

Surveillance des micropolluants organiques dans les cours d'eau du bassin Rhin-Meuse

1992-1993

Etude réalisée par l'Agence de l'eau Rhin-Meuse
Auteurs : Marc Babut, Christophe Breuzin, Jean-Michel Bresson
Editeur : Agence de l'eau Rhin-Meuse
150 francs
Juin 1995
90 exemplaires
© Agence de l'eau Rhin-Meuse
Tous droits réservés

Sommaire

1997

	Pages
1 Résumé de la méthodologie de surveillance - modifications apportées en 1993	5
2 Configuration du réseau	5
3 Méthodes	6
3.1 Méthodes d'analyse, contrôle qualité	6
3.2 Laboratoires	7
4 Conclusion et recommandations	8
5 Résultats (eau & MES)	10
5.1 Aperçu général	10
5.1.1 Paramètres analysés sur eau	10
5.1.1.1 AOX	10
5.1.1.2 Solvants halogénés	11
5.1.1.3 Chlorophénols	11
5.1.1.4 Pesticides	12
5.1.1.5 Variations saisonnières . . . ? le cas de l'endosulfan	15
5.1.2 Substances mesurées sur MES	16
5.1.2.1 Hydrocarbures polycycliques aromatiques	16
5.1.2.2 Polychlorobiphényles	18
5.1.2.3 Chlorobenzènes	20
5.1.2.4 Autres substances	21
5.2 Points frontaliers - approches par bassin	22
5.2.1 Pesticides	22
5.2.2 Autres micropolluants (AOX, HPA, PCB)	27
5.2.2.1 AOX	27
5.2.2.2 Hydrocarbures polycycliques aromatiques	30
5.2.2.3 Polychlorobiphényles	35
5.2.3 Standardisation des données	41
5.2.4 Relations avec le débit	42
5.3 Granulométrie	49
Annexes	
A1 Liste des paramètres et limites de quantification	52
A2 Liste des stations et carte du réseau	56
A3 Résultats par station	58

1- Résumé de la méthodologie appliquée

1.1 Paramètres

Les paramètres à surveiller, mentionnés en détail en Annexe 1, se repartissent en deux listes :

- **liste principale** : elle comprend des **micropolluants** ubiquitaires, largement utilisés ou résultant d'activités humaines variées et à ce titre à surveiller systématiquement,
- **liste optionnelle** : liste comprenant des **micropolluants** dont le risque d'occurrence est plus spécifique à certaines activités et donc de certaines zones ou régions. Cela signifie que cette liste complémentaire donne lieu à un choix de substances à rechercher systématiquement dans un bassin donné et non que cette recherche est facultative.

Quelques modifications mineures ont été apportées au dispositif dans le courant de l'année 1993 : les dichlorophénols sont analysés dans l'eau et plus dans les MES, les dichlorobenzènes dans l'eau en plus des matières en suspension à partir de l'automne. Ces modifications n'auront eu que peu d'incidence sur les données examinées dans ce rapport, puisqu'elles ne portent que sur deux campagnes de prélèvements. L'incidence ne sera appréciable qu'à partir des données 1994.

1.2 Fréquence d'échantillonnage

Jusqu'en 1992, la surveillance des substances toxiques dans le milieu naturel avait un caractère expérimental. Au vu des premiers résultats (1991, 1992) une concertation interagences a permis de jeter les bases d'un véritable réseau de surveillance des micropolluants pour les années 1993-1996. Ce réseau reste cependant expérimental dans le programme en cours du Réseau National de Bassin.

Les fréquences d'échantillonnage ont été fixées au minimum à 4 prélèvements pour l'eau, 1 prélèvement pour les sédiments et 2 prélèvements pour les MES (au lieu de 4 précédemment). Cette diminution de fréquence résulte d'un coût de prélèvement des MES relativement élevé. S'il s'avère à l'usage que la détermination des micropolluants dans les MES est un indicateur indispensable, cette fréquence pourra être revue à la hausse.

Par ailleurs il a été décidé, dans l'immédiat, que ce réseau devait privilégier une grande couverture spatiale des bassins hydrographiques plutôt qu'une fréquence d'échantillonnage élevée qui, à moyens constants, se ferait au détriment du nombre de stations.

2 - Configuration du réseau de surveillance des micropolluants organiques

Le réseau défini en 1991 pour les micropolluants organiques comprend 20 stations de mesure, situées pour la plupart dans les tronçons aval de grands cours d'eau. Ces points figurent sur la carte en annexe 2 ; le point Lauterbourg sur le Rhin a un statut à part, dans la mesure où il s'agit d'une station internationale, utilisée dans le programme de mesures de la Commission Internationale de Protection du Rhin contre la Pollution (CIPR). Jusqu'en 1993, les stations de Sierck (RNB 094900) sur la Moselle et Sarreinsming (RNB 099500) sur la Sarre faisaient l'objet de mesures en parallèle, au titre du programme de surveillance des Commissions Internationales de Protection de la Moselle et la Sarre (CIPMS) et à celui du RNB-micropolluants. Depuis 1994, les prélèvements sur ces points

sont effectués selon un seul calendrier, de sorte que les données recueillies sont valorisées dans le RNB et dans le cadre des commissions internationales.

3- Méthodes

3.1 Analyse - contrôle qualité

3.1.1 Extraction & analyse

Tableau - 1 - Procédés d'extraction

DOMAINE	EXTRACTION	PURIFICATION
EAU	Liquide/Liquide	
MES-SED	Soxhlet 2 heures	sur colonne

Tableau -2- Méthodes d'analyse

a-	EAU	
Substances	Méthodes	Normes
Hydrocarbures halogénés volatils	espace de tête CG/ECD	T90-125
Pesticides organochlorés	CG/ECD	T90- 120
Triazines	CG/NPD	T 90-121
Urées substituées	HPLC/UV (barrette de diodes)	-
Phénols	CG/FID	
A.O.X.	Microcoulométrie	DIN 38409 / ISO 9562

b-	MES - SED	
Substances	Méthodes	Normes
composés organochlorés non volatils	CG/ECD	
Phénols	CG/FID	
H.P.A.	HPLC/Fluorimétrie	
COT	four / IR	

Mesures de la répartition granulométrique

Après tamisage à 600µm, les particules passent au travers d'un faisceau laser dans un volume approprié. Les particules soumises à la lumière laser réémettent dans l'espace une onde identique mais dont l'angle de déviation est inversement proportionnel à la taille des particules. Les halos de lumière enveloppant les particules constituent une signature unique et précise des taille et forme de la particule.

3.1.2 Contrôle qualité

Une courbe d'étalonnage a été réalisée pour chaque substance. Avant chaque série d'analyses des étalons sont injectés **après** avoir subi le même protocole analytique que les composés **à** doser, afin de vérifier la courbe d'étalonnage.

Les taux d'extraction ont été calculés en traitant **les** étalons selon le même protocole analytique que les substances à analyser, pour les sédiments et les MES des sédiments certifiés ont été utilisés.

Des blancs sont injectés régulièrement dans chaque série d'analyse. Par ailleurs un blanc est réalisé en suivant les mêmes étapes d'extraction et de purification.

3.2 Laboratoires

Le laboratoire **d'Hydrologie** de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg réalise l'ensemble des déterminations sur eau, sédiments et matières en suspension sur tout le réseau à l'exception de la station de Lauterbourg dont les analyses sont effectuées par l'Institut de Recherches Hydrologiques à Vandoeuvre les Nancy, et d'une partie des analyses des stations de Sierck et Sarreinsming.

4-Conclusion et recommandations

- Les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) ressortent comme le groupe de micropolluants le plus largement **représenté**, en termes de fréquence d'occurrence et de teneurs. Même si les critères de qualité applicables sont encore à la fois incertains et incomplets, il n'en demeure pas moins que les niveaux atteints sont préoccupants par endroits et par périodes. Certains des points de prélèvement sont en effet systématiquement contaminés à des niveaux élevés, d'autres - la plupart en fait - montrent des teneurs importantes ponctuellement dans le temps. Il conviendra de mieux déterminer les causes de variation et de mieux **connaître** les sources de ces substances. Cela peut passer par une extension de la gamme des HPA analysés.
 - Les autres micropolluants préoccupants sont principalement les PCB et certains pesticides ; pour autant, il ne paraît pas judicieux de modifier trop profondément à court terme la liste des paramètres à surveiller, dans la mesure où cela permettra de mieux cerner les sources et l'évolution des teneurs, même pour des substances "historiques" comme le DDT.
 - Parmi les solvants halogénés, le chloroforme mériterait de n'être échantillonné et analysé qu'aux stations où le risque d'occurrence est réel. La recherche des dichlorobenzènes dans l'eau mériterait d'être reconsidérée lorsqu'on aura **suffisamment** de recul.
- CI La qualité des analyses mérite encore des efforts, en particulier les AOX, ainsi que les chlorophénols. En première approche, il conviendra de procéder par intercalibration, en incluant des échantillons certifiés dans les essais.
- En termes de zonation de la contamination, il ressort deux gros points noirs, Petite Rosselle et Staffelfelden, et une zone grise, la Moselle, où la pollution **apparaît** assez précocement.
 - Z* pour Petite Rosselle, les paramètres en cause sont les HPA, en particulier le benzo(a)pyrène, les PCB, notamment les congénères 52, 101 et 138, peut-être les AOX, l'atrazine et la simazine, et dans une moindre mesure le diuron et les dichlorobenzènes ;
 - :* pour Staffelfelden, les paramètres en cause sont le chloroforme, les HPA, en particulier le fluoranthène et le benzo(b)fluoranthène, les PCB, notamment les congénères 28 et 153, l'hexachlorobenzène, et dans une moindre mesure le diuron
 - ❖ pour la Moselle, les paramètres en cause sont les HPA, les PCB, les triazines, les urées substituées, et peut-être les AOX.
 - Les modalités de surveillance des pesticides méritent d'être révisées, dans le sens d'une meilleure adéquation entre le comportement saisonnier de ces substances et le programme d'échantillonnage ; il semblerait donc plus pertinent de procéder de la façon suivante :

- ⊙ pour les stations correspondant à des secteurs stratégiques, notamment en référence à la production d'eau potable, échantillonner à un pas de temps de 28 jours au maximum ; dans cet esprit, l'axe mosellan doit être considéré comme prioritaire ; des stations spécifiques supplémentaires seront peut-être nécessaires.
 - ⊙ pour les stations **frontalières**, il peut s'avérer utile de moduler le pas de temps dans la mesure où il faut y déterminer les flux ; dans l'immédiat, il **suffit** de maintenir la modalité **actuelle de** prélèvement (13 échantillons dans l'année).
 - ⊙ pour les autres stations du réseau, arrêter les mesures de pesticides sur eau ; en revanche, des études par bassin versant pourraient être envisagées après estimation du risque, de façon à identifier les secteurs où il serait souhaitable d'intervenir pour limiter les transferts.
 - ⊙ pour les stations stratégiques définies ci-dessus, il paraît souhaitable de moduler le programme d'analyse au cours de l'année : **triazines** en permanence, urées substituées entre mars et juin et entre octobre et décembre.
- Il paraît nécessaire de développer des outils d'interprétation appropriés pour les substances présentes en cortège, en priorité les PCB et les HPA, sur le modèle par exemple des "facteurs équivalents" mis au point par l'OTAN pour les dioxines.

5- Résultats des analyses sur eau & matières en suspension

5.1 Aperçu général

Les limites de **quantification** sont indiquées en annexe 1 pour toutes les substances.

5.1.1 Paramètres analysés sur eau

Compte tenu du nombre de prélèvements relativement faibles pour les stations examinées dans cette partie du rapport, il semble préférable pour la plupart des paramètres de s'en tenir à une interprétation relativement sommaire et globale des mesures : médiane des valeurs sur 1992 et 1992-93, voire dans certains cas valeurs maximum.

5.1.1.1 Substances organo-halogénées adsorbables (AOX)

Il n'y a pas de valeur mesurée inférieure à la limite de dosage. On peut trouver un premier aperçu des valeurs mesurées au tableau 3.

Tableau -3- Valeurs d'AOX mesurées (en $\mu\text{g/l}$)

Rivière	Station	médiane 92	médiane 92-93	max 92-93	min 92-93
Meuse	Bras/Meuse	49.1	51.1	78.1	26.6
Chiers	Carignan	146.5	97.6	397.0	43.0
Meuse	Nouzonville	19.7	26.3	36.0	19.3
Moselle	Chatel-N.	44.7	44.0	58.0	19.5
Moselle	Mereville	58.1	49.6	61.5	23.1
Moselle	Liverdun	61.9	51.9	576.0	31.6
Meurthe	Thiaville	38.8	28.9	90.2	23.9
Meurthe	Blainville	45.7	39.5	55.3	12.5
Meurthe	Bouxières	(1565)	(1970)	(3080)	(1230)
Moselle	Bousse	(734.5)	(762)	(910)	(586)
Rosselle	Pte Rosselle	(2215)	(3050)	(3770)	(501)
Rhin	Kembs	40.0	45.1	76.0	34.7
Thur	Staffelfelden	118.5	150.0	450.0	28.7
Ill	Illhauesern	127.0	120.0	280.0	42.4
Ill	Wantzenau	157.5	155.0	172.0	68.9
Moder	Drusenheim	64.8	62.0	68.0	50.9

(valeurs dont la fiabilité est incertaine)

Les stations ayant bénéficié de plus grandes fréquences de prélèvement, au nombre de 4, sont examinées au chapitre 5.2.2 ; il ressort du tableau ci-dessus des dépassements relativement fréquents de la concentration de référence ($50 \mu\text{g/l}$). Certains de ces dépassements relèvent en partie - mais probablement pas en totalité - de difficultés analytiques : il s'agit des points Bouxières et Bousse, où se produisent très probablement des interférences avec les chlorures ; c'est la raison pour laquelle les maxima ne peuvent être pris en considération. Le cas de Petite Rosselle, quant à lui, mérite vérification. On peut par ailleurs constater une tendance à l'augmentation des teneurs d'amont en aval, en particulier sur la Moselle.

5.1.1.2 Solvants halogénés

Ce type de substances figure sur plusieurs listes de substances prioritaires, ou à surveiller ; elles posent toutefois un certain nombre de problèmes d'échantillonnage et d'analyse, du fait de leur caractère volatil.

Sur 126 analyses de chloroforme et de tétrachlorométhane, 8 seulement (environ 6%) donnent un résultat supérieur à la limite de dosage (respectivement **0,5** et **0,05 µg/l**) ; dans tous les cas, il s'agit de chloroforme. Six de ces analyses proviennent du même point de prélèvement (RNB 010000, la Thur à Staffelfelden) ; l'une des deux analyses positives restantes 'provient d'un point situé à l'aval du précédent (RNB 022000 ; l'111 à Illhauesem), mais à bonne distance. La dernière analyse positive est située à l'aval du point de rejet d'un **effluent** d'usine de pâte à papier, sur la Chiers. Sur la Thur, les valeurs sont plus élevées pendant la période hivernale.

Tableau -4- Analyses de chloroforme à Staffelfelden (**Thur, RNB 010000**)

Dates	CHCl ₃ (µg/l)
18/03/92	9.9
30/06/92	< 0.5
15/09/92	1.2
16/12/92	10.4
24/03/93	4.3
11/06/93	1.0
12/10/93	1.6

La concentration de référence provisoire (AERM, *Indicateurs de qualité des eaux superficielles - concentrations de référence pour divers métaux & micropolluants organiques*, 199 1) pour le chloroforme est de 2 µg/l ; le nombre de valeurs et la faible périodicité des mesures empêchent de calculer en toute rigueur un percentile 90, mais on peut cependant constater que cette valeur de 2 µg/l est dépassée 3 fois sur 7 mesures. A titre indicatif, la médiane des valeurs de chloroforme à Staffelfelden est de 1.2 µg/l.

Les trois isomères du dichlorobenzène (**1,2 ; 1,3 ; 1,4**) ont été recherchés dans l'eau à partir de l'automne 1993 ; le **1,2** dichlorobenzène est mesuré 3 fois sur 23 analyses effectuées, le **1,3** dichlorobenzène n'est jamais supérieur à la limite de dosage, enfin le **1,4** dichlorobenzène est 15 fois sur 23 supérieur à la limite de quantification (0.01 µg/l), avec des concentrations voisines de 0.1 µg/l. Les concentrations de référence provisoires (*op. cit.*) sont de 2.0 µg/l pour les 3 isomères.

5.1.1.3 Chlorophénols

Les isomères du dichlorophénol ont été analysés dans l'eau à partir de l'automne 1993, soit 23 mesures. Aucune n'est supérieure à la limite de dosage. Il en va de même en ce qui concerne les isomères du trichlorophénol et le pentachlorophénol, mesurés sur eau dès l'origine du réseau (141 analyses en 1992-93). Ceci ne laisse pas de surprendre, particulièrement en ce qui concerne le pentachlorophénol, pour lequel de nombreuses valeurs positives avaient été observées en 1991, au point de permettre de calculer des coefficients de partage apparents. On peut donc soupçonner un

biais - dans les mesures de 1991 ou dans celles de 1992-93 -, dans la mesure où le laboratoire a changé entretemps.

5.1.1.4 Pesticides

En ce qui concerne les pesticides, seules les 2 triazines analysées apparaissent régulièrement ; il semble d'ailleurs qu'elles aient des cheminements, voire **des** origines, en partie similaires, si l'on se réfère à la figure 1 qui prend en compte les analyses sur tout le bassin (sauf le Rhin à Lauterbourg) sur les deux années. Le coefficient de détermination r^2 n'est toutefois égal qu'à 0.5613, ce qui indique au mieux une tendance, mais en aucun cas une relation linéaire.

Le point extrême sur ce graphique correspond à Petite Rosselle (7.7 $\mu\text{g/l}$ d'atrazine le 27/08/92 ; les autres points de la série 1992 sont échelonnés entre 1.9 et 3.1 $\mu\text{g/l}$), ce qui ne laisse pas de surprendre, étant données la situation du point. Les valeurs 1993 sont beaucoup moins élevées (0.06 à 0.985 $\mu\text{g/l}$). En 1991, il était proposé une concentration de référence provisoire de 0.1 $\mu\text{g/l}$ pour l'atrazine (AERM; *Indicateurs de qualité des eaux superficielles - concentrations de référence pour divers métaux & micropolluants organiques*, 1991). Cette valeur est susceptible d'être révisée en hausse dans le cadre des travaux en cours (*Etude interagences, WRc, rapport intermédiaire n°3, juin 1994*), où il est préconisé 2 $\mu\text{g/l}$ pour l'atrazine ou la somme atrazine + simazine.

