, Co, As). A cette première liste, d'autres contaminants qualifiés de « documentés », en référence à leur plus faible fréquence et/ou irrégularité d'analyse, furent ajoutés à l'étude en raison de leur ubiquité dans les eaux du bassin du Rhône. Il s'agit des PCBi, des pesticides analysés par sous-traitance, des retardateurs de flammes bromés non réglementés, des biocides, des cosmétiques, des solvants

organiques, des organoétains, des alkylphénols et des phtalates. A ceux-ci s'ajoutent le glyphosate et le métabolite AMPA (acide aminométhylphosphonique).

Enfin, nous avons appliqué un dernier filtre sur cette liste de contaminants pour finaliser le processus de sélection des substances concernées par cette étude. Il s'agit de la fréquence de quantification (FQ) des substances qui doit être supérieure à 50 %. Pour rappel, la FQ d'une substance est définie par le rapport entre le nombre d'analyses d'une substance dont les valeurs sont supérieures à la limite de quantification (LQ) et le nombre total d'analyses réalisées pour cette même substance. Le lecteur intéressé peut consulter les FQ des contaminants « historiques » de l'OSR pour la période 2011-2017 au tableau 3 dans Poulhier et al. (2018b). Par ailleurs, le seuil fixé à 50 % a été défini par Poulhier et al. (2018b) sur la base des travaux de Sabot et al. (2013) qui nota dans le cas des PCB_i que le choix de la valeur de la concentration attribuée (LQ, LQ/2, 0 ou une valeur calculée à l'aide d'un modèle mathématique) aux congénères non quantifiés influence considérablement le calcul de la somme des PCB_i et la répartition des congénères dans cette somme lorsque la FQ est inférieure à 50 % (Helsel et al., 2006). A l'issue de cette série de filtres, les substances sélectionnées (n = 29) sont présentées à l'annexe 1.

2.3. Stratégie de sous-traitance

Dans le cadre de ces travaux nous avons eu recours à des analyses supplémentaires par sous-traitance afin de compléter le jeu de données existant. Cette démarche s'explique pour deux raisons.

Premièrement, il apparaît à l'annexe 1 que certaines substances présentent une FQ inférieure à 50 %. Or, comme nous l'avons décrit dans la section précédente, il est nécessaire que cette FQ soit la plus élevée possible. Généralement, les substances associées à de faibles FQ concernent les stations de l'Isère et de la Durance en raison de leur faible niveau de concentration pour ces substances (par exemple le glyphosate et les PCB_i).

Deuxièmement, dans le cadre de ces travaux il a été décidé d'étudier l'influence des conditions hydrologiques sur les concentrations des substances. Par conséquent, chaque échantillon de MES analysé a été classé en fonction de son régime hydrologique de rattachement, c'est à dire en base ou en crue. La méthode de détermination du régime hydrologique de chaque échantillon repose sur la règle suivante : si plus de 50 % du flux de MES cumulé sur la période d'exposition du piège correspond à un débit supérieur au seuil de crue alors l'échantillon est considéré en crue (cf. Annexe 3 dans Le Bescond et al., 2018). Cette règle se substitue à celle qui prévalait auparavant et dont le principe est le suivant : si le débit dépasse une fois le seuil de crue sur la période d'exposition du piège, alors l'échantillon en question est considéré en crue (Poulhier et al., 2018b).

Pour certaines stations, le nombre d'échantillons en crue analysés n'était pas suffisamment important pour être représentatif de ce régime hydrologique. Nous avons donc sélectionné des échantillons dans la banque d'échantillons (Irstea) pour compléter le jeu de données disponibles.

Les analyses supplémentaires par sous-traitance ont concerné les stations de l'Isère et de la Durance pour les familles de contaminants suivantes : les PCB_i, les HAP, le glyphosate et l'AMPA. Dans le détail, 11 échantillons ont été analysés pour l'Isère et 20 échantillons pour la Durance.

2.4. Sélection du type de données

En raison de l'hétérogénéité temporelle du suivi réalisé par piège à particules ou par centrifugeuse fixe (Arles) des substances et stations sélectionnés (cf. tableau 2 dans Poulhier et al., 2018a), nous avons choisi comme paramètre représentatif la valeur médiane de l'ensemble des concentrations disponibles pour chacune des substances sélectionnées. En d'autres termes, la présente étude sur l'approfondissement d'une méthodologie pour l'évaluation des tendances spatiales repose sur la valeur médiane des 29 substances sélectionnées qui a été calculée à la fois en régime de crue et de base pour toutes les stations.

Le choix porté sur la valeur médiane plutôt que la moyenne s'explique pour deux raisons. Contrairement à la moyenne, la médiane s'affranchit de l'influence des valeurs extrêmes d'une série de concentrations comme nous pouvons le voir sur la figure 2. Par ailleurs, ce choix s'inscrit dans le prolongement des travaux menés sur l'évaluation des flux de contaminants (action B1 de l'OSR 5) qui, dans le cadre du comblement des lacunes des chroniques de contaminants, fait appel à des valeurs forfaitaires correspondant à la valeur médiane de l'ensemble des concentrations disponibles en régime de crue et de base (Poulhier et al., 2018b).

2.5. Méthodes de traitement des données

Cette section du rapport d'avancement est dédiée à présenter les différentes méthodes de traitement des données dans la perspective d'une classification des stations selon leur degré de contamination. Ci-dessous suit une description succincte de chaque méthode qui est destinée à fournir les clés de lecture aux résultats présentés dans le § 2.6. de ce livrable.

2.5.1. Les boxplots ou boîtes à moustache

Dans la perspective d'une comparaison des stations entre elles, nous avons réalisé un graphique par substance dans lequel figure deux boîtes à moustaches par station : l'une en régime de crue et l'autre en régime de base (Fig. 2).

Les boîtes à moustache (ou boxplot en anglais) désignent une méthode de représentation graphique d'une série de données numériques qui repose sur une distribution statistique des données en fonction de leurs quartiles. C'est une méthode de la famille des statistiques descriptives. La « boîte » se forme alors à partir du 1^{er} et 3^e quartile qui sont séparés en deux parts égales par la valeur médiane (2^e quartile). La longueur de la boîte (écart entre le 1^{er} et 3^e quartile) désigne l'écart interquartile qui est un critère de dispersion de la série de données. Depuis les bords supérieur et inférieur de la « boîte » se prolongent généralement deux segments en direction des valeurs extrêmes de la série statistique ; ce sont les « moustaches ».

L'intérêt principal de cette méthode est de prendre en considération l'ensemble des séries de données de chaque substance pour toutes les stations, aussi bien en régime de crue que de base. Il en résulte une très bonne visibilité de la distribution des données. A l'échelle d'un graphique, c'est-à-dire d'une substance, nous pouvons comparer les stations entre elles à condition que les ordres de grandeur soient plus ou moins similaires. En effet, la principale limite de cette méthode est la présence de valeurs

extrêmes spécifiques à une station qui provoquent un effet de « tassement » sur les boxplots des autres sites. Ce phénomène est bien marqué dans le cas des ETM par exemple (Fig. 2). La seconde limite de cette méthode réside dans la multiplicité des graphiques qui entravent sérieusement les comparaisons des stations entre elles en fonction des différentes substances.

2.5.2. L'analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP ou PCA en anglais) est une méthode de la famille des statistiques multivariées qui consiste à transformer des variables corrélées entre elles (les substances sélectionnées) en de nouvelles variables décorrélées les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées « composantes principales », ou axes principaux, ou facteurs. Elle permet de réduire le nombre de variables et de rendre l'information moins redondante. Plus précisément, les valeurs médianes des substances étudiées en régime de crue et de base sont dans un premier temps « centrées- normées » ou « centrées-réduites ». Il s'agit dans un premier temps de centrer les données en soustrayant pour chaque valeur médiane la moyenne de chaque variable. Par conséquent, la variable centrée a pour moyenne 0. Cette translation est très courante en statistiques. Puis, dans un second temps les variables sont réduites. La réduction consiste à diviser la variable centrée par son écart-type. Ainsi, deux variables centrées et réduites ont non seulement la même moyenne nulle, mais aussi la même dispersion égale à 1. Les valeurs propres de la matrice de corrélations ainsi obtenue sont extraites et classées dans un ordre décroissant, de manière à définir la proportion de la variance totale attribuée à chacune de ces composantes (facteurs). Les données sont ensuite projetées dans un sous-espace formé par les vecteurs propres correspondants. Elles sont généralement présentées dans un graphique bi- ou tri-dimensionnel. Cette méthode permet donc de s'affranchir des corrélations entre les variables par leur transformation en de nouvelles variables, moins nombreuses et moins redondantes, nommées « composantes principales » (Albarède, 1996 ; Delile, 2014).

Concrètement, l'ACP se décompose sous la forme de deux graphiques (Fig. 3) :

- Le cercle des corrélations (graphiques de droite de la Fig. 3) qui exprime la construction des composantes principales sur la base du « poids » que pèse chacune des variables (les substances sélectionnées) dans ces mêmes composantes. Ce « poids » est évalué selon le niveau de corrélation entre la variable et la composante principale. Puisque les corrélations peuvent être à la fois positives et négatives, le cercle de corrélation est dimensionné de -1 à 1.
- Le second graphique est l'ACP à proprement parler qui est une projection des points individus (les stations sélectionnées en fonction de leur régime hydrologique dans notre cas) dans le plan factoriel.

L'intérêt principal de cette méthode réside dans sa capacité à simplifier l'information en réduisant le nombre de variables initiales ($n = 29$ substances sélectionnées) à un nombre limité de facteurs ($n = 3$ facteurs à la Fig. 3) sans perte d'information. En effet, la somme des trois premiers facteurs identifiés par l'ACP représente près de 99 % de la variabilité totale des 29 substances étudiées en régime de crue et de base pour les six stations d'intérêt. Au-delà de ces considérations quelques peu techniques, cette méthode présente l'intérêt de projeter au sein d'un nombre limité de graphiques l'ensemble des stations sélectionnées. Cette caractéristique facilitera grandement l'interprétation des données.

La principale limite de cet outil statistique est sa sensibilité aux points extrêmes qui se retranscrit par une lecture moins confortable des résultats. Nous reviendrons sur cet aspect dans le paragraphe dédié aux résultats de l'ACP dans le § 2.6. de ce livrable. La seconde limite réside dans l'identification de

groupes de points individus homogènes présentant des caractéristiques similaires de telle sorte qu'ils forment des clusters (groupes de points individus).

2.5.3. Les spectres chimiques

Cette méthode de représentation des données n'est pas directement rattachée à une famille de statistiques en particulier. Elle correspond davantage à une technique de représentation des données largement employée en géochimie inorganique. Cette technique consiste à évaluer au sein d'un même graphique les abondances relatives de toutes les substances sélectionnées d'une ou plusieurs stations (Fig. 4). Comme pour les ACP, les valeurs médianes des substances d'intérêt sont préalablement transformées en données « centrées- normées » ou « centrées-réduites » (cf. § 2.5.2.).

Les abondances relatives des substances étudiées sont donc évaluées au sein d'un spectre chimique à partir de valeurs centrées-réduites plutôt que par des valeurs médianes. Cette transformation présente l'avantage de comparer au sein d'un même graphique l'intégralité des substances sans être affectées par les différences d'ordres de grandeur imposées par les multiples unités de mesure des substances (g kg^{-1} , mg kg^{-1} et $\mu\text{g kg}^{-1}$). Les substances peuvent donc être lues sur un plan unique.

Une double lecture des spectres chimiques sera envisagée. Lorsque toutes les stations sont présentées au sein d'un même graphique cette technique est capable de les hiérarchiser en fonction de l'intensité de la contamination (Fig. 4A et E). La figure 4 illustre cette hiérarchisation des tendances spatiales de deux façons :

- Les stations et leur régime hydrologique sont considérés comme des individus (courbes colorées de la Fig. 4A) et les substances comme des variables (situées sur l'axe des abscisses) : dans ce cas la distribution verticale des stations correspond à leur degré de contamination ; les plus contaminées au sommet du graphique et inversement ;
- Les stations et leur régime hydrologique sont considérés comme des variables (situées sur l'axe des abscisses) et les substances comme des individus (courbes colorées de la Fig. 4B) : dans ce cas la distribution horizontale des stations correspond à leur degré de contamination ; les plus contaminées à gauche du graphique et inversement ;

La seconde lecture des spectres chimiques intervient lorsque les stations d'intérêt sont considérées individuellement (Fig. 4B, C, D, F, G, H). Dans ce cas de figure les spectres expriment des cocktails de contaminants propres à chaque station, aussi bien en régime de base qu'en régime de crue. En effet, selon les stations certaines familles de contaminants ou substances sont davantage enrichies témoignant de spécificités intrinsèques aux stations et régimes hydrologiques.

La principale limite de cette méthode de classification des stations est de ne pas prendre en considération les liens de corrélations entre les substances. Cette limite pourrait avoir comme effet de limiter l'identification des cocktails de contamination.

2.5.4. Les Heat Maps

Une Heat Map (carte thermique en français) est une méthode de représentation graphique de données statistiques qui représente l'intensité de plusieurs variables (les substances d'intérêt dans notre cas) au sein d'une matrice à deux dimensions à travers un nuancier de couleurs. L'utilisation de cette méthode est relativement ancienne et fut appliquée dès la fin du 19^e s. pour spatialiser des données sociologiques issues de différents arrondissements de Paris (Loua, 1873 ; Wilkinson et Friendly, 2009). Aujourd'hui

son domaine d'application est très large puisqu'il concerne la microbiologie, la climatologie, la météorologie, le marketing, la science du web, etc. Son usage est particulièrement apprécié dans les études dédiées à la spatialisation de phénomènes et de processus. C'est notamment pour cette raison qu'il nous ait apparut pertinent d'y recourir afin d'évaluer les tendances spatiales de contamination dans le bassin du Rhône.

Contrairement aux spectres chimiques, l'un des avantages de cette méthode est de procéder au regroupement des variables (les lignes de la matrice) et des individus (les colonnes de la matrices) sur une base statistique de type classification ascendante hiérarchique (CAH) (Fig.5). Cette opération sera particulièrement appréciée pour l'identification des cocktails de contaminants spécifiques aux stations selon leur régime hydrologique.

Comme dans le cas des ACP, la principale limite de cet outil statistique est sa sensibilité aux points extrêmes qui se manifeste par une lecture moins confortable des résultats. Nous reviendrons sur cet aspect dans le paragraphe dédié aux résultats des Heat Maps dans la section 3 de ce rapport.

2.6. Résultats des différentes méthodes

2.6.1. Evaluation limitée des tendances spatiales par les boxplots

La figure 2 illustre 13 substances caractéristiques des familles des HAP, ETM et PCB_i auxquelles s'ajoutent le glyphosate et l'AMPA. Une comparaison inter-stations des tendances spatiales de contamination par les boxplots est limitée par le grand nombre de substances considérées dans cette étude. Cela nous a conduit à ne représenter qu'une partie des contaminants afin de garantir la lisibilité des résultats. Le second biais réside dans les écarts de concentrations entre les stations et les substances elles-mêmes. Pour y remédier nous avons appliqué une échelle logarithmique aux substances les plus impactées par ces écarts (par ex. les PCB_i, glyphosate, AMPA). Une telle pratique s'est mécaniquement retranscrite par une hétérogénéité des profils formés par les boxplots des différents graphiques qui limite une nouvelle fois la comparaison entre les stations.

Néanmoins, les boxplots fournissent des enseignements de premier ordre quant aux hypothèses et interprétations émises à la suite de ce rapport. De manière générale, il apparaît que la station du Gier en régime de base présente systématiquement les niveaux de concentrations les plus élevés. Cette prééminence se vérifie moins facilement en régime de crue car seuls le pyrène, le dibenzo[*a,h*]anthracène et les PCB_i suivent cette tendance à un enrichissement maximal dans les MES de ce cours d'eau. Pour les autres stations suivies, les conclusions sont plus contrastées puisque la hiérarchisation des stations dépend des substances envisagées. Par exemple, dans le cas du 2-méthylfluoranthène les MES de la Saône (valeur médiane en régime de base : 8.3 µg kg⁻¹) sont globalement autant enrichies que celles du Gier (valeur médiane en régime de base : 10 µg kg⁻¹), alors que les sédiments en crue à Arles sont davantage concentrés en dibenzo[*a,h*]anthracène (valeur médiane : 7.7 µg kg⁻¹) que ceux de la Saône (valeur médiane : 6.7 µg kg⁻¹). De la même manière, la Saône présente des teneurs importantes en glyphosate (valeur médiane en régime de base : 37 µg kg⁻¹) et AMPA (valeur médiane en régime de base : 135 µg kg⁻¹), alors qu'elle ne se distingue pas particulièrement pour les PCB_i (valeur médiane du congénère 180 en régime de base : 2.3 µg kg⁻¹) qui sont concentrés dans les mêmes proportions à Arles (valeur médiane du congénère 180 en régime de base : 2.4 µg kg⁻¹). Ces exemples illustrent l'influence des cocktails de substances spécifiques à chacune des stations lorsque l'on souhaite les hiérarchiser. A l'opposé, la Durance et l'Isère se distinguent par des concentrations relativement faibles pour l'ensemble des substances.

