

26/03/2019

Micropolluants dans les cours d'eau du Doubs

Synthèse 2008-2018 et perspectives



Olivier Adam
CD EAU ENVIRONNEMENT

Préambule

Les principaux objectifs de cette étude sont :

- ➔ D'établir une compilation, un état des lieux, puis une synthèse de l'ensemble des données micropolluants (dont pesticides) et métaux lourds disponibles dans les cours d'eau du département du Doubs lors de la période 2008-2018, tous gestionnaires de réseaux et producteurs de données confondus.
- ➔ De réaliser une étude prospective quant à l'efficacité des différents types de supports investigués.
- ➔ D'objectiver des recommandations de suivi et de préconiser des schémas méthodologiques et analytiques selon les finalités visées.

Cette étude n'a donc pas pour objet de diagnostiquer les milieux investigués ni d'interpréter les liens entre origines/causes/évolutions liées à des cas particuliers. Concernant le réseau départemental, ces expertises sont réalisées dans le cadre des rapports annuels de suivi.

La première étape de ce travail consista donc en la constitution d'une base de données aussi exhaustive que possible. Les données prospectées, harmonisées puis compilées furent donc de plusieurs origines :

- BDD nationale Naiades : extractions exhaustives des données bancarisées avec filtres « localisation dans le département du Doubs » et « période 2008-2018 » ;
- Réseau de suivi du Département du Doubs (depuis 2011) : vérification de la complétude des données issues de la BDD Naiades, et, le cas échéant, comblement des données manquantes ;
- Investigations de l'Université de Franche-Comté (UFC) sur le BV de la Loue : complémentation de la BDD.

Le présent document s'articule selon 4 axes principaux :

1. Etat des lieux des données disponibles
2. Efficacité selon les types de supports prospectés et leurs listes analytiques associées
3. Efficacités selon le type de paramètre considéré
4. Synthèse globale, préconisations et recommandations

Glossaire

AE (AE RMC) : abréviation de Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse. Considéré dans ce rapport comme le producteur de la donnée issue du réseau national RCS/RCO/REF

BDD : abréviation de Base De Données.

BV : abréviation de Bassin Versant.

CD25 : abréviation de Conseil Départemental du Doubs. Considéré dans ce rapport comme le producteur de la donnée issue du réseau complémentaire du département.

ETM : abréviation de Elément Trace Métallique. Regroupement d'une partie des métaux lourds permettant de les distinguer des métalloïdes. Tous les ETM sont toxiques ou toxiques au-delà d'un certain seuil.

Efficience analytique : correspond à la notion d'efficacité sans considéré la notion de coût. Le terme renvoie donc à la probabilité de quantifier des substances au sein d'un support.

Fraction : Notion plus précise que « support » : partie de ce dernier qui est effectivement analysé en laboratoire. Par exemple fraction « eau interstitielle » pour le support « sédiment », ou fraction « eau filtrée » pour le support « eau ».

Fréquence de quantification : nombre de mesures où la concentration dépasse la LQ rapporté au nombre total de mesures effectuées. Par exemple, une fréquence de quantification de 10% signifie que la LQ fut franchie pour 10% des analyses effectuées.

Liste analytique (ou listing analytique) : ensemble des substances et paramètres recherchés sur un support. Une liste analytique est donc spécifique à un support, un laboratoire et à une période (liste évolutive dans le temps).

LD : abréviation de Limite de Détection. Une LD correspond à la concentration seuil en-deçà de laquelle le bruit de fond de la mesure ne permet pas d'affirmer ou d'infirmer la présence d'une substance au sein de la fraction analysée.

LQ : abréviation de Limite de Quantification. Une LQ correspond à la concentration seuil à partir de laquelle il est possible d'établir une valeur semi-quantitative fiable de la teneur d'une substance. Une LQ est donc supérieur à une LD. Une mesure entre ces deux valeurs correspond au terme qualitatif « trace ».

Medium (sing.) /Media (plu.) : moyen de diffusion et/ou d'échange d'informations. En l'occurrence, signification proche de la dénomination « support ».

MES : abréviation de Matières En Suspension.

Micropolluants : désigne l'ensemble des substances exerçant une toxicité ou écotoxicité à des teneurs de l'ordre du ppb, i.e. µg/L ou µg/kg. Par extension, ce terme englobe parfois (à tort) les métaux lourds dont l'écotoxicité s'exerce à l'ordre du ppm, i.e. mg/L ou mg/kg.

Paramètre : désigne la substance ou l'indicateur (e.g. total des 7 PCB) qui est mesuré. Le paramètre correspond à la fois à un code SANDRE (nombre) et à un Libellé SANDRE (nom abrégé ou complet).

Performance analytique : renvoie à la notion de capacité à quantifier les paramètres, et donc indirectement à la valeur des LQ. Les performances analytiques sont donc propres à un listing analytique et à un laboratoire.

Producteur : désigne l'organisme ayant la maîtrise d'ouvrage quant à l'acquisition de données.

RCO/RCS/REF : abréviation de Réseau du Contrôle de Surveillance, Réseau de Contrôle Opérationnel et Réseau des Sites de Référence. Ces réseaux nationaux sont produits par les Agence de l'Eau.

SANDRE : abréviation de Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau. Organisme ayant en charge de codifier de façon uniformiser les données relatives à l'eau afin d'en faciliter la bancarisation et l'exploitation des BDD.

Station : désigne la localité où est échantillonné un support. La station est désignée par un Code SANDRE (à 6 chiffres) et/ou un Libellé (nom du cours d'eau et commune).

Support : medium qui est prélevé dans le milieu naturel. Tout ou partie des fractions qui compose ce support sont alors analysés en laboratoire.

Taux de succès qualitatif : désigne la proportion de paramètres quantifiés par rapport au nombre de paramètres recherchés. Cette notion ne doit donc pas être confondue avec la notion semi-quantitative de « taux de quantification » qui renvoie à une probabilité pour chaque substance d'être quantifiée (concentration dépassant la LQ).

Trace : terme désignant une concertation dépassant la LD (présence avérée) mais pas la LQ (pas de mesure semi-quantitative fiable).

UFC : abréviation de Université de Franche-Comté. Considéré dans ce rapport comme le producteur d'une partie des données (MES en particulier).

Table des matières

1. ETAT DES CONNAISSANCES DE LA CONTAMINATION DES COURS D'EAU DU DEPARTEMENT DU DOUBS PAR LES MICROPOLLUANTS ET METAUX LOURDS	6
A. TYPOLOGIE DES DONNEES DISPONIBLES.....	6
I. DONNEES DISPONIBLES SUR SUPPORT « EAU »	8
II. AUTRES SUPPORTS (HORS EAU).....	8
B. LISTES ANALYTIQUES	11
I. ETENDUES ANALYTIQUES	11
II. PERFORMANCES ANALYTIQUES	15
2. EFFICIENCE GLOBALE DES DIFFERENTS BINOMES SUPPORTS / LISTINGS ANALYTIQUES	17
A. SUPPORT « EAU » : COMPARAISON DE L'EFFICIENCE DES LISTES CD25 VS AE	18
B. SUPPORT « SEDIMENT » : COMPARAISON DE L'EFFICIENCE DU LISTING CD25 (PAR CARSO) VS LISTING AE (PAR LDA26).....	20
C. PROGRAMME DU RESEAU CD25 : COMPARAISON DE L'EFFICIENCE DES SUPPORTS « EAU » VS « SEDIMENT » .	23
D. SUPPORT MES.....	25
E. SUPPORT « GAMMARE »	27
F. SUPPORT POISSON.....	29
G. SYNTHESE/CONCLUSION QUANT AUX EFFICIENCES GLOBALES DES DIFFERENTS MEDIA	31
3. EFFICIENCE SELON LES TYPES DE PARAMETRES CONSIDERES	32
A. METAUX LOURDS	32
I. EFFICIENCE DES SUPPORTS :	32
II. PERTINENCE DES SEUILS DE QUANTIFICATION PAR RAPPORT AUX VALEURS REFERENTIELLES	33
B. EFFICIENCES DU MEDIUM « EAU ».....	36
I. EFFICIENCE PAR TYPE DE PARAMETRE.....	36
II. EVOLUTION DE L'EFFICIENCE SELON LA FREQUENCE D'ECHANTILLONNAGE	38
C. EFFICIENCES DU MEDIUM « SEDIMENT »	40
D. EFFICIENCES DU MEDIUM MES.....	41
E. EFFICIENCES SUR BIOTE	42
F. SYNTHESE DES EFFICIENCES PAR TYPE DE PARAMETRES	42
4. FOCUS SUR LES STATIONS PATRIMONIALES	44
A. LA LOUE A CHENECEY-BUILLON (LOU10)	44
B. LE LISON A CHATILLON-SUR-LISON (LOUS13).....	47
C. LA BREME A BONNEVAUX-LE-PRIEURE (BRE10).....	50

D. LA DESSOUBRE A BRETONVILLERS (DES10) 53

E. LE DRUGEON A BONNEVAUX (DRU10) 56

F. SYNTHÈSE SPÉCIFIQUE AUX STATIONS PATRIMONIALES 59

5. SYNTHÈSE, PRÉCONISATIONS ET RECOMMANDATIONS..... 61



1. Etat des connaissances de la contamination des cours d'eau du département du Doubs par les micropolluants et métaux lourds



Quelques chiffres clés :

- ✓ 1 Département
- ✓ 6 types de supports investigués
- ✓ 10 années de suivi évaluées
- ✓ 127 stations investiguées
- ✓ 1 220 paramètres « micropolluants » analysés
- ✓ 1 120 000 analyses réalisées (environ)

Au-delà de ces indicateurs très globalisants, les niveaux de connaissances sont très variables dans le temps et l'espace, selon le type de support considéré, selon le producteur de données et le contexte dans laquelle ces mesures interviennent (e.g. mesures ponctuelles vs réseau de suivi récurrent), et selon le laboratoire d'analyses effectuant ces mesures.

Ainsi, par exemple, le medium « eau » représente à lui-seul près de 94% des analyses effectuées : ceci s'explique à la fois par la récurrence d'investigation de ce support, par une liste analytique étendue et par une fréquence d'échantillonnage supérieure à celui des autres media.

Les paragraphes suivants visent à appréhender la disponibilité des différentes typologies de données, et par conséquent les méthodologies d'exploitation de ces informations ainsi que la robustesse des expertises qui y sont afférentes.

a. Typologie des données disponibles

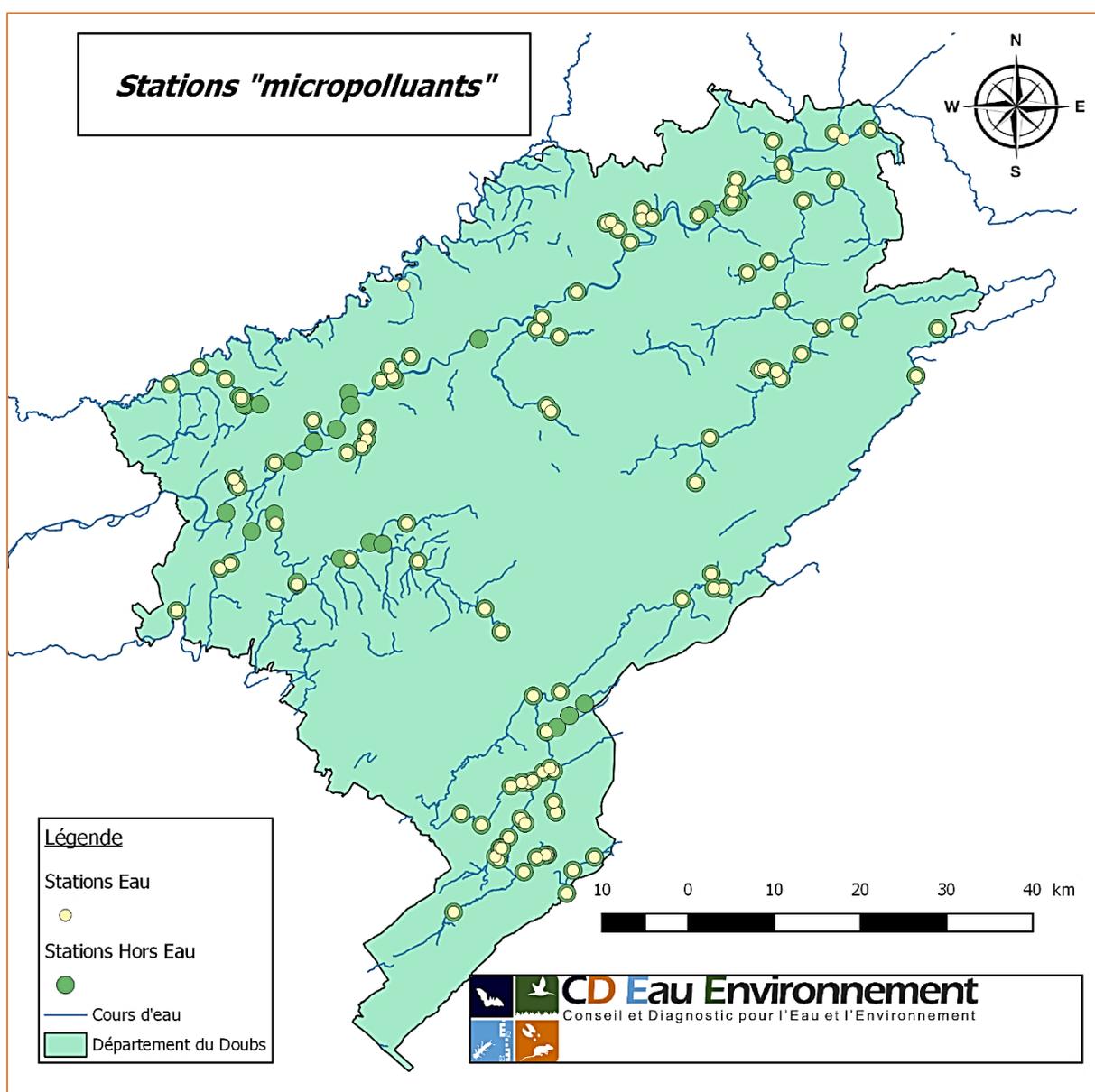
Parmi les 127 stations investiguées, 100 le furent conjointement par le medium « eau » et un support complémentaire (essentiellement le support « sédiment »). On ne dénombre ainsi que 2 stations où seules des informations sous formes dissoutes sont disponibles, et 25 stations où ces teneurs dissoutes sont indisponibles.