Les herbicides de la famille des urées substituées apparaissent beaucoup moins fréquemment : le diuron est mis en évidence 26 fois sur 157 mesures (16.5 %), l'isoproturon 8 fois (5.1 %), le chlortoluron 9 fois (5.7 %). Seize points du réseau sont concernés, dont certains plusieurs fois. Le linuron n'apparaît jamais. Les résultats supérieurs à la limite de dosage sont rassemblés au tableau 5.

Figure 1: Atrazine versus Simazine

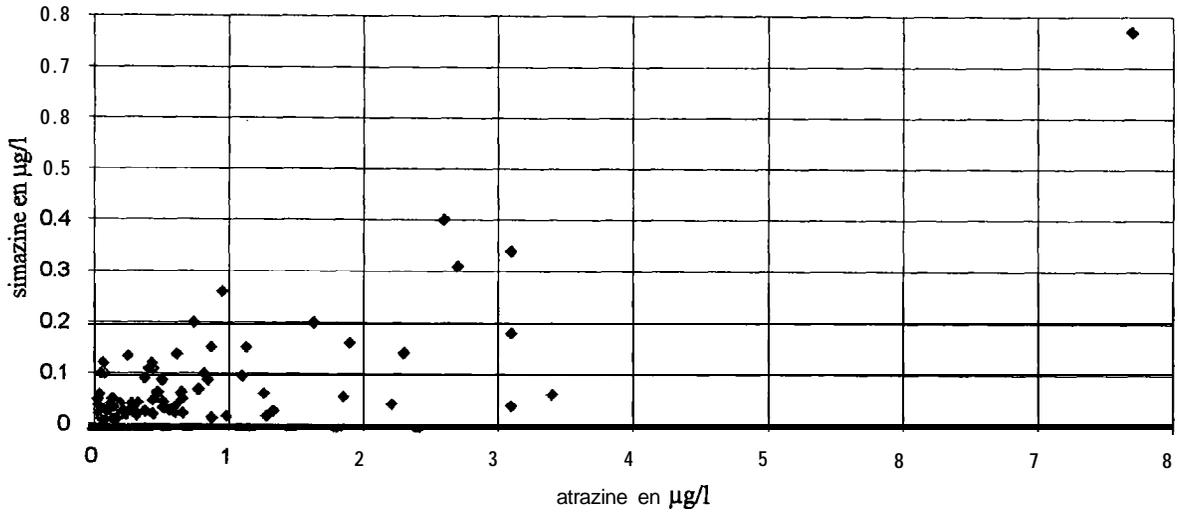


Tableau -5- Occurrence des herbicides de la famille des urées (en µg/l)

Rivière	Station	Date	Isoproturon	Chlortoluron	Diuron
Chiers	Carignan	24.03.92			0.160
		01.12.92		0.337	
		30.03.93	0.107	0.107	
		10.06.93			0.076
Meuse	Bras/Meuse	10.06.93			0.033
	Ham/Meuse	01.04.93	0.081		
		04.06.93			0.212
		20.08.93			0.066
		27.09.93			0.065
Meurthe	Thiaville	19.08.92			0.052
		07.06.93			0.066
	Blainville	07.06.93			0.019
		Bouxières	18.03.92		
	03.09.92				0.108
	16.03.93		0.008		0.072
	07.06.93				0.363
	Moselle	Chatel-Nomexy	07.06.93		
Messein			07.06.92		
Bousse		11.06.92			0.005
		31.08.92			0.374
		17.03.93	0.122		
Sierck		03.06.93			0.305
		25.11.92			0.287
		13.01.93	0.228	0.164	
		08.04.93	0.277		
		20.10.93			0.023
Rosselle	Petite Rosselle	02.03.92			0.440
Sarre	Sarreinsming	19.03.92		0.028	
		24.11.92		0.523	
		29.06.93			0.166
		19.10.93		0.043	
		14.12.93	0.630	0.680	
Rhin	Kembs	23.03.93			0.088
Thur	Staffelfelden	11.06.93			0.470
Ill	Illhauesern	25.03.93			0.076
		10.06.93			0.513
		13.10.93			0.230
Moder	Drusenheim	03.03.92	0.290		
		17.11.92		0.800	

Ces herbicides apparaissent le plus fréquemment au début de l'été (16 occurrence en juin) ou du printemps (12 occurrences en mars) ; par contre, les teneurs les plus fortes semblent advenir essentiellement en automne-hiver (novembre à mars), avec deux exceptions pour le diuron (0.47 et 0.51 $\mu\text{g/l}$ en juin 1993, à **Staffelfelden** et Illhauesern). Certains points du réseau sont plus **fréquemment** concernés : Carignan (Chiers), Ham-s-Meuse (Meuse), Bouxières (**Meurthe**), **Bousse** et Sierck (Moselle), Sarreinsming (Sarre), Illhauesem (Ill). Ces points étant répartis quasi également entre deux fréquences de prélèvements très **contrastées** (4 prélèvements par an à Carignan, Bouxières et **Bousse**, 13 en 1993 pour Ham, Sierck et Sarreinsming), on peut en déduire que la fréquence de 4 prélèvements annuels est en fait suffisante pour cette famille de micropolluants. 11 n'y a pas actuellement de concentration de référence pour cette famille de substances.

5.1.1.5 Le cas de l'endosulfan : variations saisonnières ou analytiques ?

Les résultats des armées **1992/1993** montrent une variation des teneurs en endosulfan à l'allure saisonnière. Cette dispersion peut être due soit à un biais analytique soit à de véritables fluctuations.

Les protocoles analytiques et de prélèvement sont constants durant cette période. Par ailleurs les laboratoires, d'une façon générale, regroupent leur analyses en série, il se peut donc que les résultats d'une série d'analyse aient pu être **biaisés** (problème analytique, étalon, etc...). L'étude de ces données regroupant les résultats en fonction des dates d'analyse ne prouve pas de façon claire l'hypothèse d'un problème analytique survenu pour une série d'échantillons. Le biais analytique peut donc être partiellement éliminé.

Les prélèvements des années 1992 et 93 n'ont pas été réalisés systématiquement dans les mêmes mois. Nous avons donc réalisé des comparaisons sur les mois dont la fréquence de prélèvement a été supérieure à 10 (> 50 %), tous points du réseau confondus, pour les deux années. Il s'agit des mois de mars, juin, septembre et novembre.

Tableau - 6- Occurrences de l'endosulfan

	1992		1993	
	N B P R E L	NB > Lim. Quant.	NB PREL	NB > Lim. Quant.
mars	16	0	16	5
juin	11	0	19	3
septembre	12	7	12	10
novembre	13	9	18	7

Ce tableau montre que les mois de septembre et novembre présentent une occurrence accrue par rapport aux autres périodes, qui paraît difficilement explicable dans l'état actuel de nos connaissances. Il faut noter également que la moyenne des teneurs supérieures à la limite de quantification (**5ng/l**) est de 13 **ng/l** pour un écart-type de 16 **ng/l** et un maximum de 62 **ng/l**. A ce niveau de concentration, les interférences sont nombreuses (bruit de fond élevé). Ces résultats demandent donc bien évidemment une confirmation, notamment pendant les campagnes de 1994.

Il n'y a pas à l'heure actuelle de concentration de référence **proposée pour ce paramètre** ; la CIPR a retenu un "objectif de référence" de 1 **ng/l**, mais cette valeur ne peut être utilisée **dans** ce contexte, d'une part parce que la valeur de l'objectif de référence est inférieure à la limite de quantification, d'autre part parce qu'il s'agit d'une valeur à ne pas dépasser pendant 90 % de l'intervalle de temps (percentile 90, en principe sur un an). Le nombre de mesures à chaque point de prélèvement étant tout à fait insuffisant pour déterminer un percentile 90, on ne peut donc utiliser cette référence.

5.1.2 Substances mesurées sur MES

5.1.2.1 Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques (HPA)

Les mesures -d'hydrocarbures polycycliques aromatiques ont été limitées à 6 substances, dites de la série de Bomeff : fluoranthène (F), benzo(b)fluoranthène (B(b)F), benzo(k)fluoranthène (B(k)F), benzo(a)pyrène (B(a)P), **benzo(ghi)pérylène** (B(ghi)P), indéno(123cd)pyrène (IP). Ces micropolluants sont ubiquitaires, puisqu'ils résultent de processus de combustion, et présentent une toxicité de type chronique, en particulier génotoxicité. Ils sont diversement classés par l'IARC (association internationale de recherche sur le cancer), de **cancérogène** (benzo(a)pyrène) à **cancérogènes possibles** (benzofluoranthènes et indénopyrène).

Sur 126 prélèvements entre 1992 et 1993 (tous points confondus, Lauterbourg sur le Rhin non compris), ces HPA ont été analysés 124 fois ; 2 analyses n'ont pu être menées à bien, par manque de MES à extraire. Dans la très grande majorité des cas, les résultats sont supérieurs aux limites de quantification, ce qui est plutôt rare dans la gamme des micropolluants suivis dans ce programme de surveillance. Le tableau 7 récapitule les principales caractéristiques de cet ensemble de résultats.

Tableau -7- Résultats des analyses de HPA dans les MES (92-93)

	F	B(b)F	B(k)F	B(a)P	B(ghi)P	I(123cd)P
nombre	124	124	124	124	124	124
lim quantif (µg/kg)	0.04	0.1	0.1	0.15	0.15	0.15
nb>lim quantif	122	122	120	122	116	119
médiane (µg/kg)	278	347	151.5	221.5	253	364.5
valeur maxi (µg/kg)	14800	16667	1259	6870	3164	5050

F = fluoranthène ; B(b)F = benzo(b)fluoranthène ; B(k)F = benzo(k)fluoranthène ; B(a)P = benzo(a)pyrène ;

B(ghi)P = benzo(ghi)pérylène ; I(123cd)pyrène = indéno(123cd)pyrène

Rapportées aux concentrations de référence en vigueur (*AERM, op. cit.*), ces valeurs ne laissent pas d'être inquiétantes, ainsi qu'il ressort du tableau 8. Deux, indicateurs ont été rajoutés, en l'occurrence la somme des concentrations des 6 HPA analysés (Σ HPA) et le rapport entre la teneur en **benzo(a)pyrène** et la somme des teneurs des 6 HPA ($B(a)P/\Sigma$ HPA). Ces derniers indicateurs tentent de rendre compte d'une manière plus globale de la présence des HPA, et de leur gravité.

Tableau -8- Comparaison des résultats aux concentrations de référence

	conc. réf. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	médiane ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	nombre valeurs > conc.réf.
F	300	278	60
B(b)F	200	347	88
B(k)F	200	151.5	45
B(a)P	25	221.5	115
B(ghi)P	50	253	108
I(123cd)P	50	364.5	116
Σ HPA	825	1812.5	89
B(a)P/ΣHPA	0.03	0.12	116

B(a)P/ Σ HPA : nombre sans dimension

Un examen des résultats station par station montre qu'aucune n'échappe à des dépassements des concentrations de référence pour plusieurs des 6 HPA sur la période considérée. La contamination à certaines stations s'avère cependant nettement plus marquée qu'à d'autres : si l'on se réfère aux moyennes des concentrations observées à chaque station¹, les points les plus contaminés sont la Rosselle à Petite Rosselle, la Thur à Staffelfelden (somme des moyennes des 6 HPA à $\approx 10.000 \mu\text{g}/\text{kg}$), puis Thiaville et Blainville sur l'Eau sur la Meurthe (≈ 3.400 et $\approx 4.700 \mu\text{g}/\text{kg}$), Carignan sur la Chiers ($\approx 3.000 \mu\text{g}/\text{kg}$), enfin Chatel-Nomexy ($\approx 4.200 \mu\text{g}/\text{kg}$) et Sierck ($\approx 3.200 \mu\text{g}/\text{kg}$) sur la Moselle. Curieusement, le point situé à Bousse, donc entre Chatel-Nomexy et Sierck, ne révèle pas une contamination très marquée des MES par les HPA.

Il faut également souligner que ces valeurs globalisées recouvrent des disparités importantes dans la répartition des teneurs entre les 6 substances : alors qu'à Petite Rosselle les moyennes des 6 HPA sont toutes élevées, de même, dans une moindre mesure, qu'aux stations de Thiaville et Blainville, le total observé à Staffelfelden est essentiellement dû au fluoranthène et au benzo(b)fluoranthène.

L'indice **B(a)P/ Σ HPA** permet de donner, du moins on l'espère, une vision plus qualitative et plus nuancée de la situation : le benzo(a)pyrène étant en effet la substance la plus toxique de cette série, l'utilisation de l'indice en même temps que la somme des 6 nuances donc l'impression donnée par la somme des substances, qui ne tient pas compte des toxicités relatives de chacune d'entre elles. On peut alors remarquer, avec une médiane à 0.12 et 116 valeurs d'indice supérieures au ratio des concentrations de référence (**crB(a)P/ Σ cr6HPA**), que cet indice est plutôt médiocre sur l'ensemble du bassin, et sur toute la période considérée. En calculant les moyennes des valeurs de cet indice pour chaque station, on obtient un classement sensiblement différent : si Petite Rosselle reste la station la plus affectée (moyenne des indices = **0.19**), ainsi que **Blainville/Eau (0.16)**, on trouve ensuite Kembs sur le Rhin (0.15) et Drusenheim sur la Moder (0.14).

Si l'on s'intéresse à dégager des priorités d'action (recherche des sources et diminution des apports), les deux critères ci-dessus devraient être pris en compte. Le spectre (6 substances) paraît cependant un peu étroit, que ce soit pour identifier des types de sources ou pour appréhender le danger. Il conviendrait aussi de développer une méthode d'interprétation qui prenne en compte les toxicités relatives des différentes substances, ce qui paraît particulièrement justifié par le fait qu'on ne les trouve jamais isolément.

¹En l'occurrence, la moyenne d'un paramètre à une station prend en compte l'ensemble des échantillons recueillis ; les échantillons inférieurs à la limite de quantification sont comptés "0"

5.1.2.2 Polychlorobiphényles (PCB)

Dans cette famille de substances, les mesures portent sur 7 “congénères” représentatifs de l’ensemble de la gamme des polychlorobiphényles. Ces substances, qui comprennent deux noyaux aromatiques et un nombre variable d’atomes de chlore, sont très généralement présentes en mélange dans l’environnement. Pendant longtemps, les PCB étaient quantifiés en référence à des étalons composites (Aroclor, DP), ce qui introduit de fait un biais **dan**s la quantification, dans la mesure où les congénères dominants dans l’échantillon examiné ne sont pas forcément les mêmes que ceux du mélange étalon. C’est pourquoi on préfère actuellement quantifier les PCB par rapport à des congénères individuels répartis sur l’ensemble de la gamme des poids moléculaires, des PCB (Breuzin C., AERM, *Surveillance des Polychlorobiphényles dans les milieux aquatiques*, 06/04/1993).

La structure des PCB (noyaux aromatiques chlorés) détermine un profil écotoxicologique principalement caractérisé par la persistance (faible dégradabilité, diminuant avec le nombre d’atomes de chlore), et la bioaccumulation. Certaines configurations moléculaires sont considérées comme plus toxiques (à long terme) : PCB coplanaires et orthosubstitués.

En raison de leur faible solubilité, les PCB sont analysés sur les matières en suspension. En 1992-93, 126 échantillons ont donc fait l’objet d’une analyse ; selon les congénères, 15 à 78 % de ces échantillons se sont avérés supérieurs aux limites de quantification (tableau 9). Dans l’ensemble, ce sont les congénères les plus lourds (désignés par les chiffres plus élevés) qu’on retrouve le plus fréquemment. La médiane des concentrations n’a pas toujours pu être déterminée (inférieure à la limite de quantification).

Tableau -9- Résultats des analyses de PCB dans les MES (92-93)

PCB	28	52	101	118	138	153	180	Σ PCB
nb	126	126	126	126	126	126	126	
lim quantif (μ g/kg)	0.15	0.25	0.15	0.15	0.10	0.10	0.05	
nb>lim quantif	19	46	89	27	104	79	99	
médiane (μ g/kg)	< 0.15	< 0.25	2.35	< 0.15	4.4	2.8	2.35	16.5
max (μ g/kg)	154	79	59.1	43.1	77.2	2329	200	2564.6
conc réf	4	4	4	4	4	4	4	28
nb>conc réf	7	23	45	13	68	54	42	37

Σ PCB = somme des concentrations des 7 congénères mesurés ; nb > conc.réf. = dépassements ponctuels de la concentration de réf.

Les valeurs maximum relevées dans ce tableau ont toutes fait l'objet de vérifications, notamment par spectrométrie de masse. Pour les congénères 28 et 153, les maxima **correspondent** au point de mesure situé sur la Thur à Staffelfelden, prélèvement effectué le **30/06/92** ; pour les congénères 52, 101 et 138, les valeurs max correspondent au point situé sur la Rosselle à Petite Rosselle en mars et mai 1992 ; les maxima relevés pour les congénères 118 et 180 proviennent respectivement des points situés à **Bousse** et Sierck sur la Moselle. Ces valeurs maximales n'ont cependant qu'une valeur indicative, puisque les congénères mentionnés ne sont jamais présents isolément. Les profils obtenus (concentrations relatives des **congénères**) sur la Moselle aval sont cohérents avec l'origine connue des PCB (pyralène issu de la fabrication de transformateurs), mais dans les cas de la Rosselle et la **Thur** l'origine précise n'est pas identifiée.

Si l'on examine les moyennes des 6 mesures effectuées en **1992-93²**, seuls 5 points dépassent la concentration de référence pour la somme des 7 congénères (28 $\mu\text{g/kg}$) : il s'agit de la Thur à Staffelfelden, de l'111 à la Wantzenau, la Moselle à **Bousse** et Sierck, la Rosselle à Petite Rosselle. En revanche, le nombre de dépassements est plus important si l'on prend en compte les moyennes des teneurs par congénère (tableau 10).