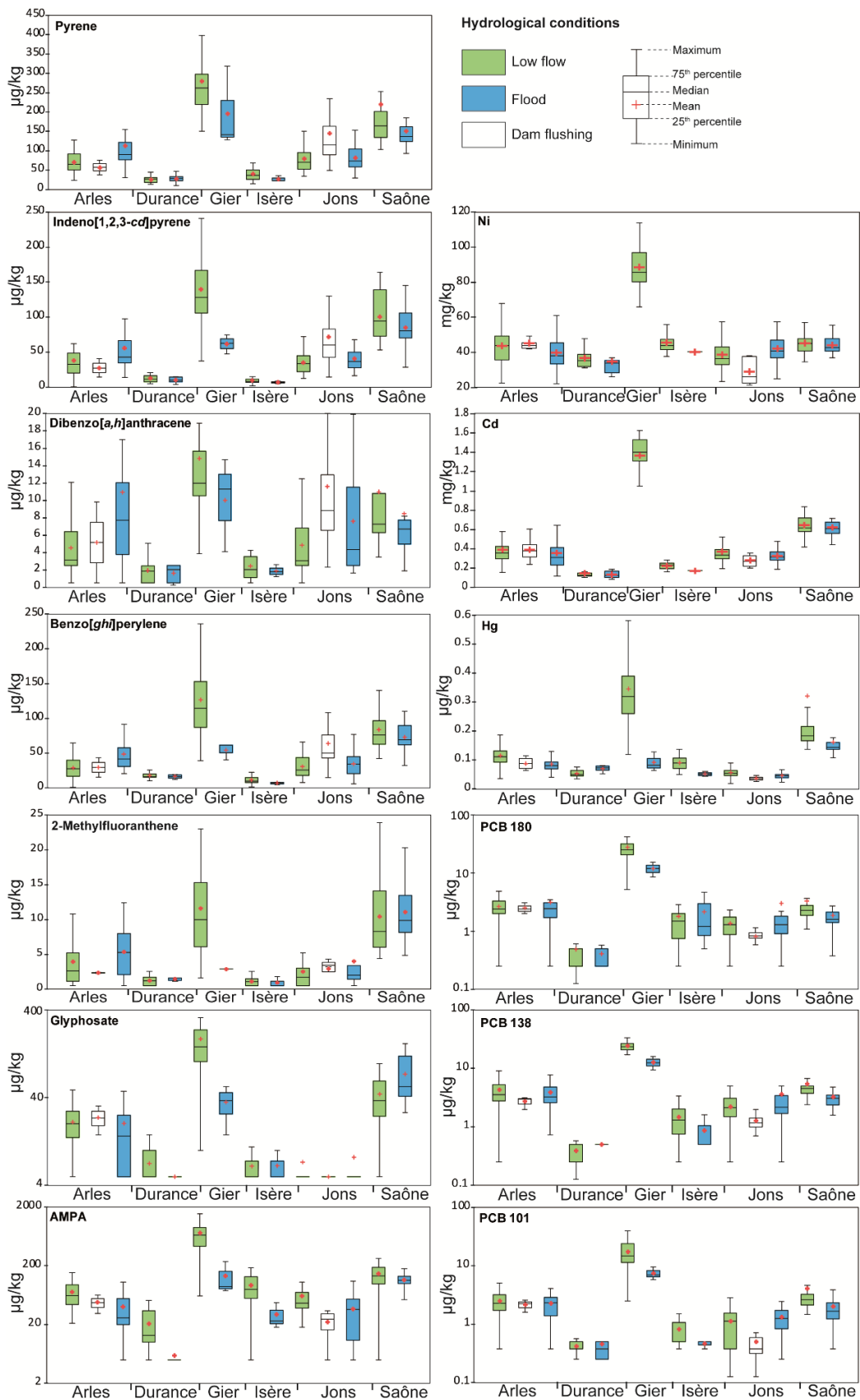


Figure 2. Boxplots des concentrations dans les MES des substances caractéristiques des familles de contaminants considérées dans cette étude (PCB, HAP, Glyphosate/AMPA, ETM, mercure) pour les stations de Arles, la Durance, le Gier, l'Isère, Jons et la Saône en fonction de conditions hydrologiques différentes (base en vert, crue en bleu, chasses de barrage en blanc) (Delile et al., 2020).

Si l'on s'intéresse à l'influence des conditions hydrologiques sur les concentrations des substances nous pouvons globalement conclure à l'absence de différences significatives entre les régimes de base et de crue. En d'autres termes, les écarts observés entre les stations pour une même substance en régime de base sont similaires à ceux mesurés en régime de crue. Cette observation est valable pour toutes les substances. Une telle inertie du degré de contamination des MES vis-à-vis des conditions hydrologiques pourrait s'expliquer par la taille des bassins versants, car l'unique station qui n'est pas affectée par cette inertie est le Gier. En effet, cette station se distingue par une réduction significative des concentrations en régime de crue pour toutes les substances (dans une moindre mesure pour les PCB). Le même constat a été fait pour la Bourbe par Poulier et al. (2018a). Un tel contraste des concentrations mesurées selon les régimes hydrologiques sur le Gier tient du fait que les apports de polluants liés aux rejets s'effectuent par temps sec (par exemples les stations d'épuration domestiques ou industrielles). D'autre part, un effet de dilution par l'introduction de MES « propres » issues des têtes de bassin pourrait expliquer également ce constat. Pour les bassins versants de plus grandes tailles cet effet de dilution doit probablement être contrebalancé par un effet de déstockage de sédiments contaminés lors d'épisodes de crue. Ce processus hydrogéomorphologique de déstockage se fait probablement moins sentir sur le Gier pour deux raisons : l'étroitesse de ses fonds de vallées limitant les zones de dépôts et les nombreux aménagements hydrauliques canalisant la rivière (en raison de la densité urbaine de ses fonds de vallées). Un effet granulométrique en période de crue davantage prépondérant pour le Gier que pour les autres stations ne doit pas être à exclure puisqu'il est connu pour sa faible proportion en particules fines. En d'autres termes, une plus forte proportion de particules grossières en période de crue sur le Gier se traduit par une moindre contamination puisque l'adsorption des substances hydrophobes se réalise préférentiellement sur les particules fines chimiquement actives.

2.6.2. Evaluation de l'intensité de contamination et des cocktails de contaminants par les ACP

La description des résultats produits par l'ACP est présentée ci-dessous en deux temps. La première partie correspond à une description de la figure 3A et la seconde renvoie à la figure 3B.

A. Hiérarchisation des stations selon leur niveau de contamination

La figure 3A est une projection sur un plan factoriel des facteurs (composantes principales) F1 et F2. Alors que le 1^{er} facteur contrôle près de 90 % de la variabilité totale de la contamination mesurée dans les MES, l'importance du second facteur est beaucoup plus ténue puisque son influence n'est que de 6 % environ. Le cercle des corrélations de la figure 3A indique que la construction de l'ACP est faite unilatéralement puisque toutes les substances présentent une forte corrélation avec les valeurs positives de l'axe F1. Un tel comportement de l'ensemble des substances sur l'axe F1 signifie que ce facteur est associé à l'intensité de la contamination.

L'utilisation des ACP dans les études sur les substances dans les sédiments aquatiques sont généralement menées sur une famille unique de contaminants, comme les HAP par exemple, afin d'identifier les sources principales de contamination pour chaque composé (par ex. Dahle et al., 2003 ; Uwayemi et al., 2008 ; Opuene et al., 2009). Une lecture anthropogénique de l'axe F1 n'est pas surprenante puisqu'elle a aussi été reconnue dans les MES d'un estuaire au sud du Nigéria fortement impacté par les activités humaines (Opuene et al., 2009). La distribution horizontale des stations selon leur régime hydrologique sur l'axe F1 de l'ACP de la figure 3A correspond donc à leur degré de contamination. Le classement des stations peut donc être envisagé puisque les moins contaminées se trouvent à gauche du graphique et les plus polluées à droite. Il en résulte le classement suivant des stations par ordre décroissant de contamination : Gier en base > Gier en crue > Saône base > Saône crue > Arles crue > Arles base > Jons crue > Jons base > Isère base > Isère crue > Durance base > Durance crue.

Au regard des interprétations introduites dans le § 2.6.1., nous pouvons désormais apporter davantage de certitudes quant à leur robustesse. De toute évidence, l'écart entre le Gier en régime de crue et de base est particulièrement élevé par rapport au même écart pour les autres stations suivies. Les processus invoqués pour expliquer cette observation (dilution pour le Gier et déstockage pour les autres stations) sont d'autant plus fiables qu'ils apparaissent particulièrement sensibles à la taille des bassins versants. Toujours à propos des conditions hydrologiques, le recours à l'ACP donne accès à des informations imperceptibles par les boxplots. En effet, en régime de base les stations des affluents du Rhône sont systématiquement plus contaminées qu'en régime de crue, probablement en raison d'un effet de dilution (de moindre envergure que pour le Gier) issue de l'introduction de MES « propres » lors d'épisodes hydrologiques soutenus. Cette distinction du niveau de contamination général en régime de crue et de base n'est pas valable sur le Rhône car le constat inverse se produit sur les stations de Jons et de Arles (Fig. 3A). Des processus inhérents à la vallée du Rhône capables d'enrichir les MES en substances en période de crue doivent s'opérer.

Enfin, le classement des stations en fonction de leur niveau de contamination présenté dans le paragraphe précédent indique que les deux stations du Rhône se situent à un niveau de contamination intermédiaire. Nous pouvons en conclure que les eaux du Rhône homogénéisent relativement bien les différentes contributions de ses affluents. Au-delà de ces caractéristiques communes aux deux stations, la composante principale F1 est en mesure d'indiquer que le niveau de contamination générale de la station de Arles est supérieur à celui du Rhône à Jons, aussi bien en régime de base que lors des crues.

B. Identification de cocktails de contaminants

La figure 3B est une projection sur un plan factoriel des composantes principales F2 et F3 qui expliquent 9.3 % de la variabilité totale de la contamination mesurée dans les MES. Le cercle des corrélations de la figure 3B indique que la construction de l'ACP se distribue en quatre quarts globalement homogènes dont la répartition suit les grandes familles de contaminants :

- Le quart supérieur droit renvoie au domaine des HAP dominés par le dibenzo[*a,h*]anthracène ;
- Le quart inférieur droit renvoie au domaine des HAP dominés par le 2-méthylfluoranthène ;
- Le quart supérieur gauche renvoie au domaine des PCBi ;
- Le quart inférieur gauche renvoie au domaine des ETM, du glyphoste et de l'AMPA ;

Ainsi, l'ACP issue du cercle des corrélations des facteurs 2 et 3 présente une distribution des stations en fonction de leur enrichissement relatif à l'égard de certaines substances. La Saône, située dans le quart inférieur droit, semble être particulièrement enrichie en HAP et plus spécifiquement au 2-méthylfluoranthène. Nous pouvons également suspecter une contribution du Cd et du Hg pour cette station. L'Isère, ainsi que le Gier et le Rhône à Arles en régime de base, se définissent plutôt par leurs concentrations relativement importantes en ETM et AMPA. De manière moins importante, ces mêmes stations, ainsi que celle de la Durance, semblent connaître un enrichissement relatif en PCBi.

A l'image de l'ACP opposant les facteurs 1 et 2, celle issue des composantes principales F2 et F3 manifeste une certaine sensibilité des stations aux conditions hydrologiques. En effet, les cocktails suggérés dans le paragraphe précédent tendent pour certains à évoluer vers une association de substances différentes en période de crue. Ce phénomène est valable pour les stations du Gier, de Arles et de Jons pour lesquelles les HAP sont dominés par le dibenzo[*a,h*]anthracène. D'après l'institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) (Boudet et al., 2006), les principales sources anthropiques d'émission du dibenzo[*a,h*]anthracène dans l'environnement sont les fumées d'échappement des moteurs diesel. L'activation de cette source de contamination secondaire en période de crue pourrait s'expliquer par une augmentation du ruissellement diffus sur les zones marquées par un trafic automobile dense, comme c'est le cas pour les stations du Gier, d'Arles et de Jons. Cette source de pollution diffuse s'active probablement lorsque la fréquence des précipitations s'accroît. Dans le cas des deux stations situées sur le Rhône, ce phénomène de lessivage des surfaces

artificialisées en période de crue pourrait expliquer leur niveau de contamination générale plus important lors des événements hydrologiques soutenus, contrairement aux affluents.

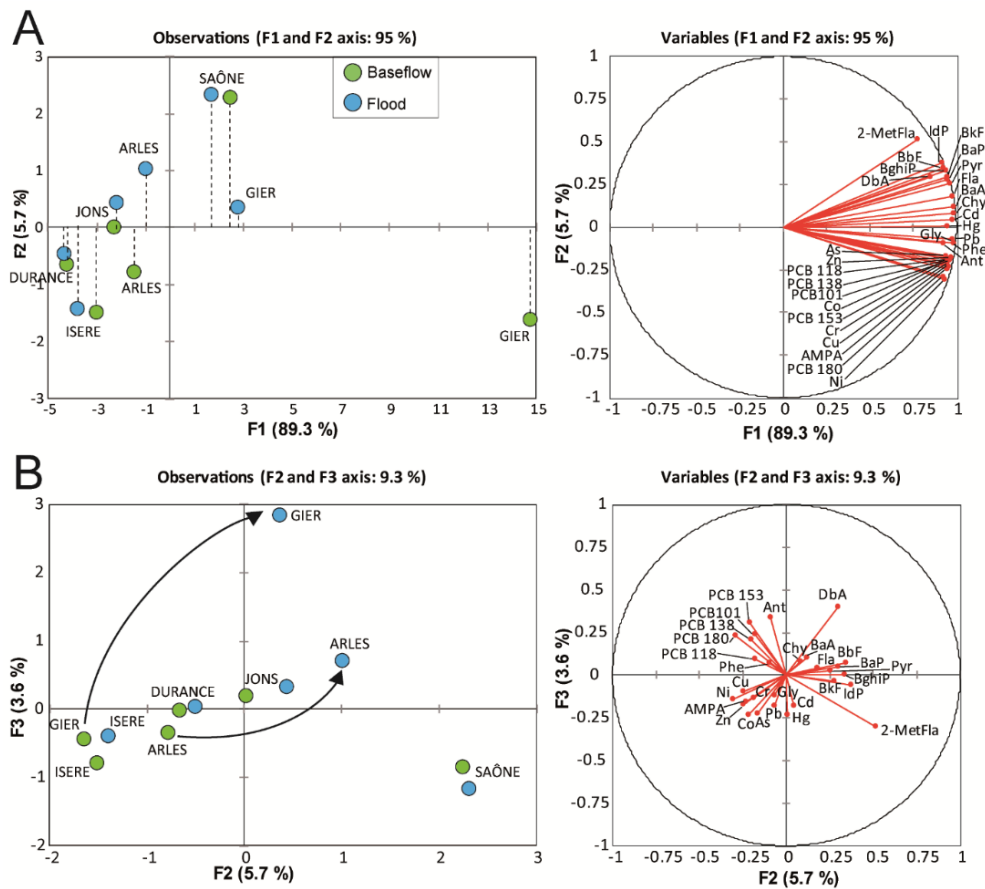


Figure 3. ACP de 29 substances mesurés dans les MES en régime de crue et de base sur les six stations de l'étude. Projections sur un plan factoriel des composantes principales F1 et F2 (A), ainsi que F2 et F3 (B). Les cercles verts et bleus indiquent respectivement les stations en régime de base et de crue (Delile et al., 2020).

2.6.3. Evaluation de l'intensité de contamination et des cocktails de contaminants par les spectres chimiques

La figure 4 illustre la troisième méthode mise en œuvre dans cette étude pour évaluer les tendances spatiales de contamination dans le bassin du Rhône. Plus précisément, les graphiques A et E de la figure 4 présentent les données des 6 stations étudiées de manière à les hiérarchiser en termes d'intensité de contamination. La lecture de cette classification se fait respectivement du haut vers le bas et de la gauche vers la droite selon un ordre décroissant de contamination. L'observation visuelle des deux graphiques suggère globalement quatre groupes :

- Très fortement contaminées : le Gier en régime de base ;
- Fortement contaminées : le Gier en crue et la Saône ;
- Moyennement contaminées : le Rhône à Jons et Arles ;
- Faiblement contaminées : la Durance et l'Isère.

Globalement, cette hiérarchisation des stations issue des spectres chimiques est similaire à celle obtenue par la méthode des ACP (§ 2.6.2.). Néanmoins, elle apparaît moins efficace que cette dernière car il n'est pas possible de distinguer sur la base de leur niveau général de contamination les stations d'un même groupe. En effet, notre lecture visuelle des tendances inter-stations est limitée par les enrichissements spécifiques des stations à certaines substances qui limitent leur comparaison générale.

En d'autres termes, les cocktails de contaminants inhérents à chaque station contraignent une hiérarchisation fine des stations. De la même manière, les figures 4A et E ne sont pas en mesure d'apporter des informations quant à l'influence des conditions hydrologiques sur le niveau de contamination général du Rhône et ses affluents.

Les graphiques B, C, D, F, G et H de la figure 4 présentent les empreintes de contaminants spécifiques à chacune des stations en régime de base et de crue. Ces représentations individuelles sont particulièrement adaptées pour définir les cocktails de contaminants et leur sensibilité aux conditions hydrologiques.

- A Arles (Fig. 4B), le Rhône en régime de base présente un enrichissement relatif en éléments traces métalliques et, dans une moindre mesure, en PCBi. Ces deux familles de contaminants ont un comportement qui s'inverse en régime de crue puisque leurs concentrations diminuent, probablement en raison d'un effet de dilution (particulièrement marqué pour les métaux). Les HAP présentent une évolution différente puisqu'en régime de base ils sont faiblement enrichis dans les MES, alors qu'en régime de crue leurs concentrations s'accroissent sensiblement.

- A Jons (Fig. 4C), les eaux du Rhône en régime de base ne se caractérisent pas par un enrichissement relatif spécifique à certaines substances. En d'autres termes, aucune empreinte chimique particulière a été identifiée dans les MES prélevées dans le Rhône à Jons. En régime de crue cette tendance évolue vers un accroissement généralisé des HAP (à l'exception de l'anthracène) dans les MES.

- L'Isère (Fig. 4D) montre une empreinte de contamination stable selon les conditions hydrologiques au cours desquelles les métaux sont particulièrement représentés, ainsi que les PCBi, le glyphosate et l'AMPA. Un léger effet de dilution en régime de crue s'exerce sur l'ensemble des substances considérées dans cette étude.

- Le Gier (Fig. 4F) connaît un niveau de contamination généralisé et extrêmement important rendant l'identification d'une empreinte chimique difficile. Néanmoins, un enrichissement particulièrement élevé en métaux, PCBi, glyphosate et AMPA dans les MES transportées en régime de base semble se manifester. En régime de crue, les HAP et les PCBi sont les deux seules familles de contaminants à présenter des concentrations relativement élevées par rapport aux autres familles.

- La Saône (Fig. 4G) se distingue aussi bien en régime de base que de crue par sa proportion relativement importante de HAP dans les MES qu'elle transporte. Le Hg, l'As, le Cd et le Pb sont également surreprésentés. Un léger effet de dilution est observé en crue. Toutefois, ce processus n'est pas généralisé puisque certaines substances affichent des niveaux de concentration plus élevés en régime de crue que de base. C'est le cas pour le glyphosate, le 2-méthylfluoranthène, le benzo[a]anthracène, le benzo[k]fluoranthène, le Co et le Cr.

- La Durance (Fig. 4H) ne semble pas particulièrement affectée par une famille spécifique de contaminants, à l'exception peut-être des PCBi, du glyphosate et de l'AMPA. Au regard de son spectre de substances, il est difficile de conclure à une quelconque influence des conditions hydrologiques.