On constate ainsi globalement une bonne couverture du réseau hydrographique doubiste, qu'il s'agisse des investigations sur support « eau » ou autre, avec toutefois quelques disparités géographiques :

- ➔ Réseau relativement dense dans le Haut-Doubs ;
- ➔ **Réseau éparse au niveau du Doubs franco-suisse ;**
- ➔ Réseau relativement dense au niveau du Doubs médian et du Doubs moyen, y compris au niveau des petits affluents ;

- ➔ Réseau de données moyen (en termes de recouvrement géographique) au niveau du **BV de la Loue** et de ses principaux affluents, mais **faible au regard du dense chevelu hydrographique** (quasi-absence de donnée au niveau des combes).
- ➔ **Bassin de l'Ognon : moyen à faible sur les petits affluents rive gauche** (côté département du Doubs) ; bonne si on considère les 4 stations du réseau national (RCS/RCO) localisées à la limite entre le Doubs et la Haute-Saône (mais affiliée à la Haute-Saône dans les BDD donc non extraites) : à Courchapon, Chassey_les-Montbauzon, Beaumotte-Aubertans, et Bussières.

Remarque : A noter que les deux secteurs lacunaires en terme de disponibilité de données revêtent pourtant tous deux des enjeux : diagnostic du BV de la Loue, et secteur de Morteau identifié comme étant l'un des points noirs du département (Cf opération collective Limitox¹).



Carte 1. Localisation des stations d'échantillonnage investiguées à au moins une reprise au cours de la décennie 2008-2018 vis-à-vis de paramètres « micropolluants » et/ou « métaux lourds » sur support eau (jaune) et autres supports « vert ».

¹ Limitox : campagne initiale de suivi qualité milieu (vallée du Dessoubre et Doubs franco-suisse). Agence de l'Eau RMC, Département du Doubs et SMIX Dessoubre. CD Eau Environnement, 2017.

i. Données disponibles sur support « eau »

Concernant la matrice « eau » les deux principaux producteurs de données sont d'une part l'Agence de l'Eau (AE) via le réseau national (RCS/RCO/REF) et le Conseil Départemental du Doubs (CD25) d'autre part. Complémentairement quelques stations sont investiguées au niveau du marais de Saône par le SMMS, et au niveau de la Loue par l'Université de Franche-Comté (UFC).

La répartition géographique et la quantité d'analyses effectuées par producteur font état de réseaux aux modalités et objectifs bien distincts :

- ➔ **Le réseau national (AE) représente à lui-seul 84% de la donnée « micropolluants et métaux lourds sur eau »**, avec un suivi récurrent, fréquent, complet et ancien sur quelques stations au positionnement localisé essentiellement sur les cours d'eau principaux.
- ➔ **Le réseau départemental (CD25) représente 71% de la couverture spatiale**, avec donc une forte prévalence sur les petits cours d'eau (et principal contributeur dans le BV de la Loue) justifiant son rôle de contributeur complémentaire à la connaissance de la qualité des eaux superficielles.
- ➔ Les autres producteurs (UFC et SMMS) ont un rôle annexe en termes quantitatifs mais comblent des lacunes géographiques.

Par ailleurs, cette représentation cartographique et semi-quantitative des données « micropolluants et métaux lourds sur eau » disponible remet en lumière la faiblesse relative de ce type de jeu de données au sein du BV de la Loue.

ii. Autres supports (hors eau)

Outre, le fréquent doublage des investigations sur support « eau » et « autres supports » mis en lumière par la carte N°1, la carte n°3 illustre similairement le fréquent doublage des données sur support « sédiment » avec le support « bryophyte ». **Ce triptyque « eau » / « sédiment » / « bryophyte » est particulièrement mis en œuvre pour le réseau départemental du CD25**, beaucoup plus ponctuellement pour le réseau national de l'AE (données sur « bryophytes » uniquement pour l'année 2009 sur ce réseau).

Parmi ces media « hors eau », **le support « sédiment » représente à lui-seul 88%** des données disponibles (> 66 000 données). A l'opposé, les supports « MES » et biologiques (« gammare » et « poisson ») ne sont que très peu investigués dans le temps et l'espace

Le déséquilibre quant à la couverture spatiale entre les deux producteurs de données est similaire à celui constaté pour le medium « eau » : le réseau du CD25 couvre 72% des stations investiguées ; celui de l'AE « seulement » 19%, essentiellement localisé sur les principaux cours d'eau. L'intérêt et la complémentarité de ces deux réseaux sont donc ici réaffirmés.

En termes de quantité de données disponibles, l'équilibre entre ces deux réseaux est davantage observé : CD25 = 41% de la donnée « hors eau » ; AE = 57% de la donnée « hors eau ».

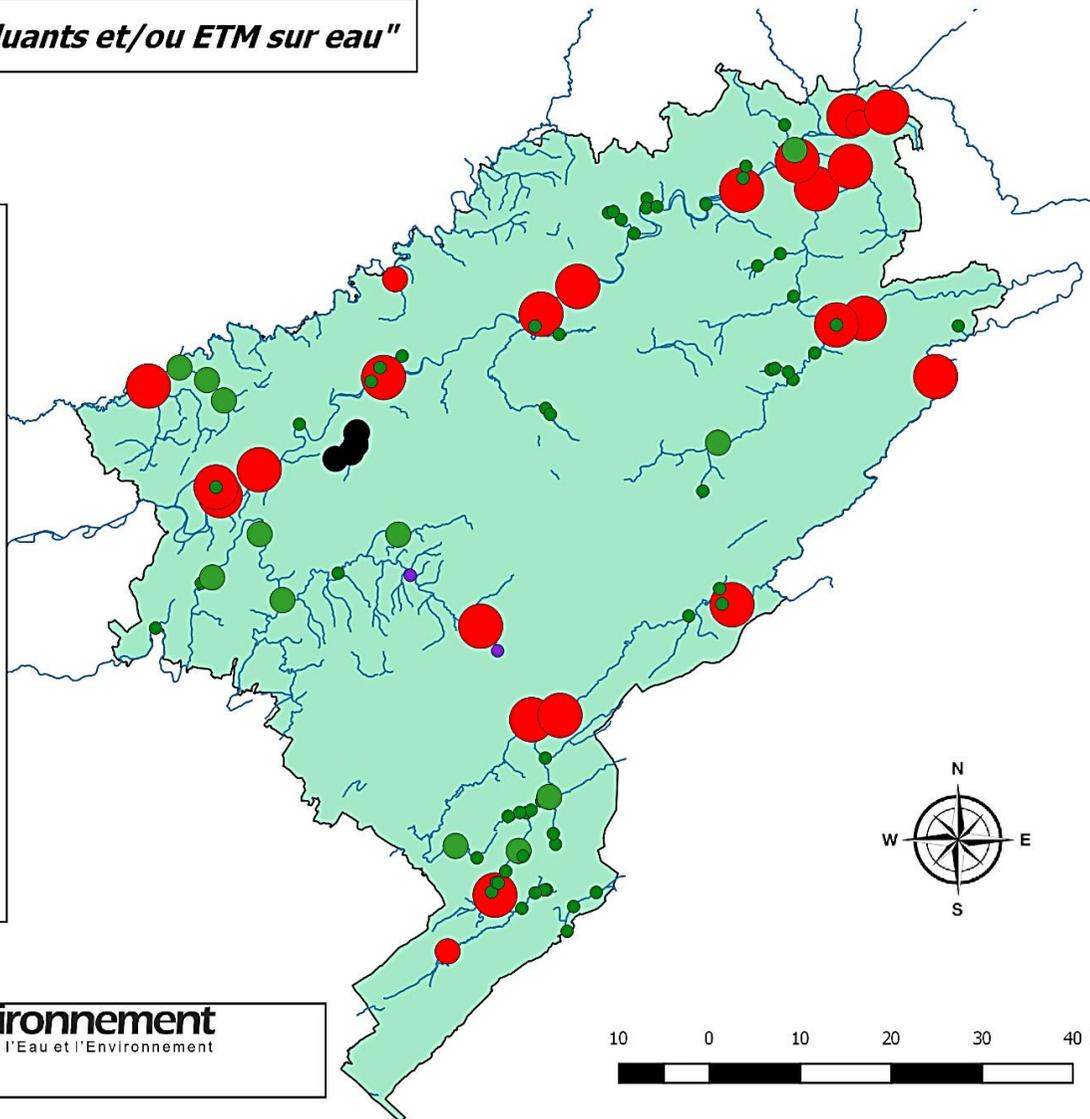
Ces deux réseaux représentent donc à eux seuls 91% des stations et 98% des données « micropolluants et métaux lourds » sur media « hors eau » au cours de la décennie 2008-2018.

Stations "micropolluants et/ou ETM sur eau"

Légende

Stations Eau

- AE; <2 000 données
- AE; 2 000 à 20 000 données
- AE; >20 000 données
- CD25; <2 000 données
- CD25; 2 000 à 20 000 données
- CD25; >20 000 données
- UFC; <2 000 données
- UFC; 2 000 à 20 000 données
- UFC; >20 000 données
- Autre; <2 000 données
- Autre; 2 000 à 20 000 données
- Autre; > 20 000 données
- Cours d'eau
- Département du Doubs



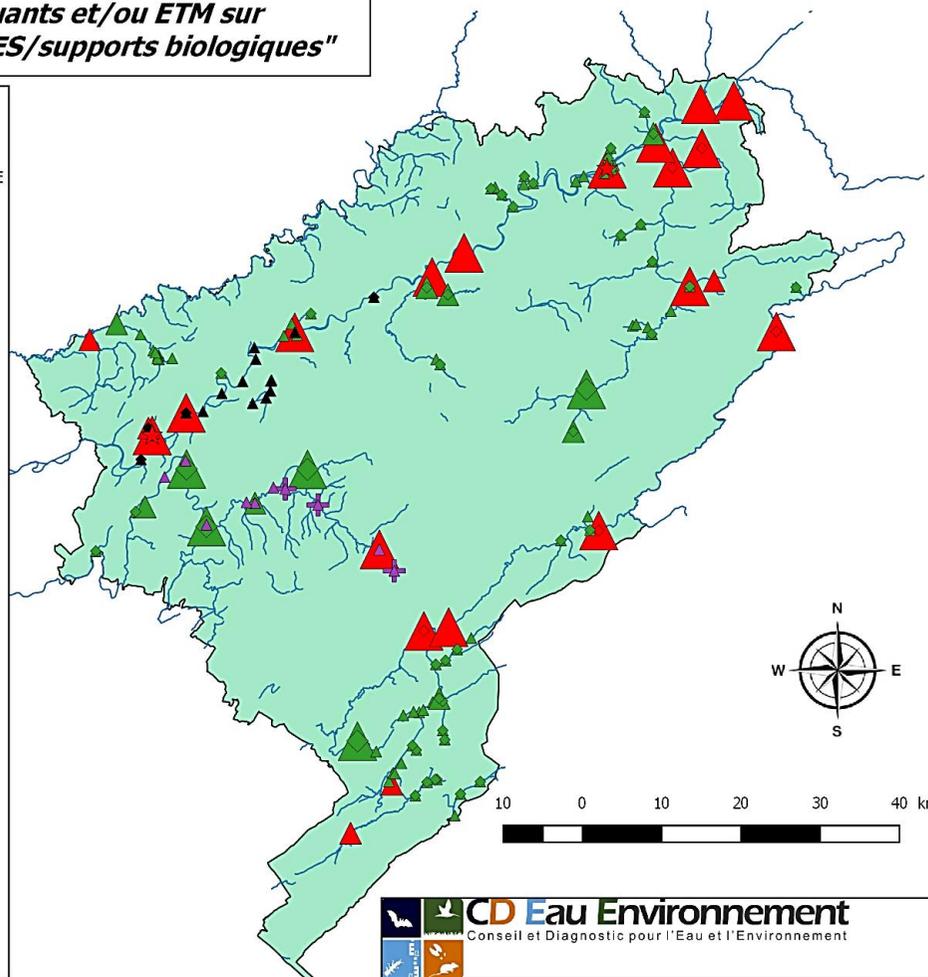
Carte 2. Contribution semi-quantitative des principaux producteurs de données « micropolluants et métaux lourds » sur le support « eau » au cours de la décennie 2008-2018.