Tableau - 10- Moyennes des teneurs en PCB (1992-93) dépassant les concentrations de référence (en $\mu\text{g/kg}$)

Riv.	Site	28	52	101	118	138	153	180	Σ
Thur	Staffelf.	34.8	13.1	0.8	2.1	20.9	465.8	5.1	542.7
Ill	Illhauesem	-	2.5	4.9	-	5.2	-	0.5	13.1
Ill	Wantzenau	0.6	1.5	5.5	1.3	8.7	7.3	3.6	28.5
Moselle	Chatel-N	-	0.6	3.0	-	8.6	5.6	4.8	22.6
Moselle	Mereville	-	2.3	3.8	1.1	6.8	7.4	2.3	23.8
Moselle	Liverdun	0.1	1.3	3.1	0.7	6.5	7.2	3.8	22.7
Meurthe	Thiaville	-	1.4	4.8	0.1	3.5	3.1	1.5	14.4
Meurthe	Blainville	-	0.8	2.9	0.1	4.7	3.8	2.3	14.5
Meurthe	Bouxières	-	1.1	2.8	0.5	5.5	5.7	2.1	17.6
Moselle	Bousse	2.2	5.6	13.5	11.0	22.7	29.3	19.5	103.9
Moselle	Sierck	1.2	3.3	10.9	3.1	22.7	20.5	27.8	89.4
Rosselle	P.Rosselle	0.8	26.7	25.4	0.3	34.4	76.5	15.9	179.9
Chiers	Carignan	0.1	1.8	2.6	1.7	4.8	4.1	3.8	18.9
Meuse	Ham	0.2	1.5	1.4	1.9	5.1	5.4	4.1	19.6

² Comme précédemment, les valeurs inférieures à la limite de quantification ont été comptées "0"

On constate ainsi que la concentration moyenne dépasse la concentration de référence à 14 points sur 19 pour au moins 1 congénère ; toutefois, cette approche par congénère ne paraît pas très appropriée actuellement en ce qui concerne l'interprétation des résultats :

- la présence de généralement plusieurs congénères simultanément justifierait qu'on interprète les données globalement ; à cet égard, il est plutôt rassurant de noter que la somme des PCB ne dépasse la somme des concentrations de référence que 5 fois (toutefois, cette valeur de 28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ peut être contestée) ;
- les congénères n'ont pas tous la même toxicité ; une prise en compte de l'ensemble des congénères devrait donc tenir compte des toxicités relatives, et pas seulement refléter une somme des concentrations individuelles.

5.1.2.3 Chlorobenzènes

Cet ensemble de paramètres recouvre des dichlorobenzènes (isomères 1,2 ; 1,3 ; 1,4 ; abbréviations DCB), des trichlorobenzènes (1,2,3 ; 1,2,4 ; 1,3,5 ; abbréviations TCB), et de l'hexachlorobenzène (HCB). Il s'agit d'intermédiaires dans différents procédés de synthèse ou de solvants ; l'HCB a aussi eu une utilisation comme fongicide, mais elle est interdite depuis de nombreuses années.

Sur 126 prélèvements (tous points confondus, sauf Lauterbourg sur le Rhin), les chlorobenzènes ont été analysés systématiquement. Environ 10 à 50 % de ces analyses donnent des résultats supérieurs à la limite de quantification, selon les substances, mais dans aucun des cas on n'est en mesure de déterminer une valeur médiane. Les concentrations de référence provisoires (*AERM, op. cit.*) n'existent que pour certaines de ces substances, en l'occurrence les TCB et l'HCB. Le tableau 11 résume les éléments concernant cette famille de paramètres.

Tableau - 1 1- Résultats des analyses de chlorobenzènes dans les MES (1992-93)

	DCB12	DCB13	DCB14	TCB123	TCB124	TCB135	HCB
nombre	126	126	126	126	126	126	126
lim quantif ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	0.05
nb>lim quantif	40	17	49	55	28	13	56
valeur max ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	629	144	187	24.6	51.8	4.6	2141
conc. réf.	-	-	-	300	300	300	4
nb>c.réf.				0	0	0	18

Les valeurs maxi relevées dans ce tableau ont toutes fait l'objet de vérifications soignées, en particulier celle de l'hexachlorobenzène (le pic chromatographique reste très important même après dilution, et l'identité de la substance a été confirmée en spectrométrie de masse). Pour l'HCB, cette valeur paraît d'autant plus énorme que la deuxième valeur la plus élevée n'est que de 25.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$. La valeur de 2 141 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a été relevée sur la Thur à Staffelfelden ; les teneurs élevées de dichlorobenzènes proviennent toutes de la Rosselle à Petite Rosselle.

5.1.2.4 Autres substances

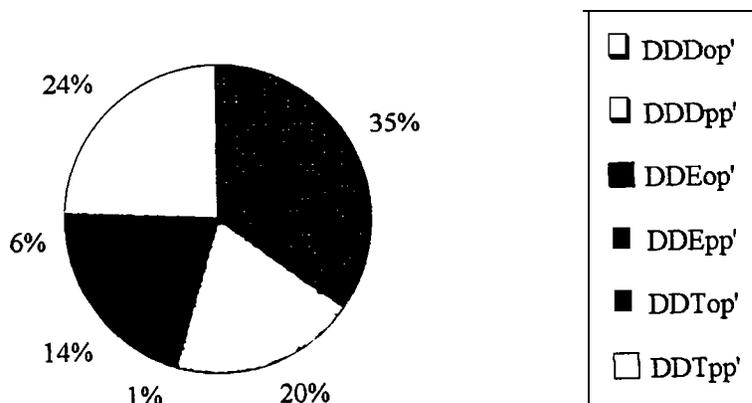
Les chlorophénols (di-, tri- et penta-) sont systématiquement inférieurs aux limites de dosage dans les matières en suspension. Cette observation n'appelle aucun commentaire concernant les di- et tri-chlorophénols, qui n'étaient pas analysés dans les MES en 1991. Par contre, cela paraît plus étonnant dans le cas du pentachlorophénol, mesuré en 1991 dans l'eau et les MES et fréquemment détecté (au point de pouvoir calculer des coefficients de partage). Le laboratoire en charge des analyses ayant changé entre 1991 et 1992-93, on peut se demander s'il n'y a pas un "effet laboratoire" derrière cette différence, sans pouvoir préjuger dans quel sens il jouerait.

L'hexachlorobutadiène est rencontré occasionnellement sur 10 stations seulement - entre 1 et 2 fois par station -. Les valeurs observées sont inférieures à 1 µg/kg, à l'exception de 3 observations : Bras/Meuse le 29/03/94 (5.5 µg/kg), Kembs le 23/03/93 (19.3 µg/kg) et Staffelfelden le 24/03/93 (11.4 µg/kg). Dans ce dernier cas, l'observation coïncide avec la valeur très élevée d'hexachlorobenzène déjà signalée. Ces trois points de prélèvements sont situés à l'aval de sites de l'industrie chimique.

Parmi l'ensemble des drines, seule l'aldrine est mesurée occasionnellement en 8 points de prélèvement, à raison de 11 observations. Les valeurs mesurées sont le plus souvent de plusieurs µg/kg (typiquement de 2 à 20), avec toutefois une valeur à 12.80 µg/kg à Petite Rosselle le 02/03/92 (date à laquelle plusieurs autres paramètres ont atteint des valeurs élevées). L'aldrine est parfois associée à certains isomères de DDT, mais pas systématiquement. Il ne semble pas possible, en l'état, de statuer sur une origine commune à ces deux groupes de paramètres (par exemple lessivage de sols à certaines périodes de l'année), même si plusieurs des analyses d'aldrine quantifiables correspondent à des prélèvements hivernaux (5 sur 11). Il n'y a pas à l'heure actuelle de concentration de référence définie pour cette substance.

Les isomères du DDT et de ses métabolites DDD et DDE sont observés relativement plus fréquemment : toutes les stations de prélèvement révèlent une ou plusieurs mesures supérieures au seuil de quantification pour l'un de ces composés sur l'ensemble des 2 années. Le DDDop' apparaît comme le composé le plus fréquent (Figure 2) ; par contre, les associations soit des 2 isomères d'un même composé, soit de 2 composés (tous isomères confondus), sont nettement moins fréquentes.

Figure 2 - Répartition des isomères du DDT



Il n'existe actuellement de concentrations de référence que pour le DDD, soit 5 µg/kg et pour le DDT, 10 µg/kg (*AERM, op. cit.*) ; ces niveaux sont dépassés occasionnellement pour le DDD (en tenant compte de la somme des deux isomères) si l'on se réfère aux échantillons individuels, ainsi que si l'on examine les moyennes par station.

L'aldrine comme les isomères du DDT et de ses dérivés relèvent manifestement de sources diffuses dans la grande majorité des cas.

5.2 Points frontaliers - approches par bassin

Plusieurs points de prélèvements, situés à proximité des frontières sur les principaux cours d'eau du bassin, font l'objet depuis 1993 d'une surveillance plus fréquente, à raison de 13 prélèvements d'eau et de MES par an. Ces points sont indiqués dans le tableau ci-dessous. Cette fréquence accrue s'explique soit par les exigences des programmes de surveillance des commissions internationales, soit par anticipation - dans le cas de la Meuse - et par souci de pouvoir estimer des ordres de grandeur des flux en sortie de territoire.

Tableau -12- Stations de mesures frontalières

Cours d'eau	Site	N° national	Réseau international
Rhin	Lauterbourg		CIPR ³
Sarre	Sarreinsming	099500	CIPS ⁴
Moselle	Sierck	094900	CIPM ⁵
Meuse	Ham/Meuse	123000	

Le fait que les données recueillies sur ces points frontaliers soient plus abondantes que sur les autres points du réseau permet d'envisager une exploitation un peu plus poussée. Toutefois, pour de nombreux paramètres, on retrouve aussi de nombreuses valeurs inférieures à la limite de quantification ; c'est pourquoi l'accent sera mis ici sur les paramètres pour lesquels on dispose d'un nombre conséquent de données, et sur les enseignements qu'on peut en tirer en termes de qualité et quant à la méthodologie de surveillance.

En raison cependant de différences dans les programmes de mesures les séries d'analyses réalisées sur ces points "internationaux" ne sont pas identiques entre elles, ni avec celles réalisées sur le reste du bassin. Il n'a donc pas été possible de traiter les données relatives à ces quatre points de mesure d'une manière homogène. L'objectif retenu a donc plutôt consisté à dégager des tendances sur certains paramètres.

5.2.1 Pesticides (mesures sur eau)

Deux substances ou groupes apparaissent régulièrement : il s'agit des deux triazines mesurées, l'atrazine étant présente tout au long de l'année et la simazine plus épisodiquement, et du lindane

³ CIPR : Commission Internationale de Protection du Rhin contre la Pollution

⁴ CIPS : Commission Internationale de Protection de la Sarre

⁵ CIPM : Commission Internationale de Protection de la Moselle ; la CIPS et la CIPM fonctionnent de manière conjointe, on parle donc en général des CIPMS

(gamma HCH). Dans ce dernier cas, on ne remarque pas d'effet saisonnier. Par contre, l'effet saisonnier est bien apparent pour les deux triazines (Figures 3.1 à 3.4), les concentrations les plus élevées apparaissant en mai et juin sur la Sarre et la Meuse.

La pointe semble plus tardive sur la Moselle en 1993. A Ham/Meuse, la concentration remonte lors du prélèvement effectué fin juillet ; les prélèvements correspondants font malheureusement défaut pour Sierck et Sarreinsming. Des pointes secondaires moins marquées sont également visibles en hiver, mais à des dates apparemment plus variables. Le cas du Rhin est incertain, puisque 3 prélèvements seulement sur 12 en 1992 et en 1993 contiennent de l'atrazine : l'absence de relation apparente entre les concentrations et la saison peut être due à un régime différent du cours d'eau, mais on ne peut non plus exclure un effet laboratoire. Les données obtenues sur le Rhin sont toutefois plausibles, comparées à celles obtenues aux autres stations internationales de mesure sur ce cours d'eau, en termes de niveaux et de périodes d'occurrence. Il semble enfin impossible de discerner une tendance quelconque pour les urées, même considérées globalement, dans la mesure où ces substances n'apparaissent qu'épisodiquement.

Les niveaux d'atrazine atteints en 1992 sont systématiquement plus élevés qu'en 1993 pour la Meuse, la Moselle et la Sarre aux points "frontaliers" considérés. Sur ces deux années, seule la Moselle à Sierck dépasse en 1992 la concentration de référence proposée, qui est de 2 µg/l pour la protection de la vie aquatique (*Etude interagences, WRc, rapport intermédiaire n°3, juin 1994*). Cette appréciation ne change pas si l'on prend en compte la somme atrazine et simazine, comme il est proposé dans cette étude. Toutefois, si l'on accepte cette idée d'effets cumulés de substances appartenant à la même famille, il conviendrait de prendre aussi en compte les principaux métabolites de l'atrazine, en particulier la déséthylatrazine, aussi fréquemment présente que l'atrazine (cf par exemple *Schottler S.P., Eisenreich S.J. & Capel P.D., Environ. Sc. Technol. 1994, 28, 1079-1 089*).

Les CIPMS, à l'instar de la CIPR, ont retenu des objectifs de référence de respectivement 0,1 et 0,06 µg/l pour l'atrazine et la simazine (CIPR, *PLEN 3/91 rév. 08/06/93*). La comparaison entre les percentiles 90 et ces objectifs de référence est indiquée au tableau 10 ci-dessous ; les règles adoptées pour déterminer les percentiles dérivent de celles en vigueur à la CIPR (CIPR, *P3/93 rév. 02/03/93*), qui prévoient en principe de ne pas calculer de percentile 90 si l'on dispose de moins de 12 données supérieures à la limite de quantification. Cette limite a été ramenée à 10 dans les exemples qui vont suivre, ce qui se traduit par un intervalle de confiance moins satisfaisant pour le percentile 90 ; la méthode employée est celle de Hazen ($i = 0,9 N + 0,5$, où i désigne le rang du résultat, N le nombre de valeurs ; pour $N \leq 10$, $i = N$).

Tableau - 13 - Comparaison des percentiles 90 aux objectifs de référence pour les triazines (points frontaliers/1993)

	nb	Atrazine	nb	Simazine
<i>obj. réf. (µg/l)</i>		0.1		0.06
<i>percentiles 90 (µg/l)</i>				
Ham/M	12	0.434	6	nd
Sierck	10	0.225	6	nd
Sarreinsming	10	0.841	7	nd
Lauterbourg	3	nd	1	nd

nd : nombre de données > limite de quantification insuffisant pour calculer un percentile 90
 nb : nombre de valeurs supérieures à la limite de quantification

Figure 3.1 - Triazines - Ham/Meuse

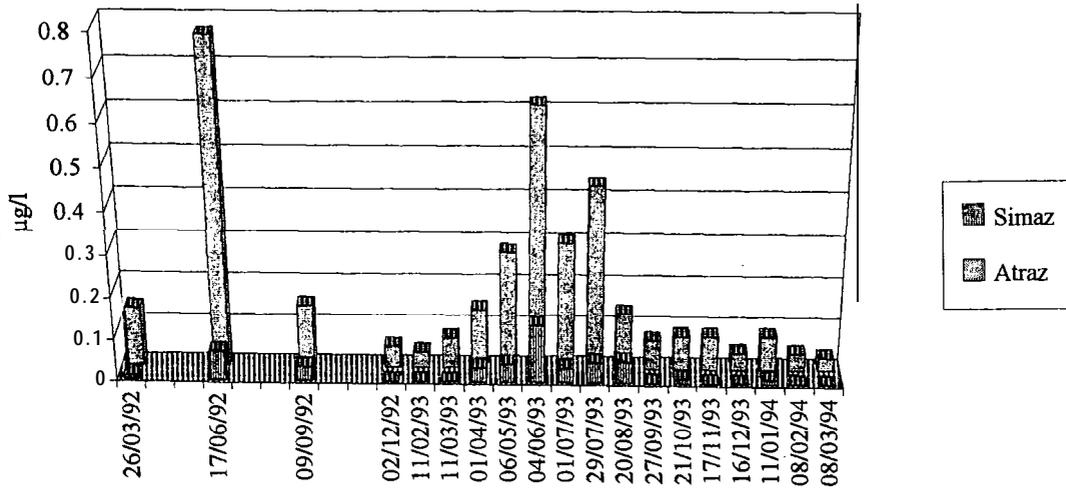


Figure 3.2 - Triazines à Sierck (Moselle)

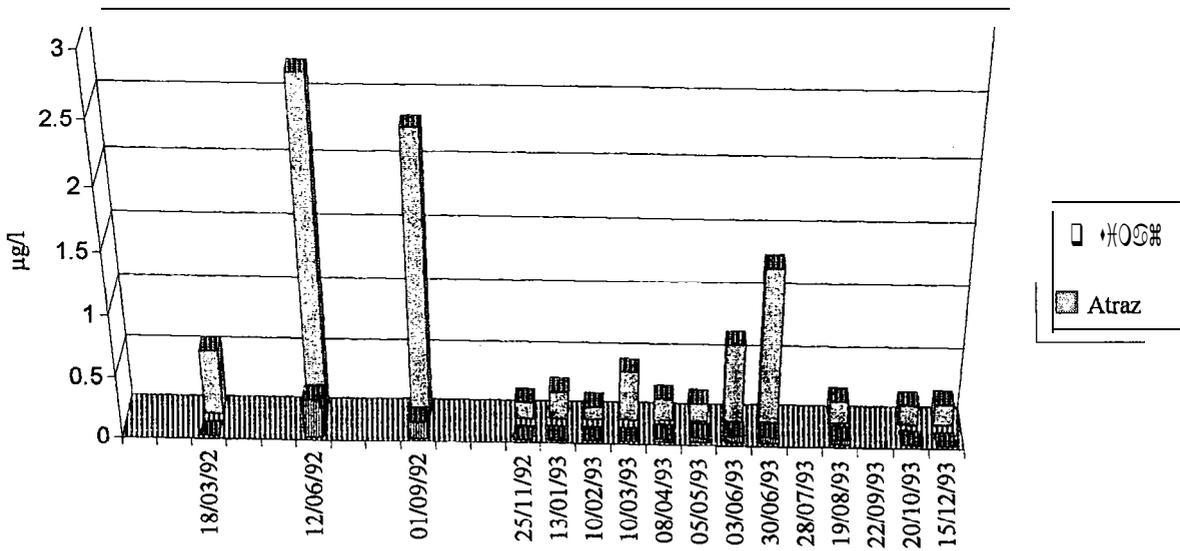


Figure 3.3 - Triazines à Sarreinsming (Sarre)