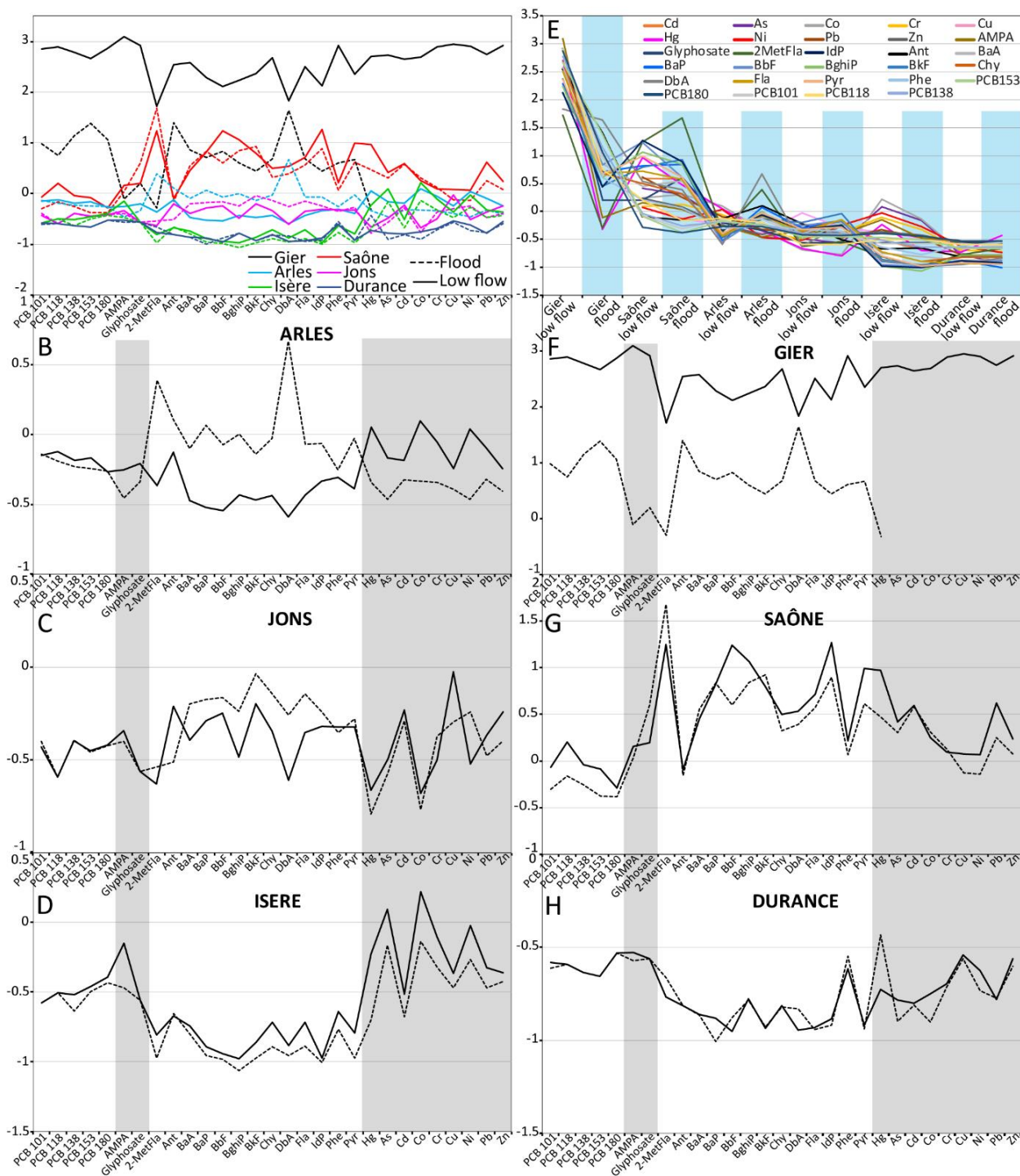


Figure 4. Les spectres chimiques des stations étudiées. Les substances sont classées sur l'axe des abscisses par familles de contaminants séparées les unes des autres par des bandes blanches et grises. De gauche à droite sont présentés les PCBi, le glyphosate/AMPA, les HAP et les ETM. Le graphique A compile toutes les stations en régime de base (trait plein) et de crue (trait tireté) (détails dans la légende du graphique), tandis que les graphiques B, C, D, F, G et H spécifient le spectre de chaque station. Inversement, le graphique E illustre la distribution des substances en fonction des stations.

2.6.4. Evaluation de l'intensité de contamination et des cocktails de contaminants par les Heat Maps

De manière à bien faire ressortir les contrastes entre les stations, nous avons réalisé une première Heat Map (Fig. 5A) pour l'ensemble des sites et une seconde sans le Gier (Fig. 5B). Les commentaires de cette méthode suivent l'organisation générale de la figure qui distingue l'axe des abscisses de l'axe des ordonnées.

La distribution des stations sur l'axe des abscisses est issue d'une classification ascendante hiérarchique (CAH) (dendrogrammes supérieurs de la Fig. 5) qui exprime leur degré de contamination générale. Les stations les plus contaminées sont situées à gauche des Heat Maps et les moins contaminées à droite. L'expression visuelle de ce classement repose sur un nuancier de couleur qui est particulièrement efficace. Les stations les moins contaminées sont représentées en bleu foncé et les plus contaminées en rouge foncé. La CAH distingue 4 types de stations :

- Très fortement contaminées : le Gier en régime de base ;
- Fortement contaminées : le Gier en crue et la Saône ;
- Moyennement contaminées : le Rhône à Jons et Arles ;
- Faiblement contaminées : la Durance et l'Isère.

Une nouvelle fois, la classification des stations réalisée par cette méthode est semblable à celles obtenues par les autres méthodes. Néanmoins, elle est sujette à la même limite que les spectres chimiques pour lesquels il n'est pas possible de distinguer, sur la base de leur niveau général de contamination, les stations d'un même groupe. Par conséquent, cette méthode n'est pas la plus efficace pour évaluer l'influence des conditions hydrologiques sur le niveau de contamination générale des stations.

Comme pour la classification des stations, la distribution des substances suivies sur l'axe des ordonnées a été réalisée à partir d'une CAH. Cette classification fournit ainsi un cadre statistique robuste pour identifier des cocktails de contaminants par la Heat Map. Avant d'en présenter les principales observations, notons que les trois principaux groupes de substances identifiés par la CAH toutes stations confondues (Fig. 5A) sont :

- Les HAP ;
- Les PCB_i ;
- Les ETM, le glyphosate et l'AMPA.

A un niveau d'analyse plus fin, la CAH divise en deux sous-groupes les ETM et le glyphosate/AMPA :

- Cr, Ni, Cu, Zn et AMPA ;
- As, Co, Hg, Cd, Pb et glyphosate.

Le regroupement de ces substances en trois grandes familles est identique à celui identifié par l'ACP à partir du cercle des corrélations opposant les composantes principales F2 et F3 (Fig. 3B). D'après la figure 5A, la station du Gier en régime de base est très fortement contaminée pour toutes les substances. Seuls les HAP affichent un enrichissement légèrement plus prononcé. Cependant, en période de crue la tendance s'inverse puisque les HAP et les PCB_i sont les familles les plus représentées dans les MES du Gier. Comme nous l'avons observé précédemment avec la méthode des spectres, la Saône se définit principalement par une abondance relative des HAP et de certains métaux comme le Hg, le Pb, l'As et le Cd, ainsi que le glyphosate et l'AMPA. L'influence des conditions hydrologiques est difficilement perceptible. Seul le glyphosate s'enrichit sensiblement en régime de crue sur la Saône. Les deux stations du Rhône quant à elles se distinguent par l'évolution de leur empreinte chimique en période de crue qui se caractérise par des concentrations plus élevées en HAP (Fig. 5B).

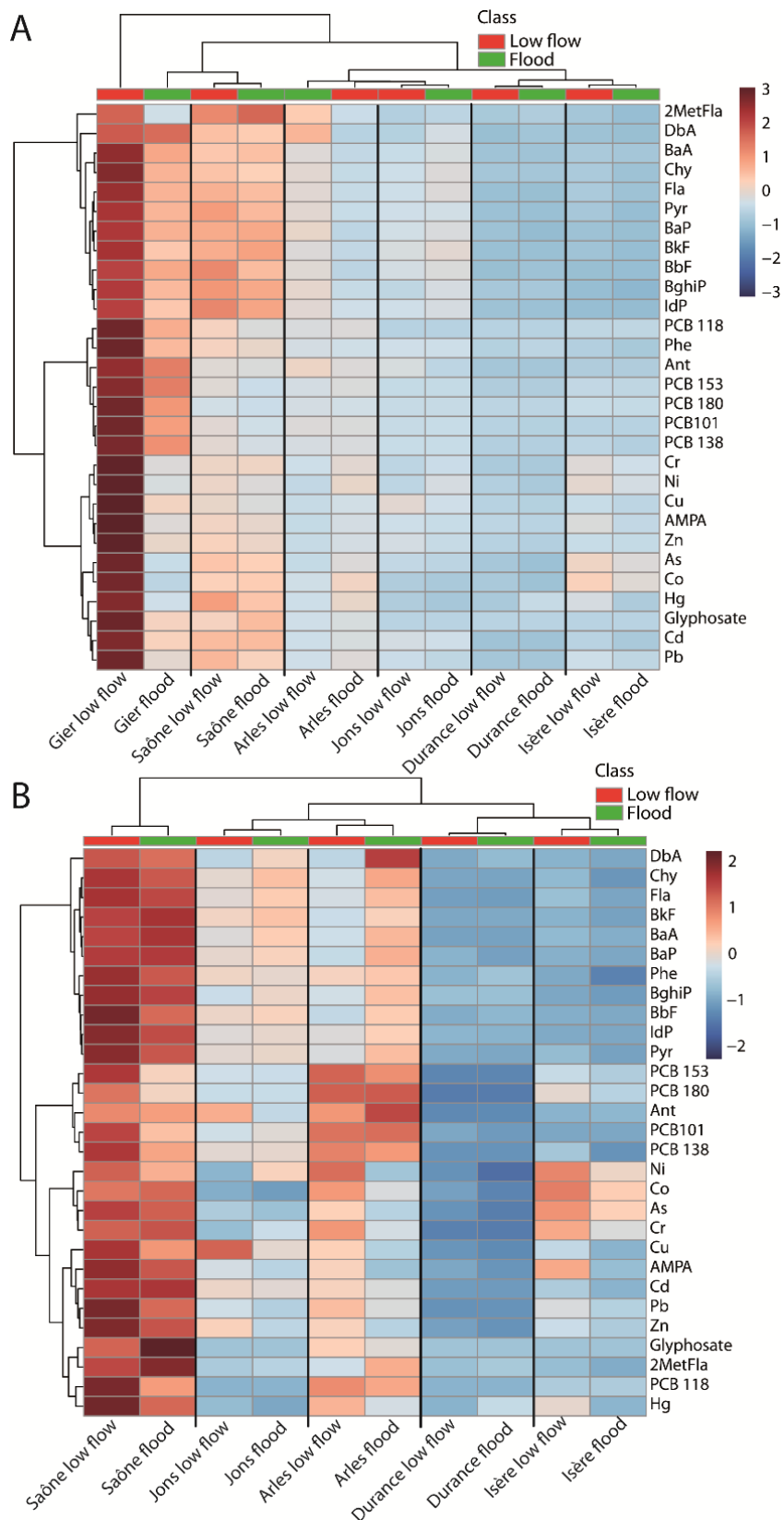


Figure 5. Heat Maps réalisées sur toutes les stations (A) et sans celle du Gier (B). Le nuancier de couleur renvoie au degré de contamination des stations par substance et régime hydrologique. Le bleu foncé évoque un très faible niveau de contamination, alors que le rouge foncé correspond à un très haut degré de contamination. Par conséquent, la distribution des stations sur l'axe des abscisses est fonction de leur intensité de contamination générale. La distribution des substances sur l'axe des ordonnées

manifeste des caractéristiques similaires entre elles exprimant des cocktails de contaminants (Delile et al., 2020).

Notons que par cette méthode des Heat Maps nous identifions une nouvelle fois un accroissement du niveau de contamination des eaux du Rhône à Jons et Arles pour les HAP en régime de crue. Les eaux de la Durance ne ne présentent pas de cocktails de contamination spécifiques, contrairement à ce que nous avons pu observer avec la méthode des spectres chimiques (Fig. 4H). Enfin, l’empreinte de l’Isère se caractérise par un enrichissement en Ni, Co, As et Cr.

2.6.5. Discrimination des tendances quantitatives et qualitatives de contamination par les statistiques multivariées

Une synthèse des quatre méthodes de traitement des données sur les substances auxquelles nous avons eu recours dans le cadre de l’évaluation des tendances spatiales de contamination est proposée dans le tableau 1. Globalement, deux catégories de tendances ont été déduites de ces travaux :

- Les tendances quantitatives destinées à évaluer le degré de contamination générale (toutes substances confondues) des stations afin de les hiérarchiser ;
- Les tendances qualitatives destinées à identifier les cocktails chimiques propres à chacune des stations et ainsi préciser les spécificités des sous-bassins versants du Rhône.

Tableau 1. Synthèse des méthodes employées. Vers une discrimination des tendances quantitatives et qualitatives de contamination par les statistiques multivariées. Les cellules à fond vert sont celles associées à la méthode de traitement des données qui présente le plus de points positifs pour l’évaluation des tendances quantitatives (l’ACP) d’une part, et les tendances qualitatives d’autre part (les Heat Maps).

		Boxplots	ACP	Spectres chimiques	Heat Maps
TENDANCES QUANTITATIVES	Degré de contamination générale	+	++	+	+
	Influence des conditions hydrologiques	+	++	-	-
	Validation statistique	-	+	-	+
	Lisibilité et expression visuelle	-	+	-	++
TENDANCES QUALITATIVES	Cocktails chimiques	-	+	++	++
	Influence des conditions hydrologiques	+	+	+	+
	Validation statistique	-	+	-	+
	Lisibilité et expression visuelle	-	-	+	++

De manière à explorer les avantages et limites des différentes méthodes de traitement des données, ces deux catégories de tendances ont été subdivisées en quatre critères : (i) la possibilité d’évaluer (+)

ou non (-) le degré de contamination générale / les cocktails chimiques, (ii) la validation statistique des tendances observées, (iii) l'influence des conditions hydrologiques et (iv) la lisibilité et expression visuelle des résultats.

Les méthodes les plus abouties et performantes sont l'ACP et les Heat Maps puisqu'elles répondent positivement à presque l'intégralité des critères qui leur ont été soumis. Les seules exceptions observées, à savoir la lisibilité et l'expression visuelle des résultats par l'ACP à propos des tendances qualitatives, ainsi que l'identification par les Heat Maps de l'influence des conditions hydrologiques sur les tendances quantitatives, rendent complémentaires ces deux méthodes. En effet, l'ACP apparaît la plus adaptée pour l'évaluation des tendances quantitatives, alors que les Heat Maps sont davantage pertinentes en ce qui concerne l'identification des tendances qualitatives. Ces conclusions ne sont pas surprenantes puisque ces deux méthodes de traitement des données reposent sur des bases statistiques de type multivariées, alors que les boxplots et les spectres géochimiques font intervenir les données brutes mesurées. Ces deux derniers modes de représentation des données présentent l'intérêt de confronter les résultats/interprétations acquis par les méthodes statistiques aux données brutes d'origine.

L'ensemble des résultats acquis par ces différentes méthodes de traitement des données a été valorisé dans le cadre d'un article scientifique qui présente également les données obtenues sur l'évaluation des flux de contaminants (Delile et al., 2020).

3. SPECIFICITES DU RHÔNE VIS-A-VIS DES GRANDS FLEUVES FRANCAIS

Le second aspect que nous avons développé au sein de cette action s'inscrit dans la continuité des travaux décrits plus haut puisqu'il s'agit de mettre en perspective les tendances spatiales de contamination du Rhône dans un contexte national. Plus précisément, il est question de comparer les données de contaminants acquises sur le Rhône avec celles des autres grands fleuves français, c'est-à-dire la Garonne, la Loire et la Seine à leur embouchure (Tableau 2).

Tableau 2. Principales caractéristiques des grands fleuves français (Delile et al., 2020 ; Dendievel et al., 2020).

Fleuve	Longueur (km)	Taille bassin versant (km ²)	Module (m ³ s ⁻¹)	Flux MES (Mt an ⁻¹)	Population (millions)	Principales villes
Rhône	545	89 011	1620	0.1-10	12.2	Genève, Lyon, Valence, Avignon, Arles
Garonne	529	51 257	650	0.9-3	5.9	Toulouse, Agen, Bordeaux
Loire	1006	110 726	870	0.4-0.7	14.3	St-Étienne, Nevers, Orléans, Tours, Angers,
Seine	775	65 366	600	0.2-0.6	20.1	Troyes, Paris, Rouen, Le Havre

3.1. Inventaire des données disponibles

Envisager une comparaison des concentrations en contaminants particuliers des eaux du Rhône avec celles d'autres fleuves français nécessite quelques prérequis en amont et en particulier sur la nature des sédiments à considérer selon leur type/nature (ex. MES, sédiments de surface, carottes). En effet, il est bien connu aujourd'hui que les caractéristiques physico-chimiques intrinsèques aux différents types de sédiments (granulométrie, % d'aluminium ou de carbone organique particulaire (COP), condition d'oxydo-réduction, etc.) influencent les résultats d'une telle comparaison (Pereira-Ramos, 1989 ; Horowitz, 1991 ; Meybeck et al., 1992 ; Du Laing et al., 2009). Or, les données disponibles sur les substances mesurées dans les sédiments fluviaux français proviennent en grande partie du réseau de contrôle de surveillance (RCS) de la qualité des eaux qui, depuis les années 1970, a eu recours à (i) des sédiments de surface fraîchement déposés (de type dépôts de banc de convexité ou de levées), (ii) des MES obtenues par centrifugation en continu et (iii) des dépôts de plaine d'inondation prélevés en surface (tableau 3). A ces données viennent s'ajouter celles issues de « laisses de crue » ou de carottages (Meybeck et al., 2016). Ces différentes catégories de matériel d'étude résultent d'autant de processus de transport, de dépôt et d'évolution post-dépositionnelle des particules qui affectent leur nature, et en conséquence les conditions d'adsorption et de désorption des substances (Du Laing et al., 2009).

A partir de ces jeux de données existants, nous avons sélectionné dans notre base de données ceux qui sont issus de sédiments prélevés à l'extrémité aval des hydrosystèmes fluviaux, sans qu'ils soient pour autant trop affectés par le gradient salin des milieux estuariens. Les localisations des prélèvements sont disponibles dans le tableau 4 ci-dessous. Pour le Rhône, nous avons eu recours aux données produites sur les MES échantillonnées à la station d'Arles/SORA (Fig. 1, tableau 4). Les effets de salinité des eaux aux embouchures peuvent modifier la réactivité, et plus précisément la solubilité, des contaminants et donc altérer leurs équilibres de partition dissous/particulaire. Une fois ce filtre opéré, la relative rareté des données disponibles a nécessité d'incorporer différents types de matériels sédimentaires dans notre base de données incluant des MES, mais aussi des sédiments de surface et de dragage (tableau 4). Pour cette même raison, nous avons considéré des échantillons de sédiments généralement prélevés entre 2000 et 2018 (tableau 4). Les substances recherchées dans le cadre de cette étude comparative sont identiques à celles investiguées dans la première partie de ce livrable (tableau 4 et annexe 1) :

- les 7 PCBi : PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180;
- 12 des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA (INERIS, 2005) : anthracène, phénanthrène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indeno(1,2,3-cd)pyrène ;
- 9 ETM : As, Co, Cr, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb et Hg.