Stations "micropolluants et/ou ETM sur sédiment/bryophytes/MES/supports biologiques"

Légende

Stations Hors Eau

- ★ Support biologique (gammare et/ou poisson); AE
- ▲ Sédiment; AE; <300 données
- ▲ Sédiment; AE; 300 à 1 000 données
- ▲ Sédiment; AE; >1 000 données
- ▲ Sédiment; CD25; <300 données
- ▲ Sédiment; CD25; 300 à 1 000 données
- ▲ Sédiment; CD25; >1 000 données
- ▲ Sédiment; Autre; <300 données
- ▲ Sédiment; Autre; 300 à 1 000 données
- ▲ Sédiment; Autre; >1 000 données
- ▲ Sédiment; UFC; <300 données
- ▲ Sédiment; UFC; 300 à 1 000 données
- ▲ Sédiment; UFC; >1 000 données
- ◆ Bryophyte; AE; <50 données
- ◆ Bryophyte; AE; 50 à 300 données
- ◆ Bryophyte; AE; >300 données
- ◆ Bryophyte; CD25; <50 données
- ◆ Bryophyte; CD25; 50 à 300 données
- ◆ Bryophyte; CD25; >300 données
- ◆ Bryophyte; Autre; <50 données
- ◆ Bryophyte; Autre; 50 à 300 données
- ◆ Bryophyte; Autre; >300 données
- ✚ MES; UFC
- Cours d'eau
- Département du Doubs



Carte 3. Contribution semi-quantitatives des principaux producteurs de données « micropolluants et métaux lourds » par type de support (hors « eau ») au cours de la décennie 2008-2018.

b. Listes analytiques

Chaque binôme support/laboratoire d'analyse dispose de sa propre liste analytique (et limites de détection (LD) et de quantification (LQ) associées), le tout étant dynamique à travers le temps (l'amélioration des performances techniques tendant à accroître au fil des années le nombre de substances recherchées).

En outre, à support, laboratoire d'analyses et date équivalents, des différences subsistent entre les listes analytiques selon le réseau considéré. *In fine*, d'un point de vue méthodologique, ce sont donc plutôt les trinômes producteur/support/laboratoire d'analyse qui doivent être considérés comme des unités fonctionnelles évolutives.

i. Etendues analytiques

Le support « eau » est analysé par CARSO LSEHL pour les deux producteurs CD25 (depuis le début de ce réseau en 2011) et Agence de l'Eau (depuis 2010). Malgré cela, on constate de nettes différences dans les programmes analytiques selon le réseau considéré (figures suivantes).

D'un point de vue historique et d'une façon générale, le nombre de paramètres analysés sur ce medium est supérieur pour le producteur AE. Néanmoins, l'étendue des programmes tendent à s'harmoniser au fil des années, pour être finalement similaire entre le CD25 et la station RCS en 2015 (dernière année commune).

Parallèlement, le nombre de substances recherchées tend à croître au fil des années, avec en particulier des évolutions notables entre 2008 et 2009, puis entre 2012 et 2013.

En outre, on constate un fort accroissement du nombre de paramètres analysés de façon cumulée sur une année (effort analytique) depuis 2015 pour le réseau RCO. Ceci tient en particulier aux variations de fréquences d'échantillonnage qui y passèrent à un rythme mensuel, l'accroissement de l'étendue analytique ayant un rôle secondaire dans cette évolution.

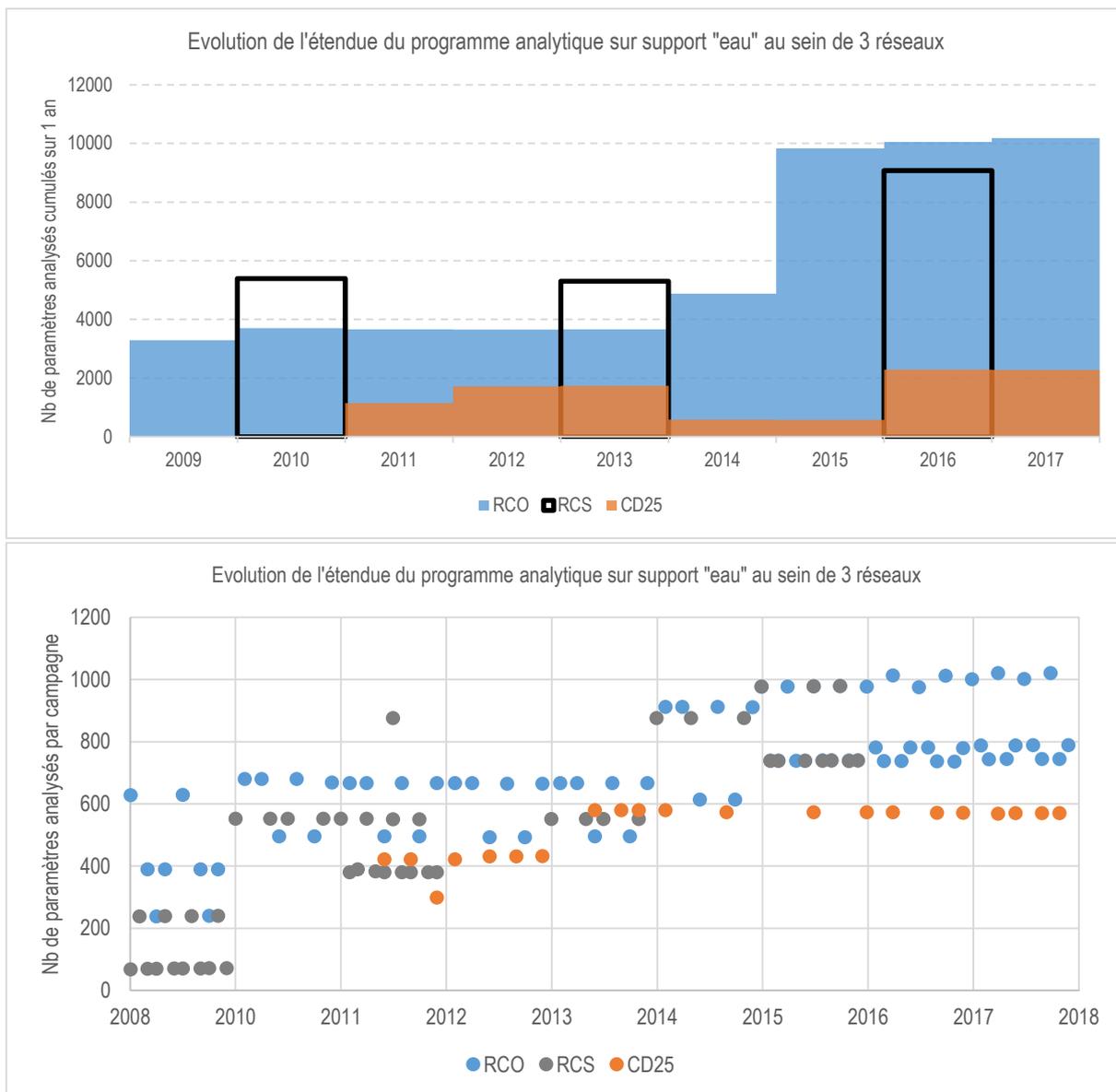


Figure 1. Etendue de la liste analytique sur support « eau » : dynamique selon le type de réseau (exemple de la station « Allan à Bart » pour la station RCO, « Drugeon à Vuillecin » pour la station RCS, et « Loue à Chenecey-Buillon » pour le réseau du CD25).

Pour le support « sédiment », là encore le nombre de paramètres analysés est supérieur dans le cadre des réseaux nationaux RCO/RCS, mais avec toutefois proportionnellement moins d'écart avec l'étendue analytique du CD25. En outre, malgré là aussi une tendance à l'accroissement du nombre de substances recherchées, l'évolution des listes analytiques de ce médium demeurent modérée au cours de la décennie 2008-2018 (figure suivante).

Cette relative proximité des deux programmes analytiques est d'autant plus remarquable que ce support « sédiment » est analysés par deux laboratoires différents selon le producteur : le LDA26 pour l'AE, CARSO LSEHL pour le CD25.

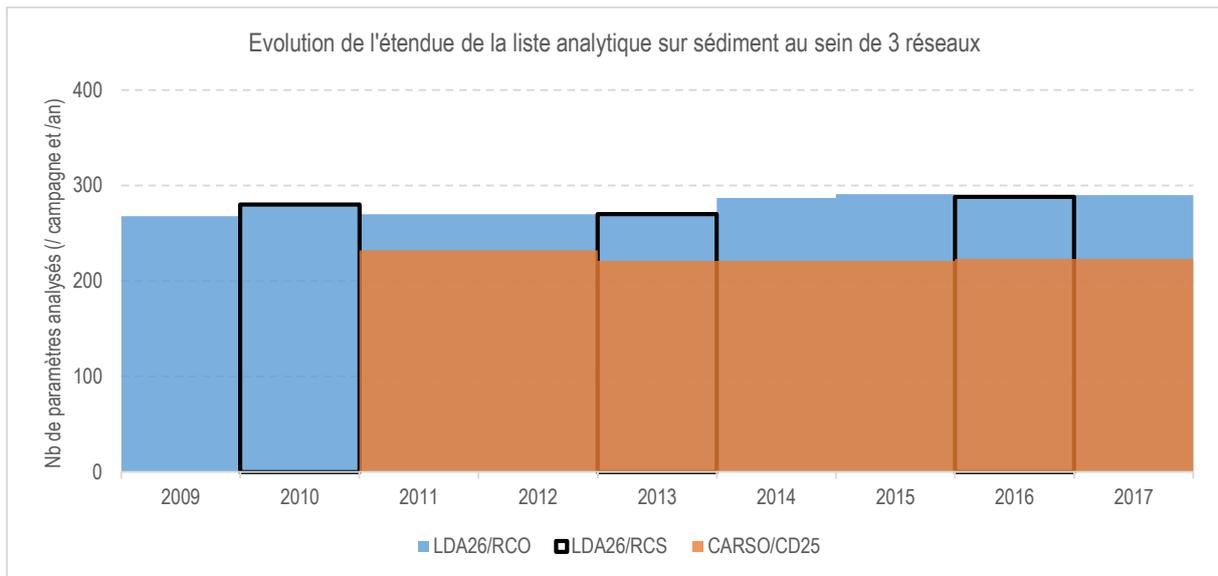


Figure 2. Etendue de la liste analytique sur support « sédiment » : dynamique selon le type de réseau (exemple de la station « Allan à Bart » pour la station RCO, « Doubs à Mouthe » pour la station RCS, et « Loue à Chenecey-Buillon » pour le réseau du CD25).

La figure suivante propose une lecture graphique des étendues analytiques pour les 6 différents types de supports investigués, et selon le type de producteur si différence il y a. Leurs juxtapositions permettent de rendre compte des « redondances » des paramètres analysés, ou au contraire des « spécificités » de certaines listes analytiques.

Ces schémas analytiques seront plus finement comparés et interprétés dans le cadre de leurs efficacités respectives (chapitre suivant). On peut cependant d'ores-et-déjà noter que la matrice « eau » dispose d'un programme analytique de loin le plus étendu, à l'inverse des media « bryophytes » et « MES » aux champs d'investigations plus restreints.

On remarque également que si un grand nombre de paramètres sont susceptibles d'être analysés sur plusieurs types de supports, toutefois une majorité d'entre eux ne sont potentiellement recherchés que sur support « eau » (et secondairement que sur support « sédiment » ou que sur media biologiques).

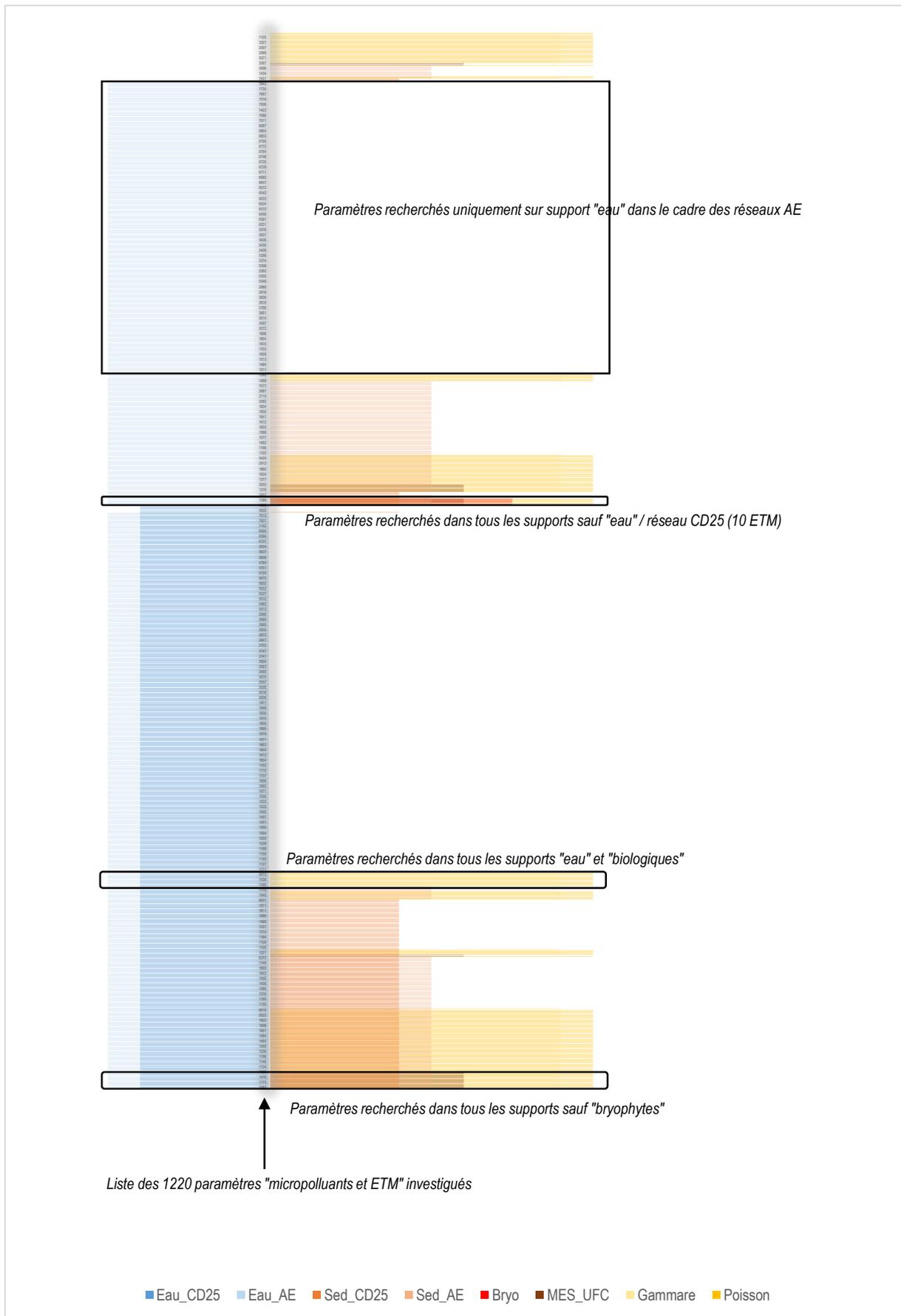


Figure 3. Etendue des listes analytiques par type de support. Axe des ordonnées : liste 1220 des paramètres investigués. Encadrés et italiques : exemples de lecture du graphique.

ii. Performances analytiques

Outre par l'étendue du nombre de paramètres analysés, un programme analytique se caractérise aussi par ses performances, i.e. par les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) qui lui sont inféodées. Or, parallèlement à l'accroissement de l'étendue analytique au cours du temps, les seuils des LD et LQ tendent à diminuer, contribuant ainsi aussi à une meilleure efficacité de ces programmes.