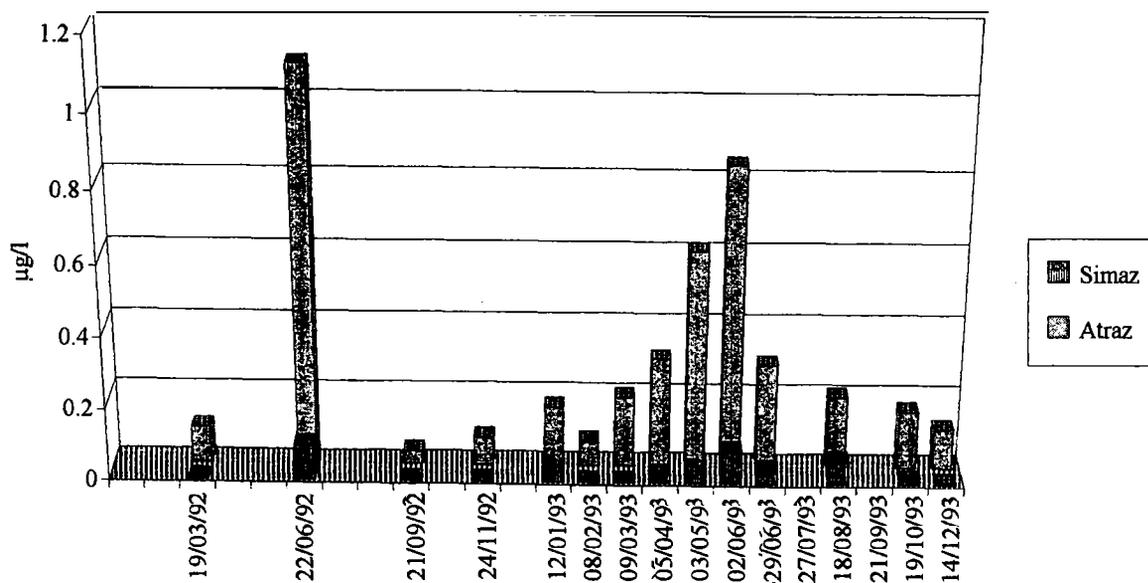
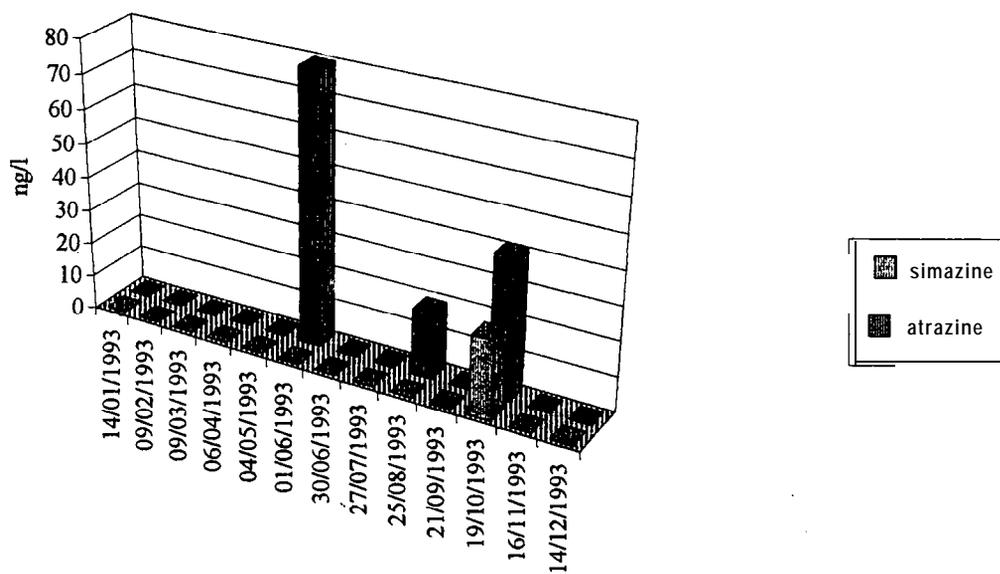


Figure 3.4 - Triazines - Lauterbourg (Rhin)



L'objectif de référence est donc dépassé en ce qui concerne pour la Meuse, la Moselle et la Sarre, celle-ci apparaissant comme étant dans la situation la plus défavorable par rapport à l'objectif de référence retenu par les Commissions Internationales. Toutefois, le niveau retenu pour cet objectif semble très bas, notamment par rapport aux travaux menés en interagences.

Tant en ce qui concerne les concentrations atteintes qu'en ce qui concerne les périodes de pointe, les résultats obtenus sur la Moselle, la Sarre et la Meuse à ces points frontaliers sont tout à fait comparables avec des données obtenues par ailleurs : sur la Meuse à l'amont de Namur, les pics adviennent en juin-juillet et atteignent des niveaux de l'ordre de $1 \mu\text{g/l}$ (*Bertinchamps C., Savoir R., Exemples de micropollutions de la Meuse en amont de Namur, Tribune de l'Eau, mai-juin 1994, 569, 26-33*). De même en région parisienne, sur la Marne, l'Oise et la Seine, on note une période de concentrations élevées d'avril à août, avec un maximum en juin-juillet qui peut atteindre aussi $1 \mu\text{g/l}$ (*Anjou-Recherche, Evolution interannuelle de la contamination des cours d'eau de la région parisienne, décembre 1993, Rapport de Recherche au Ministère de l'Environnement*). Les maxima de concentrations observés sont cependant dans ces différents cas de grands cours d'eau européens largement inférieurs aux observations américaines (*Moody J.A. & Goolsby D.A., Environ. Sc. Technol. 1993, 27, 2120-2126*).

Ainsi qu'on peut le constater sur les graphiques, la fréquence d'échantillonnage initialement choisie (4 mesures par an) est insuffisante pour rendre compte des concentrations atteintes pendant la période de teneurs élevées, ni de la durée de dépassement des seuils. La comparaison des séries entre 1992 et 1993 montre en effet que cette période peut être plus ou moins précoce, et durer plus ou moins longtemps, en raison notamment de facteurs climatiques. Un seul échantillon sur toute la période de teneurs élevées semble donc très insuffisant pour rendre compte de la qualité de l'eau. Un échantillon toutes les 4 semaines environ donne l'impression de bien suivre l'évolution des teneurs, toutefois l'expérience acquise sur la région parisienne (Anjou-Recherche, op. cit.) montre que la vitesse de variation des concentrations est plus forte encore. Ce pas de temps de 28 jours donne en fait une idée moyenne des variations de contamination.

Malgré la répartition des points de prélèvements sur le linéaire des grands cours d'eau du bassin Rhin-Meuse, il n'est guère possible pour le moment de traiter les données sous forme de profils en long, en raison de la mauvaise synchronisation des prises d'échantillons d'amont en aval. Ainsi sur la Moselle, où l'on dispose de 5 points (Chatel-Nomexy, Mereville, Liverdun, Bousse et Sierck), les campagnes d'échantillonnage sont étalées sur environ 3 semaines, rendant aléatoire la comparaison amont-aval.

Tableau -14 - **Dates de prélèvement aux stations sur la Moselle**

Chatel-Nomexy	Mereville	Liverdun	Bousse	Sierck
26-Fév-92	24-Fév-92	18-Mar-92	05-Mar-92	18-Mar-92
19-Mai-92	18-Mai-92	09-Jun-92	11 -Jun-92	12-Jun-92
1 ^{er} Août-92	17-Août-92	02-Sep-92	31 -Août-92	01-Sep-92
03-Nov-92	02-Nov-92	09-Nov-92	23 -Nov-92	25-Nov-92
23-Fév-93	22-Fév-93	15-Mar-93	17-Mar-93	10-Mar-93
07-Jun-93	07-Jun-93	07-Jun-93	03-Jun-93	03-Jun-93
31 -Août-93	30-Août-93	13-Sep-93	16-Sep-93	19-Août-93
22-Nov-93	22-Nov-93	22-Nov-93	23-Nov-93	

Les dates indiquées ci-dessus pour Sierck sont celles correspondant le mieux aux campagnes sur les autres points ; comme on l'a vu précédemment, il y a des données supplémentaires sur ce point à des dates intermédiaires. En revanche, les valeurs statistiques calculées pour ce point (ci-dessous) portent sur l'ensemble de la série 1992-93. Si l'on n'avait utilisé que 4 mesures en 1993, les valeurs seraient de 0,47 µg/l pour la médiane, et de 1,02 µg/l pour l'écart-type.

Tableau -15 - Synthèse des concentrations d'atrazine en Moselle (1992-93)

(µg/l)	Chatel-N.	Mereville	Liverdun	Bousse	Sierck
médiane	0.61	0.31	0.59	0.39	0.21
écart-type	0.97	1.14	1.10	1.02	0.84
max.	2.40	3.40	3.10	3.10	2.70

Les concentrations maximum sont toutes observées en 1992, certaines cependant tardivement dans la saison, puisqu'il s'agit d'échantillons recueillis en août, septembre et même novembre (1.8 µg/l à Chatel-Nomexy le 03/11/92, 1.16 µg/l à Mereville le 02/11/92) selon les cas. Cela ne laisse pas d'être inquiétant, compte tenu du rôle essentiel joué par la Moselle et ses nappes associées pour l'alimentation en eau des populations.

5.2.2 Autres micropolluants (mesures sur MES et sur eau)

Les principaux paramètres régulièrement présents, comme d'ailleurs pour les autres points de prélèvement, sont les AOX sur eau, les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) et les polychlorobiphényles (PCB).

5.2.2.1 AOX

A part à Sarreinsming, où l'évolution des teneurs en AOX pendant l'année semble assez régulière, il ne semble pas y avoir de comportement saisonnier vraiment marqué pour ce paramètre. La concentration particulièrement élevée à Ham/Meuse en août 1993 correspond probablement à un accident. Bien que le laboratoire respecte scrupuleusement la méthode analytique normalisée, il semble probable que les valeurs relevées à Sierck sont surestimées en raison de la présence de chlorures apportés par la Meurthe (problème déjà signalé à propos de la station de Bouxières). La même question se pose, dans une moindre mesure, à propos des valeurs relevées sur le Rhin à Lauterbourg.

Sur ces 4 stations frontalières, on peut résumer les teneurs en AOX par le tableau ci-dessous (cf aussi figures 4.1 à 4.4).

Tableau -16 - Synthèse des concentrations d'AOX (µg/l) aux stations frontalières

1993	Ham/Meuse	Sierck	Sarreinsming	Lauterbourg
médiane	45.7	700.5	125	77
écart-type	283.9	239.27	100.23	6.4.2
max	1030	940	384	249
percentile 90	118	940	384	143
nombre val.	12	10	10	13

(valeurs en µg/l)

Figure 4.1 - AOX - Ham/Meuse

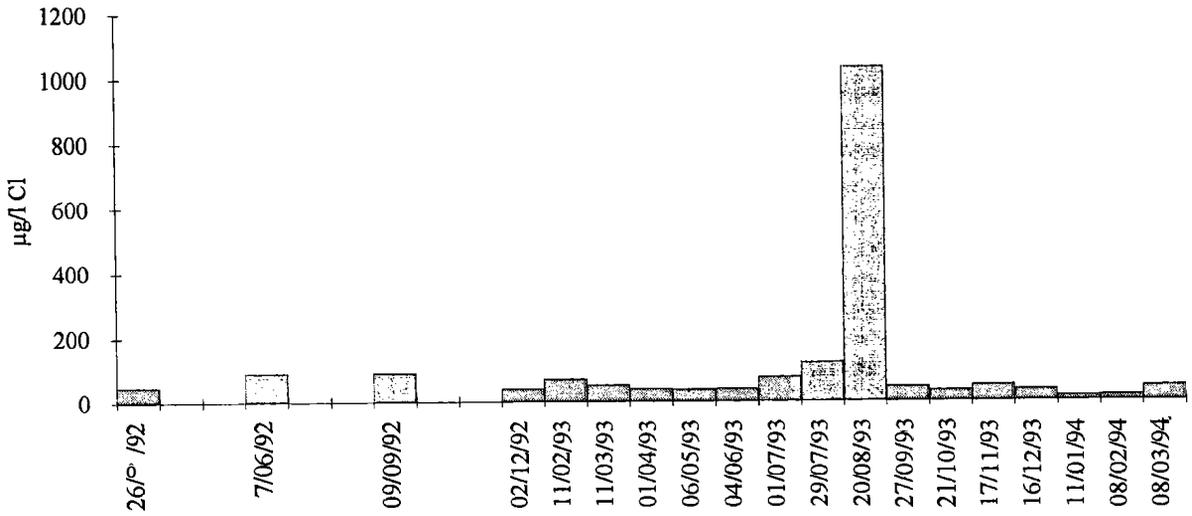


Figure 4.2 - AOX à Sierck (Moselle)

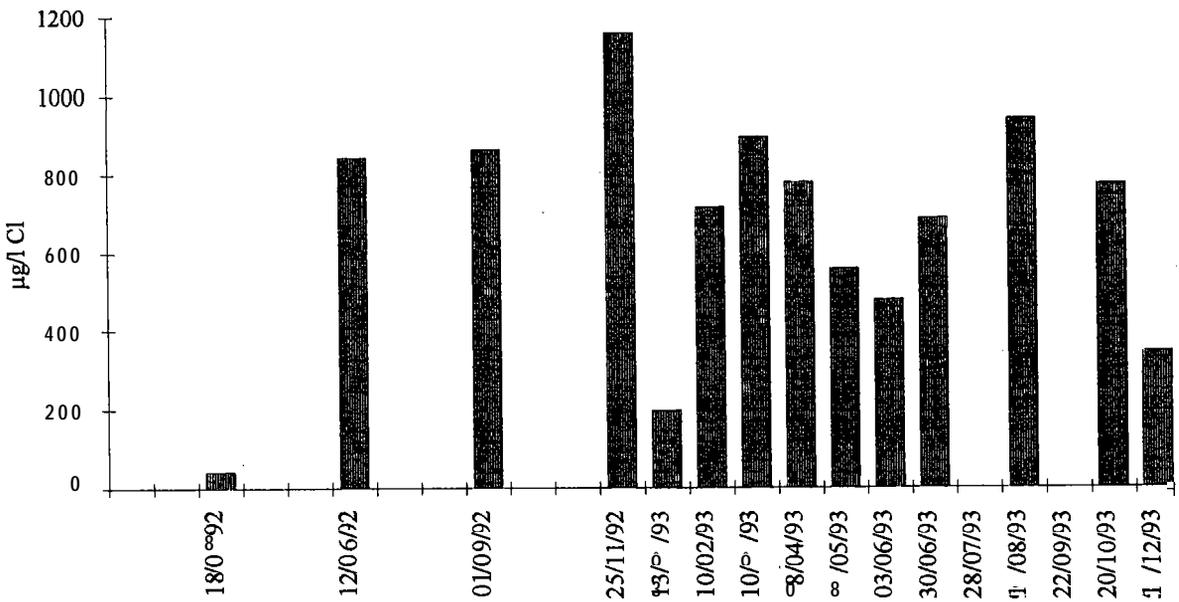


Figure 4.3 - AOX à Sarreinsming (Sarre)

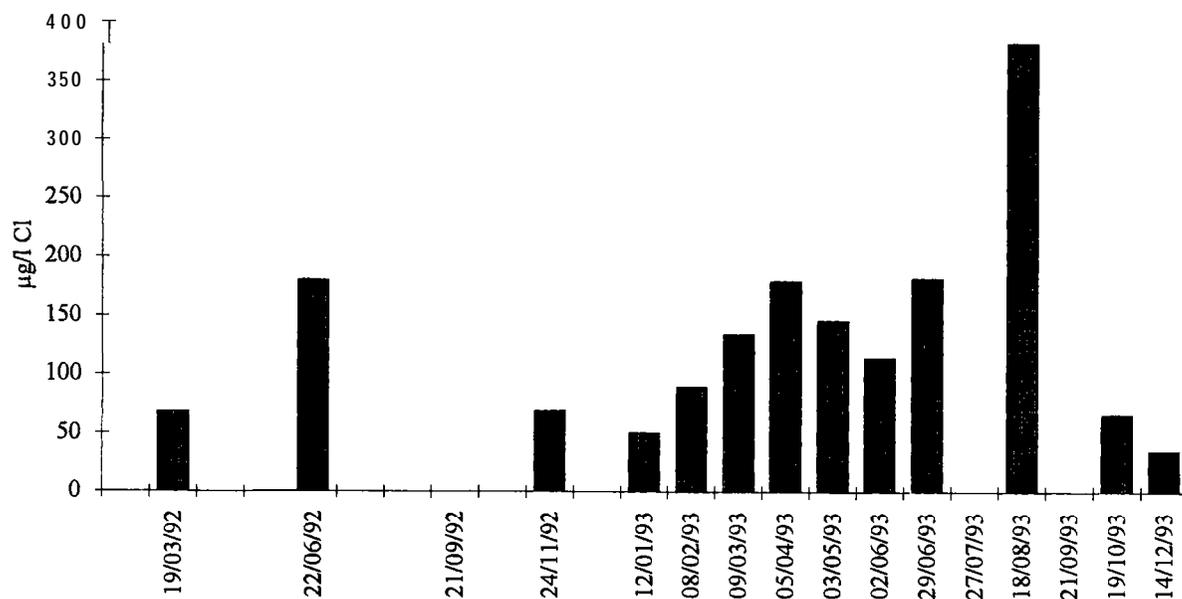
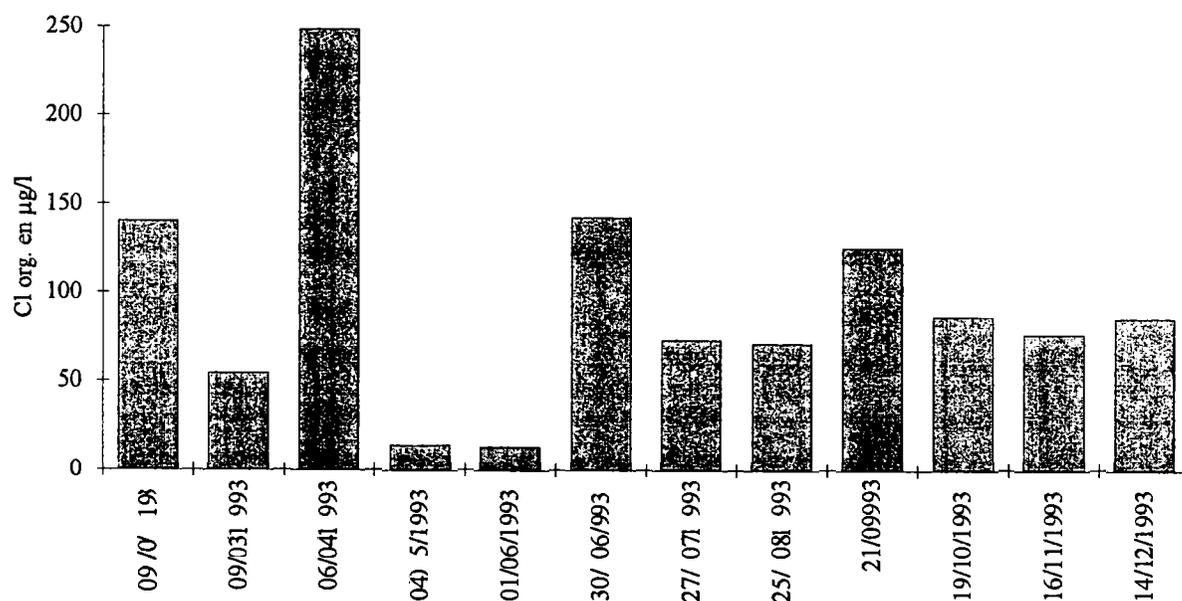


Figure 4.4 - AOX à Lauterbourg (Rhin)



Ce paramètre AOX est considéré comme un indicateur générique de la présence de micropolluants ; l'IAWR (association des producteurs d'eau potable du Rhin et de la Meuse) propose un seuil de 50 µg/l, à partir duquel il est nécessaire de mettre en oeuvre des techniques de traitement sophistiquées. C'est cette valeur de 50 µg/l qui a été retenue provisoirement comme concentration de référence (AERM, *Indicateurs de qualité des eaux superficielles - concentrations de référence pour divers métaux & micropolluants organiques*, 1991), et comme objectif de référence par les CIPR et CIPMS.