Les jeux de données auxquels nous avons eu recours sont en partie issus du RCS et proviennent donc des Agences de l'Eau de Loire-Bretagne, d'Adour-Garonne et de Seine-Normandie pour les trois fleuves concernés. En ce qui concerne le Rhône, nous nous sommes appuyés sur les données produites depuis 2009 dans le cadre de l'OSR à la station d'Arles/SORA (tableau 4). Les Agences de l'Eau ont réalisé des campagnes de prélèvement depuis la fin des années 1970 tout au long des fleuves. Des discontinuités temporelles et spatiales existent néanmoins : les sédiments et les MES de la Seine ont été suivis très tôt, dès 1976 de façon ponctuelle, puis à partir de 1981 de façon continue ; plusieurs campagnes d'analyses se sont également déroulées sur la Loire et la Garonne entre 1981 et 1984, mais elles ont ensuite été interrompues et n'ont repris qu'à partir de 1993 – 1995 ; les prélèvements de sédiments sur le Rhône ont débuté entre 1991 et 1997 aussi (Tronczyński et Héas-Moisin, 1996), mais il faudra attendre 2008 pour avoir un suivi régulier et systématique des MES réalisées à la station d'Arles dans le cadre de l'OSR (Mourier, 2019). L'ensemble des données ainsi produites par les Agences de l'Eau sont centralisées sur le serveur national Naiades (www.naiades.eaufrance.fr). Une synthèse des données pour le Rhône, la Seine, la Loire et la Garonne issues du serveur Naiades est disponible dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3. Synthèse des données issues de la base nationale Naïades en vue d'une inter-comparaison des tendances de contamination des quatre principaux fleuves français (Mourier, 2019). Cette base de données est dédiée au suivi des contaminants dans les sédiments et les MES.

Corridor fluvial	Type de matrice	Indicateurs suivis	Chronologie
Rhône	Sédiments	7 PCBi	Depuis 1993 A partir de 1997 pour le PCB 105 ; 2006 pour les autres A partir de 1987 2005 puis 2010 (Fe, Al) 2011
	Sédiments	PCB-DL	
	Sédiments Sédiments MES	ETM Métalloïdes éléments majeurs 7 PCBi+ETM	
Seine	Sédiments	7 PCBi	Depuis 1993 A partir de 2006 A partir de 1982 A partir de 1982 (Fe, Mn, Ca, Se) puis 1993 2008
	Sédiments	PCB-DL	
	Sédiments Sédiments MES	ETM Métalloïdes éléments majeurs Uniquement ETM	
Loire	Sédiments	7 PCBi	Depuis 1992 A partir de 2001 A partir de 1981 A partir de 1982 (Fe, Mn, Ca, Sn) puis 2004 1993 (MMI + Sn) puis 2005
	Sédiments	PCB-DL	
	Sédiments Sédiments MES	ETM Métalloïdes éléments majeurs ETM, métalloïdes éléments majeurs 7PCBi	
Garonne	Sédiments	7 PCBi	Depuis 1992 A partir de 1999 A partir de 1981 A partir de 1981 (Fe, Mn, Ca) puis 2007 Depuis 1997 Depuis 1993
	Sédiments	PCB-DL	
	Sédiments Sédiments MES	ETM Métalloïdes éléments majeurs ETM 7 PCBi	

La seconde source d'information que nous avons sollicitée correspond aux articles scientifiques et en particulier les « data papers » qui ont vocation à compiler les données disponibles dans la littérature scientifique.

Le tableau 4 ci-dessous synthétise les principales informations spécifiques à la base de données que nous avons élaborée en précisant le nombre de données collectées, la nature des sédiments analysés, l'étendue des périodes d'échantillonnage et les sources de données sollicitées en fonction des 28 substances recherchées pour chacun des quatre fleuves mentionnés plus haut. Globalement, les principales sources (annexe 2) qui ont été sollicitées pour la conception de la base de données se répartissent de la manière suivante :

- les PCBi : nous avons eu recours aux données collectées dans le cadre des travaux de Dendievel et al. (2019) sur l'inter-comparaison de la pollution des fleuves français (INTERPOL). Les données sont disponibles librement à l'adresse suivante : <https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.904277>;

- les ETM : les jeux de données les plus complets pour la Garonne et la Loire sont disponibles respectivement dans les études de Larosse et al. (2010) et de Coyne et al. (2016), tandis que la Seine a été documentée à partir de la base de données Naïades ;

- les HAP : cette même base de données nationale sur la qualité des eaux de surface (Naiades) a permis de documenter la Loire et la Seine, alors que la Garonne a bénéficié d'articles scientifiques plus anciens.

Tableau 4. Synthèse des données collectées dans la base de données pour identifier les spécificités du Rhône vis-à-vis des autres grands fleuves français (Garonne, Loire, Seine). Le nombre d'échantillons (n) pour les PCBi et HAP correspond aux substances comptabilisées de manière individuelle.

	Substances	n	Nature	Chronologie	Sites d'échantillonnage	Source
GARONNE	PCBi	85	MES, sédiments de surface	2009-2018	Transect dans l'estuaire depuis le Phare de Richard jusqu'à Couthures-sur-Garonne	Dendievel et al. (2019)
	HAP	273	Sédiments de surface	1993-2000	Transect dans l'estuaire depuis Bordeaux jusqu'à Le Verdon-sur-Mer	Budzinski et al. (1997) et Soclo et al. (2000)
	As	297	Sédiments de surface	1998-2012	Transect dans l'estuaire depuis Bordeaux jusqu'à Le Verdon-sur-Mer	Larosse et al. (2010)
	Co	21	MES	1983-2007	La Réole, Bordeaux	Masson (2007), Grousset et al. (1999)
	Cr	323	Sédiments de surface	1998-2007	Transect dans l'estuaire depuis Bordeaux jusqu'à Le Verdon-sur-Mer	Larosse et al. (2010)
	Ni	323	Sédiments de surface	1998-2007	Transect dans l'estuaire depuis Bordeaux jusqu'à Le Verdon-sur-Mer	Larosse et al. (2010)
	Cd	323	Sédiments de surface	1998-2007	Transect dans l'estuaire depuis Bordeaux jusqu'à Le Verdon-sur-Mer	Larosse et al. (2010)
	Cu	321	Sédiments de surface	1998-2007	Transect dans l'estuaire depuis Bordeaux jusqu'à Le Verdon-sur-Mer	Larosse et al. (2010)
	Zn	323	Sédiments de surface	1998-2007	Transect dans l'estuaire depuis Bordeaux jusqu'à Le Verdon-sur-Mer	Larosse et al. (2010), Larrose (2011)
	Pb	323	Sédiments de surface	1998-2007	Transect dans l'estuaire depuis Bordeaux jusqu'à Le Verdon-sur-Mer	Larosse et al. (2010)
	Hg	229	Sédiments de surface	1998-2007	Transect dans l'estuaire depuis Bordeaux jusqu'à Le Verdon-sur-Mer	Larosse et al. (2010)
LOIRE	PCBi	304	MES, sédiments de surface	2001-2016	Transect dans l'estuaire depuis Chalonnes-sur-Loire jusqu'à l'aval immédiat de Nantes	Dendievel et al. (2019)
	HAP	28	Sédiments de surface	2010	Saint-Géréon et Cordemais	Naiades
	As	285	Sédiments de surface	2012	Transect dans l'estuaire depuis Nantes jusqu'à Saint-Nazaire	Coynel et al. (2016)
	Co	2	Sédiments de surface	2010	Saint-Géréon et Cordemais	Naiades
	Cr	285	Sédiments de surface	2012	Transect dans l'estuaire depuis Nantes jusqu'à Saint-Nazaire	Coynel et al. (2016)
	Ni	285	Sédiments de surface	2012	Transect dans l'estuaire depuis Nantes jusqu'à Saint-Nazaire	Coynel et al. (2016)
	Cd	285	Sédiments de surface	2012	Transect dans l'estuaire depuis Nantes jusqu'à Saint-Nazaire	Coynel et al. (2016)
	Cu	285	Sédiments de surface	2012	Transect dans l'estuaire depuis Nantes jusqu'à Saint-Nazaire	Coynel et al. (2016)
	Zn	285	Sédiments de surface	2012	Transect dans l'estuaire depuis Nantes jusqu'à Saint-Nazaire	Coynel et al. (2016)
	Pb	285	Sédiments de surface	2012	Transect dans l'estuaire depuis Nantes jusqu'à Saint-Nazaire	Coynel et al. (2016)
	Hg	285	Sédiments de surface	2012	Transect dans l'estuaire depuis Nantes jusqu'à Saint-Nazaire	Coynel et al. (2016)

SEINE	PCBi	1153	MES, sédiments de surface et de dragage	2000-2018	Transect dans l'estuaire depuis Rolleboise jusqu'au Havre	Dendievel et al. (2019)
	HAP	379	Sédiments de surface	2009-2017	Transect dans l'estuaire depuis Poses jusqu'à Berville-sur-Mer	Naiades, Briand et al. (2016)
	As	27	Sédiments de surface	2009-2017	Transect dans l'estuaire depuis Poses jusqu'à Berville-sur-Mer	Naiades
	Co	27	Sédiments de surface	2009-2017	Transect dans l'estuaire depuis Poses jusqu'à Berville-sur-Mer	Naiades
	Cr	27	Sédiments de surface	2009-2017	Transect dans l'estuaire depuis Poses jusqu'à Berville-sur-Mer	Naiades
	Ni	27	Sédiments de surface	2009-2017	Transect dans l'estuaire depuis Poses jusqu'à Berville-sur-Mer	Naiades
	Cd	27	Sédiments de surface	2009-2017	Transect dans l'estuaire depuis Poses jusqu'à Berville-sur-Mer	Naiades
	Cu	27	Sédiments de surface	2009-2017	Transect dans l'estuaire depuis Poses jusqu'à Berville-sur-Mer	Naiades
	Zn	27	Sédiments de surface	2009-2017	Transect dans l'estuaire depuis Poses jusqu'à Berville-sur-Mer	Naiades
	Pb	27	Sédiments de surface	2009-2017	Transect dans l'estuaire depuis Poses jusqu'à Berville-sur-Mer	Naiades
Hg	27	Sédiments de surface	2009-2017	Transect dans l'estuaire depuis Poses jusqu'à Berville-sur-Mer	Naiades	
RHÔNE	PCBi	102	MES	2008-2018	Arles/SORA	OSR
	HAP	66	MES	2008-2018	Arles/SORA	OSR
	As	175	MES	2008-2018	Arles/SORA	OSR
	Co	175	MES	2008-2018	Arles/SORA	OSR
	Cr	175	MES	2008-2018	Arles/SORA	OSR
	Ni	175	MES	2008-2018	Arles/SORA	OSR
	Cd	173	MES	2008-2018	Arles/SORA	OSR
	Cu	175	MES	2008-2018	Arles/SORA	OSR
	Zn	175	MES	2008-2018	Arles/SORA	OSR
	Pb	175	MES	2008-2018	Arles/SORA	OSR
Hg	164	MES	2008-2018	Arles/SORA	OSR	

3.2. Éléments de définition des seuils toxicologiques et du risque environnemental

3.2.1. Les seuils toxicologiques

Afin d'évaluer le risque environnemental potentiel des 28 substances investigués dans la présente étude, nous avons comparé leurs concentrations à des valeurs seuils environnementales. Par risque environnemental, nous retiendrons la définition apportée par Poulier et al. (2018a) sur « la possibilité qu'une substance chimique présente dans le milieu provoque des effets délétères sur les organismes aquatiques ». Une valeur seuil environnementale se définit quant à elle comme la concentration d'une substance donnée à partir de laquelle des effets néfastes pour le biote peuvent être attendus.

Il est important de préciser qu'à l'heure actuelle il n'existe pas de valeur réglementaire officielle en France ou en Europe (Brack et al., 2017) pour évaluer le risque environnemental lié aux substances associées aux sédiments dans les écosystèmes aquatiques. Toutefois, il existe un nombre important de valeurs guides environnementales (VGE) (en anglais SQG pour Sediment Quality Guidelines) qui sont des valeurs indicatives non réglementaires proposées dans la littérature scientifique ou par des organismes français ou étrangers. L'établissement de ces VGE repose sur des tests écotoxicologiques de type dose-réponse, des évaluations écologiques sur le terrain et/ou des traitements statistiques (Radakovitch et al., 2017). Les VGE pour les sédiments sont généralement fondées sur des seuils écotoxicologiques (Lionard et Coquery, 2015) établis soit (i) à partir de bioessais réalisés en phase dissoute et corrigés de la constante d'équilibre de partage de la substance entre sédiments et phase dissoute (i.e. équilibre entre la fraction adsorbée sur les particules sédimentaires, considérée comme non biodisponible, et la fraction dissoute dans l'eau interstitielle du sédiment, considérée comme biodisponible) ; (ii) soit à partir de bioessais réalisés directement sur sédiment, prenant en compte la protection des organismes benthiques, et ceci pour différents milieux, contaminants et types de matériels sédimentaires.

Lorsque les deux types de VGE sont disponibles, Lionard et Coquery (2014) recommandent de recourir aux seuils écotoxicologiques obtenus directement dans la phase particulaire. A ce titre, Poulier et al. (2018a) précisent que la Predicted No Effect Concentration (PNEC), qui est la concentration prédite sans effet ou la plus forte concentration d'une substance sans effet pour l'environnement, est la valeur la plus largement utilisée au niveau européen. 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. Notre étude portant sur l'analyse des MES, 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, cf. compilation en annexe 3). Brièvement, il s'agit de considérer en priorité les résultats des tests de toxicité chronique (effets à long terme de la substance sur les organismes vivants) en ayant recours à la NOEC la plus faible disponible (No Observed Effect Concentration : la plus forte concentration testée à laquelle aucun effet sur l'organisme vivant n'a été observé) ou par défaut on utilise des résultats de tests de toxicité aiguë (effets à court terme de la substance sur les organismes vivants) avec la CL50 la plus faible disponible (concentration tuant 50 % des individus testés). Puis, un facteur d'extrapolation (aussi appelé facteur de sécurité) est appliqué à la NOEC ou à la CL50 (annexe 3) afin de minorer le seuil toxicologique et ainsi se donner une plus grande sécurité vis-à-vis de la confiance accordée à la valeur de toxicité mesurée. Ce facteur est inversement corrélé au nombre et à la qualité des données disponibles.

Les essais sur les organismes benthiques étant peu répandus, les PNEC sédiment ($PNEC_{sed}$) ne sont disponibles que pour quelques substances (annexes 3). A défaut, les $PNEC_{eau}$ sont utilisées et corrigées de la constante de partage de la substance entre sédiment et eau (coefficient de partition entre l'eau et les solides nommé Koc) selon l'équation suivante (Dulios et Andres, 2012) : $PNEC_{sed} = PNEC_{eau} \times 2.6 \times (0.615 + 0.019 \times Koc)$.

A l'annexe 3, les PNEC sédiment sont nommées « PNEC/QSed » et celles dérivées de la méthode du coefficient de partage à l'équilibre sont désignées « PNEC_{Sed} ».

Quand aucune PNEC n'est disponible, nous avons utilisé les EAC (Ecotoxicological Assessment Criteria) de la convention OSPAR (Commission OSPAR, 2009). Ces EAC correspondent à la concentration particulière d'une substance en dessous de laquelle on ne s'attend à aucun effet chronique sur les espèces marines. Les concentrations inférieures aux EAC présentent donc un faible risque de provoquer des effets biologiques inacceptables. Lorsque les EAC recherchées ne sont pas disponibles, nous nous sommes référés aux ERL (Effects Range Low) de l'Agence américaine pour la protection de l'environnement (US EPA). Lorsque la concentration particulière d'un micropolluant est inférieure à ce seuil environnemental, on relève rarement des effets préjudiciables sur les organismes. Nous renvoyons le lecteur de désireux de précisions supplémentaires sur ces deux valeurs seuils environnementales OSPAR (EAC et ERL) à la section 4 (« valeurs seuil environnementales ») de l'annexe 1 dans Poulier et al. (2018a).

Pour les ETM dans les sédiments, il est d'usage d'avoir recours à la Threshold Effect Concentration (TEC) et à la Probable effect concentration (PEC) qui sont la référence aux Etats-Unis et au Canada (Mac Donald et al., 2000). La TEC renvoie aux concentrations seuils produisant un effet. En d'autre terme, elle correspond à une concentration en dessous de laquelle on ne se s'attend pas à observer des effets. La PEC correspond aux concentrations produisant un effet probable, c'est-à-dire à une concentration à partir de laquelle une forte probabilité d'avoir des effets est attendue. L'annexe 3 présente les valeurs TEC et PEC des substances d'intérêt dans cette étude.

Rappelons que ces seuils nécessitent d'être considérés avec précaution car le mélange de contaminants auquel sont soumis les organismes dans les milieux réels (effet cocktail) peut avoir un effet plus important que la simple considération individuelle des seuils établis pour chaque contaminant lors des bioessais (Escher et al., 2020). D'autre part, comme nous l'avons dit plus haut, les VGE sont établies pour des communautés benthiques se développant à l'interface eau-sédiment. Or, il n'existe pas à ce jour d'étude ayant vérifié la compatibilité de ces seuils établis sur des sédiments déposés (sédiments immobiles) avec les MES dans la colonne d'eau (sédiments mobiles) (Radakovitch et al., 2017).

3.2.2. Evaluation du risque environnemental

Nous suivons ici la définition du risque environnemental fournie par l'ECHA (2016) (European Chemicals Agency) et l'INERIS (2020, <https://www.ineris.fr/fr/risques/comment-evaluer-risque/evaluer-risque-chronique>) qui estime le risque comme le produit des dangers que présentent les effets préjudiciables des substances sur l'environnement et la santé et leur degré d'exposition à ces substances. La notion de risque exprime donc la probabilité d'un impact sur la santé ou les écosystèmes à partir de l'estimation des effets et des expositions. De cette manière, l'évaluation du risque consiste à calculer pour chaque substances le rapport entre ses effets et ses expositions afin d'établir un indicateur nommé quotient (ou ratio) de risque. Cet indicateur a été calculé pour les 28 substances en faisant le rapport entre les concentrations médianes des contaminants mesurées dans les MES (MEC : MEasured Concentration) et les valeurs seuils environnementales (PNEC, EAC, ERL, TEC et PEC) (annexe 3). Selon que le quotient de risque soit supérieur ou inférieur à 1, le risque est jugé respectivement inacceptable et acceptable (INERIS, 2020).

L'intensité du risque environnemental de chaque micropolluant a été évaluée selon la valeur de son quotient de risque en suivant les classes établies au Tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5. Evaluation du risque environnemental à partir du quotient de risque de chaque substance

Quotient de risque	Intensité du risque
< 0.1	faible
0.1 - 1	acceptable, même si la vigilance est nécessaire
1 - 10	excessif
> 10	inacceptable

3.3. Spécificités de la contamination particulaire du Rhône vis-à-vis de la Garonne, la Loire et la Seine

Cette section est dédiée à présenter les résultats obtenus à partir du traitement de la base de données sur la contamination des grands fleuves français. A cet égard, pour chacune des 28 substances d'intérêt, nous avons choisi d'utiliser la valeur médiane des séries de données du Rhône, de la Garonne, de la Loire et de la Seine. L'intérêt de recourir à la médiane plutôt qu'à la moyenne est de limiter l'influence des valeurs extrêmes des séries de données que nous avons compilées. En d'autres termes, la médiane permet de s'affranchir des valeurs aberrantes des jeux de données.