Les exemples de dynamiques pris pour 4 types de substances sur support « eau » (substance médicamenteuse aténolol ; pesticide fipronil ; « micropolluant autre » toluène ; ETM cuivre) illustrent tous une tendance à une décroissance des seuils de LQ (figure suivante). Ces observations sont non simultanées et non homogènes mais illustrent bien une tendance de fond si on l'extrapole à l'ensemble des paramètres.

A noter que les différences significatives de LQ observées entre 2009 et 2010, dont deux augmentations, sont dues à des biais liés à un laboratoire analytique différent pour ce support en 2009 (LDA26) par rapport aux années postérieures (CARSO LSEHL).

Par conséquent, à contamination constante et étendue analytique similaire, une station aura tendance à présenter une augmentation des fréquences de quantifications des paramètres analysés au fil des années.

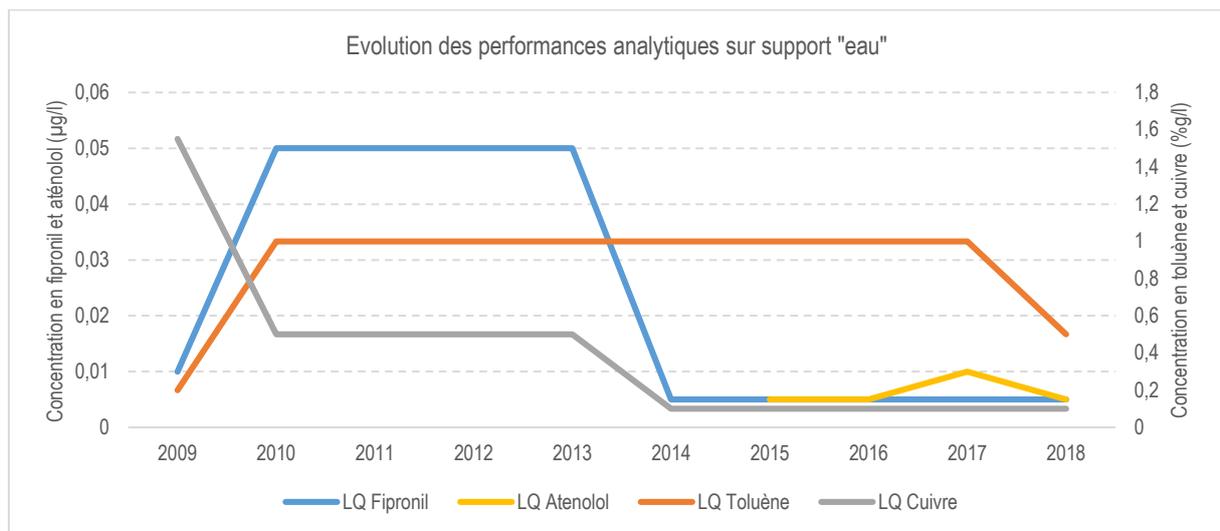


Figure 4. Evolution des LQ de 4 types de substances sur support « eau » (données extraites de la station RCO « Allan à Bart »).

L'amélioration des performances analytiques sur support « sédiment » est nettement moins mise en évidence que pour le support « eau » (figure suivante). Plus encore, de fortes différences de LQ sont constatées selon le laboratoire d'analyse à paramètre équivalent, e.g. de l'ordre de x50 pour le cuivre et de x16 pour le toluène.

La variabilité des LQ de CARSO LSEHL (réseau CD25) s'explique par le processus particulier inhérent à ce type de support : plus le médium est chargé en substances organiques, plus l'effort de purification qui suit l'étape de l'extraction devra être poussée afin d'éliminer le « bruit de fond », engendrant ainsi *de facto* une augmentation de la LQ. La plus forte capacité d'adsorption des molécules hydrophobes ne suffit pas à contre-balancer cet accroissement de la LQ et donc la diminution de la performance analytique. Ces évolutions interannuelles correspondent donc davantage à des fluctuations naturelles de certaines

caractéristiques du sédiment échantillonné plutôt qu'à de véritables évolutions de la méthodologie laborantine.

Dans ce contexte, la question de la stabilité absolue des fortes performances du LDA26 (réseaux AE) mériterait d'être élucidée.

En conséquence de ces observations, comme pour le support « eau » mais pour des raisons différentes, à contamination constante et étendue analytique similaire, une station aura tendance à présenter des fréquences de quantifications différentes, non pas au fil des années mais selon le laboratoire d'analyse mis en œuvre.

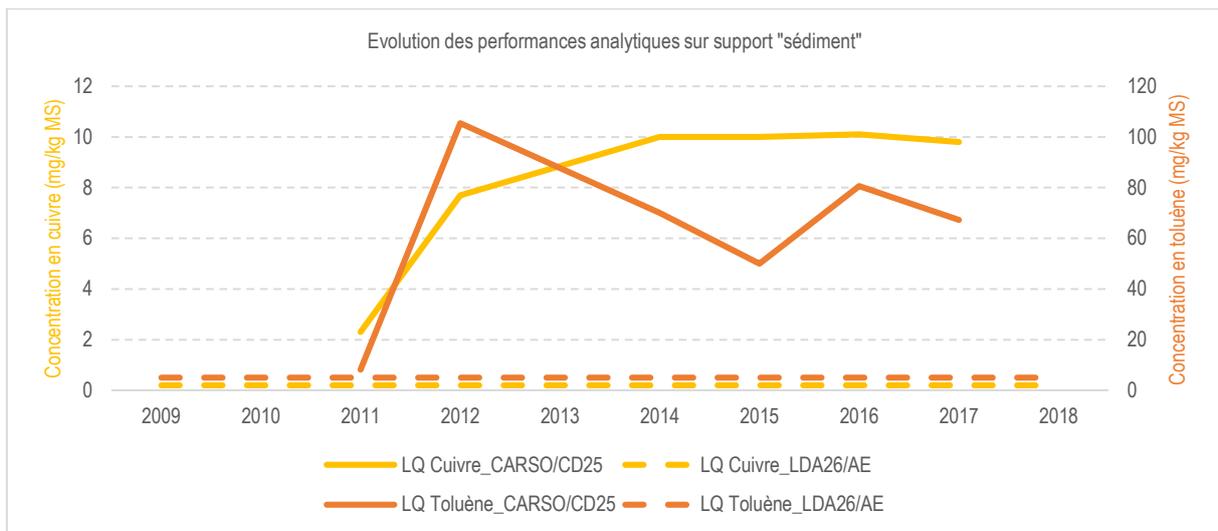


Figure 5. Evolution des LQ de 2 types de substances sur support « sédiment » pour 2 réseaux/laboratoires d'analyses (données extraites de la station RCO « Allan à Bart » et de la station CD25 « Loue à Chenecey-Buillon »).

2. Efficience globale des différents binômes supports / listings analytiques

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'efficience globale des différents types de supports quant à leur propension à mettre en évidence des contaminations du milieu. Comme souligné dans le chapitre précédent, ceci dépend de nombreux facteurs conjoints dont certains sont listés ci-après :

- Niveau de pollution de la station,
- Variabilité temporelle de la pollution,
- Type de support considéré,
- Etendue de la liste analytique associée à ce support et au réseau de mesure,
- Performances analytiques du laboratoire d'analyse,
- Année où les échantillonnages ont été réalisés...

Ainsi, compte tenu des multiples biais et artefacts potentiellement liés à ces différents facteurs confondants, la méthodologie qui sera préférentiellement mise en œuvre se fera selon une approche comparative globalisante, i.e. visant à lisser les particularités spatiales et ponctuelles. Ceci est rendu possible par le nombre conséquent de stations et leur large distribution géographique, et par la récurrence des suivis. Cette méthodologie est donc particulièrement opérationnelle pour les réseaux de l'AE et du CD25 qui disposent tous deux d'un grand jeu de données.

A l'inverse, pour les supports peu investigués dans le temps et l'espace (MES, supports biologiques), une approche comparative plus spécifique sera proposée avec une unité de temps et de lieu (afin d'éviter les biais liés à un contexte mésologique particulier qui ne peut être lissé compte tenu du faible jeu de données).

Enfin, le support « bryophyte » constitue un cas particulier avec un grand nombre de stations et de dates d'analyses, mais une faible étendue du listing analytique (8 à 10 paramètres correspondant tous à des métaux lourds). Par conséquent, une approche comparative spécifique non pas à ce support mais à ce groupe de paramètres (les métaux lourds) sera proposé dans le chapitre suivant.

Les paragraphes suivants traitent donc des thématiques suivantes :

- ➔ Support « eau » : comparaison des efficidences entre listings réseau CD25 vs réseaux AE
- ➔ Support « sédiment » : comparaison des efficidences du listing CD25 (CARSO) vs AE (LDA26)
- ➔ Schéma analytique du réseau CD25 : complémentarité/redondance des analyses sur media « eau » vs « sédiment »
- ➔ Efficience du support « MES »
- ➔ Efficience du support « gammare »
- ➔ Efficience du support « poisson »

a. Support « eau » : comparaison de l'efficacité des listes CD25 vs AE

Malgré un même laboratoire d'analyses (CARSO LSEHL, excepté le LDA26 en 2009 pour le réseau AE), les 2 réseaux présentent des étendues analytiques très différentes. Si le plus long listing de paramètres recherchés (réseau AE) engendre comme attendu un plus grand nombre de substances quantifiées (296/1138 pour AE vs 68/680 pour CD25), en revanche, de façon plus surprenante, le succès qualitatif (ratio entre Nb de subst. quantifiées/Nb de subst. recherchées) y est également nettement supérieur (« rendement qualitatif » de 26% pour AE vs 10% pour CD25).

Plusieurs hypothèses non exclusives les unes des autres peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène :

- Biais lié à la différence de performances analytiques entre les deux listings (i) ;
- Biais lié à l'effort d'échantillonnage de ce support plus important au niveau du réseau AE (ii) ;
- Biais lié à la nature des substances spécifiquement recherchées dans le cadre du réseau AE (iii) ;
- Positionnement des stations du réseau AE au niveau de sites davantage sujet à pollution (iv).

Le premier postulat (i) peut être *a priori* exclu, un seul laboratoire d'analyses intervenant (excepté en 2009 pour le réseau AE), les LQ des paramètres analysés seront similaires et évolueront simultanément à travers les années.

Un effort d'échantillonnage plus important (ii) serait effectivement susceptible d'expliquer une plus forte probabilité de quantifier des substances présentes dans les milieux, autrement dit d'augmenter de succès qualitatif du listing. Toutefois, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer une fréquence de quantification des paramètres plus élevée au sein du réseau AE comparativement à celle du réseau du CD25 (respectivement en moyenne 2,8% et 0,4%, i.e. une probabilité environ 7 fois supérieure d'avoir une LQ dépassée au sein du réseau AE).

Le biais lié à l'étendue des substances additionnelles spécifiquement recherchées dans le cadre du listing AE (iii) peut également être écarté (malgré un succès analytique avéré de ce listing « spécifique AE ») : en effet, le succès qualitatif est également plus élevé pour le réseau AE au sein du listing des 664 substances communes aux 2 types de réseaux (respectivement 158 et 66 paramètres quantifiés pour le réseau AE et CD25).

In fine, il apparaît donc comme vraisemblable que **le positionnement du réseau AE sur des grands cours d'eau (iv) engendre une probabilité de quantification plus élevée que pour le réseau CD25**, souvent localisée sur de petits cours d'eau de tête de bassin. Bien entendu, il s'agit là de tendance globale qui n'exclue nullement la possibilité de disposer de têtes de bassins ponctuellement fortement polluées.

L'effort d'échantillonnage qui y est concédé (au sein de ce réseau AE) constituerait alors un facteur confondant susceptible d'accroître le nombre de paramètres quantifiés, mais pas leur fréquence de quantification...

Malgré ce biais, **l'intérêt de la mise en œuvre d'une liste analytique étendue (type AE) demeure avérée** : les paramètres additionnels recherchés ne concernent pas que des substances « anecdotiques » (étendue plus large des différentes catégories de contaminants + recherche de substances médicamenteuses). Au contraire, parmi les 490 paramètres « spécifiques » à cette « liste AE », les indicateurs d'efficacités qualitatives et semi-quantitatives y sont supérieurs à ceux inhérents à la « liste commune ».