On peut donc constater que, pour ce paramètre, la qualité des grands cours d'eau du bassin aux exutoires n'est dans l'ensemble pas très bonne, la Meuse étant moins affectée que la Moselle, la Sarre et le Rhin. Les valeurs obtenues sur la Moselle et le Rhin sont, on l'a vu, à prendre avec précautions, sinon à écarter.

5.2.2.2 Hydrocarbures nolvocliques aromatiques

Les variations des HPA dans le temps sont assez différenciées aux différentes stations frontalières, marquant sans doute des origines différentes : les teneurs semblent globalement plus élevées en hiver qu'en été sur le Rhin et la Sarre, tandis que c'est la situation inverse qu'on peut observer sur la Moselle (figures 5.1 à 5.4).

Les niveaux de concentrations brutes sont également assez variés, la Moselle apparaissant plus chargée, notamment en benzo(a)pyrène. Les profils par substance paraissent par contre en première analyse relativement similaires sur la Sarre et le Moselle, et distincts du Rhin, où l'indéno-pyrène est fréquemment nettement inférieur au fluoranthène. Ces deux substances sont cependant constamment celles qui contribuent le plus à la charge totale en HPA. La Meuse à Ham/Meuse paraît constituer un cas à part : elle semble nettement moins chargée que les autres points frontaliers, avec des concentrations plus élevées essentiellement en été et hiver. La différence avec les autres points vient surtout de l'importance bien moindre du fluoranthène.

Les spectres (concentrations relatives des 6 HPA analysés) peuvent servir à caractériser les origines des HPA, parmi plusieurs possibles ; cependant, leur examen sur des points aval' de bassins étendus porte en fait sur des mélanges d'origines multiples. Il paraît d'autre part assez difficile de rendre compte de manière synthétique de cette notion de spectre, d'autant plus qu'en un point donné il peut varier au cours de l'année. Le tableau ci-après rend compte d'une manière rudimentaire des spectres observés aux points fronalières. Les différents HPA mesurés y sont rangés de gauche à droite par ordre décroissant de concentrations ; la distinction entre trois plages de concentrations, comme on peut le voir sur les graphiques précédents, est relativement arbitraire.

Tableau - 17 - Répartition des HPA

Station	fort	médian	faible
Ham/Meuse	IP	B(ghi)P ; B(b)F ; F	B(a)P ; B(k)F
Sierck	IP ; F	B(a)P ; B(b)F ; B(ghi)P	B(k)F
Sarreinsming	IP ; F	B(b)F ; B(ghi)P	B(a)P ; B(k)F
Lauterbourg	F ; IP	B(b)F ; B(ghi)P ; B(a)P	B(k)F

Figure 5.1 - HPA - Ham/Meuse

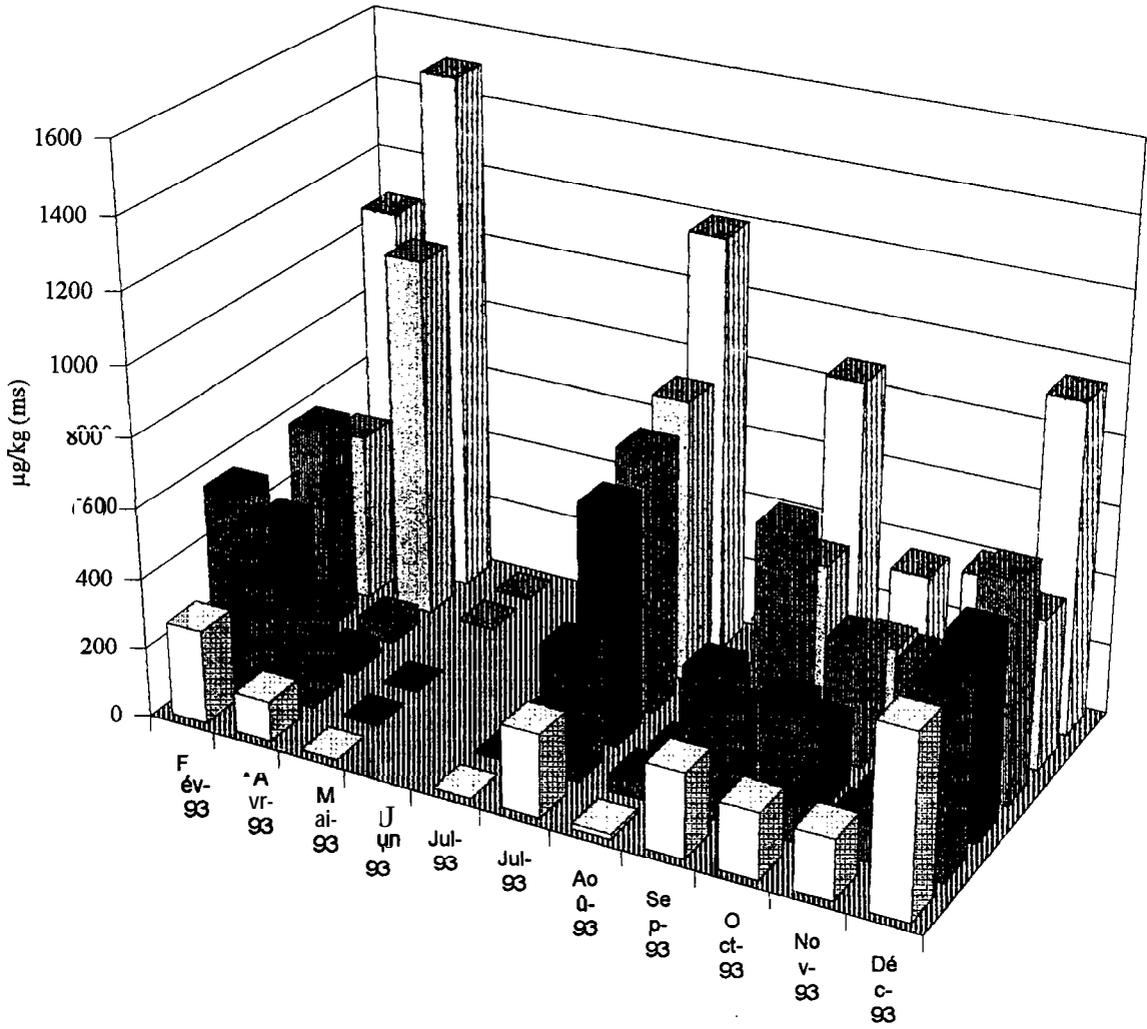


Figure 5.2 - HPA - Sierck (Moselle)

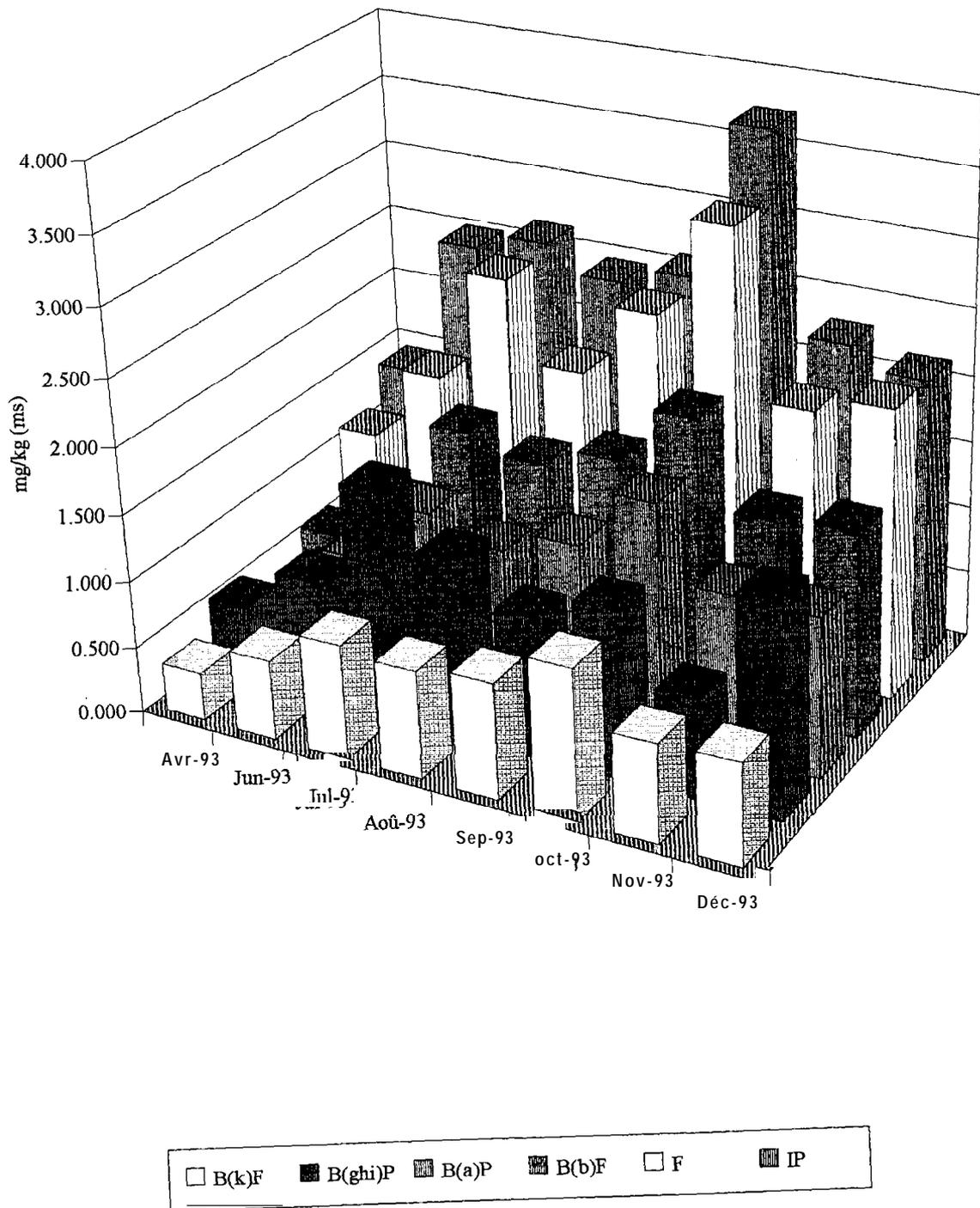


Figure 5.3 - HPA - Sarreinsming (SARRE)

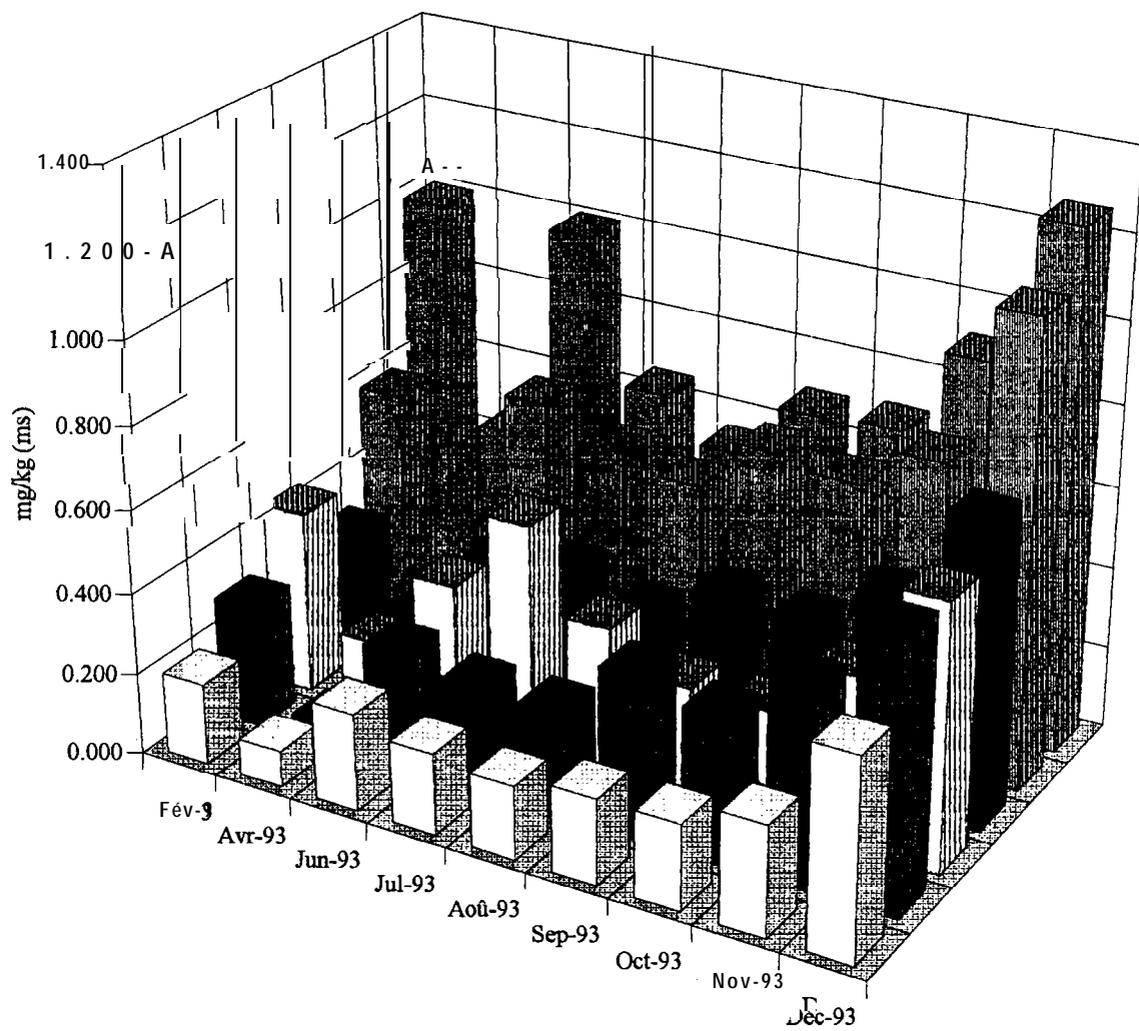
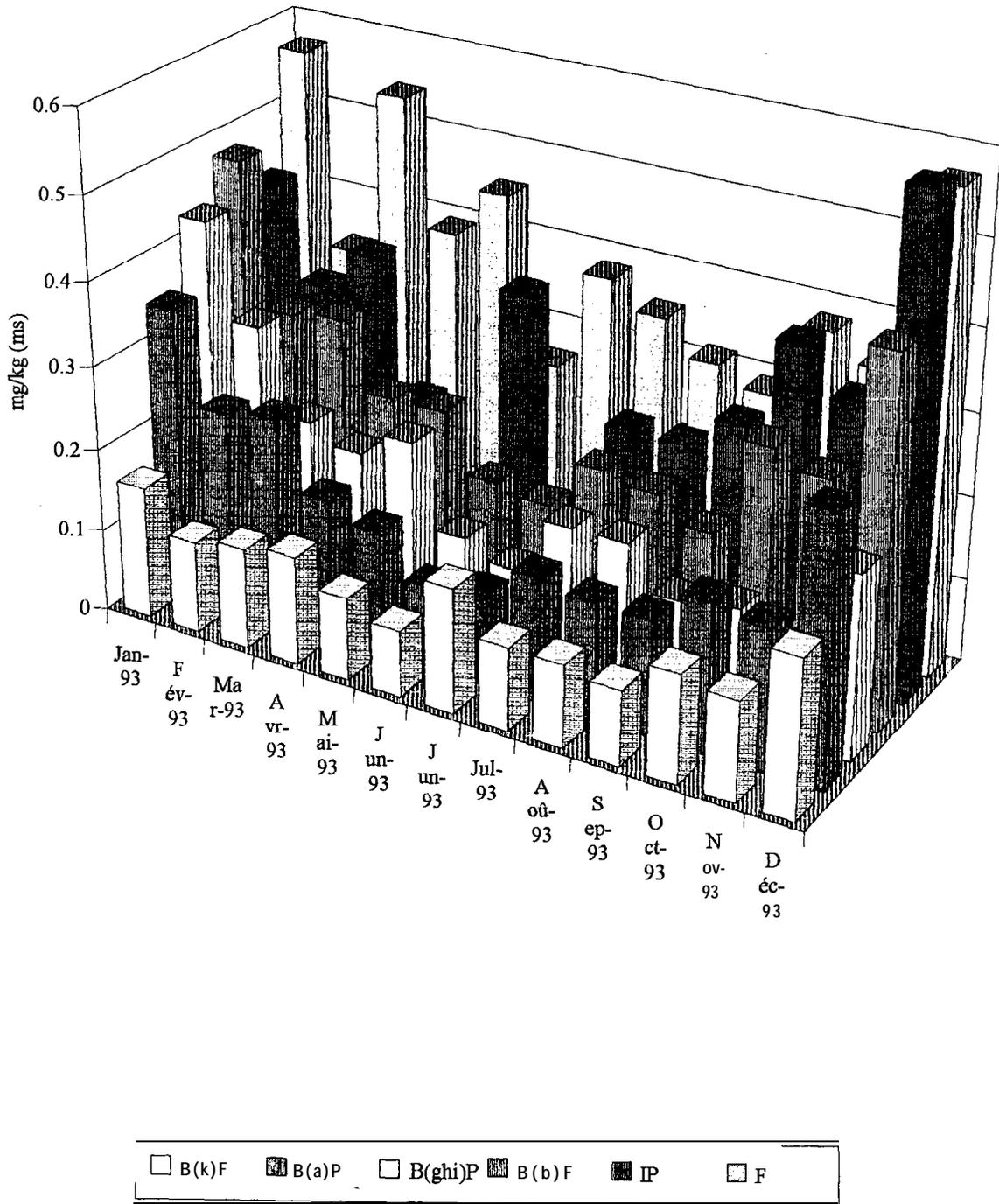


Figure 5.4 - HPA à Lauterbourg (Rhin)



Les benzo(k) et (b)fluoranthènes, le benzo(ghi)pérylène et l'indénopyrène apparaissent presque systématiquement à la même place dans les spectres des 4 stations ; le fluoranthène et le benzo(a)pyrène paraissent beaucoup plus discriminants.