Les résultats ainsi acquis sont présentés dans les sections suivantes en fonction des familles de substances : les PCB_i, les HAP et enfin les ETM. Pour chacune d'entre elles, nous avons comparé dans un premier temps les niveaux de concentrations des substances individuels mesurés sur la phase particulaire des eaux des quatre grands fleuves français (station au niveau de leur embouchure ou le plus à l'aval du bassin versant sans influence saline). Puis, les valeurs des quotients de risque ont été reportées sur une seconde série de graphiques afin d'avoir un aperçu sommaire du risque environnemental potentiel que font porter les substances chimiques sur les organismes aquatiques. Enfin, dans un troisième temps, nous avons évalué la situation du Rhône vis-à-vis des trois autres fleuves en normalisant les concentrations médianes des substances des trois cours d'eau à celles du Rhône. Par ce procédé, il est possible d'estimer l'enrichissement ou l'appauvrissement relatif en contaminants des eaux du Rhône par rapport à celles des autres grands fleuves français.

3.3.1. Les polychlorobiphényles indicateurs (PCBi)

D'après les figures 6 et 7, la Seine est le fleuve français le plus contaminé en PCB_i (valeur médiane $\Sigma_7\text{PCBi} = 50 \mu\text{g kg}^{-1}$), alors que la Garonne est le moins pollué ($\Sigma_7\text{PCBi} = 6.4 \mu\text{g kg}^{-1}$). La Loire et le Rhône présentent des niveaux de contamination intermédiaires et globalement similaires puisque leur concentration médiane de $\Sigma_7\text{PCBi}$ est, respectivement, de 11.3 et 15.5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Fig. 6).

Ce classement du niveau de contamination aux PCB des fleuves français est valable à la fois pour les 7 congénères et la somme des 7 PCB_i (notée $\Sigma_7\text{PCBi}$). En effet, la figure 7 montre que la Seine est particulièrement sujette à une pollution aux PCB car elle affiche des concentrations en moyenne 3.6 fois plus élevées par rapport à celles du Rhône. L'écart observé le plus important entre ces deux fleuves concerne le PCB 118, qui est six fois plus concentré dans la Seine, et le moins important concerne les

PCB 180 et 28 dont la concentration est seulement 2.5 fois supérieure à celle du Rhône. Le niveau de contamination aux PCB de la Loire est proche de celui du Rhône, puisque les concentrations médianes des 7 congénères dans ses sédiments d'embouchure sont en moyenne inférieures de 23 % à celles du Rhône. Enfin, les concentrations médianes des 7 PCB_i dans l'estuaire de la Garonne sont en moyenne inférieures de 62 % à celles du Rhône (Fig. 7).

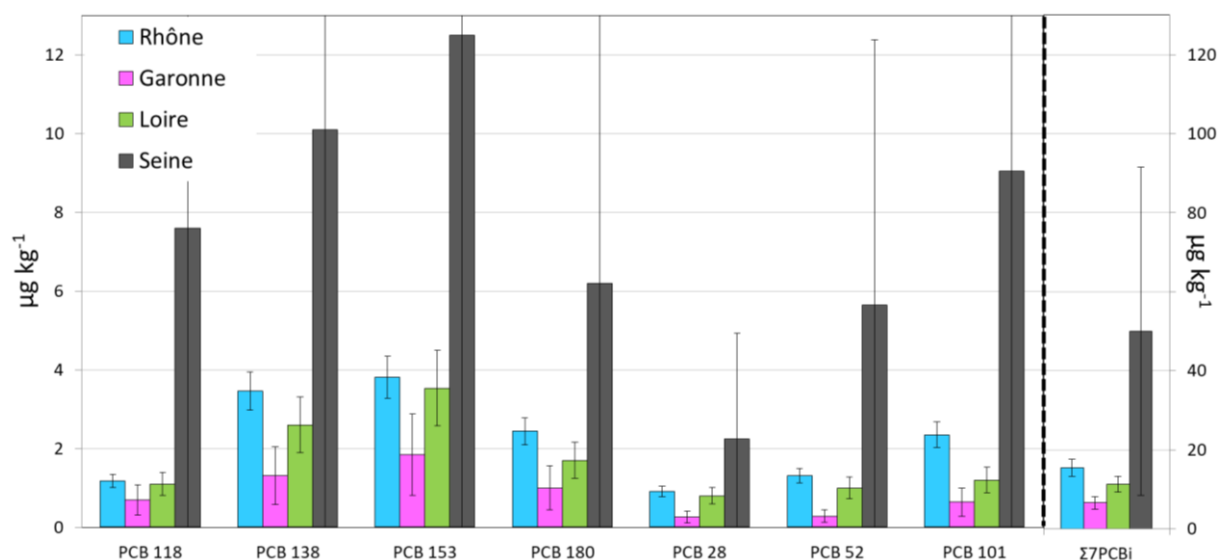


Figure 6. Inter-comparaison des concentrations médianes des 7 PCB_i (échelle des ordonnées de gauche) et de leur somme (échelle des ordonnées de droite) dans la fraction solide des eaux du Rhône (MES), de la Garonne (MES et sédiments de surface), de la Loire (MES et sédiments de surface) et de la Seine (MES, sédiments de surface et de dragage). Les barres d'erreur verticales correspondent aux incertitudes des mesures (en %) qui ont été estimées à partir des séries de données de chaque congénère et pour chaque fleuve selon la méthode développée par Delile et al. (2020) (voir la section intitulée « Uncertainty computation of the micropollutant fluxes » du matériel supplémentaire pour plus d'informations).

Le risque environnemental potentiel que porte la contamination aux PCB des principaux fleuves français est évalué à l'aide des quotients de risque des 7 congénères indicateurs (Fig. 8). Cet indicateur a été calculé à partir des valeurs EAC puisqu'aucun autre seuil environnemental n'est disponible pour les PCB_i (annexe 3). Si l'on considère la distribution générale des quotients de risque des quatre fleuves, nous estimons que le risque environnemental porté par les concentrations des 7 PCB_i est globalement maîtrisé, à l'exception de la Seine qui apparaît excessif. En effet, la moyenne des quotients de risque des 7 PCB_i pour la Seine, le Rhône, la Loire et la Garonne est respectivement de 3, 0.6, 0.5 et 0.3.

Cependant, si l'on considère individuellement les EAC des 7 PCB_i, le risque environnemental des quatre plus grands fleuves français peut être considéré comme (Fig. 8) :

- faible pour le PCB 153: le Rhône, la Loire et la Garonne présentent des quotients de risque inférieurs à 0.1. Le risque est considéré comme acceptable pour la Seine, même si la vigilance est nécessaire, en raison d'un quotient de risque de 0.3 ;

- acceptable, même si la vigilance est nécessaire, pour les PCB 138, 180, 28, 52 et 101 : le Rhône, la Loire et la Garonne présentent des quotients de risque compris entre 0.1 et 1. A l'exception du PCB 180, la Seine présente un risque nettement plus élevé pour ces congénères car leurs quotients de risque se situent entre 1 et 10 ;

- excessif pour le PCB 118 : le Rhône, la Loire et la Garonne présentent des quotients de risque compris entre 1 et 10. Avec un quotient de risque de 13, le risque environnemental pour la Seine au regard de ce congénère est qualifié d'inacceptable. Cette évaluation du risque environnemental nécessite d'être considérée avec précaution car les incertitudes sur les concentrations médianes du PCB 118 sont systématiquement plus élevées que celles des 6 autres congénères. Cet écart entre les incertitudes du PCB 118 et celles des autres PCB_i est particulièrement élevé pour la Seine (60 points d'écart).

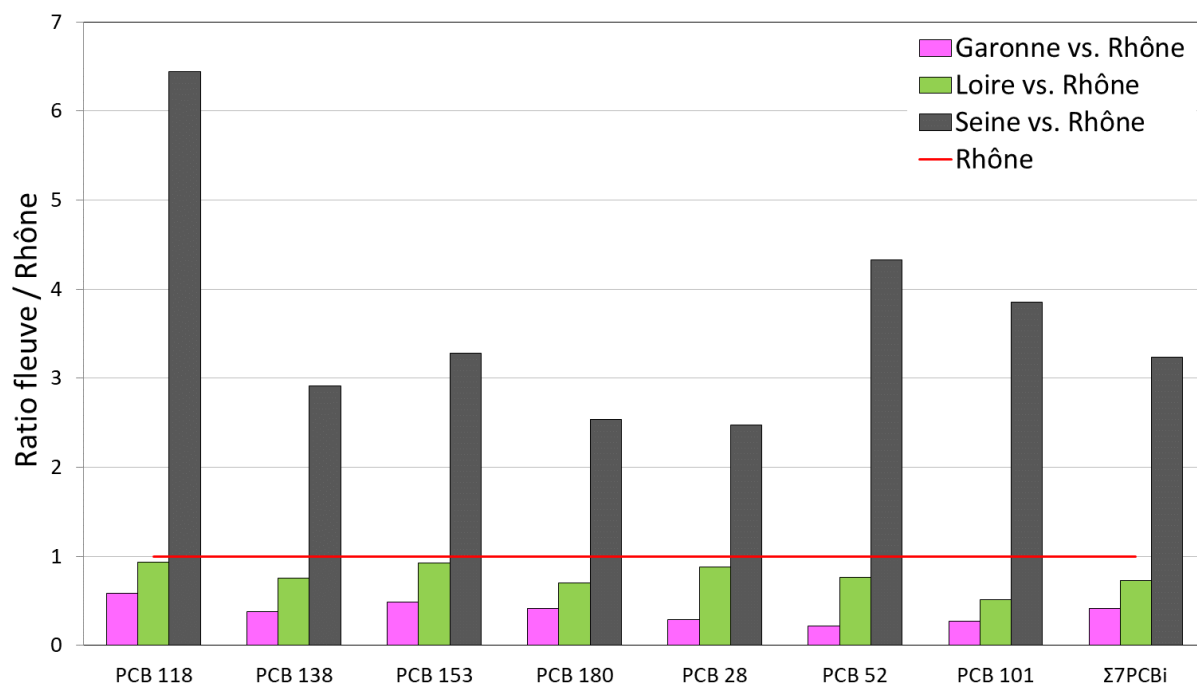


Figure 7. Niveau de contamination en PCB_i de la Garonne, la Loire et de la Seine vis-à-vis du Rhône (ligne rouge).

Les travaux de Dendievel et al. (2019) ont montré que les niveaux actuels de contamination aux PCB_i des quatre grands fleuves français sont actuellement les plus bas jamais mesurés depuis la mise en œuvre à partir de 1975 de réglementations nationales pour stopper l'usage des PCB. Globalement, en France, l'évolution historique de la contamination aux PCB des hydrosystèmes fluviaux se calque sur celle observée en Europe de l'ouest et dans le reste du monde, avec un accroissement continu des concentrations en PCB entre 1945 et 1975. Cette tendance retranscrit la production mondiale de PCB qui s'amorça dans les années 1930 pour culminer entre 1960 et 1975 (Dendievel et al., 2020). Par l'intermédiaire des sources directes de contamination aux PCB que sont la croissance urbaine et les activités industrielles, les milieux naturels ont parfaitement retranscrits cette pression croissante des activités humaines au cours du siècle dernier dont les effets se sont progressivement réduits dès les années 1980 sur la Seine et la Loire, et à partir des années 1990 sur le Rhône et la Garonne (Dendievel et al., 2020). La réduction tardive des niveaux de pollution aux PCB dans le Rhône au regard de l'évolution de la réglementation au niveau national pourrait s'expliquer par l'occurrence de différentes sources supplémentaires de contamination dans le bassin Rhodanien :

- environ 115 sites industriels identifiés ou suspectés au titre de leurs activités antérieures par la DRIRE Rhône-Alpes (Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) comme sources historiques potentielles de rejets de PCB. A titre d'exemple, nous pouvons citer l'entreprise Trédi, de traitement des déchets riches en PCB, qui était autorisée à rejeter jusqu'à 1500 g/jour de PCB en 1990, puis 500 g/jour entre 1991-1995 et enfin 5 g/jour à partir de 2008 (Meunier, 2008) ;

- contaminations accidentelles de la nappe phréatique au niveau de sites industriels et commerciaux abandonnés ou en cours de démantèlement. Ainsi, à Vaise, 300 L de pyralène ont été déversés en 1995 et 4000 L en 2008 à Vaulx-en-Velin (Dendievel et al., 2020) ;

- remobilisation lors des crues de sédiments hérités et contaminés aux PCB qui sont stockés dans les marges alluviales (bras morts, plaines alluviales) et certaines infrastructures hydrauliques (casiers Girardon) (Dendievel et al., 2020 ; Poulier et al., 2019 ; Delile et al., 2020).

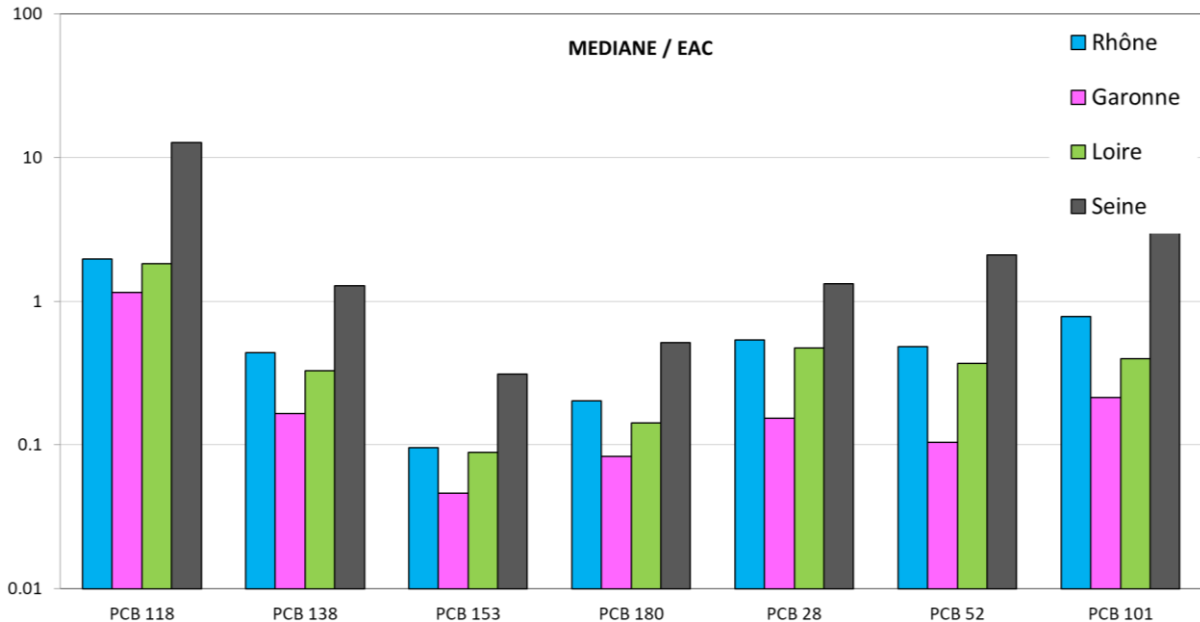


Figure 8. Distribution des quotients de risque des 7 PCBi pour le Rhône, la Garonne, la Loire et la Seine.

3.3.2. Les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP)

En ce qui concerne les HAP, la Seine se positionne une nouvelle fois comme le fleuve français le plus contaminé avec une valeur médiane de $\Sigma_{12}\text{HAP}$ de $1525 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Figs. 9 et 10). En seconde place, on trouve la Garonne et la Loire qui affichent une contamination aux HAP deux fois moins importante que celle de la Seine. En effet, leur concentration médiane de $\Sigma_{12}\text{HAP}$ est de 734 et $730 \mu\text{g kg}^{-1}$ respectivement (Figs. 9 et 10). Enfin, le Rhône est le fleuve français le moins affecté par les HAP avec une concentration médiane légèrement inférieure à celles de la Garonne et de la Loire. En comparaison avec la Seine, le Rhône est trois fois moins pollué en HAP ($\Sigma_{12}\text{HAP} = 508 \mu\text{g kg}^{-1}$) (Figs. 9 et 10).

Ce classement général de la contamination des fleuves français diffère légèrement lorsque l'on considère les HAP individuellement, à la seule exception de la Seine qui présente toujours des niveaux de concentrations supérieurs aux trois autres fleuves pour 11 des 12 HAP considérés (Figs. 9 et 10). En effet, la Loire surclasse la Seine pour le benzo(b)fluoranthène (BbF) avec une concentration médiane de 220 contre $157 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivement (Fig. 9). Si la Garonne et la Loire montrent un niveau de contamination semblable pour le $\Sigma_{12}\text{HAP}$, dans le détail on observe que la Garonne se positionne devant la Loire et le Rhône pour 10 HAP sur 12 (Figs. 9 et 10). Toute proportion gardée en raison des incertitudes assez larges des concentrations de la Garonne, ce constat signifie que les très fortes concentrations de chrysène (Chy) et surtout de BbF observées dans les eaux de la Loire compensent à elles seules les teneurs élevées de la Garonne pour les 10 autres HAP. Cette dernière observation est aussi valable pour le Rhône et la Loire qui affichent tous deux des concentrations médianes similaires pour 6 HAP sur 12 (écart inférieur à 20 % pour l'antracène, le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène) (Figs. 9 et 10). Le Rhône se positionne devant la Loire

uniquement pour le dibenzo(ah)anthracène (DbA) avec une concentration médiane supérieure de 25 %.

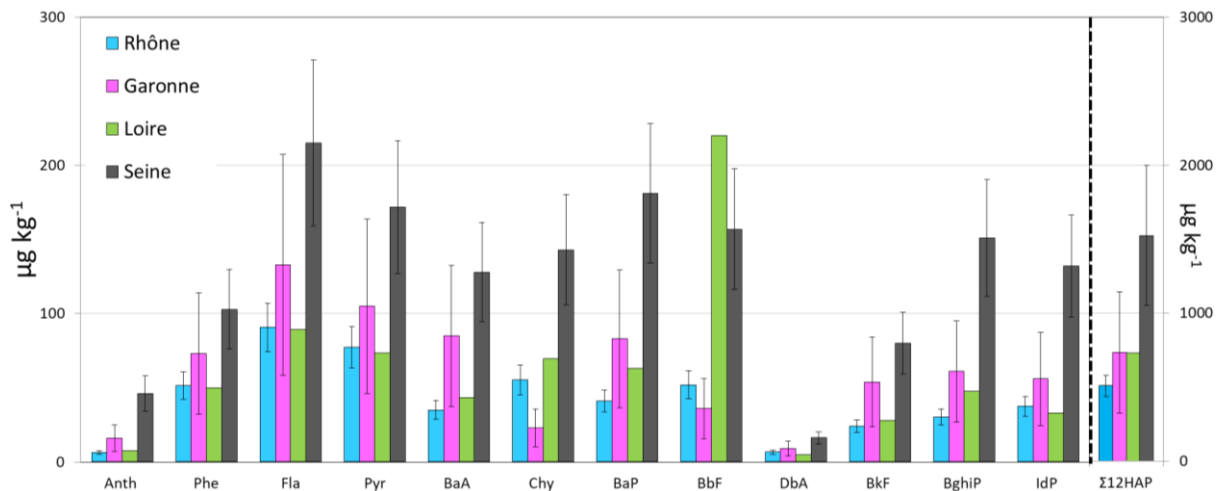


Figure 9. Inter-comparaison des concentrations des 12 HAP prioritaires (échelle des ordonnées de gauche) et de leur somme (échelle des ordonnées de droite) dans la fraction solide des eaux du Rhône (MES), de la Garonne (sédiments de surface), de la Loire (sédiments de surface) et de la Seine (sédiments de surface). Les barres d'erreur verticales correspondent aux incertitudes des mesures (en %) qui ont été estimées à partir des séries de données de chaque substance et pour chaque fleuve selon la méthode développée par Delile et al. (2020) (voir la section intitulée « Uncertainty computation of the micropollutant fluxes » du matériel supplémentaire pour plus d'informations).