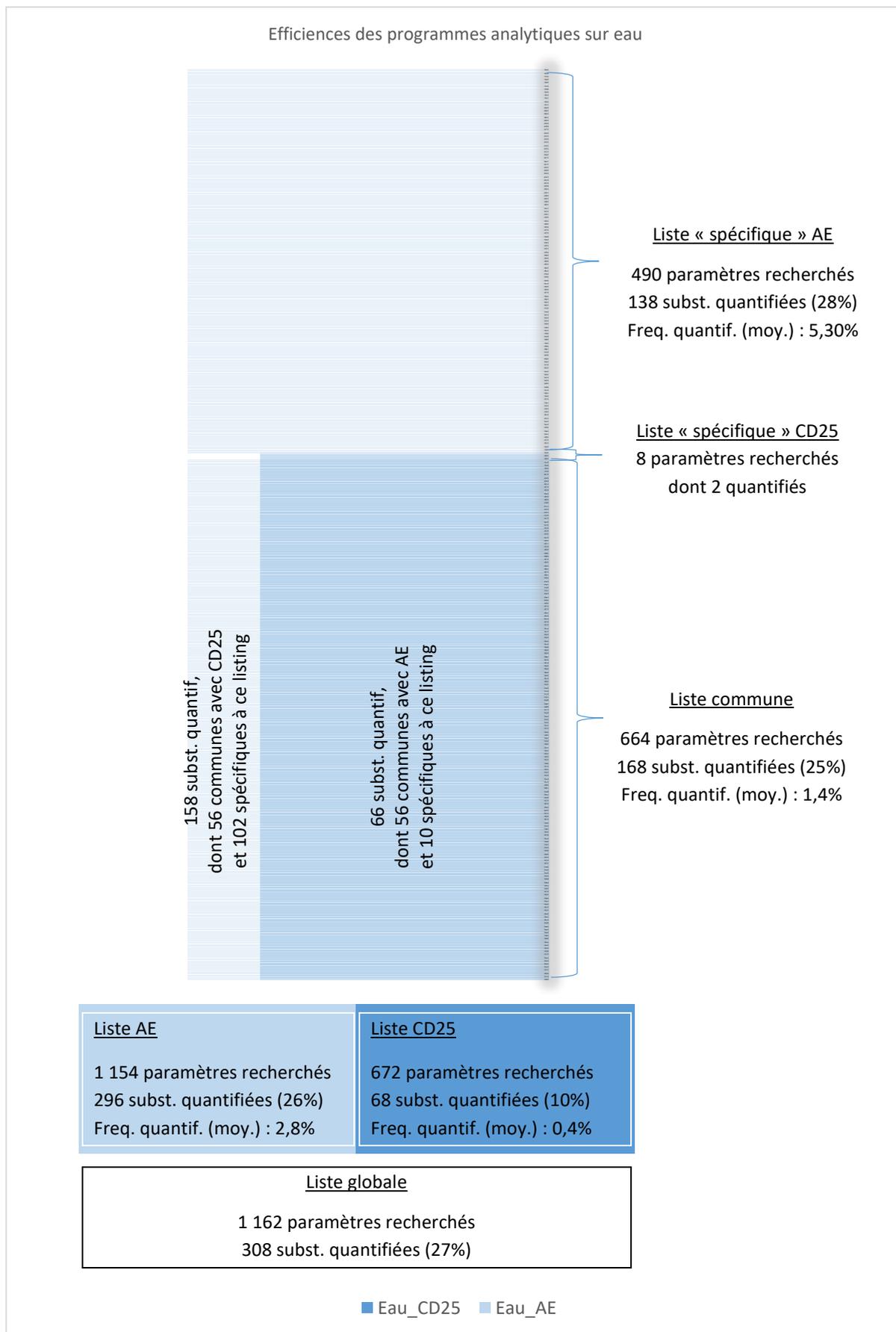


Figure 6. Comparaison de l'efficacité analytique du support « eau » selon les 2 types de réseaux (CD25 et AE).

b. Support « sédiment » : comparaison de l'efficacité du listing CD25 (par CARSO) vs listing AE (par LDA26)

Comme pour le support « eau », le support « sédiment » dispose de deux listes analytiques aux étendues différentes, cependant proportionnellement moins inégales. Outre par le nombre de paramètres recherchés, ces deux listes se distinguent aussi par les laboratoires d'analyses différents : le LDA26 pour le réseau AE et CARSO LSEHL pour le réseau du CD25. Par conséquent, un autre biais additionnel vient s'ajouter à ceux précédents soulignés : comme indiqué dans le chapitre précédent, les performances analytiques sont très différentes à paramètre commun selon le laboratoire considéré. En outre, le nombre de paramètres « spécifiques » à chacune des listes est relativement élevé.

396 paramètres ont été investigués au total dans ce support, dont 133 ont été quantifiés à au moins une reprise au cours de la décennie 2008-2018.

Le succès en termes qualitatifs (proportion de substances quantifiées par rapport au nombre de paramètres recherchés) et semi-quantitatifs (rapport entre le nombre de quantifications effectives et le nombre d'analyses effectuées) sont plus élevés dans les deux cas pour le réseau AE que pour le réseau CD25 : 36% vs 25% et 17% vs 9,4%, respectivement.

Cette observation est d'autant plus remarquable que la liste analytique du LDA26 est plus étendue que celle de CARSO, et serait donc davantage encline à présenter proportionnellement des substances peu fréquentes (ce qui n'est pas le cas). En outre, en ne considérant que les paramètres « communs » aux 2 listes, le constat de quantifications plus fréquentes dans le réseau AE reste similaire.

Les modalités d'échantillonnage étant similaires aux différents réseaux (1 analyse par an), ceci ne constitue donc pas un facteur confondant.

En revanche, le positionnement des stations de prélèvement des supports « eau » et « sédiment » étant similaire (cf chapitre précédent), il apparaît **très vraisemblable que la démonstration d'un biais lié à une localisation davantage à risque des stations du réseau AE soit aussi présentement explicative de cette différence de niveaux de quantifications.**

Reste donc l'hypothèse d'un biais conjoint qui serait lié aux différences de performances entre les 2 laboratoires. Parmi les 166 paramètres communs aux 2 listes, 144 ont une LQ inférieure au sein de la liste du LDA26, 6 sont égales entre les 2 listes, et 16 LQ du LDA26 sont supérieures à celles de CARSO LSEHL.

Afin de déterminer si ces différences de seuils de quantification jouent un rôle majeur quant au succès et à la fréquence de quantification, les LQ ont été harmonisées sur les plus élevées (les 16 substances à LQ moins performantes du LDA26 ont été éliminées, il reste donc 150 paramètres), et les indicateurs d'efficacité ont été recalculés (donc à performances et liste analytique équivalentes).

Le résultat s'avère alors contrasté par rapport à l'état initial avec des succès qualitatifs de 35% vs 28%, et des succès semi-quantitatifs moyens de 21% vs 11%, respectivement pour les réseaux du CD25 (CARSO) et de l'AE (LDA26). **L'impact des très faibles seuils de quantification (LQ) du LDA26 est donc significatif quant à sa capacité à mettre davantage en évidence des contaminations** : par exemple, parmi ce listing de 152

paramètres, au sein du réseau AE, 58 sont quantifiés en prenant les LQ du LDA26 alors que « seulement » 43 le seraient si les LQ de CARSO LSEHL étaient appliquées, i.e. un succès qualitatif diminué de 15%.

Au-delà de ces facteurs confondants que constituent le positionnement des réseaux et les performances des laboratoires, la **forte complémentarité des 2 listes analytiques** paraît comme évidente, qu'il s'agisse des 72 paramètres « spécifiques » au listing de CARSO dont 10 (14%) ont été quantifiés à au moins une reprise, ou des 158 paramètres « spécifiques » au listing du LDA 26 dont 48 (30%) ont été quantifiés à au moins une reprise.

Plus globalement, sur les 133 paramètres quantifiés tous réseaux confondus, 44 l'ont été par les 2 listes et 89 l'ont été uniquement par l'une ou l'autre.

In fine, s'il apparaît délicat de statuer objectivement sur une supériorité de l'efficacité d'une des deux listes compte tenu des biais précédemment soulignés, à choisir entre les deux listes (malgré qu'elles revêtent toutes deux des intérêts analytiques complémentaires), le listing plus étendu et les meilleures performances analytiques plaident en faveur de celle du LDA26 (toute considération de coût mise à part). En effet, malgré l'intérêt de leurs complémentarités respectives, procéder à une « double-analyse » du sédiment par les deux laboratoires engendrerait un accroissement notable des coûts.

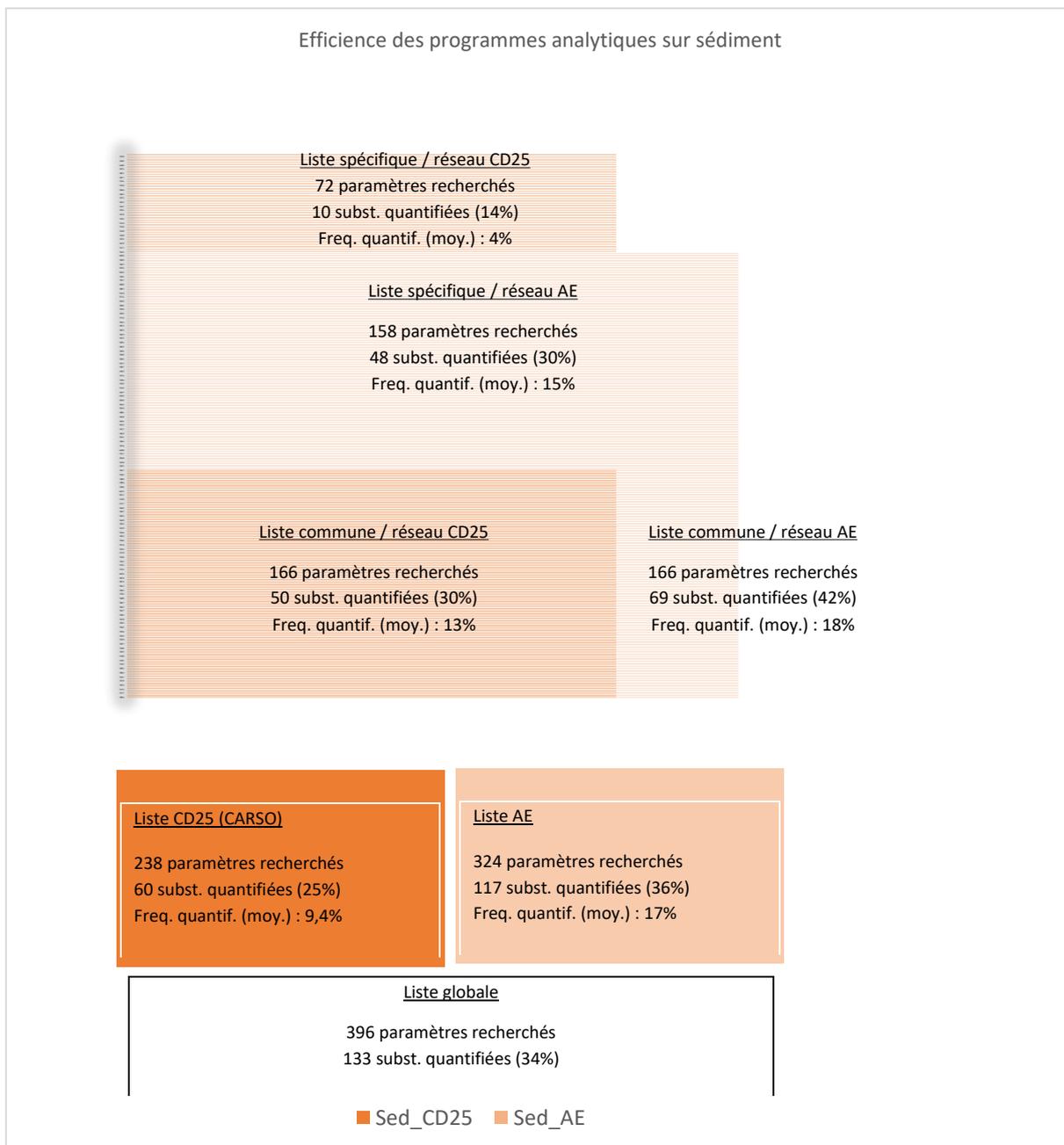


Figure 7. Comparaison de l'efficience analytique du support « sédiment » selon les 2 types de réseaux (CD25 et AE) et laboratoires (CARSO et LDA26).

c. Programme du réseau CD25 : comparaison de l'efficacité des supports « eau » vs « sédiment »

Le suivi du réseau CD25 fait fréquemment appel à l'analyse concomitante des 3 supports « eau », « sédiment » et « bryophyte ». Ce-dernier n'est relatif qu'à quelques paramètres (ETM) et fera l'objet d'un chapitre spécifique traitant des métaux lourds.

Parmi la liste des 238 paramètres screenés par le schéma analytique « sédiment », la très grande majorité, i.e. 219 (97%), figure également dans le listing analytique « eau ». Ce-dernier est toutefois nettement plus étendu avec un total de 672 paramètres recherchés.

La question se pose donc de la légitimité de doublement analyser ces 219 paramètres, autrement dit de l'intérêt de coupler les analyses sur « sédiment » à celles sur « eau ». Quelles sont leurs efficacités respectives, et quelle est leur complémentarité ?