Les concentrations de référence provisoires (AERA4 1991, *op. cit.*) et les médianes des concentrations brutes sur 1992-93 sont rapportées au tableau ci-après.

Tableau -18 - Médianes des teneurs en HPA 1992-93 & concentrations de référence (mg/kg)

Substance	Ham/M	Sierck	Sarreins.	Lauterb.	C.réf.
F	0.111	2.095	0.650	0.380	0.300
B(b)F	0.348	1.530	0.370	0.240	0.200
B(k)F	0.129	0.785	0.210	0.120	0.200
B(a)P	0.171	1.200	0.300	0.170	0.025
B(ghi)P	0.243	1.150	0.370	0.180	0.050
IP	0.383	2.470	0.700	0.320	0.050

On peut donc observer des dépassements pour toutes les stations, en particulier pour le benzo(b)fluoranthène, le benzo(a)pyrène, le benzo(ghi)pérylène et l'indénopyrène. La Moselle présente un tableau de contamination plus marqué que les autres bassins. Toutefois, les concentrations de référence en vigueur sont assez discutables pour cette famille de substances, dans la mesure où elles ont été établies sur un nombre de données écotoxicologiques assez restreint, et que d'autre part on n'a pas cherché à distinguer entre MES et sédiments (faute notamment de données sur les teneurs dans ces deux compartiments).

5.2.2.3 Polychlorobiphényles (PCB)

Les variations des PCB sont assez différenciées aux différentes stations frontalières, marquant sans doute des origines différentes (figures 6.1 à 6.4) : sur la Meuse, les concentrations semblent plus élevées durant les mois d'été et en décembre. La pointe très marquée de décembre 1993 correspond probablement à des remises en suspension de sédiments pendant les crues très marquées à cette époque. Les congénères représentés sont essentiellement des congénères lourds, dont la présence est irrégulière. Cela pourrait signer une contamination résiduelle et ancienne. Sur la Moselle, les congénères 28 et 52 semblent stables en concentrations, tandis que les congénères 101, 138, 153 et 180 marquent une baisse en novembre-décembre, et restent élevés les autres mois de l'année. Le congénère 118 semble avoir un comportement à part, au moins sur les deux premiers prélèvements de l'année. Sur la Sarre, le même congénère se distingue des 6 autres, sauf en avril 1993 ; il semble également possible de distinguer entre les congénères légers (28 et 52) et les lourds, dont les teneurs ont tendance à monter durant l'été, et plus encore en fin d'année. Enfin sur le Rhin, les profils des 7 congénères mesurés sont très similaires ; les concentrations des congénères 138 et 153 présentent cependant un profil légèrement différent de juin à octobre. Ces séries d'observations sont cependant trop courtes pour prétendre dégager une tendance saisonnière.

€

En termes de plages de teneurs, on peut établir le classement suivant : Meuse/Sarre < Rhin < Moselle ; si les plages de concentrations sont identiques, la Meuse à Ham/M et la Sarre à Sarreinsming se différencie par la présence constante de PCB à Sarreinsming, alors qu'elle est beaucoup plus irrégulière à Ham.

Figure 6.1 - PCB - Ham/Meuse

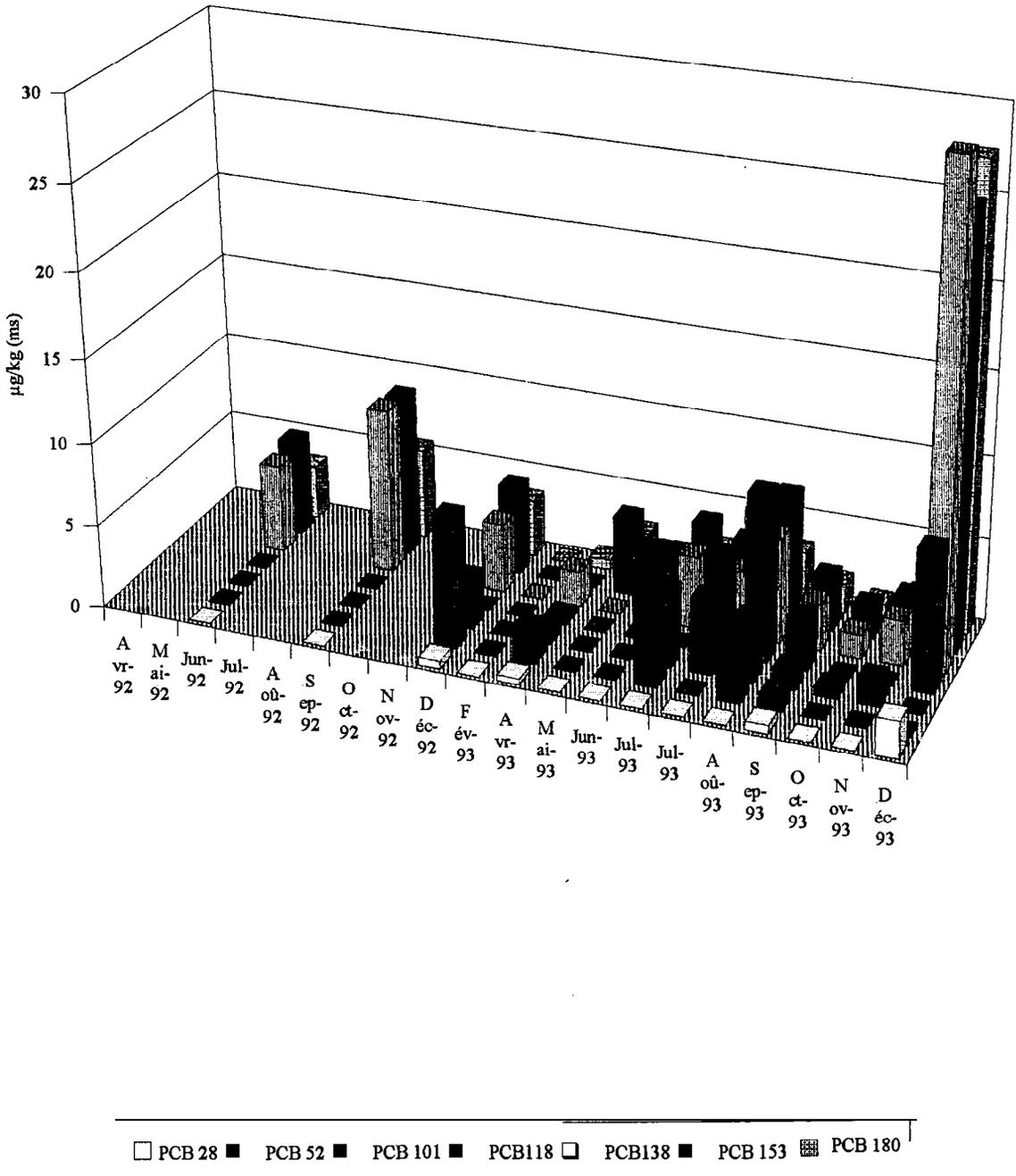
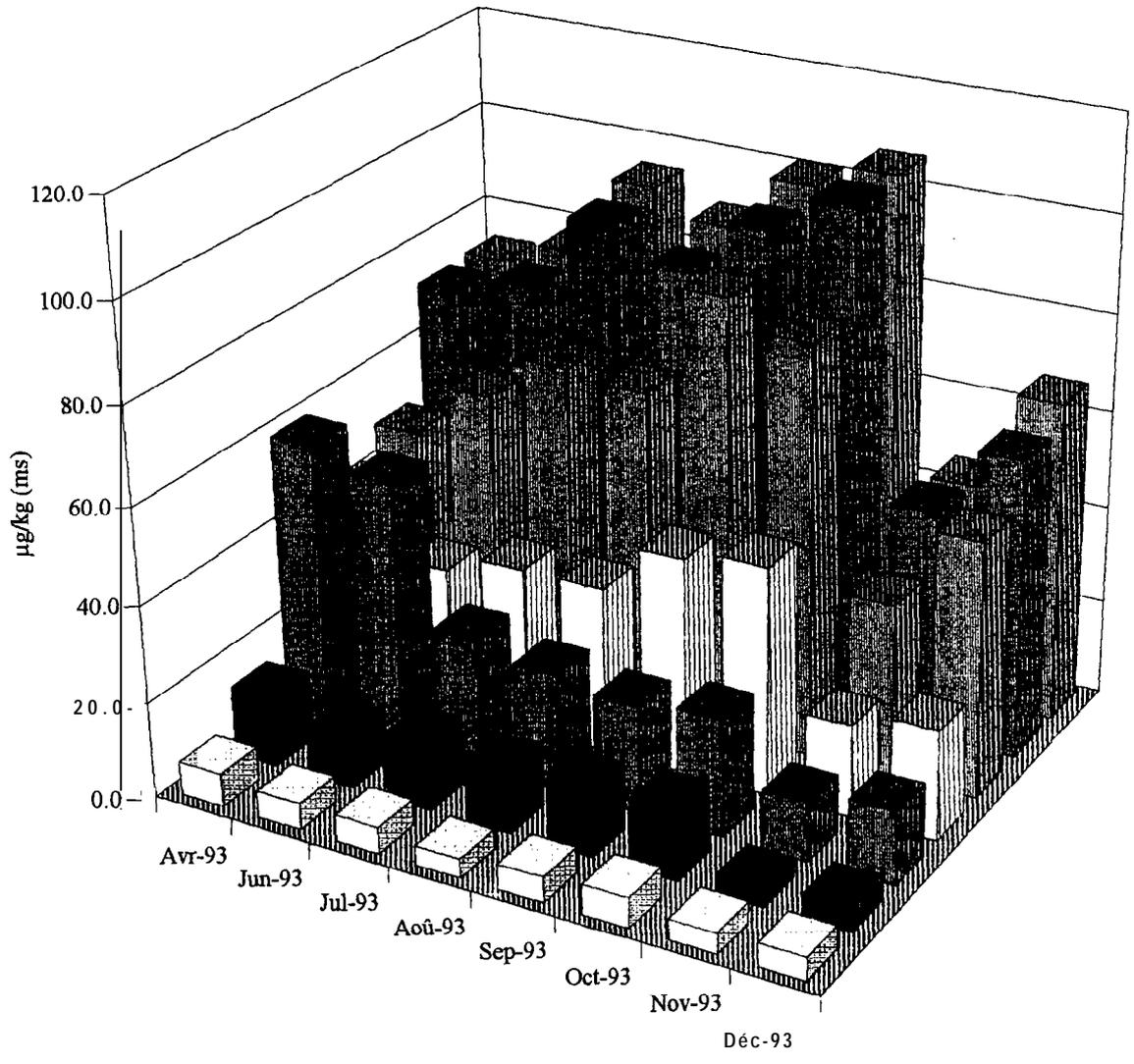


Figure 6.2 - PCB - Sierck (Moselle)



28
 52
 118
 101
 180
 38 · i 153

Figure 6.3 - PCB à Sarreinsming (Sarre)

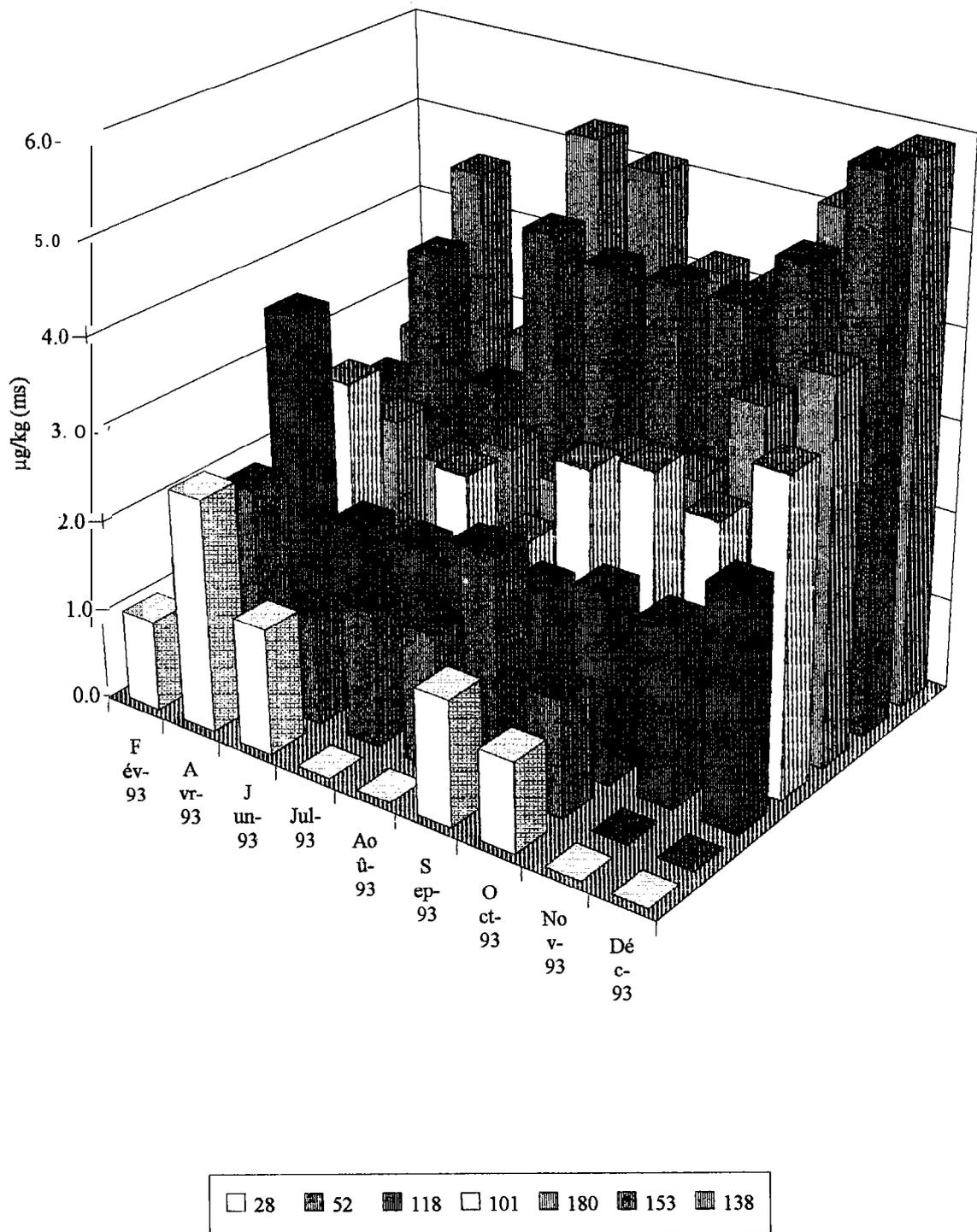


Figure 6.4 - PCB - Lauterbourg (Rhin)