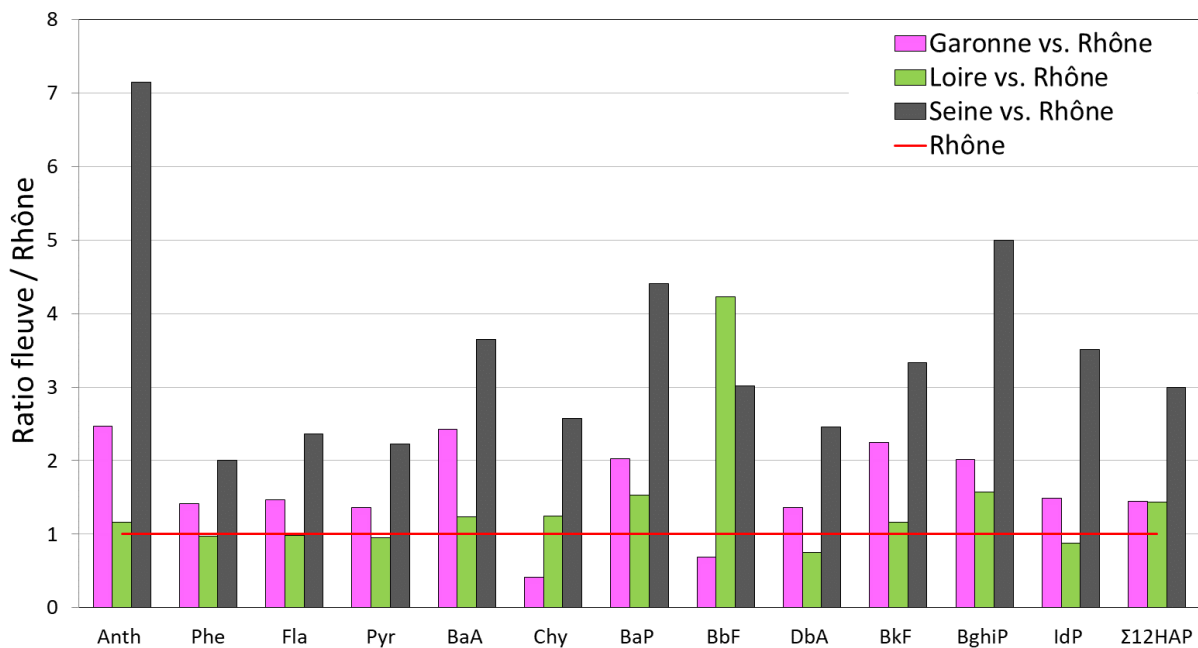


Figure 10. Niveau de contamination en HAP de la Garonne, la Loire et de la Seine vis-à-vis du Rhône (ligne rouge).

Le risque environnemental induit par la contamination aux HAP des principaux fleuves français est évalué à l'aide des quotients de risque qui ont été calculés à partir des PNEC de 10 HAP sur 12 (absence de PNEC pour le benzo(b)fluoranthène et le dibenzo(a,h)anthracène) (Fig. 11 et annexe 3). Au regard de la distribution générale des quotients de risque des quatre fleuves, nous estimons que le risque environnemental induit par les concentrations en HAP est globalement acceptable (quotients de risque majoritairement compris entre 0.1 et 1), à l'exception de la Seine dont le risque est considéré comme excessif pour l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène et le benzo(g,h,i)pérylène (quotient de risque entre 1 et 10) et même inacceptable pour le phénanthrène (quotient de risque > 10). En effet, la

moyenne des quotients de risque des HAP (hors phénanthrène) pour la Seine, le Rhône, la Loire et la Garonne est respectivement de 1,1, 0,3, 0,4 et 0,5.

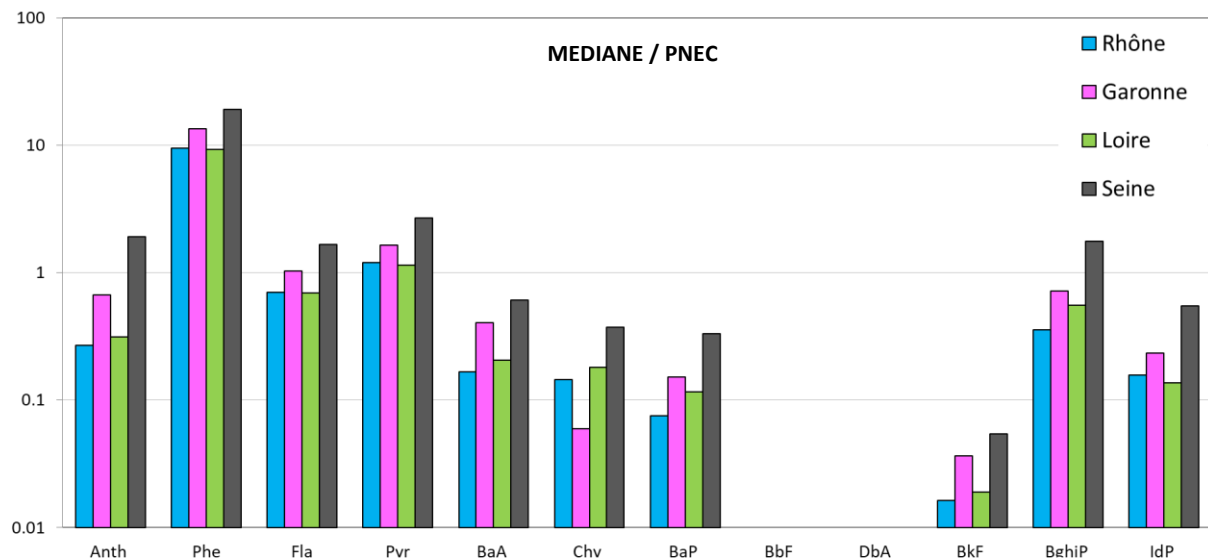


Figure 11. Distribution des quotients de risque des HAP pour le Rhône, la Garonne, la Loire et la Seine.

Cependant, si l'on considère individuellement les 10 HAP, le risque environnemental des quatre plus grands fleuves français peut être considéré comme (Fig. 11) :

- faible pour le benzo(k)fluoranthène ;
- acceptable, même si la vigilance est nécessaire, pour l'anthracène, le fluoranthène, le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(a)pérylène, le benzo(g,h,i)pérylène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène : le Rhône, la Loire et la Garonne présentent des quotients de risque compris entre 0.1 et 1. La Seine montre un risque nettement plus élevé pour l'anthracène, le fluoranthène et le benzo(g,h,i)pérylène car leurs quotients de risque se situent entre 1 et 10 ;
- excessif pour le pyrène : le Rhône, la Seine, la Loire et la Garonne présentent des quotients de risque compris entre 1 et 10 ;
- inacceptable pour le phénanthrène : le Rhône, la Seine, la Loire et la Garonne présentent des quotients de risque proches ou supérieurs à 10. Cette évaluation du risque environnemental nécessite d'être considérée avec précaution car la PNEC du phénanthrène est dérivée de la PNEC_{eau} qui elle-même a fait l'objet d'une correction par un facteur sécuritaire de 1000 (annexe 3).

3.3.3. Les éléments traces métalliques (ETM)

Contrairement aux PCB (Figs. 6 et 7) et aux HAP (Figs. 9 et 10), l'intercomparaison de la contamination aux ETM des fleuves français (Figs. 12 et 13) montre des profils variables selon les métaux. Cela suggère que les sources de contamination sont multiples et variables selon les métaux. Elles sont également plus ou moins présentes d'un bassin à un autre pour certains métaux. Globalement, deux groupes se distinguent :

- le Rhône affiche un niveau de contamination médian en Co, Cr, Ni et Cu supérieur à celui de la Garonne, la Loire et la Seine ;
- le Rhône affiche un niveau de contamination médian en As, Zn, Pb, Cd et Hg similaire ou inférieur à celui de la Garonne, la Loire et la Seine.

Du point de vue des métaux, nous pouvons ainsi considérer que le Rhône présente un niveau général de contamination globalement similaire à celui que l'on peut observer dans les trois autres grands fleuves français.

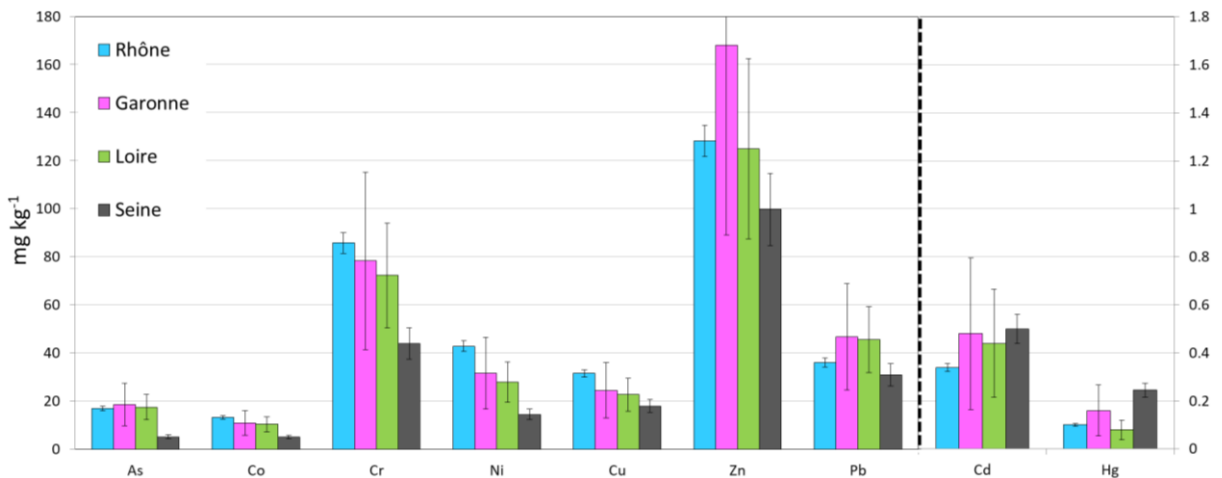


Figure 12. Inter-comparaison des concentrations de l'As, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb (échelle des ordonnées de gauche), Cd et Hg (échelle des ordonnées de droite) dans la fraction solide des eaux du Rhône (MES), de la Garonne (MES et sédiments de surface), de la Loire (sédiments de surface) et de la Seine (sédiments de surface). La valeur de la PEC du Zn a été ajoutée sur le graphique car elle est hors échelle. Les barres d'erreur verticales correspondent aux incertitudes des mesures (en %) qui ont été estimées à partir des séries de données de chaque substance et pour chaque fleuve selon la méthode développée par Delile et al. (2020) (voir la section intitulée « Uncertainty computation of the micropollutant fluxes » du matériel supplémentaire pour plus d'informations).

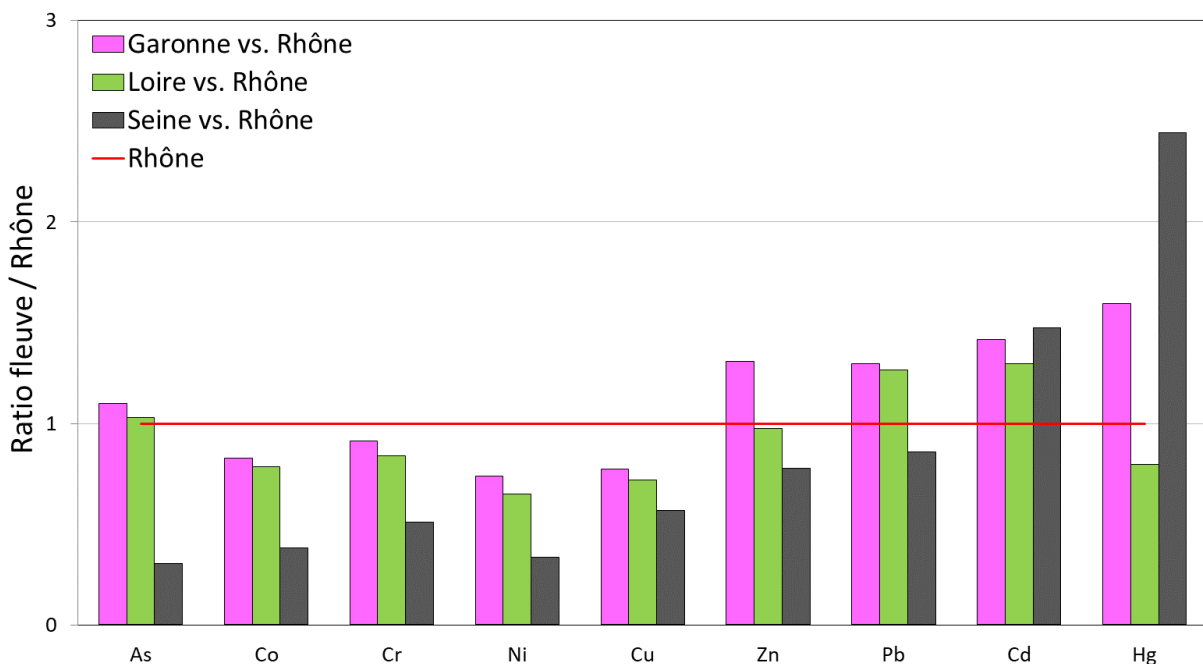


Figure 13. Evaluation du niveau de contamination aux ETM de la Garonne, la Loire et de la Seine vis-à-vis du Rhône (ligne rouge).

A l'exception du Hg et dans une moindre mesure du Zn, il est intéressant de noter que la Garonne et la Loire montrent un niveau de contamination similaire puisque les écarts observés entre chaque métal sont très faibles. En effet, la différence moyenne des concentrations médianes des métaux (en dehors du Zn et du Hg) pour ces deux fleuves est de 8 % (comprise entre 3 % et 14 % selon les métaux). A l'inverse, la Seine a des niveaux de contamination plus faibles pour l'As, Co, Cr, Ni et Cu (inférieurs en

moyenne de 60 % à ceux du Rhône), équivalents pour le Zn et le Pb (15 % d'écart en moyenne) et plus élevés pour le Hg et le Cd (en moyenne deux fois plus élevés que ceux du Rhône). La principale source de contamination au Hg et Cd identifiée par les équipes du PIREN-Seine correspond aux rejets domestiques (Thevenot et al., 2009). Au vu de la densité de population élevée du bassin de la Seine, il semble cohérent que les concentrations médianes de ces deux métaux soient plus élevées à l'exutoire de la Seine qu'à l'embouchure des trois autres grands fleuves français.

Au regard des quotients de risque (Fig. 14 et 15), les principaux fleuves français présentent un niveau de contamination qui est soit compris entre la gamme basse (TEC : « sans effet ») et haute (PEC : « effet très probable ») pour l'As, Cr, Ni, Zn et Pb ; soit il est plus bas que la limite inférieure pour le Cu, le Cd et le Hg. Selon que l'on applique les classes interprétatives du quotient de risque environnemental (Tableau 5) à la PEC (Fig. 14) ou à la TEC (Fig. 14), le risque toxique potentiellement associé aux ETM du premier groupe est acceptable (PEC) à excessif (TEC), alors que le risque lié aux ETM du second groupe, est jugé acceptable (TEC) à faible (PEC). Le niveau de risque induit par les ETM du premier groupe est donc plus élevé que celui du second groupe. Cependant, comme l'ont montré les travaux précédents de l'OSR 4 (Radakovitch et al., 2017) et ceux de Dendievel et al. (soumis), les concentrations du Ni et Cr par exemple (premier groupe) correspondent au fond géochimique du Rhône, c'est-à-dire qu'elles sont naturelles. Cela signifie que ces concentrations ne peuvent pas diminuer d'une part, et que leur biodisponibilité doit être limitée d'autre part. En effet, dans le cas de concentrations proches du fond géochimique, les ETM sont préférentiellement situés dans le réseau cristallin des particules (en opposition à la fraction adsorbée plus facilement biodisponible).

Les conclusions qui viennent d'être énoncées quant au risque écotoxicologique relativement faible à modéré que portent les ETM sur les organismes aquatiques des quatre grands fleuves de France sont partagées par des évaluations plus approfondies réalisées sur la Garonne (Larosse et al., 2010) et la Loire (Coynel et al., 2016). En effet, les études écotoxicologiques qui ont été menées sur les pollutions aux ETM des sédiments estuariens de ces deux fleuves ont conclu qu'ils constituent un risque relativement faible.

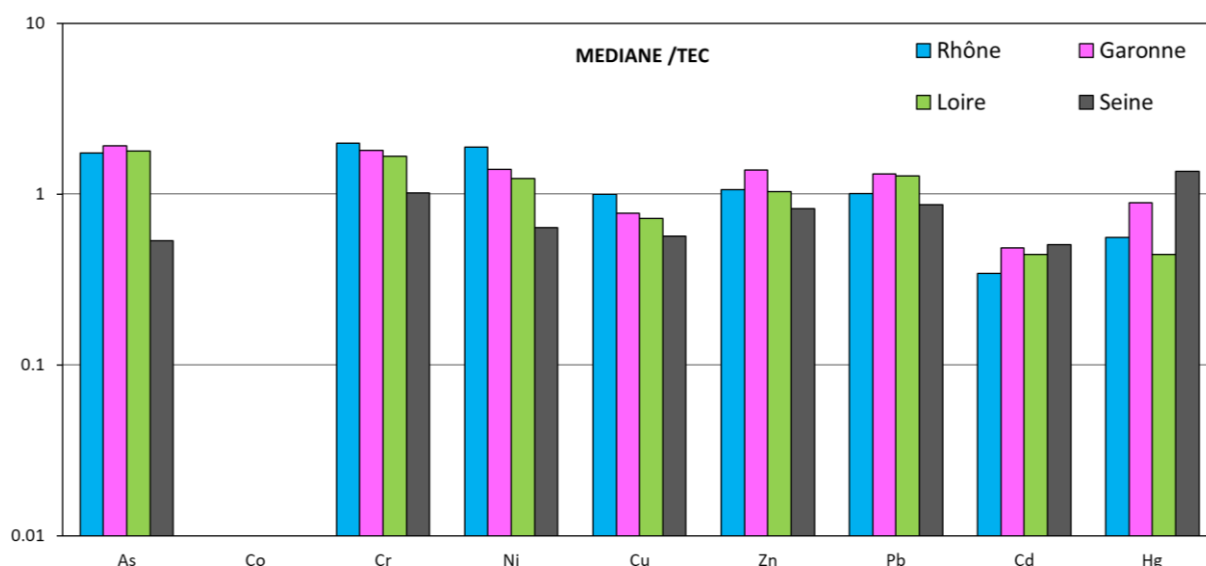


Figure 14. Distribution des quotients de risque (médiane/TEC) des ETM pour le Rhône, la Garonne, la Loire et la Seine.