Parmi les 219 substances analysées en commun sur les 2 types de supports, 86 furent quantifiées au moins une fois. Néanmoins, seuls 9 de ces paramètres furent quantifiés à la fois sur « eau » et sur « sédiment » : autrement dit, 77 de ces 86 paramètres (90%) ont été quantifiées uniquement soit sur support « eau » (42 paramètres) soit uniquement sur support « sédiment » (44 paramètres). Ceci illustre donc la **très forte complémentarité qualitative des 2 media à liste équivalente**.

La liste « eau » est nettement plus étendue et dispose ainsi de 453 paramètres « spécifiques ». Parmi ceux-ci, 27 furent additionnellement quantifiés.

La liste des paramètres « spécifiques » au support « sédiment » est comparativement beaucoup moins étendue (19 paramètres) mais apparaît comme étant très efficace : 17 d'entre eux furent quantifiés à au moins une reprise. A noter toutefois qu'il s'agit en grande partie de métaux lourds, par ailleurs investigués par le support « bryophyte » (un chapitre spécifique à ce groupe de paramètres sera ultérieurement traité).

L'efficacité semi-quantitative (fréquence de quantification) est aussi nettement à l'avantage du support « sédiment » par rapport au medium « eau », respectivement de 9,6% vs 0,4%. Ceci s'explique en partie par la recherche dans la matrice « eau » de substances hydrophobes ayant très peu de probabilité d'être quantifiée sous forme dissoute (e.g. les pyrèthrinoïdes de synthèse). Néanmoins, les laboratoires d'analyses fonctionnant par « packages » de types de substances analysées, l'impact financier de ne pas les analyser serait nul. L'impact technique sur les limites de quantification en approche multi-résidus serait également nul, les niveaux actuellement atteints étant déjà très performants.

Au-delà de la plus forte étendue du programme sur support « eau », contrebalancée par la meilleure efficacité analytique du medium « sédiment », la forte complémentarité de diagnostic (et de pouvoir intégrateur) justifie pleinement la mise en œuvre d'analyses simultanément sur ces 2 media.

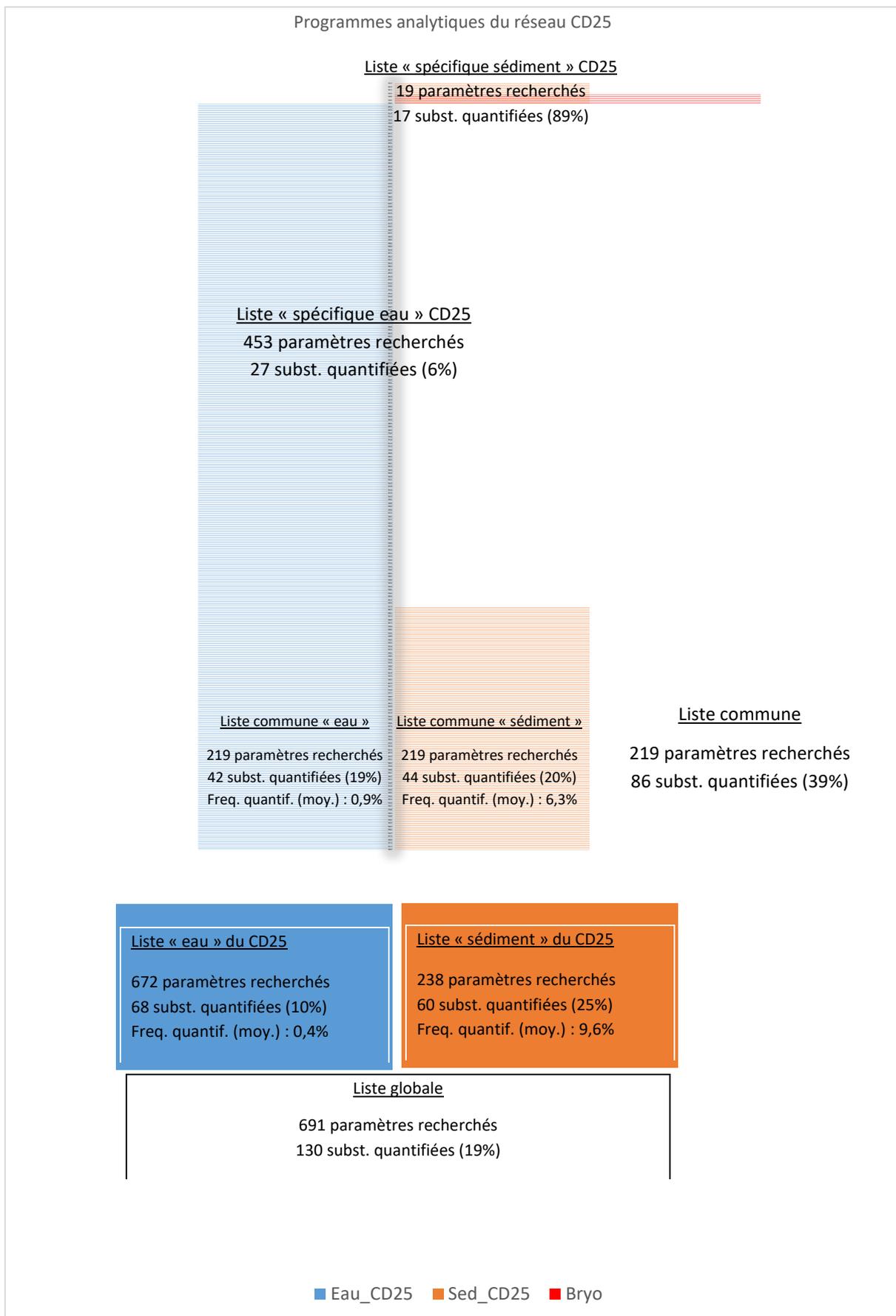


Figure 8. Comparaison de l'efficacité analytique des supports « eau » et « sédiment » dans le cadre du réseau CD25.

d. Support MES

Dans le cadre des investigations menées par l'Université de Franche-Comté (UFC) au sein du BV de la Loue, 3 types de supports ont été analysés : les media « eau », « sédiment » et « MES ». Les étendues des listes analytiques associées à chacun de ces supports sont globalement faibles, e.g. 37 paramètres analysés sur « eau » et 28 sur « sédiment » vs respectivement 672 et 238 dans le cadre du suivi « CD25 ».

Au total, 52 paramètres furent investigués, dont 41 par MES (18 paramètres communs aux 3 media, 5 spécifiquement investigués par les MES). Le listing correspondant au support « MES » est environ pour moitié commun avec le listing du support « sédiment » et l'autre petite moitié est commune avec le listing du support « eau » avec eau. Seules 5 paramètres sont spécifiquement analysés par le support « MES ».

Le support « MES » fut échantillonné au sein de 3 stations, lors de 5 à 8 campagnes, celles-ci n'étant pas homogènes en termes de dates et de nombre selon les sites investigués. Afin de limiter les éventuels biais liés à la spécificité de ces modalités d'échantillonnage, les comparaisons entre media sont réalisées à partir d'une unité de lieu et de temps : exploitation d'une BDD limitée à ces 3 stations durant la période mars 2014-mai 2015.

Néanmoins, les limites de quantification n'étant pas systématiquement renseignées dans la BDD UFC pour l'ensemble des paramètres mesurés (ni l'identité des laboratoires d'analyses), il n'est pas possible d'établir des indicateurs fiables relatifs à des taux globaux de succès de quantification.

Par conséquent, l'expertise de l'efficacité de ce support « MES », au-delà de sa faible étendue préalablement soulignée (41 paramètres recherchés), portera essentiellement sur les aspects semi-quantitatifs non pas globaux mais inhérents à certains groupes de paramètres (chapitre suivant).

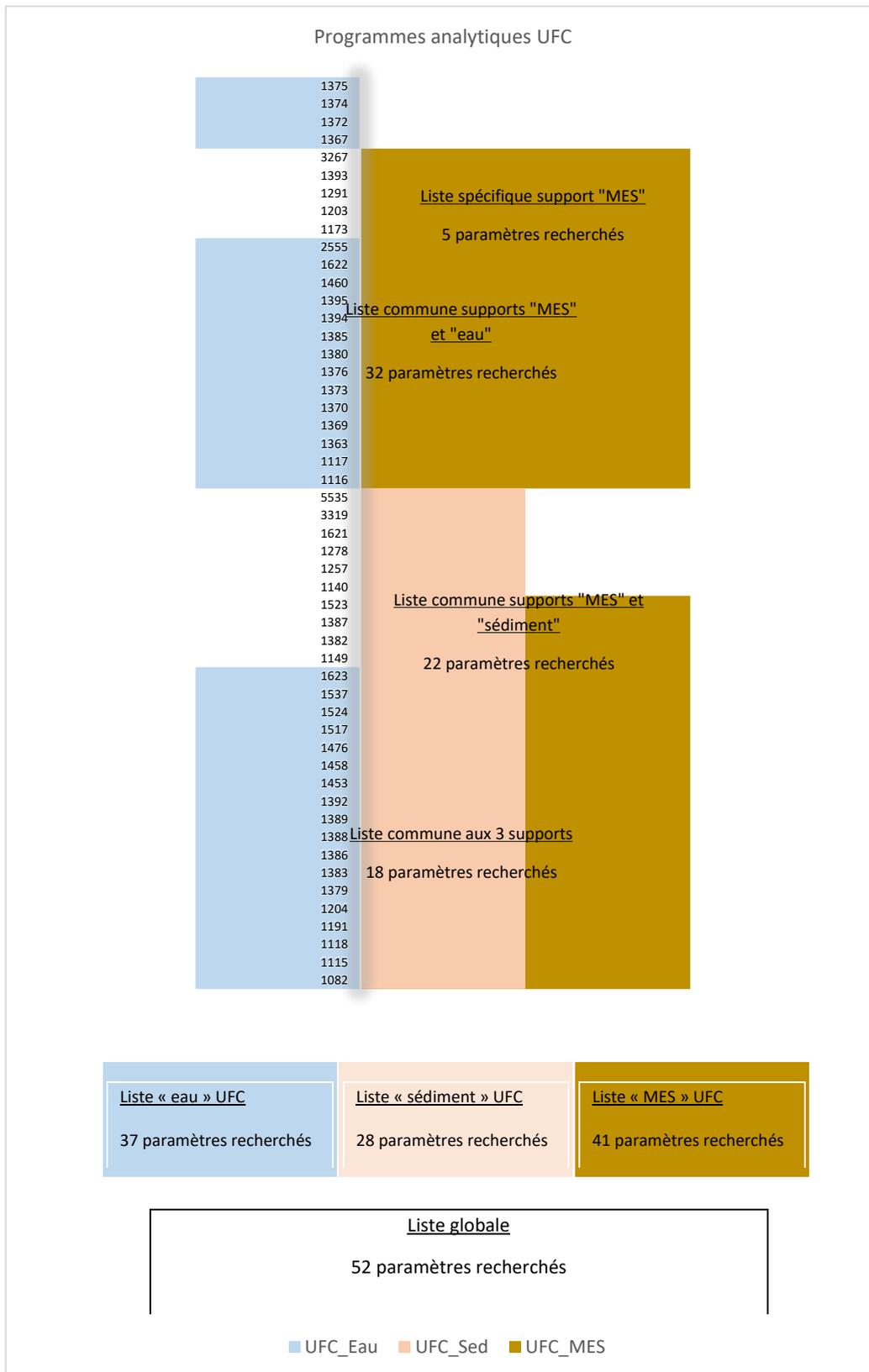


Figure 9. Comparaison de l'efficacité analytique des supports « eau », « sédiment » et « MES » dans le cadre des investigations menées par l'UFC.

e. Support « gammare »

Ce support fut investigué au niveau de 2 stations lors de 4 campagnes en 2017 et 2 campagnes en 2018. Ces analyses furent intégrées au réseau « AE », avec donc un échantillonnage concomitant des supports « eau » et « sédiment ». Afin de limiter les éventuels biais liés au faible jeu de données (dans le temps et l'espace), la BDD fut limitée à cette uniformité de période et de lieux.

Le listing des 251 paramètres recherchés sur support « gammare » est à 67% triplé par des paramètres recherchés à la fois sur support « sédiment » et « eau » (153 paramètres), et à 82% doublé par le support « eau » (188 paramètres). 40 paramètres sont exclusivement investigués par le support « gammare ».

Au niveau de ces stations/périodes, le succès de quantification *via* le medium « gammare » fut très bon comparativement à celui des supports « sédiment » et « eau » :

- Respectivement 100, 54 et 173 paramètres quantifiés au moins une fois,
- Efficience qualitative de ces listings respectivement de 44%, 29% et 8% (ratio entre nombre de substances quantifiées et le nombre de paramètres analysés).

Sur le plan semi-quantitatif, le constat est similaire avec respectivement une moyenne des fréquences de quantification de 22%, 16% et 4% pour les media « gammare », « sédiment » et « eau ».

Ce constat d'une plus **grande efficience globale du listing sur support « gammare »** reste similaire, que ce soit comparé à la liste commune aux 3 supports (153 paramètres), ou en comparaison 2 à 2 par rapport au media « sédiment » (153 paramètres communs) ou « eau » (188 paramètres).

Toutefois, la **complémentarité avec le support « eau »** reste de mise en raison de la plus grande étendue du listing de ce medium, avec pour conséquence la quantification de 140 paramètres additionnels qui n'ont pas été recherchés sur le support « gammare ».

En revanche, à étendue comparable, le succès analytique sur support « gammare » fut nettement supérieur à celui du support « sédiment ». Le constat est similaire en comparant les succès analytiques des listings « spécifiques » à chacun de ces 2 media : l'efficience du support « gammare » y est aussi nettement supérieure.

La question se pose donc de l'intérêt d'échantillonner extemporanément ce support « sédiment » avec le medium « gammare ». L'expertise et la comparaison des types de substances identifiées par ces 2 types de supports (et leur éventuelle redondance) seront évaluées dans le prochain chapitre.