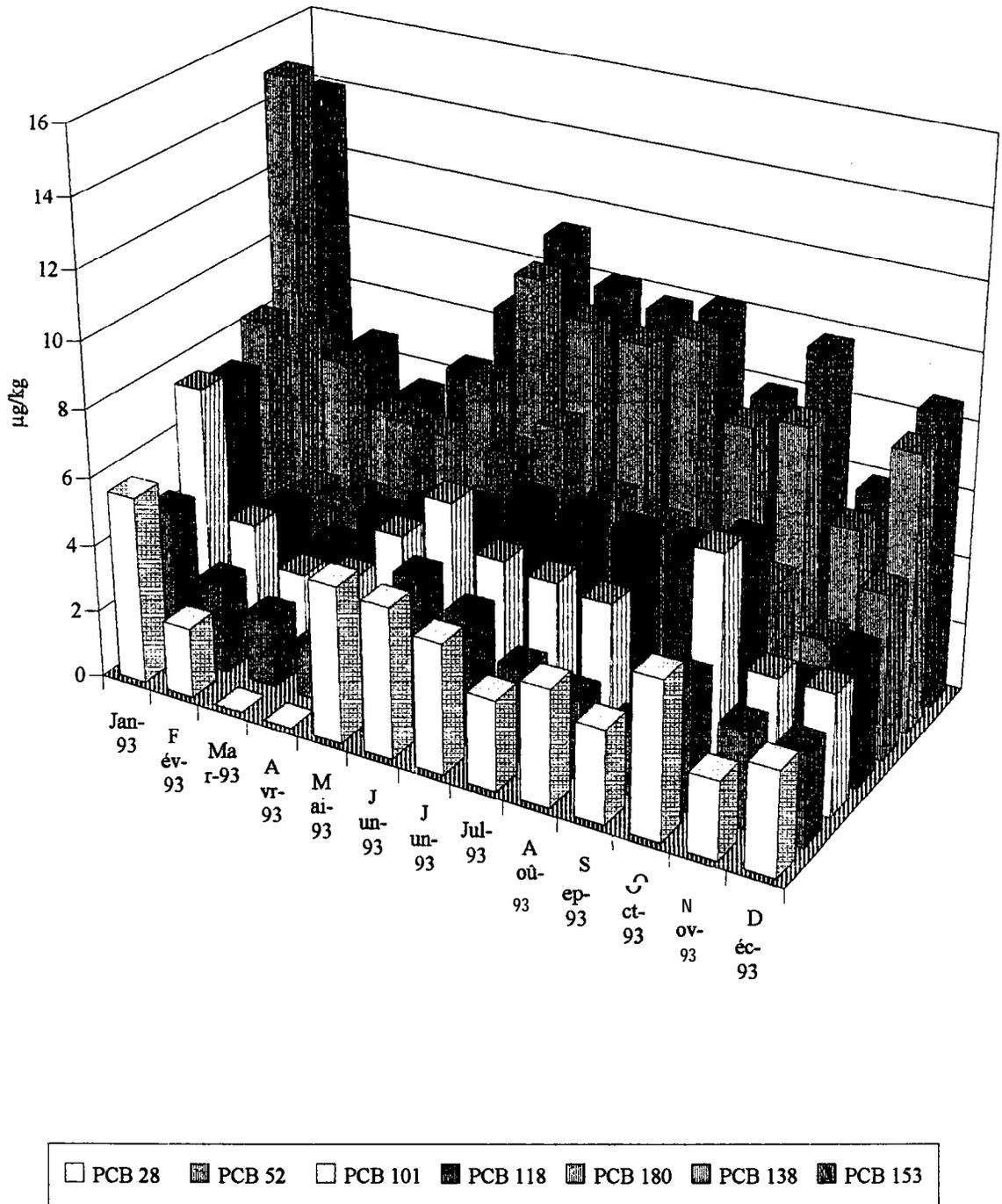


Tableau -19 - **Médianes des teneurs en PCB 1992-93 & concentrations de référence (µg/kg)**

PCB	Ham/M	Sierck	Sarreins.	Lauterb.	C.réf.(*)
28	nc	5.3	1.4	3.5	4
52	nc	13.4	1.5	2.8	4
101	0.56	34.6	2.8	4.4	4
118	nc	24.6	2.0	5.1	4
138	2.80	83.6	4.3	8.2	4
153	4.50	81.1	4.6	8.8	4
180	2.55	63.95	2.4	4.9	4
ΣPCB	13.40	319.3	18.6	37.3	

nc = non calculable ; (*) *AERM, op. cit.*

La comparaison des médianes des teneurs avec la concentration de référence provisoire montre une situation préoccupante sur la Moselle à Sierck, tandis que pour les autres points les dépassements sont modérés, et concernent plutôt les congénères lourds. Dans le cas de la Moselle, la source est connue d'assez longue date (fabrication de transformateurs au pyralène), et on peut penser qu'il s'agit en l'espèce d'une pollution historique, dans le sens où le procédé de fabrication des transformateurs a changé, et où des mesures sont prises au niveau du site de production. En l'absence d'une échelle de critères de qualité complète, il est impossible d'apprécier le niveau de gravité de ce dépassement important de la concentration de référence. On peut également signaler que le constat ci-dessus, établi à l'aide des matières en suspension, ne diffère pas sensiblement de celui établi sur les sédiments au printemps de la même année (Babut M., *AERM, 1993, Recherches de PCB dans le cours aval de la Moselle & la Seille*).

Selon les règles adoptées par la CIPR (*op. cit.*), la comparaison aux objectifs de référence doit se faire sur les concentrations totales dans l'eau⁶ ; cela implique en principe de calculer ces concentrations totales à partir des concentrations dans les MES. Dans le cas des PCB, la concentration totale est assimilée au produit de la concentration en MES par la concentration en PCB dans les MES.

Tableau - 20 - **Percentiles 90 des PCB (1993) en µg/kg**

PCB	Ham/M		Sierck		Sarreinsming		Lauterbourg	
	nb	P90	nb	P90	nb	P90	nb	P90
28	3	nd	8	nd	5	nd	11	4.7
52	4	nd	8	nd	7	nd	13	4.5
101	7	nd	8	nd	9	(3.5)	13	6.7
118	5	nd	8	nd	9	(4)	13	6.3
138	9	(29.2)	8	nd	9	(6)	13	10.7
153	9	(25.6)	8	nd	9	(5.9)	13	11.3
180	10	27.4	8	nd	9	(4.2)	13	7.3

nd : nombre de données considéré comme insuffisant pour déterminer un percentile 90 ; () : valeurs données à titre indicatif

⁶ Cela peut sembler curieux pour des substances comme les PCB, qui sont analysées dans la phase **particulaire**, mais découle du fait que les données écotoxicologiques utilisées pour établir les objectifs de référence proviennent de tests en phase aqueuse exclusivement.

La conversion en concentrations totales n'est possible que pour le Rhin à Lauterbourg ; elle permet d'établir le tableau ci-après.

Tableau - 21 - Comparaison des Percentiles 90 pour les PCB (conc. totales en ng/l) avec les objectifs de référence (Rhin à Lauterbourg)

PCB	nombre	perc. 90 en ng/l	obj. réf. en ng/l
28	11	0.09	0.1
52	13	0.08	0.1
101	13	0.12	0.1
118	13	0.11	
138	13	0.20	0.1
153	13	0.20	0.1
180	13	0.12	0.1

Compte tenu de l'intervalle de confiance associé aux valeurs des **percentiles** 90, on ne peut considérer que l'objectif de référence est atteint pour les congénères 28 et 52 (selon les règles adoptées par la **CIPR**, il faudrait en fait que les percentiles 90 soit inférieurs de moitié à l'objectif de référence).

5.2.3 Standardisation des données par rapport à la matière organique

La liaison entre certains micropolluants et les MES est classiquement rapportée aux caractéristiques intrinsèques des substances, mais aussi à la présence de matière organique dans ou sur les particules en suspension. En d'autres termes, plus il y aura de matière organique dans le matériau **adsorbant**, plus il aura de capacité à fixer des micropolluants ; ceci rend relativement difficile la comparaison inter-sites, ou même l'étude de l'évolution sur un même site au cours du temps, du moins sur la base des données brutes. C'est la **raison** pour laquelle il est parfois recommandé de standardiser les données par rapport à la matière organique. La CIPR a adopté ce principe, et recommande d'utiliser une teneur de 5 % de COT comme teneur standard des MES pour l'ensemble du cours du Rhin (équation 1). En première analyse, on a retenu ici une standardisation par rapport à la médiane des valeurs de COT au point de prélèvement, considérée comme plus représentative du site proprement dit (équation 2).

$$\text{équation 1. } C_{std} = \frac{C_{brut} \times 5}{COT\%}$$

$$\text{équation 2 } C_{std} = \frac{C_{brut} \times \text{médianeCOT}}{COT\%}$$

Pour une comparaison intersites, soit sur l'ensemble du bassin, la médiane des valeurs COT à employer pour standardiser serait plutôt celle de l'ensemble des points de prélèvement, sur plusieurs années pour éviter les variations interannuelles. Cette approche semble pour le moment prématurée, puisque les données COT ne sont disponibles que depuis 1992.

Les figures 7 et 8.1 et 8.2 permettent de visualiser les résultats de cette standardisation :

On peut constater que cette standardisation des données a pour effet de rendre les variations des différents HPA parallèles au cours du temps, à l'exception de l'indéno-pyrène lors du prélèvement de mai 1993. L'effet sur les congénères de PCB est sensiblement le même, avec un profil en 1993 caractérisé par des teneurs plus élevées en janvier, juin et décembre, et plus basses en février, mars et novembre.

En revanche, il n'y a apparemment que peu d'effet de la standardisation sur les variations de l'hexachlorobenzène, comme on peut le constater sur la figure 8.1.

Cet effet modéré de la standardisation s'explique cependant par le fait que les concentrations de l'hexachlorobenzène sont elles-mêmes peu élevées au départ, ce qui rend moins visible l'effet des variations des teneurs en COT. A titre de **comparaison**, on voit sur la figure 8.2 l'effet de la standardisation sur le fluoranthène, en particulier les valeurs obtenues en mai, où la teneur en COT était basse.

5.2.4 Relations entre les concentrations de certains micropolluants et le débit

Ces relations n'ont été examinées que pour quelques paramètres, c'est à dire essentiellement ceux pour lesquels on disposait de jeux de données importants, et qui ont fait l'objet de représentations graphiques. Les débits pris en compte sont les débits moyens journaliers du jour de prélèvement, soit au même endroit, soit à une station proche.

En ce qui concerne la Meuse à **Ham/Meuse** et le **Rhin** à Lauterbourg, on ne peut mettre en évidence aucune relation entre les concentrations relevées et les débits, que ce soit pour les AOX, l'atrazine et la **simazine**, ou les HPA et les PCB dans les matières en suspension.

En revanche, il **apparaît** une relation inverse entre concentration et débits pour les AOX à Sierck et Sarreinsming. Pour ces deux points, les concentrations des autres paramètres - triazines, HPA et PCB - paraissent varier de manière indépendante des débits (Figures 9.1 et 9.2).

Enfin, aucune relation n'apparaît pour ces différents paramètres (AOX, HPA, PCB ...) sur le Rhin à Lauterbourg.

Le fait que des relations puissent être mises en évidence entre AOX et débit semble logique, dans un contexte où les apports seraient à la fois conséquents en termes de quantité, et pas trop variables ; en revanche, pour les paramètres mesurés sur matières en suspension, la relation à chercher avec le débit devrait également tenir compte des variations de ces matières en suspension, ce qui est beaucoup plus complexe.

Figure 7 - HPA Lauterbourg (valeurs standardisées)