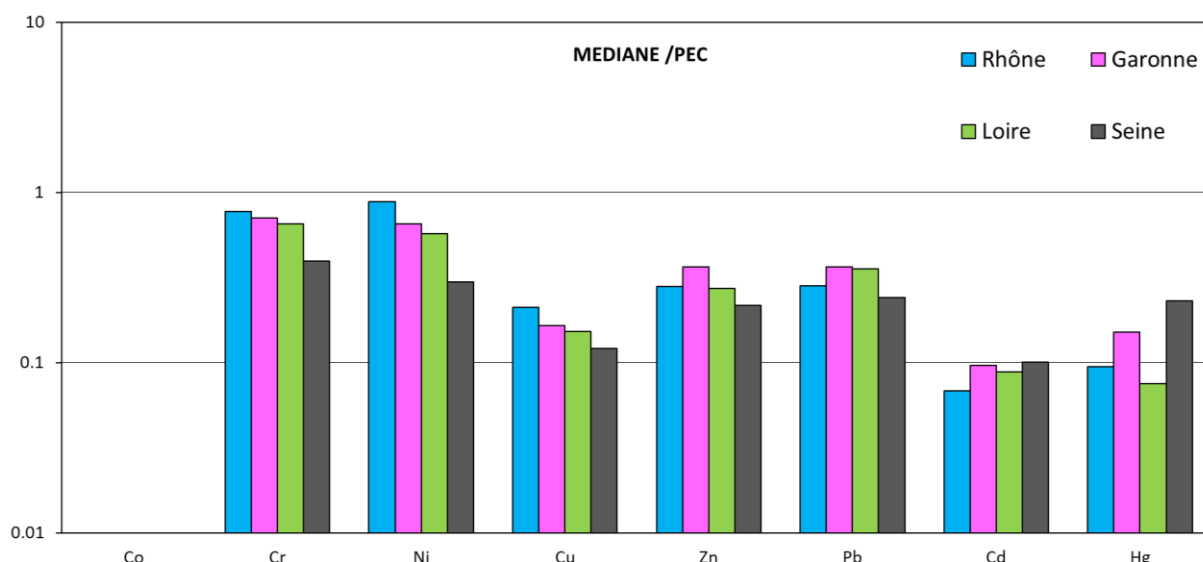


Figure 15. Distribution des quotients de risque (médiane/PEC) des ETM pour le Rhône, la Garonne, la Loire et la Seine.

4. CONCLUSIONS

L'objectif central de la présente étude consistait à effectuer une comparaison du niveau de contamination par les substances des eaux du Rhône à l'échelle de son bassin et à celle des grands fleuves français. Dans la première partie, nous avons porté nos efforts sur l'approfondissement d'une méthodologie d'évaluation des tendances spatiales à partir de quatre méthodes de traitement des données (les boxplots, les spectres chimiques, les ACP et les Heat Maps). Ces dernières ont mis en évidence deux types de tendances spatiales :

- Les tendances quantitatives destinées à évaluer le degré de contamination générale (toutes substances confondues) des stations du Rhône afin de les hiérarchiser ;
- Les tendances qualitatives destinées à identifier les cocktails chimiques propres à chacune des stations et ainsi préciser les spécificités des sous-bassins versants du Rhône.

La synthèse effectuée sur les quatre méthodes de traitement de données a montré que l'ACP est la plus adaptée pour l'évaluation des tendances quantitatives, alors que les Heat Maps sont davantage pertinentes en ce qui concerne l'identification des tendances qualitatives. La classification ainsi obtenue des stations du Rhône et de ses affluents, par ordre décroissant de contamination, est la suivante :

- Très fortement contaminé : le Gier en base ;
- Fortement contaminé: Gier en crue > Saône en base > Saône en crue ;
- Moyennement contaminé : Arles en crue > Arles en base > Jons en crue > Jons en base ;
- Faiblement contaminé : Isère en base > Isère en crue > Durance en base > Durance en crue.

Cette hiérarchisation des stations a montré qu'en régime de base les stations des affluents du Rhône sont systématiquement plus contaminées qu'en régime de crue, probablement en raison d'un effet de dilution issue de l'introduction de MES « propres » lors d'épisodes hydrologiques soutenus. Cependant, cette distinction du niveau de contamination général en régime de crue et de base n'est pas valable sur le Rhône car ses eaux présentent un niveau de contamination globalement plus élevé lors des crues. Des processus inhérents à la vallée du Rhône capables d'enrichir les MES en substances lors d'épisodes de crue doivent s'opérer.

A cet égard, les tendances qualitatives ont montré un renforcement de l’empreinte des HAP en période de crues pour les stations de Jons et de Arles. En régime de base l’embouchure du Rhône est davantage marquée par une contamination en ETM et PCB. La Saône quant à elle est également sujette à des concentrations plus fortes en HAP et de certains métaux comme le Hg, le Pb, l’As et le Cd. Enfin, l’empreinte de l’Isère se caractérise par un enrichissement en Ni, Co, As et Cr, tandis que la Durance ne présente pas de cocktail chimique particulier.

Le second aspect de cette étude a permis de mettre en perspective les tendances spatiales de contamination du Rhône dans un contexte national. Plus précisément, nous avons comparé les données de contaminants acquises sur le Rhône avec celles des autres grands fleuves français, c’est-à-dire la Garonne, la Loire et la Seine. Pour cela nous avons élaboré une base de données de la littérature scientifique et du réseau de contrôle de surveillance des agences de l’eau pour 12 HAP prioritaires, 9 ETM et les 7 PCB. Par ordre d’importance, les différences de concentrations d’un fleuve à un autre sont plus marquées pour les HAP, puis les PCB et enfin les ETM. Les résultats de cette inter-comparaison a montré que la Seine est le fleuve français le plus contaminé par les substances organiques. En ce qui concerne la pollution en PCB, le Rhône est le second fleuve le plus contaminé après la Seine, tandis que la Loire et la Garonne sont les moins impactés. A propos des HAP, la Garonne et la Loire ont des teneurs similaires, alors que le Rhône est le moins impacté des grands fleuves de France. Enfin pour les ETM, le Rhône présente un niveau de contamination au Co, Cr, Ni et Cu supérieur à celui de la Garonne, de la Loire et de la Seine, alors qu’il est similaire ou inférieur pour l’As, Zn, Pb, Cd et Hg. Toutes substances confondues, nous pouvons raisonnablement considérer que le Rhône est globalement moins contaminé que la Seine et à un niveau équivalent à celui de la Loire et de la Garonne.

L’évaluation du risque environnemental que font peser ces substances sur l’environnement a été estimé à partir du quotient de risque. Cet indicateur correspond au rapport entre la concentration médiane d’une substance et le seuil environnemental disponible pour les sédiments (PNEC, ERL, EAC, PEC et TEC) (annexe 3). Sur la base d’une classification des valeurs du quotient de risque environnemental qui a été réalisée dans le cadre de cette étude (Tableau 5), l’intensité du risque potentiel a été classé comme faible (quotient de risque <0.1), acceptable (quotient de risque entre 0.1 et 1), excessif (quotient de risque entre 1 et 10) ou inacceptable (> 10). Ainsi, le risque potentiel que font peser les substances suivies sur les organismes aquatiques des grands fleuves français est estimé comme acceptable, voire faible dans certains cas, pour une grande majorité de substances. Néanmoins, pour un certain nombre de substances le niveau de risque a été jugé comme excessif et inacceptable, et notamment pour :

- la Seine pour les PCB 118, 138, 28, 52 et 101, l’anthracène, le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo(g,h,i)pérylène, le Cr et le Hg ;
- la Garonne pour le PCB 118, le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, l’As, le Cr, le Ni, le Zn et le Pb;
- la Loire pour le PCB 118, le phénanthrène, le pyrène, l’As, le Cr, le Ni, le Zn et le Pb ;
- le Rhône pour le PCB 118, le phénanthrène, le pyrène, l’As, le Cr, le Ni, le Zn et le Pb.

Il est nécessaire de préciser que cette évaluation du risque environnemental associé aux substances dans les eaux des grands fleuves français doit être considérée avec précaution car elle repose sur des seuils environnementaux obtenus par des méthodes différentes et dont les incertitudes sont plus ou moins fortes selon le nombre et la qualité des données écotoxicologiques disponibles.

En raison du nombre de données limité par matrice sédimentaire et substance pour chaque fleuve dans notre base de données, une approche comparative entre la granulométrie et les teneurs des différentes substances n’a pu être menée. Par conséquent, cette approche sur l’influence des différentes matrices sédimentaires (sédiments de surface, carottage, MES) sur les concentrations en substances nécessiterait d’être approfondis dans le cadre de travaux futurs.

BIBLIOGRAPHIE

- Albarède, F. 1996. Introduction to Geochemical Modeling. Cambridge University Press.
- Bouquet, C., Bisson, M., Bureau, J., Doornaert, B., Lacroix, G., Lefevre, J.-P., Magaud, H., Malleret, L., 2006. Dibenzo[a,h]anthracène ». Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (INERIS).
- Brack, W. et al, 2017. Towards the review of the European Union Water framework management of chemical contamination in European surface water resources. *Science of the Total Environment*, 576, 720-737.
- Coquery, M., 2015. Première synthèse sur le choix des substances à suivre pour la mesure des flux de contaminants particulaires, Livrable 5b, OSR3 ; in : Estimation des flux de MES et contaminants associés sur le Rhône et ses affluents OSR3.
- Coynel, A., Gorse, L., Curti, C., Schafer, J., Grosbois, C., Morelli, G., Ducassou, E., Blanc, G., Maillet, G.M., Mojtahid, M., 2016. Spatial distribution of trace elements in the surface sediments of a major European estuary (Loire Estuary, France): Source identification and evaluation of anthropogenic contribution. *Journal of Sea Research*, 118, p. 77–91.
- Dahle, S., Savinov, V. M., Matishov, G. G., Evenset, A., Næs, K., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay. *Science of The Total Environment*, 306, p. 57-71.
- Delile, H. 2014. Signatures des paléo-pollutions et des paléo-environnements dans les archives sédimentaires des ports antiques de Rome et d'Éphèse ». Thèse de doctorat, Université Lyon 2. 349 p
- Delile, H., Masson, M., Miège, C., Le Coz, J., Poulier, G., Le Bescond, C., Radakovitch, O., Coquery, M., 2020. Hydro-climatic drivers of land-based organic and inorganic particulate-bound micropollutant fluxes: the regime of the largest river water inflow of the Mediterranean Sea. *Water Research*, Sous Presse.
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Coynel, A., Evrard, O., Labadie, P., Ayrault, S., Debret, M., Koltalo, F., Copard, Y., Faivre, Q., Gardes, T., Vauclin, S., Budzinski, H., Grosbois, C., Winiarski, T., Desmet, M., 2020. Spatio-temporal assessment of the PCB sediment contamination in the four main French River Basins (1945-2018). *Earth System Science Data Discussions*, 12, p. 1153–1170.
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Dabrin, A., Delile, H., Coynel, A., Gosset, A., Liber, Y., Berger, J.-F., Bedell, J.-P., Metal pollution trajectories and mixture risk assessment along a major European River since the 1960s (Rhône River, France). *Environment International*. (en révision)
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F., 2009. Trace Metal Behaviour in Estuarine and Riverine Floodplain Soils and Sediments: A Review ». *Science of The Total Environment*, 407, 13, p. 3972-85.
- Dulios, V. et Andres, S., 2012. Référentiel méthodologique pour la priorisation des micropolluants aquatiques établi par le Comité d'Experts national pour la Priorisation des micropolluants aquatiques (CEP), INERIS-Aquaref, 60 p.
- ECHA (European Chemicals Agency), 2016, Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment, Part E: Risk Characterisation, 49 p.
- EAC OSPAR : Commission OSPAR, 2009. Background Document on CEMP assesment criteria for the Quality Status Report (QSR) 2010. Commission OSPAR, 25 p
- Escher, B. I., Stapleton, H. M., Schymanski, E. L., 2020. Tracking complex mixtures of chemicals in our changingenvironment. *Science*, 367, 6476, p. 388-392

- Helsel, D.R., 2006. Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere, Environmental Chemistry*, 65, p. 2434–2439.
- Horowitz, A. J., 1991. A primer on sediment-trace element chemistry. USGS Numbered Series. Open-File Report. U.S. Geological Survey ; Books and Open-File Reports Section.
- INERIS, 2005. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Guide méthodologique. Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines. Rapport final. INERIS – DRC – 66244 – DESP – R01. 85 p.
- INERIS, 2020, Evaluer le risque chronique, <https://www.ineris.fr/fr/risques/comment-evaluer-risque/evaluer-risque-chronique>
- Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry*, 25, p.1912–1923.
- Le Bescond, C., J. Le Coz, M. Coquery, F. Thollet, M. Lagouy, A. Buffet, G. Dramais, et al., 2018. Rapport sur le fonctionnement du réseau OSR d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particuliers (OSR 5). Rapport sur le fonctionnement du réseau d'observation des flux. 14 p.
- Launay M., 2014. Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particuliers dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. Irstea, Université Lyon 1. Thèse de doctorat. 432 p.
- Le Bescond, C., J. Le Coz, M. Coquery, F. Thollet, J. Panay, M. Lagouy, G. Dramais, et al., 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). Rapport sur le réseau OSR flux (2013-2014). Observatoire des sédiments du Rhône. 14 p.
- Lionard, E. et M. Coquery, 2014. Recommandations de performances à exiger pour la surveillance des substances prioritaires hydrophobes dans les sédiments continentaux. Substances de l'état écologique et candidates de l'état chimique. Rapport final, Irstea – Aquaref, 26 p.
- Loua, T., 1873. Atlas statistique de la population de Paris. Paris: J. Dejeu.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39, p. 20–31.
- Meunier, P., 2008. Le Rhône et les PCB : une pollution au long cours. Rapport d'information déposé par la commission des affaires économiques, de l'environnement et du territoire à l'Assemblée Nationale. 135 p.
- Meybeck, M., G. Friedrich, R. Thomas, Chapman, D., 1992. Rivers. In: Water quality assessments: a guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring, 238–316.
- Meybeck, M., Lestel, L., Carré, C., Bouleau, G., Garnier, J., Mouchel, J. M., 2016. Trajectories of River Chemical Quality Issues over the Longue Durée: The Seine River (1900S-2010). *Environmental Science and Pollution Research International*, 25, 24, p. 23468-84.
- Mourier, B., 2019. Rapport d'activité 2018 du projet INTERPOL-AFB. Intercomparaison de la pollution des fleuves français ». ENTPE, Vaulx-en-Velin.
- Opuene, K., Agbozu, I. E., Adegboro, O. O. 2009. A Critical Appraisal of PAH Indices as Indicators of PAH Source and Composition in Elelenwo Creek, Southern Nigeria. *The Environmentalist*, 29, 1, p. 47-55.
- Pereira-Ramos, L., 1989. Exploitation critique des résultats d'analyses de métaux sur sédiments et bryophytes dans le bassin Seine-Normandie. De 1979 à 1988. Agence de Bassin Seine Normandie, Institut d'Hydrologie et de climatologie, *Naturalia et Biologia*, 142 p.

- Poulier, G., Miège, C., Le Bescond, C., Dabrin, A., Grisot, G., Gregson, M., Coquery, M. et al., 2018a. Etat des lieux des contaminants prioritaires et émergents dans les matières en suspension du bassin du Rhône. Rapport OSR4. 94 p.
- Poulier, G., Le Coz, J., Le Bescond, C., Thollet, F., Panay, J., Lagouy, M., Dramais, G., et al., 2018b. Bilan actualisé des flux de matières en suspension et substances associés sur le bassin du Rhône. Rapport OSR4. 104 p.
- Poulier, G., Launay, M., Le Bescond, C., Thollet, F., Coquery, M., Le Coz, J., 2019. Combining flux monitoring and data reconstruction to establish annual budgets of suspended particulate matter, mercury and PCB in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. *Sci. Total Environ.*, 658, 457–473.
- Radakovitch, O., Gattacceca, J., Ambrosi, J.P., Resongles, E., Veron, A., Guilhou, A., 2017. Évaluation des sources de contaminants métalliques dans les matières en suspension du bassin du Rhône ». Rapport final Action IV.2 OSR 4., 30 p.
- Sabot, P., 2013. Etude de la variation spatiotemporelle de la concentration en contaminants associés à des matières en suspension transportées dans le Rhône. Rapport de stage M2 - Université de Lyon/Irstea, 64 p.
- Thevenot, D., Lestel, L., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gonzales, J.-L., Meybeck, M., 2009. Les métaux dans le bassin de la Seine - Comprendre d'où proviennent et comment circulent les métaux dans un bassin versant fortement exposé aux pressions humaines. Daniel R. Thévenot. Paris, France. 7, Agence de l'Eau Seine-Normandie, Collection du programme PIREN-Seine, 60 p.
- Tronczyński, J., Héas-Moisan, K., 1996. Evaluation des charges polluantes du Rhône à la Méditerranée. Contaminants organiques organoazotés et organochlorés dissous et particulaires dans le Rhône (Etude Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse), Ifremer.
- Uwayemi, S., Brian, M., McCarry, E., Marvin, C.H., 2008. Source Apportionment of PAH in Hamilton Harbour Suspended Sediments: Comparison of Two Factor Analysis Methods. *Environmental Science & Technology*, 42, 16, p. 6007-14.
- U.E., 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.
- Wilkinson, L. et Friendly, M., 2009. The History of the Cluster Heat Map ». *The American Statistician* 63, 2, p. 179-84.

LISTE DES ABBREVIATIONS

ACP : Analyse en Composantes Principales

AERMC : Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse

AFB : Agence Française pour la Biodiversité

AMPA : Acide aminométhylphosphonique

CAH : Classification Ascendante Hiérarchique

CL50 : Concentration tuant 50 % des individus testés

COP : Carbone Organique Particulaire

DRIRE : Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement

EAC (Environmental Assessment Criteria) : Seuil d'Evaluation Environnementale. Concentration particulaire d'un micropolluant en dessous de laquelle on ne s'attend à aucun effet chronique sur les espèces marines.

ECHA (European Chemicals Agency) : Agence européenne des produits chimiques

ERL (Effects Range Low) : Concentration particulaire d'un micropolluant en dessous de laquelle les effets néfastes chez les organismes marins sont rares.