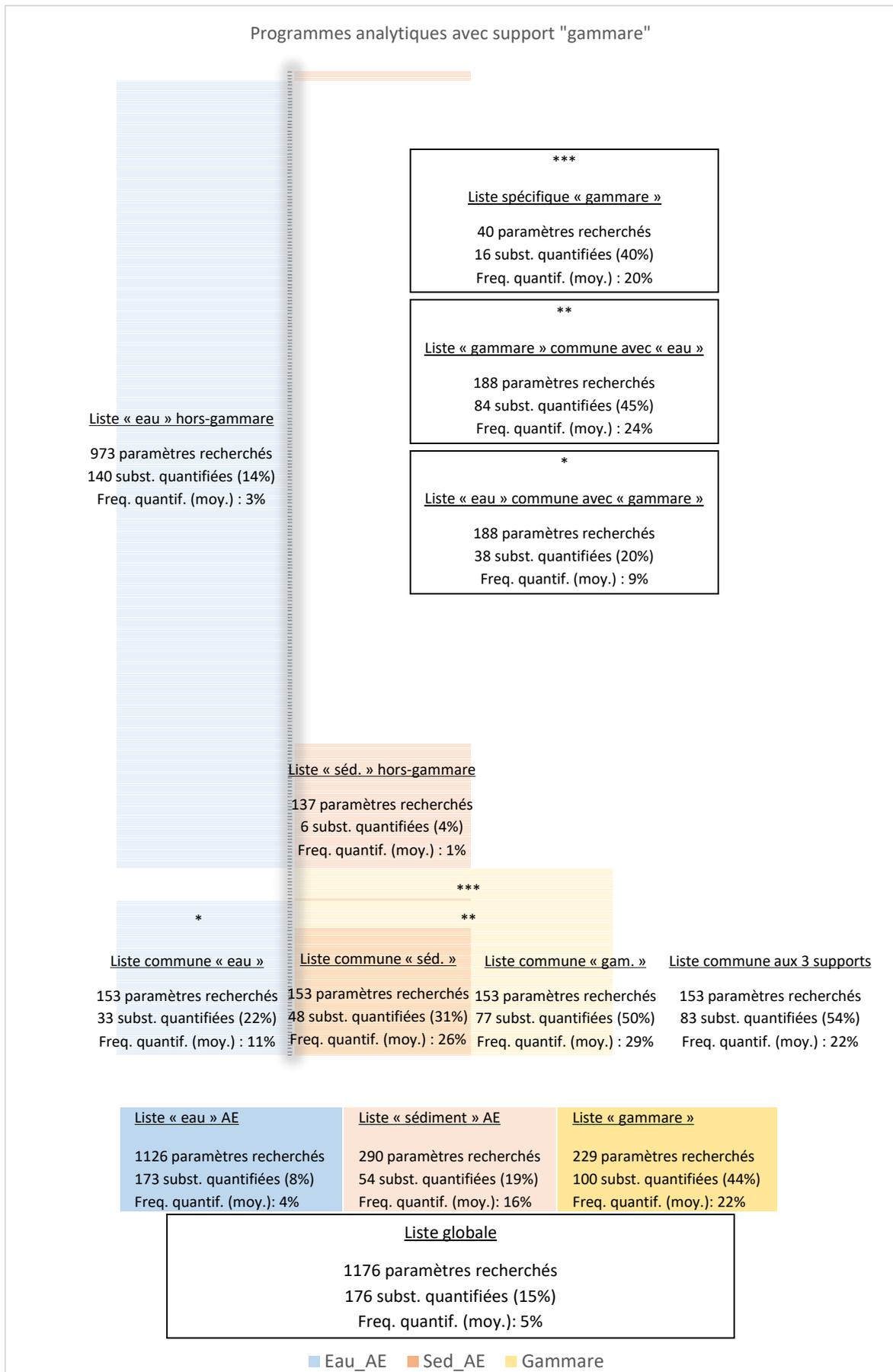


Figure 10. Comparaison de l'efficacité analytique des supports « eau », « sédiment » et « gammare » dans le cadre du réseau AE (2 stations, 2017 et 2018).

f. Support Poisson

Les données disponibles quant au support « poisson » sont relativement restreintes avec une seule station échantillonnée le 23/08/2017. Les efficacités analytiques y sont donc comparées à partir d'une BDD filtrée avec uniquement cette station et les données relatives à l'année 2017. Outre ce médium « poisson », 3 autres supports y furent extemporanément investigués : « gammare », « eau » et « sédiment ».

L'efficacité analytique du support « poisson » est, toutes proportions gardées, meilleure que pour celle du support « eau ». Toutefois, l'étendue analytique beaucoup plus grande pour ce dernier support, lui permet au global de quantifier 31 paramètres supplémentaires. Ces deux médias présentent donc des intérêts analytiques complémentaires.

Cette plus grande efficacité du support « poisson » n'est en revanche pas observée en le comparant au médium « sédiment » : les indicateurs (succès qualitatif et fréquence de quantification) sont du même ordre de grandeur mais supérieurs pour le support « sédiment ». Ces observations sont valables que ce soit en considérant aussi bien les comparaisons à liste commune qu'à listes globales.

La comparaison des efficacités entre supports « poisson » et « gammare » est encore plus directe avec des listes analytiques quasi-identiques (d'où une certaine redondance des informations recherchées). A ce titre, l'efficacité analytique est très nettement à l'avantage du médium « gammare » avec plus du double de substances quantifiées.

***In fine*, malgré une complémentarité avec le support « eau », le médium « poisson » présente globalement un intérêt moins avéré en termes d'efficacité analytique comparé aux médias « sédiment » et plus encore « gammare ».**

Néanmoins, ces observations doivent être nuancées en faisant remarquer que l'intérêt d'un support va au-delà de sa seule capacité à mettre en évidence une contamination du milieu (intérêt (bio-)indicateur, intérêt sanitaire...). Une synthèse globale intégrant notamment ces éléments sera proposée dans le chapitre suivant.

Programmes analytiques avec support "poisson"

***		****					
<u>Liste « gammare » commune "poisson"</u>		<u>Liste « poisson » commune "gammare"</u>					
224 paramètres recherchés		224 paramètres recherchés					
96 subst. quantifiées (43%)		44 subst. quantifiées (20%)					
Freq. quantif. (moy.) : 28%		Freq. quantif. (moy.) : 17%					
<u>Liste « eau » hors-poisson</u>							
841 paramètres recherchés							
31 subst. quantifiées (4%)							
Freq. quantif. (moy.) : 1%							
<u>Liste « eau » commune "poisson"</u>		<u>Liste « poisson » commune "eau"</u>					
181 paramètres recherchés		181 paramètres recherchés					
22 subst. quantifiées (12%)		39 subst. quantifiées (22%)					
Freq. quantif. (moy.) : 9%		Freq. quantif. (moy.) : 20%					
*		**					
<u>Liste « séd. » hors-poisson</u>							
137 paramètres recherchés							
6 subst. quantifiées (4%)							
Freq. quantif. (moy.) : 1%							
<u>Liste commune « eau »</u>		<u>Liste commune « séd. »</u>		<u>Liste commune « gam. »</u>		<u>Liste commune "poisson"</u>	
149 paramètres recherchés		149 paramètres recherchés		149 paramètres recherchés		149 param. recherchés	
21 subst. quantifiées (14%)		46 subst. quantifiées (31%)		73 subst. quantifiées (49%)		38 subst. quantif. (26%)	
Freq. quantif. (moy.) : 11%		Freq. quantif. (moy.) : 31%		Freq. quantif. (moy.) : 36%		Freq. quantif. : 24%	

<u>Liste « eau » AE</u>	<u>Liste « sédiment » AE</u>	<u>Liste « gammare »</u>	<u>Liste « poisson »</u>
1022 paramètres recherchés	290 paramètres recherchés	225 paramètres recherchés	226 paramètres recherchés
53 subst. quantifiées (5%)	52 subst. quantifiées (18%)	96 subst. quantifiées (43%)	44 subst. quantifiées (20%)
Freq. quantif. (moy.): 3%	Freq. quantif. (moy.): 18%	Freq. quantif. (moy.): 28%	Freq. quantif. (moy.): 17%

<u>Liste globale</u>
1081 paramètres recherchés
139 subst. quantifiées (13%)
Freq. quantif. (moy.): 6%

■ Eau_AE ■ Sed_AE ■ Gammare ■ Poisson

Figure 11. Comparaison de l'efficacité analytique des supports « eau », « sédiment », « gammare » et « poisson » dans le cadre du réseau AE (1 station, 2017).

g. Synthèse/conclusion quant aux efficacités globales des différents media

Ce sont donc au total 6 types de supports dont la contamination par les micropolluants et/ou les métaux lourds qui ont été investigués dans le département du Doubs au cours de la décennie 2008-2018 : eau, sédiment, MES, bryophyte, gammare et poisson.

De par sa faible étendue analytique et de sa spécificité relative aux métaux lourds, l'efficacité globale du support « bryophyte » n'a pas été appréhendée dans ce chapitre, mais le sera dans le paragraphe inhérent au diagnostic des contaminations par les ETM.

De même, le faible jeu de données disponibles (pour partie lacunaires quant aux LQ) sur support « MES » conduit à investiguer l'efficacité analytique de ce médium plutôt sous une approche par catégories de substances (chapitre suivant).

En revanche, d'autres media tels que les intégrateurs passifs POCIS/SPMD n'ont pas été investigués. Ces supports sont pourtant susceptibles de potentiellement présenter des intérêts méthodologiques non négligeables. Plus globalement, l'information relative à ces efficacités analytiques globales est à moduler selon les intérêts (bio-)indicateurs que les différentes catégories de supports revêtent (cf chapitre suivant).

Les paragraphes précédents ont permis de mettre en évidence :

- Une faible efficacité du support « eau » compensée par un effort d'échantillonnage conséquent et un grand nombre de paramètres analysés. Ainsi, sur ce dernier point, la liste analytique « eau » associée au réseau « AE » revêt un meilleur intérêt de par sa plus grande étendue.
- Une forte complémentarité analytique entre les supports « eau » et « sédiment », ainsi qu'une complémentarité des listings « LDA26 » et « CARSO LSEHL » pour le médium « sédiment » (avec toutefois un avantage au listing LDA26 du fait des faibles LQ).
- Une forte efficacité analytique globale du support « gammare », nettement supérieure aux supports « sédiment » et plus encore par rapport au support « poisson ». En revanche, il s'avère complémentaire au médium « eau ».

Ces informations relatives aux efficacités analytiques des différents types de supports sont des notions globalisantes qu'il convient d'affiner et de décliner par catégories de substances. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

3. Efficience selon les types de paramètres considérés

a. Métaux lourds

Un groupe de 8 ETM (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) complété occasionnellement par le manganèse (Mn) et l'étain (Sn) ont été investigués sur les 6 types de supports. Ils constituent l'ensemble de la liste analytique du medium « bryophyte ».

La comparaison entre ces différents supports est proposée sous 2 axes, puis une synthèse de ces constatations est proposée :

- i. Comparaison des efficacités analytiques de ces supports pour ce groupe de paramètres
- ii. Intérêt de ces performances analytiques en termes de diagnostic
- iii. Synthèse « efficacité pour métaux lourds »

i. Efficience des supports :

Les jeux de données sont très disparates selon les supports considérés. Néanmoins, il apparaît de façon assez nette un gradient quant à l'efficacité des différents media pour la mise en évidence d'une contamination du milieu par les ETM :

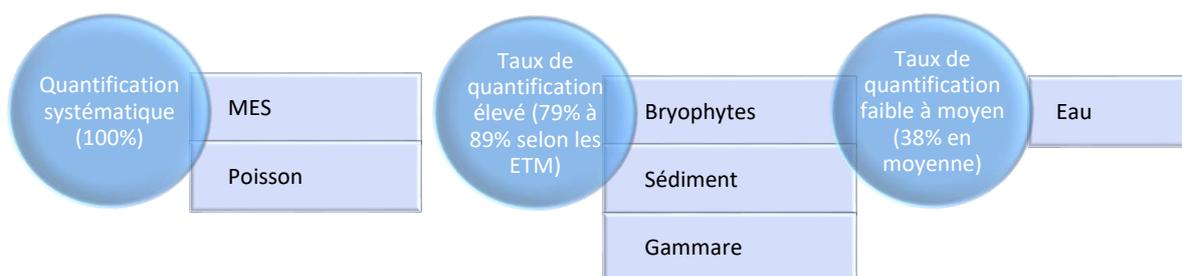


Figure 12. Efficience des différents types de supports pour quantifier les ETM.

Ces observations sont notamment à mettre en perspective avec l'intérêt plus ou moins intégrateur dans le temps de ces différents supports :

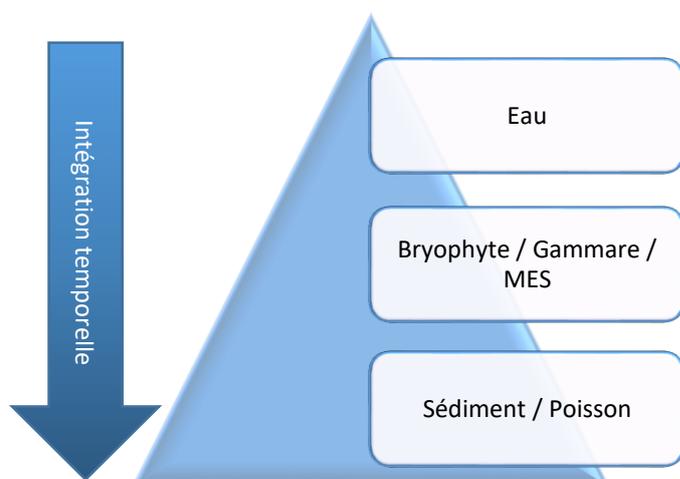


Figure 13. Comparaison des caractères plus ou moins intégrateur dans le temps des différents types de supports.