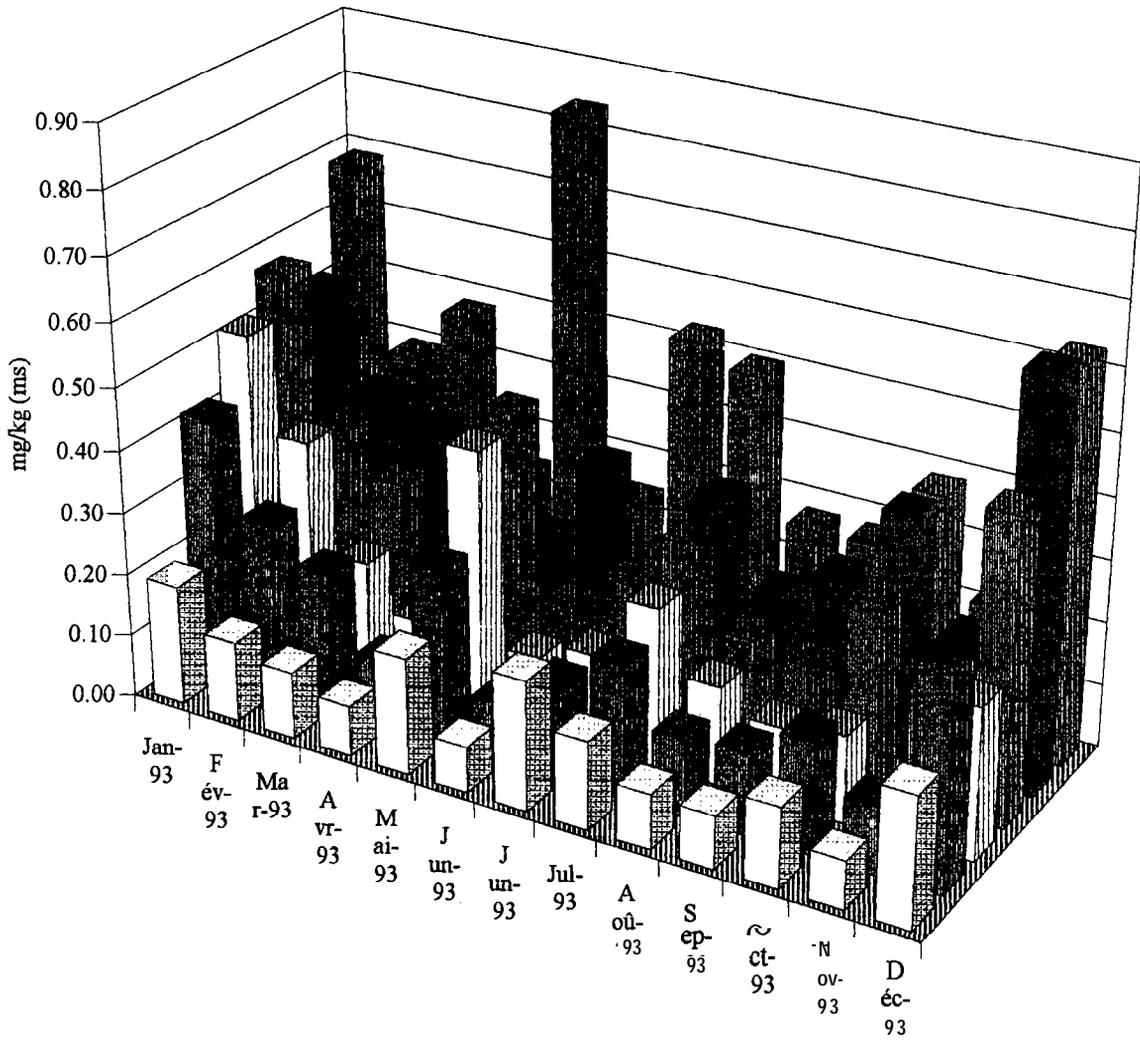


Figure 8.1 - Hexachlorobenzène

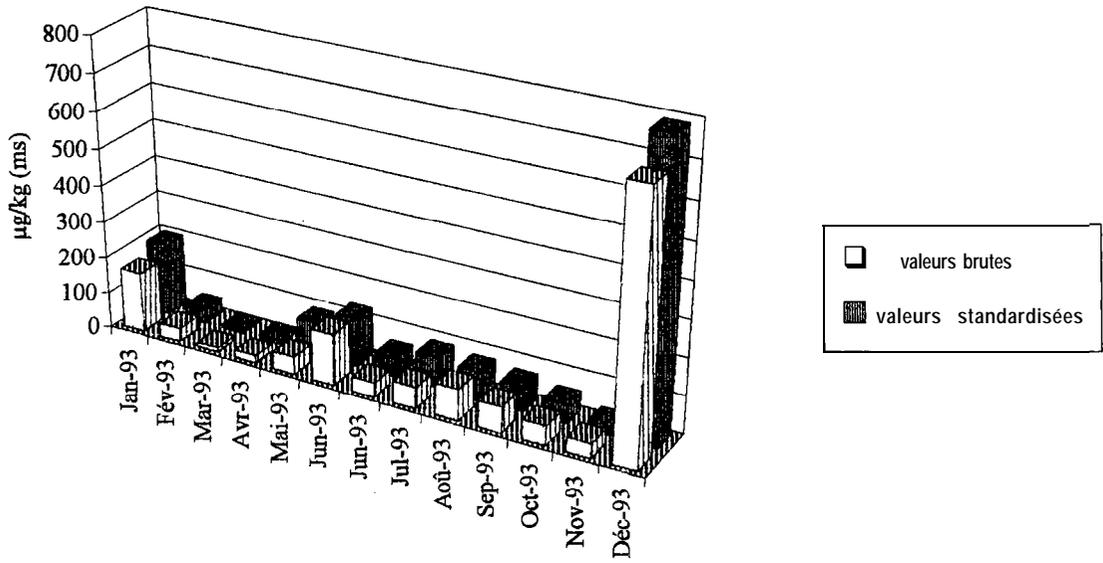


Figure 8.2 - Fluoranthène

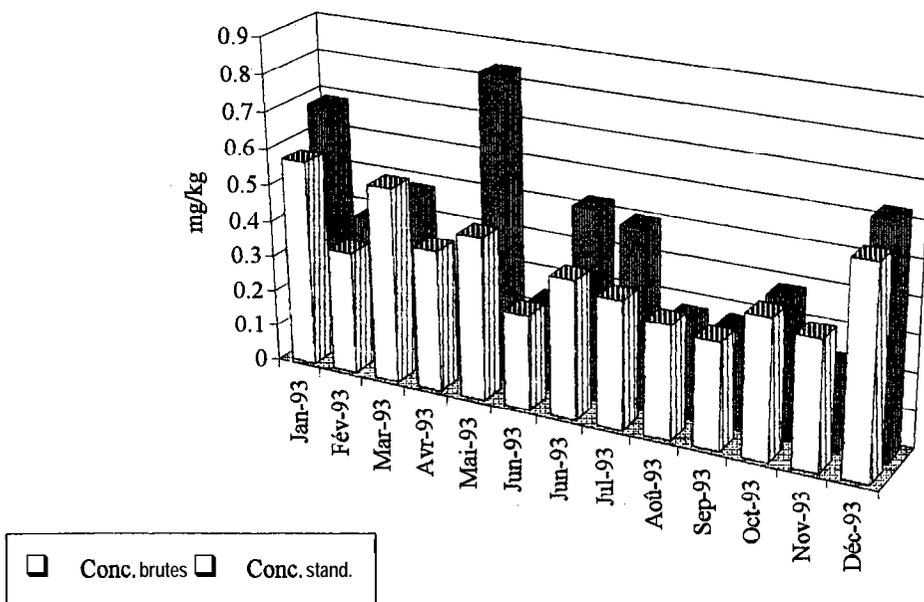


Figure 9.1 - AOX versus débits à Sierck

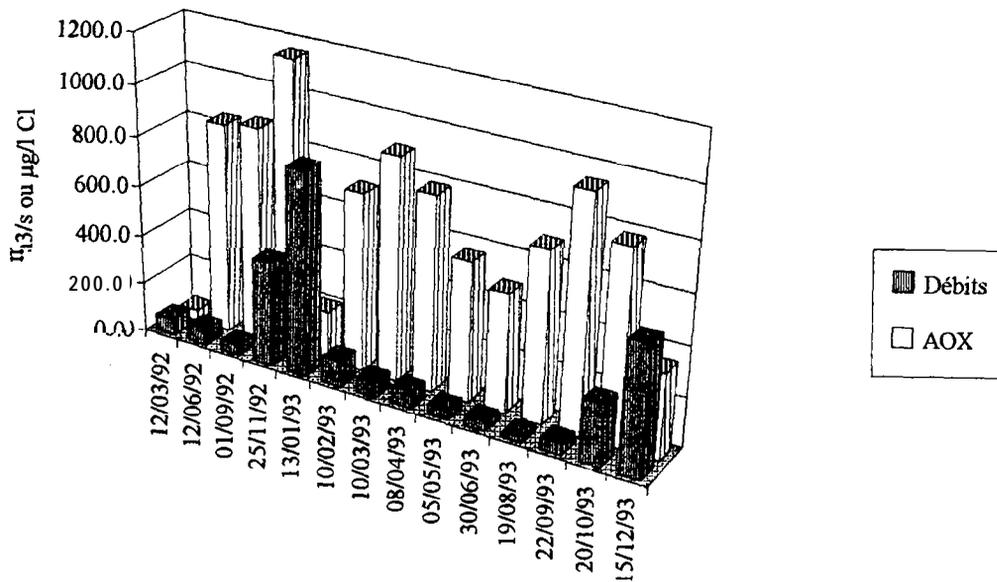
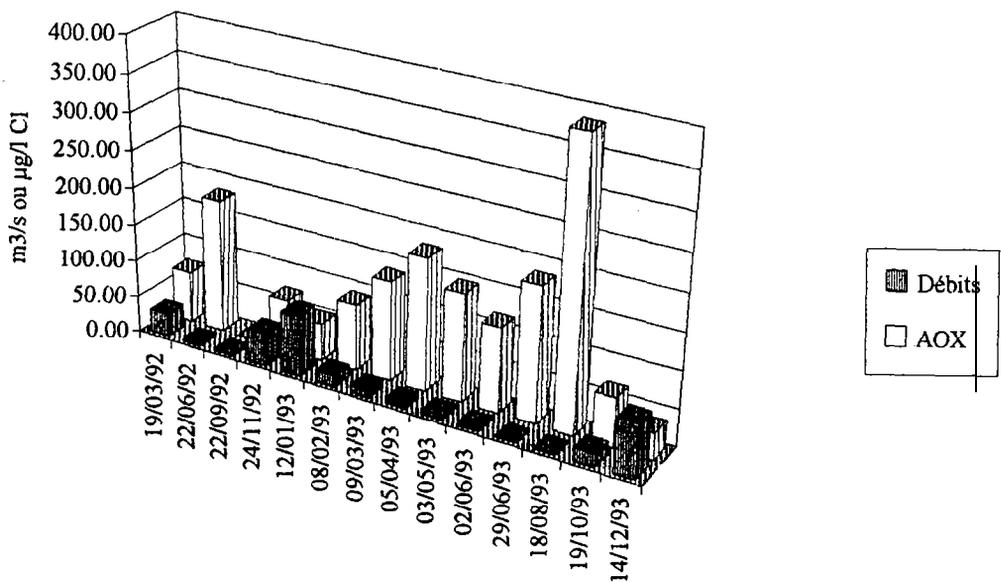


Figure 9.2 - AOX versus débits à Sarreinsming



5.3 Granulométrie

L'analyse de la répartition granulométrique a été réalisée par diffraction laser. Les résultats finaux sont exprimés en pourcentage de particules présentes dans une classe.

Cinq classes ont été définies :

- $d < 2 \mu\text{m}$
- $2 \leq d < 20 \mu\text{m}$
- $20 \leq d < 40 \mu\text{m}$
- $40 \leq d < 63 \mu\text{m}$
- $d \geq 63 \mu\text{m}$

Fraction majoritaire

classe 2 - 20 μm	fourchettes (%)	moyenne (%)
Sédiments	33,0- 64,6	45,4
MES		
1992	31,4 - 76,6	61,1
1993	33,8 - 74,6	54,9

Les fractions 20 - 40 μm et 40 - 63 μm représentent chacune environ 20 % du total des matières en suspension et du sédiments.

La répartition granulométrique des MES et sédiments analysés en 1992-93 est régie par une loi normale (test de Shapiro-Wilk). Par ailleurs la comparaison des **variances** (test de Snedecor) a permis de montrer que les **variances** des populations des différentes analyses granulométriques ne sont pas statistiquement différentes. Par conséquent la répartition granulométrique **apparaît** homogène pour l'ensemble des points de prélèvements considérés.

Parmi les classes granulométriques, et pour les deux années étudiées, les classes 2 -20 μm et 20 - 40 μm apparaissent être les plus homogènes (coefficients de variation = 15 %). La classe >63 μm est la plus hétérogène (cv = 92 % et 85 %), cette hétérogénéité étant liée à la nature des MES (sablons grossiers et fins) et à l'étendue de la classe (borne supérieure à 600 μm).

Relation avec la teneur en Carbone Organique

Compte tenu de travaux antérieurs (Babut M., AERM 1994, Recherche de PCB dans le cours aval de la Moselle et la Seille), il paraissait intéressant d'étudier la relation entre la teneur en carbone organique et le pourcentage de chaque fraction.

- 1) Dans un premier temps a été recherchée une relation entre la teneur en COT et les fractions granulométriques (fraction par fraction) pour l'ensemble des résultats (tous les points et toutes les campagnes). Les coefficients de corrélation calculés ne sont pas bons. Les plus élevés, sans toutefois dépasser 0,24, sont obtenus pour les fractions <2 et <20 μm (figures 10.1 à 5). Il n'existe donc pas de relation évidente entre le carbone organique et une classe granulométrique ou plusieurs.

Figure 10.1 -COT dans la fraction <math><2\mu\text{m}</math>

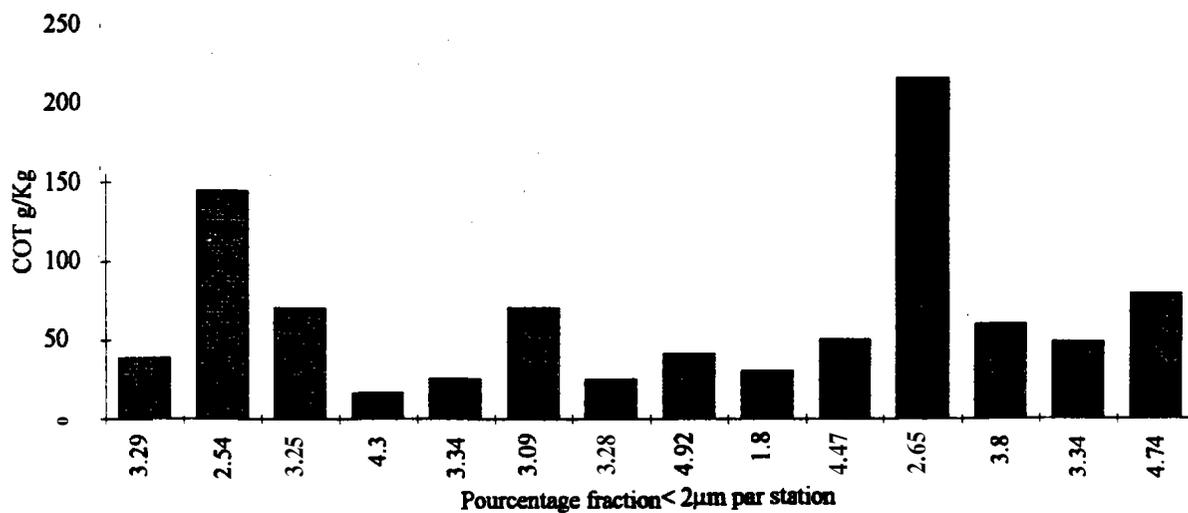


Figure 10.2 - COT dans la fraction 2 à <math><20\mu\text{m}</math>

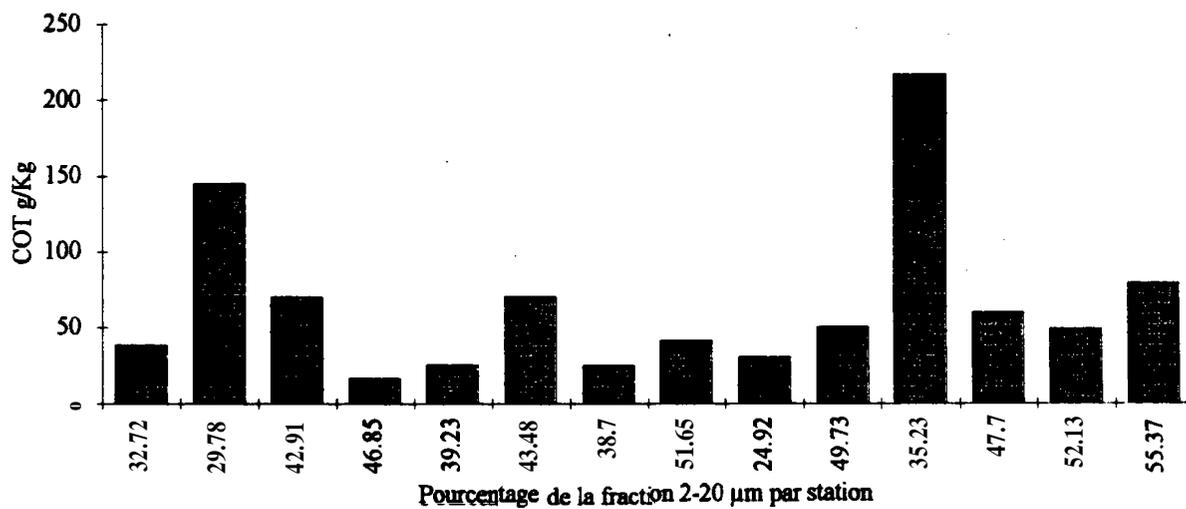


Figure 10.3 - COT dans la fraction 20 à <40µm

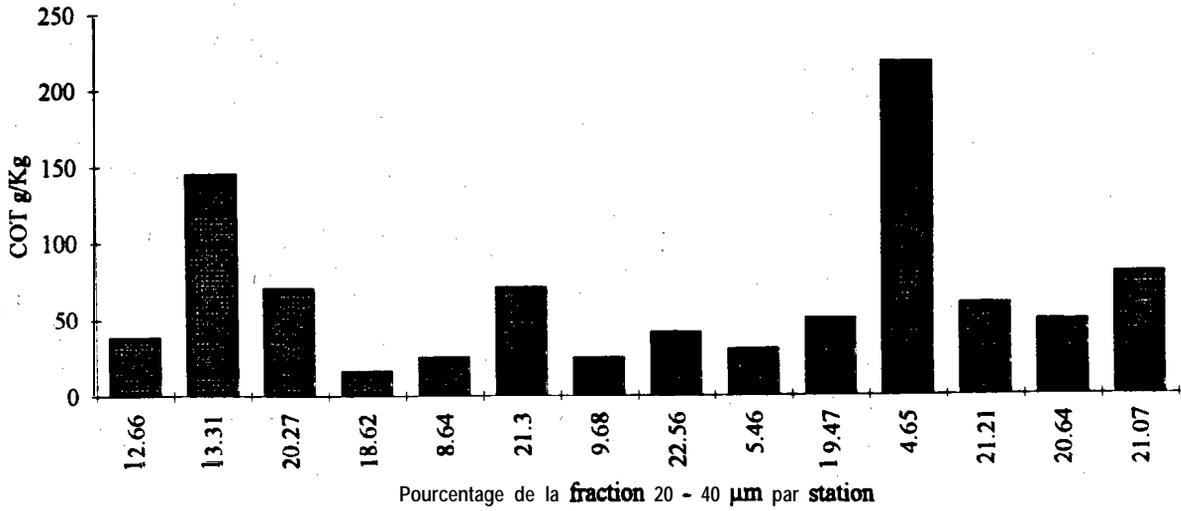


Figure 10.4 - COT dans la fraction 40 à <63µm

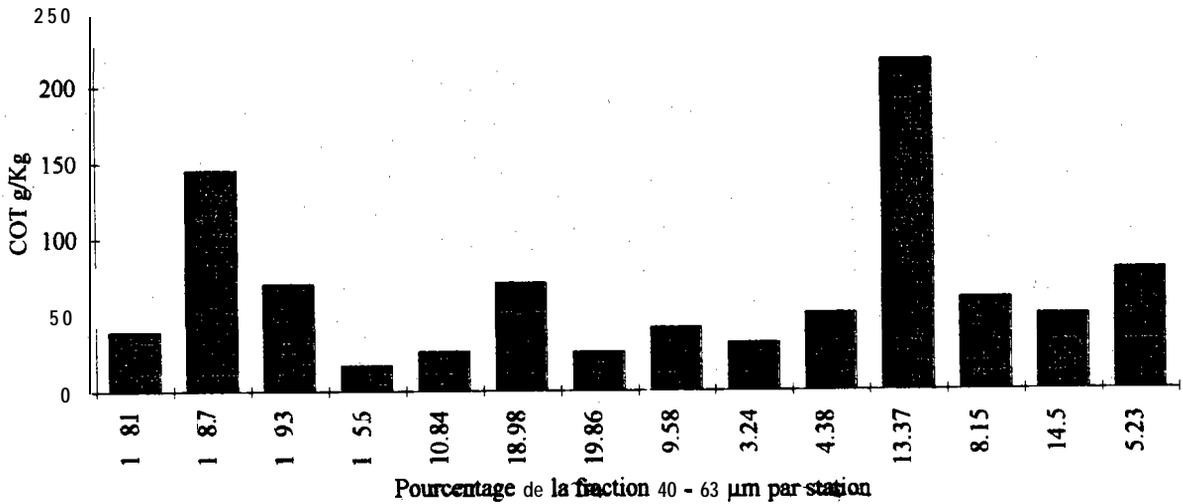
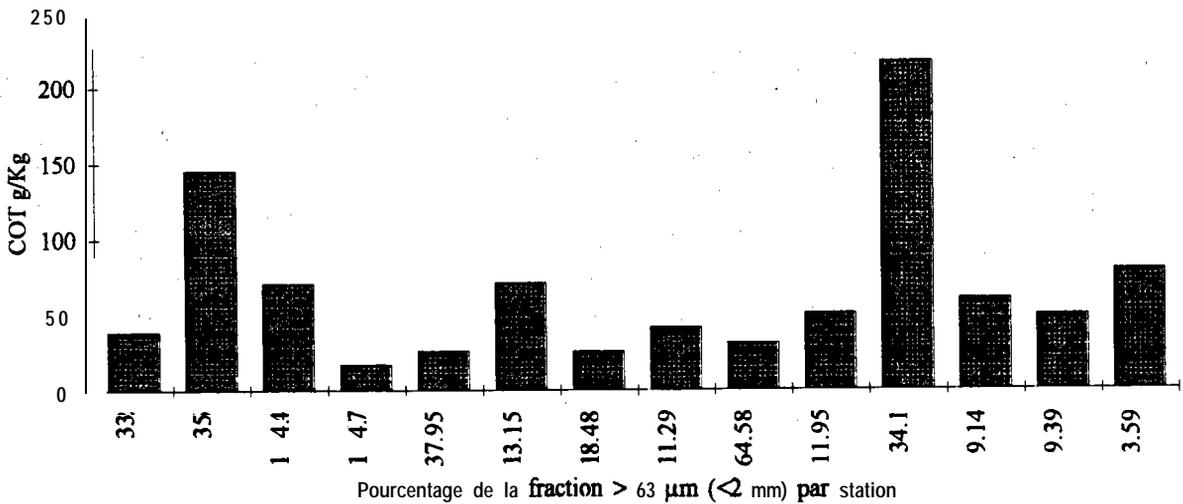


Figure 10.5 - COT dans la fraction >63µm



- 2) Deux séries de données sont disponibles pour 1993 (1 campagne de printemps, 1 campagne d'automne), ce qui permet de rechercher une relation en fonction des différentes fractions par saison. Les coefficients de corrélation obtenus sont tous légèrement plus élevés (max **0,35**) pour la campagne de printemps, le plus élevé correspondant aux classes **<2** et **<20 μm** . Cette tendance n'est pas retrouvée pour la campagne d'automne. L'analyse des résultats des quatre campagnes de 1992 confirme une corrélation plus élevée au printemps (mois de mai et juin : **0.52** et **0.56** respectivement pour les **fraction <20 μm** et **<63 μm**). Ce phénomène peut, peut-être, s'expliquer par un écoulement des rivières moins perturbé (absence de crues ou hautes eaux, sauf pour le Rhin).
- 3) Les stations de Sierck, Sarreinsming, **Ham/Meuse** ont été **échantillonnées** 12 fois en 1993. La corrélation est nettement meilleure entre la teneur en COT et l'une des classes granulométriques (en l'occurrence **< 2 μm**) : pour Sierck $r = \mathbf{0,84}$, pour Sarreinsming $r = \mathbf{0,57}$.

Compte tenu de la dispersion des résultats, et même en tenant compte du résultat de Sierck, il est hasardeux **d'affirmer** qu'il existe une relation simple entre la teneur en COT et le pourcentage de chaque fraction. Une tendance semble se dessiner en ce qui concerne les classes **<2** et **<20 μm** ; vraisemblablement, l'hétérogénéité des origines de la matière organique empêche de discerner si de telles relations existent, et à quelle échelle (on peut en effet remarquer que la tendance relevée en 1993, dans l'étude sur la Moselle et la Seille, correspondait à une zone d'étude restreinte et une période de l'année très courte).