ETM : Eléments Traces Métalliques

FEL : Frequent Effect Level

FQ : Fréquence De Quantification

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

INTERPOL : Inter-comparaison de la pollution des fleuves français

Koc : Coefficient de partition entre l'eau et les solides

LQ : Limite de Quantification

MEC (Measured Environmental Concentration) : concentration mesurée dans l'environnement

MES : Matières En Suspension

MO : Matière Organique

NOEC (No Observed Effect Concentration) : la plus forte concentration testée à laquelle aucun effet sur l'organisme vivant n'a été observé

OEL : Occasional Effect Level

OSR : Observatoire des Sédiments du Rhône

PAP : Pièges A Particules

PBDE : Polybromodiphényléthers

PCBdl : Polybromodiphényléthers de type dioxine

PCBi : Polychlorobiphényles indicateurs

PEC (Probable Effect Concentration) : Concentration à partir de laquelle une forte probabilité d'avoir des effets est attendue

PIREN-Seine : Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Eau et l'Environnement du bassin de la Seine

PNEC : Concentration prévisible sans effets sur le milieu

RCS : Réseau de Contrôle de Surveillance

SQG : Sediment Quality Guidelines

TEC (Threshold Effect Concentration) : Concentration en dessous de laquelle on ne se s'attend pas à observer des effets

US-EPA : Agence américaine de protection de l'environnement

VGE : Valeurs Guides Environnementales

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Synthèse des méthodes employées. Vers une discrimination des tendances quantitatives et qualitatives de contamination par les statistiques multivariées. Les cellules à fond vert sont celles associées à la méthode de traitement des données qui présente le plus de points positifs pour l'évaluation des tendances quantitatives (l'ACP) d'une part, et les tendances qualitatives d'autre part (les Heat Maps).

Tableau 2. Principales caractéristiques des grands fleuves français (Delile et al., 2020 ; Dendievel et al., 2020).

Tableau 3. Synthèse des données issues de la base nationale Naïades en vue d'une inter-comparaison des tendances de contamination des quatre principaux fleuves français (Mourier, 2019). Cette base de données est dédiée au suivi des contaminants dans les sédiments et les MES.

Tableau 3. Synthèse des données présentes dans la base de données pour identifier les spécificités du Rhône vis-à-vis des grands fleuves français.

Tableau 4. Synthèse des données collectées dans la base de données pour identifier les spécificités du Rhône vis-à-vis des autres grands fleuves français (Garonne, Loire, Seine). Le nombre d'échantillons (n) pour les PCB_i et HAP correspond aux substances comptabilisées de manière individuelle.

Tableau 5. Evaluation du risque environnemental à partir du quotient de risque de chaque substance

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Carte du bassin du Rhône avec les 6 stations de suivi de l'OSR et les bassins versants des stations retenus en couleur (Delile et al., 2020).

Figure 2. Boxplots des concentrations dans les MES des substances caractéristiques des familles de contaminants considérées dans cette étude (PCB, HAP, Glyphosate/AMPA, ETM, mercure) pour les stations de Arles, la Durance, le Gier, l'Isère, Jons et la Saône en fonction de conditions hydrologiques différentes (base en vert, crue en bleu, chasses de barrage en blanc) (Delile et al., 2020).

Figure 3. ACP de 29 substances mesurés dans les MES en régime de crue et de base sur les six stations de l'étude. Projections sur un plan factoriel des composantes principales F1 et F2 (A), ainsi que F2 et F3 (B). Les cercles verts et bleus indiquent respectivement les stations en régime de base et de crue (Delile et al., 2020).

Figure 4. Les spectres chimiques des stations étudiées. Les substances sont classées sur l'axe des abscisses par familles de contaminants séparées les unes des autres par des bandes blanches et grises. De gauche à droite sont présentés les PCB_i, le glyphosate/AMPA, les HAP et les ETM. Le graphique A compile toutes les stations en régime de base (trait plein) et de crue (trait tireté) (détails dans la légende du graphique), tandis que les graphiques B, C, D, F, G et H spécifient le spectre de chaque station. Inversement, le graphique E illustre la distribution des substances en fonction des stations.

Figure 5. Heat Maps réalisées sur toutes les stations (A) et sans celle du Gier (B). Le nuancier de couleur renvoie au degré de contamination des stations par substances et régime hydrologique. Le bleu foncé évoque un très faible niveau de contamination, alors que le rouge foncé correspond à un très haut degré de contamination. Par conséquent, la distribution des stations sur l'axe des abscisses est fonction de leur intensité de contamination générale. La distribution des substances sur l'axe des ordonnées manifeste des caractéristiques similaires entre elles exprimant des cocktails de contaminants (Delile et al., 2020).

Figure 6. Inter-comparaison des concentrations médianes des 7 PCBi (échelle des ordonnées de gauche) et de leur somme (échelle des ordonnées de droite) dans la fraction solide des eaux du Rhône (MES), de la Garonne (MES et sédiments de surface), de la Loire (MES et sédiments de surface) et de la Seine (MES, sédiments de surface et de dragage). Les barres d'erreur verticales correspondent aux incertitudes des mesures (en %) qui ont été estimées à partir des séries de données de chaque congénère et pour chaque fleuve selon la méthode développée par Delile et al. (2020) (voir la section intitulée « Uncertainty computation of the micropollutant fluxes » du matériel supplémentaire pour plus d'informations).

Figure 7. Niveau de contamination en PCBi de la Garonne, la Loire et de la Seine vis-à-vis du Rhône (ligne rouge).

Figure 8. Distribution des quotients de risque des 7 PCBi pour le Rhône, la Garonne, la Loire et la Seine.

Figure 9. Inter-comparaison des concentrations des 12 HAP prioritaires (échelle des ordonnées de gauche) et de leur somme (échelle des ordonnées de droite) dans la fraction solide des eaux du Rhône (MES), de la Garonne (sédiments de surface), de la Loire (sédiments de surface) et de la Seine (sédiments de surface). Les barres d'erreur verticales correspondent aux incertitudes des mesures (en %) qui ont été estimées à partir des séries de données de chaque substance et pour chaque fleuve selon la méthode développée par Delile et al. (2020) (voir la section intitulée « Uncertainty computation of the micropollutant fluxes » du matériel supplémentaire pour plus d'informations).

Figure 10. Niveau de contamination en HAP de la Garonne, la Loire et de la Seine vis-à-vis du Rhône (ligne rouge).

Figure 11. Distribution des quotients de risque des HAP pour le Rhône, la Garonne, la Loire et la Seine.

Figure 12. Inter-comparaison des concentrations de l'As, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb (échelle des ordonnées de gauche), Cd et Hg (échelle des ordonnées de droite) dans la fraction solide des eaux du Rhône (MES), de la Garonne (MES et sédiments de surface), de la Loire (sédiments de surface) et de la Seine (sédiments de surface). La valeur de la PEC du Zn a été ajoutée sur le graphique car elle est hors échelle. Les barres d'erreur verticales correspondent aux incertitudes des mesures (en %) qui ont été estimées à partir des séries de données de chaque substance et pour chaque fleuve selon la méthode développée par Delile et al. (2020) (voir la section intitulée « Uncertainty computation of the micropollutant fluxes » du matériel supplémentaire pour plus d'informations).

Figure 13. Evaluation du niveau de contamination aux ETM de la Garonne, la Loire et de la Seine vis-à-vis du Rhône (ligne rouge).







Figure 14. Distribution des quotients de risque (médiane/TEC) des ETM pour le Rhône, la Garonne, la Loire et la Seine.

Figure 15. Distribution des quotients de risque (médiane/PEC) des ETM pour le Rhône, la Garonne, la Loire et la Seine.

A N N E X E S

Annexe 1 – Substances sélectionnées pour l'estimation des flux inter-annuels et inter-mensuels de substances particulières dans le bassin du Rhône. Les substances sont classées par famille de contaminants. Les FQ sont représentées par des classes de pourcentage.

Famille	Substance	LQ (µg/kg MS)	Sites suivis pendant 4 à 6 ans				Suivis 1 an	
			Arles	Jons	Saône	Gier	Isère	Durance
PCB	PCB101	0.5-1						
	PCB118	0.5-1						
	PCB153	0.5-1						
	PCB138	0.5-1						
	PCB180	0.5-1						
HAP	2-Méthylfluoranthène (2MetFla)	1						
	Phénanthrène (Phe)	1-5						
	Anthracène (Ant)	1						
	Fluoranthène (Fla)	1-2						
	Pyrène (Pyr)	1-2						
	Benzo(a)Anthracène (BaA)	1						
	Chrysène (Chy)	1						
	Benzo(b)Fluoranthène (BbF)	1						
	Benzo(k)Fluoranthène (BkF)	1						
	Benzo(a)Pyrène (BaP)	1						
	Indéno(123-cd)Pryène (IdP)	1-5						
	Dibenzo(ah)Anthracène (DbA)	1-5						
	Benzo(ghi)Pénilène (BghiP)	1-5						
Pesticides	Glyphosate	10-100						
	AMPA	10-20						
Métaux	Mercure (Hg)	10						
	Cadium (Cd)	15						
	Plomb (Pb)	1						
	Zince (Zn)	8000						
	Cuivre (Cu)	100						
	Nickel (Ni)	1200						
	Cobalt (Co)	30						
	Chrome (Cr)	30						
	Arsenic (As)	2000						

Fréquences de quantification					
	0		10 - 25%		50 - 75%
	0 - 10%		25 - 50%		75 - 100%

Annexe 2 – Références bibliographiques utilisées pour élaborer la base de données des concentrations de micropolluants particuliers à l’embouchure de la Garonne, de la Loire et de la Seine

- Briand, C., Gateuille, D., Gasperi, J., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Blanchard, M., Teil, M.-J., Brignon, J.-M., Labadie, P., Budzinski, H., Rocher, V., Azimi, S., Thevenot, D., Moilleron, R., Meybeck, M., Mouchel, J.-M., 2016. Bilans et flux de polluants organiques dans le bassin de la Seine (PIREN-Seine No. phase VII).
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85–97.
- Coyne, A., Gorse, L., Curti, C., Schäfer, J., Grosbois, C., Morelli, G., Ducassou, E., Blanc, G., Maillet, G.M., Mojtahid, M., 2016. Spatial distribution of trace elements in the surface sediments of a major European estuary (Loire Estuary, France): Source identification and evaluation of anthropogenic contribution. *Journal of Sea Research*, 118, 77–91.
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Coyne, A., Evrard, O., Labadie, P., Ayrault, S., Debret, M., Koltalo, F., Copard, Y., Faivre, Q., Gardes, T., Vauclin, S., Budzinski, H., Grosbois, C., Winiarski, T., Desmet, M., 2020. Spatio-temporal assessment of the PCB sediment contamination in the four main French River Basins (1945-2018). *Earth System Science Data Discussions*, 12, p. 1153–1170.
- Grousset, F.E., Jouanneau, J.M., Castaing, P., Lavaux, G., Latouche, C., 1999. A 70 year Record of Contamination from Industrial Activity Along the Garonne River and its Tributaries (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48, 401–414. <https://doi.org/10.1006/ecss.1998.0435>
- Larrose, A., 2011. Quantification et spatialisation de la contamination en éléments traces métalliques du système fluvio-estuarien girondin (thesis). Université Bordeaux 1.
- Larrose, A., Coyne, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry* 25, 1912–1923.
- Masson, M., 2007. Sources et transferts métalliques dans le bassin versant de la Gironde : Réactivité et mécanismes géochimiques dans l’estuaire fluvial de la Gironde (thesis). Université Bordeaux 1.
- NAIADES, Base de données sur la qualité des eaux de surface, <http://www.naiades.eaufrance.fr>
- Soclo, H.H., Garrigues, P., Ewald, M., 2000. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin* 40, 387–396. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00200-3)

Annexe 3 – Valeurs seuils environnementales utilisées pour l'évaluation du risque toxique. *Les $PNEC_{sed}$ ont été calculés à partir de la valeur de la PNEC dans l'eau et du coefficient de partition entre l'eau et les solides (K_{oc}) selon l'équation proposée par Dulios et Andres (2012, INERIS).

Famille	Micropolluant	Valeur seuil	Seuil	Paramètre	Méthode	Facteur d'extrapolation	Source
HAP ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Anthracène	24	PNEC/QSed	NOEC/CE10 organisme benthique	Extrapolation	50	Portail Substances Chimiques INERIS (07/02/2020) Commission OSPAR, 2013 MacDonald et al. (2000) MacDonald et al. (2000)
		85	ERL				
		57.2	TEC				
		845	PEC				
	Phénanthrène	5.38	*PNEC _{Sed}	PNEC chronique/AA-QSwater_eco	Equilibre de partage	1000	Fiche INERIS, Phénanthrène, 2010 Commission OSPAR, 2013 MacDonald et al. (2000) MacDonald et al. (2000)
Fluoranthène	129	PNEC/QSed	NOEC/CE10 organisme benthique	Extrapolation	100	Portail Substances Chimiques INERIS (07/02/2020) Commission OSPAR, 2013 MacDonald et al. (2000) MacDonald et al. (2000)	
	600	ERL					
	423	TEC					
	2230	PEC					
Pyrène	64	*PNEC _{Sed}	PNEC chronique/AA-QSwater_eco	Extrapolation	50	Portail Substances Chimiques INERIS (07/02/2020) Commission OSPAR, 2013 MacDonald et al. (2000) MacDonald et al. (2000)	
	665	ERL					
	195	TEC					
	1520	PEC					
Benzo(a)anthracène	210	*PNEC _{Sed}	PNEC chronique/AA-QSwater_eco	Extrapolation	50	Portail Substances Chimiques INERIS (07/02/2020) Commission OSPAR, 2013 MacDonald et al. (2000) MacDonald et al. (2000)	
	261	ERL					
	108	TEC					
	1050	PEC					

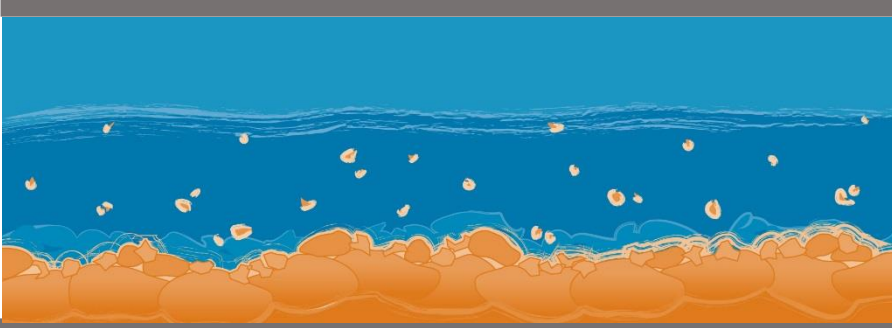
Chrysène	/ 384 166 1290	PNEC ERL TEC PEC				Commission OSPAR, 2013 MacDonald et al. (2000) MacDonald et al. (2000)
Benzo(a)pyrène	543 430 150 1450	PNEC/QSed ERL TEC PEC		Equilibre de partage		Portail Substances Chimiques INERIS (07/02/2020) Commission OSPAR, 2013 MacDonald et al. (2000) MacDonald et al. (2000)
Benzo(b)fluoranthène	/ / / /	PNEC ERL TEC PEC				
Dibenzo(ah)anthracène	/ / 33 /	PNEC ERL TEC PEC				MacDonald et al. (2000)
Benzo(k)fluoranthène	1473 / / /	PNEC/QSed ERL TEC PEC		Equilibre de partage		Portail Substances Chimiques INERIS (07/02/2020)
Benzo(ghi)pérylène	/	PNEC				

		85 / /	ERL TEC PEC				Commission OSPAR, 2013
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	240 / / /	PNEC ERL TEC PEC				Commission OSPAR, 2013
PCBi (µg kg ⁻¹)	PCB 118	0.6 / / /	PNEC EAC TEC PEC				Commission OSPAR, 2013
	PCB 138	7.9 / / /	PNEC EAC TEC PEC				Commission OSPAR, 2013
	PCB 153	40 / / /	PNEC EAC TEC PEC				Commission OSPAR, 2013
	PCB 180	12 / /	PNEC EAC TEC				Commission OSPAR, 2013

		/	PEC				
	PCB 28	/	PNEC				Commission OSPAR, 2013
		1.7	EAC				
		/	TEC				
/		PEC					
PCB 52	/	PNEC					Commission OSPAR, 2013
	2.7	EAC					
	/	TEC					
	/	PEC					
PCB 101	/	PNEC					Commission OSPAR, 2013
	3	EAC					
	/	TEC					
	/	PEC					
ETM (mg kg ⁻¹)	As	3.1	*PNEC _{Sed}	PNEC chronique/AA-QSwater_eco	Statistique	5	Portail Substances Chimiques INERIS (18/01/2019) MacDonald et al. (2000) MacDonald et al. (2000)
		/	ERL				
		9.79	TEC				
		33	PEC				
	Co	0.68	*PNEC _{Sed}	PNEC chronique/AA-QSwater_eco	Extrapolation	10	Portail Substances Chimiques INERIS (07/10/2019)
		/	ERL				
		/	TEC				
		/	PEC				

	Cr	1.1	*PNEC _{Sed}	PNEC chronique/AA-QSwater_eco	Extrapolation	10	Portail Substances Chimiques INERIS (12/04/2018)
		7.7	*PNEC _{Sed}	PNEC chronique/AA-QSwater_eco	Statistique	3	Portail Substances Chimiques INERIS (12/04/2018)
		/	ERL				
		43.4	TEC				MacDonald et al. (2000)
		111	PEC				MacDonald et al. (2000)
	Ni	3.8	*PNEC _{Sed}	PNEC chronique/AA-QSwater_eco	Statistique	3	Portail Substances Chimiques INERIS (13/04/2018)
		/	ERL				
		22.7	TEC				MacDonald et al. (2000)
		48.6	PEC				MacDonald et al. (2000)
	Cu	0.8	PNEC/QSed	NOEC/CE10 organisme benthique	Extrapolation	50	Portail Substances Chimiques INERIS (13/04/2018)
		34	ERL				Commission OSPAR, 2013
		31.6	TEC				MacDonald et al. (2000)
		149	PEC				MacDonald et al. (2000)
	Zn	37	PNEC/QSed	NOEC/CE10 organisme benthique	Extrapolation	2	Portail Substances Chimiques INERIS (06/08/2019)
		150	ERL				Commission OSPAR, 2013
		121	TEC				MacDonald et al. (2000)
		459	PEC				MacDonald et al. (2000)
	Pb	53.4	PNEC/QSed		Equilibre de partage		Portail Substances Chimiques INERIS (19/11/2018)
		47	ERL				Commission OSPAR, 2013
		35.8	TEC				MacDonald et al. (2000)
		128	PEC				MacDonald et al. (2000)

	Cd	2.3 1.2 0.99 4.98	PNEC/QSed ERL TEC PEC	NOEC/CE10 organisme benthique	Extrapolation	50	Portail Substances Chimiques INERIS (09/06/2020) Commission OSPAR, 2013 MacDonald et al. (2000) MacDonald et al. (2000)
	Hg	3.6 9.3 0.15 0.18 1.06	PNEC/QSed PNEC/QSed ERL TEC PEC		Equilibre de partage Extrapolation	100	Portail Substances Chimiques INERIS (06/08/2018) Portail Substances Chimiques INERIS (06/08/2018) Commission OSPAR, 2013 MacDonald et al. (2000) MacDonald et al. (2000)



Observatoire des Sédiments du Rhône



Observatoire des Sédiments du Rhône

GRAIE – OHM Vallée du Rhône

66 bd Niels Bohr – CS 52132

69603 Villeurbanne Cedex

www.graie.org/osr/

Contact :

agathe.chateaminois@graie.org