Si les ETM As, Cu et Zn sont les plus facilement quantifiés quel que soit le support considéré, en revanche, le Sn et Hg sont davantage mis en évidence dans le sédiment et les MES, ainsi que par le medium « poisson » pour le Hg.

En effet, l'étain et le mercure disposent chacun de propriétés physico-chimiques qui leurs confèrent une forte propension à se complexer avec les matières organiques (organostanniques et organo-mercuriels). Or, les media précédemment cités présentent justement de fortes tendances à accumuler et stocker les substances hydrophobes (tels que les organométalliques).

ii. Pertinence des seuils de quantification par rapport aux valeurs référentielles

Le référentiel DCE présente des NQE pour les 8 ETM (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) dosés sur eau filtrée dans le cadre des états écologiques ou chimiques.

En outre, concernant les analyses sur biote, seul le mercure dispose d'une NQE sur poisson (entier) en tant que *substance prioritaire et dangereuse prioritaire de l'état chimique*. La directive 2013/39/CE stipule que les états-membres peuvent recourir à l'analyse de matrices alternatives à la matrice de référence qu'est le poisson, à condition que les critères d'interprétation appliqués à cette matrice alternative ne soient pas moins protecteurs que les NQE établies en référence au poisson. À l'heure actuelle, l'ensemble des critères et méthodes permettant d'ajuster les concentrations mesurées dans les biotes alternatifs aux poissons (par ex. : gammars encagés) aux niveaux trophiques auxquels se rapportent la NQE biote n'est pas disponible, et doit encore faire l'objet d'études R&D².

Parallèlement à ces NQE, le référentiel SEQ-Eau est souvent mis en œuvre pour qualifier la contamination d'un milieu par les ETM : 3 à 4 seuils de qualité sont définis pour les 8 principaux ETM sur les matrices « eau brute », « bryophyte », « sédiment » et « MES ». En revanche, il n'y est pas décrit de seuil pour le biote.

Les questions posées sont donc relatives au pouvoir discriminant et à la pertinence de ces référentiels (et autres indicateurs) au regard des teneurs généralement mesurées dans les différents supports.

➤ Support « bryophyte »

Code paramètre	Lb paramètre	Teneur moyenne - écart-type	Teneur moyenne + écart-type	Probabilité dépassement seuil BE	Probabilité dépassement CMR
1369	Arsenic	0,20	4,72	14,8%	48,5%
1380	Etain	0,22	0,30		
1382	Plomb	0,00	7,60	0%	9,4%
1383	Zinc	16,84	115,48	4,3%	9,3%
1386	Nickel	0,00	35,33	4,1%	18,6%
1387	Mercure	0,04	0,06	0%	10,9%
1388	Cadmium	0,00	0,45	0,8%	8,2%
1389	Chrome	0,00	8,12	6,8%	22,4%
1392	Cuivre	2,54	21,87	4,8%	18,6%
1394	Manganèse	437,50	3924,90		

Tableau 1. Potentialités discriminantes du référentiel SEQ-Eau pour les teneurs en ETM mesurées sur support « bryophytes » : classes de qualité du SEQ-Eau selon la variabilité des concentrations mesurées, et probabilité de dépassement du seuil de « bon état » et de l'indicateur CMR (Concentration Métallique Repère).

² Note technique du 26/12/17 relative à la mise en œuvre du suivi des substances de l'état chimique des eaux de surface dans le biote dans le cadre de la directive, cadre sur l'eau conformément à la directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013.

En considérant la distribution des concentrations en métaux lourds bio-accumulés dans les bryophytes (moyennes +/- écart-types respectifs), on constate que le référentiel SEQ-Eau inféodé à ce support s'avère peu discriminant : ce sont essentiellement des dépassements occasionnels du seuil de « bon état » uniquement pour l'arsenic qui sont constatés.

De par leur moins grande tolérance, la considération de l'indicateur de dépassement ou non des CMR³ permet une meilleure discrimination des sites plus ou moins contaminés. Ainsi, par exemple, si aucune des mesures bancarisées en plomb et mercure bio-accumulés dans les bryophytes du département du Doubs ne dépassa le seuil de « bon état » sur la période 2008-2018, la prise en compte de leurs CMR respectives permet toutefois de mettre en évidence environ 10% des sites qui présenteraient des teneurs au-delà de la « normale » pour ces deux ETM.

On remarque à l'inverse, que les différents seuils relatifs aux teneurs en arsenic dans les bryophytes semblent comparativement plus sévères que pour les autres ETM (déclassement ou dépassement plus fréquent).

➤ *Support « eau »*

Code paramètre	Lb paramètre	Teneur moyenne - écart-type	Teneur moyenne + écart-type	Probabilité dépassement seuil EMO	Probabilité dépassement NQE
1369	Arsenic	0,00	2,37	0%	24,0%
1380	Etain	0,00	3,07	4,7%	
1382	Plomb	0,00	1,51	0%	5,9%
1383	Zinc	0,00	45,34	2,5%	5,5%
1386	Nickel	0,00	3,41	0,5%	7,5%
1387	Mercure	0,00	0,06	8,1%	8,1%
1388	Cadmium	0,00	0,58	8,4%	8,0%
1389	Chrome	0,00	5,81	1,1%	1,1%
1392	Cuivre	0,00	2,29	3,5%	38,9%
1394	Manganèse	0,00	12,67		

Tableau 2. Potentialités discriminantes du référentiel SEQ-Eau pour les teneurs en ETM mesurées sur support « eau » : classes de qualité du SEQ-Eau selon la variabilité des concentrations mesurées, et probabilité de dépassement du seuil de l'« état moyen » et de sa NQE. Les seuils de qualité sont ceux qui s'inscrivent dans un contexte de dureté forte de l'eau (seuils les plus tolérants), comme cela est souvent le cas pour le massif du Jura.

De manière générale, les faibles probabilités de dépassement des seuils de quantification (Cf paragraphe plus haut) engendrent de faibles probabilités de déclassement en deçà du « bon état » selon le SEQ-Eau (en considérant une dureté forte) : elle est par exemple nulle ou quasi-nulle pour les ETM As, Ni et Pb.

En revanche, la prise en compte des NQE (liés aux états écologiques ou chimiques de la DCE) permet une meilleure discrimination globale des niveaux de contaminations dissoutes en ETM. L'écart de niveau de discrimination avec le référentiel SEQ-Eau est particulièrement spectaculaire pour l'arsenic et le cuivre.

➤ *Support « sédiment »*

Le référentiel SEQ-Eau induit une probabilité significative de déclassement des teneurs sédimentaires en ETM, excepté pour le mercure : elles varient de 28 à 48% pour un déclassement en un « état moyen »

³ Etude InterAgences no 55, 1998. Les bryophytes aquatiques comme outil de surveillance de la contamination des eaux courantes par les micropolluants métalliques. Concept, méthodologie et interprétation des données. Agences de l'Eau, 145 p.

(seulement 4% pour le mercure). En revanche, la probabilité de déclassement en un « état médiocre » devient particulièrement faible pour les ETM plomb et cuivre (et mercure).

Code paramètre	Lb paramètre	Teneur moyenne - écart-type	Teneur moyenne + écart-type	Probabilité dépassement seuil EMO	Probabilité dépassement seuil EME
1369	Arsenic	0,00	25,17	44,2%	7,8%
1380	Etain	0,00	24,76		
1382	Plomb	2,85	52,20	29,5%	0,7%
1383	Zinc	0,00	261,81	39,1%	6,1%
1386	Nickel	0,64	35,43	38,5%	8,7%
1387	Mercure	0,00	0,38	4,0%	0,7%
1388	Cadmium	0,00	2,89	19,2%	4,8%
1389	Chrome	2,89	69,57	47,4%	8,6%
1392	Cuivre	0,00	66,21	28,5%	0,8%
1394	Manganèse	NR	NR		

Tableau 3. Potentialités discriminantes du référentiel SEQ-Eau pour les teneurs en ETM mesurées sur support « sédiment » : classes de qualité du SEQ-Eau selon la variabilité des concentrations mesurées, et probabilité de dépassement du seuil de l'« état moyen » et de l'« état médiocre ».

➤ Support « MES »

Code paramètre	Lb paramètre	Teneur moyenne - écart-type	Teneur moyenne + écart-type	Probabilité dépassement seuil EMO	Probabilité dépassement seuil EME
1369	Arsenic	0,00	31,93	35,0%	3,8%
1380	Etain	0,00	6,26		
1382	Plomb	0,00	62,90	28,7%	0%
1383	Zinc	0,00	1804,18	10,9%	5,8%
1386	Nickel	0,00	761,33	17,5%	10,1%
1387	Mercure	0,00	0,28	8,3%	0%
1388	Cadmium	0,00	1,75	5,1%	0%
1389	Chrome	0,00	85,91	9,5%	4,5%
1392	Cuivre	0,00	51,30	10,4%	0%
1394	Manganèse	0,00	1383,50		

Tableau 4. Potentialités discriminantes du référentiel SEQ-Eau pour les teneurs en ETM mesurées sur support « MES » : classes de qualité du SEQ-Eau selon la variabilité des concentrations mesurées, et probabilité de dépassement du seuil de l'« état moyen » et de l'« état médiocre ».

On constate une forte variabilité du potentiel discriminatoire du support « MES » quant aux teneurs adsorbées en ETM : les probabilités de déclassement sont faibles pour les métaux lourds Cd, Cr, Cu et Hg, et à l'inverse significatives pour As et Pb.

Les fortes variabilités des teneurs en Ni et Zn (à rapprocher du faible jeu de données disponible pour ce support) induisent une légère propension à un déclassement en un « état médiocre » de ces ETM, niveau de déclassement par ailleurs globalement rarement observé.

A noter toutefois que ce support présente deux types d'inconvénients :

- Une mise en œuvre de l'échantillonnage délicate et potentiellement coûteuse.
- Un intérêt indicateur finalement assez proche de celui du sédiment (mêmes phénomènes physico-chimique d'adsorptions, apport exogène ou remise en suspension du sédiment amont ?).

i. Synthèse de l'efficacité pour les paramètres « métaux lourds »

Niveau d'intégration recherché: "immédiat"

- Support pertinent : "eau"
- Indicateur pertinent: NQE de l'état écologique ou chimique

Niveau d'intégration recherché: "contemporain"

- Support pertinent : "bryophyte"
- Indicateur pertinent: rapport à la concentration métallique repère

Niveau d'intégration recherché: "historique"

- Support pertinent : "sédiment"
- Indicateur pertinent: référentiel SEQ-Eau

Cette synthèse se veut générale et est largement à moduler en fonction de la variabilité inhérente à chaque support et station. L'étude de cas des 5 stations patrimoniales (chapitre 4) viendra illustrer ce propos.

b. Efficacités du médium « Eau »

Au-delà de la capacité globale du support « eau » à mettre en évidence une contamination du milieu seul ou en complément avec d'autres médias (explorée dans le cadre du précédent chapitre), l'efficacité de ce médium est ici approchée sous 2 axes :

- Comparaison des efficacités analytiques du support « eau » selon les types de paramètres.
- Evaluation du niveau d'efficacité selon la fréquence d'échantillonnage de ce support.

i. Efficacité par type de paramètre

En considérant l'ensemble de la BDD sur support « eau », un regroupement par probabilité de quantification sous forme dissoute a été réalisé pour chacune des grandes catégories de substances.

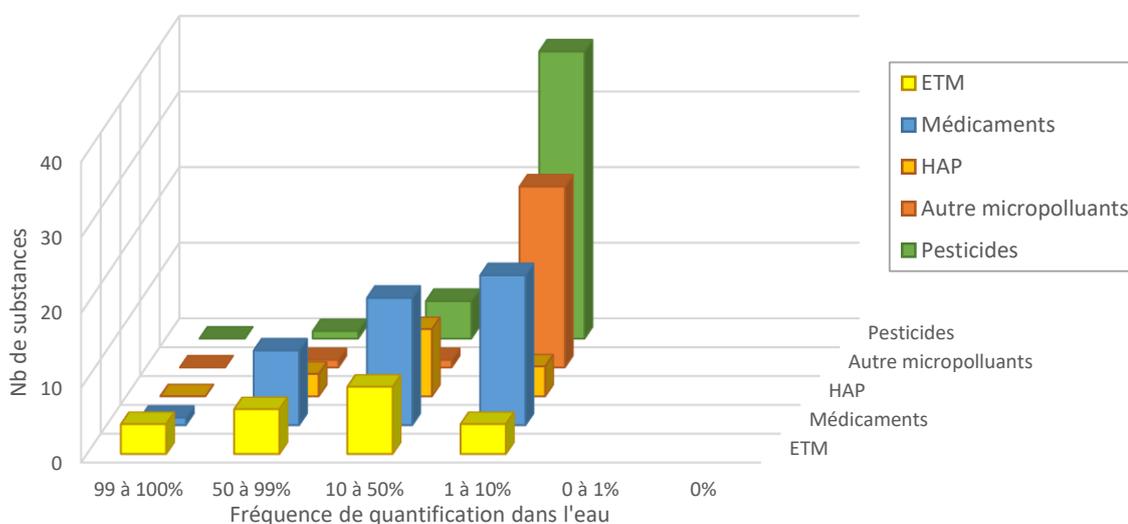


Figure 14. Distribution des fréquences de quantification sur support "eau" par type de substances (les catégories « 0 à 1% » et « 0% » ne sont pas représentées car trop étendues).

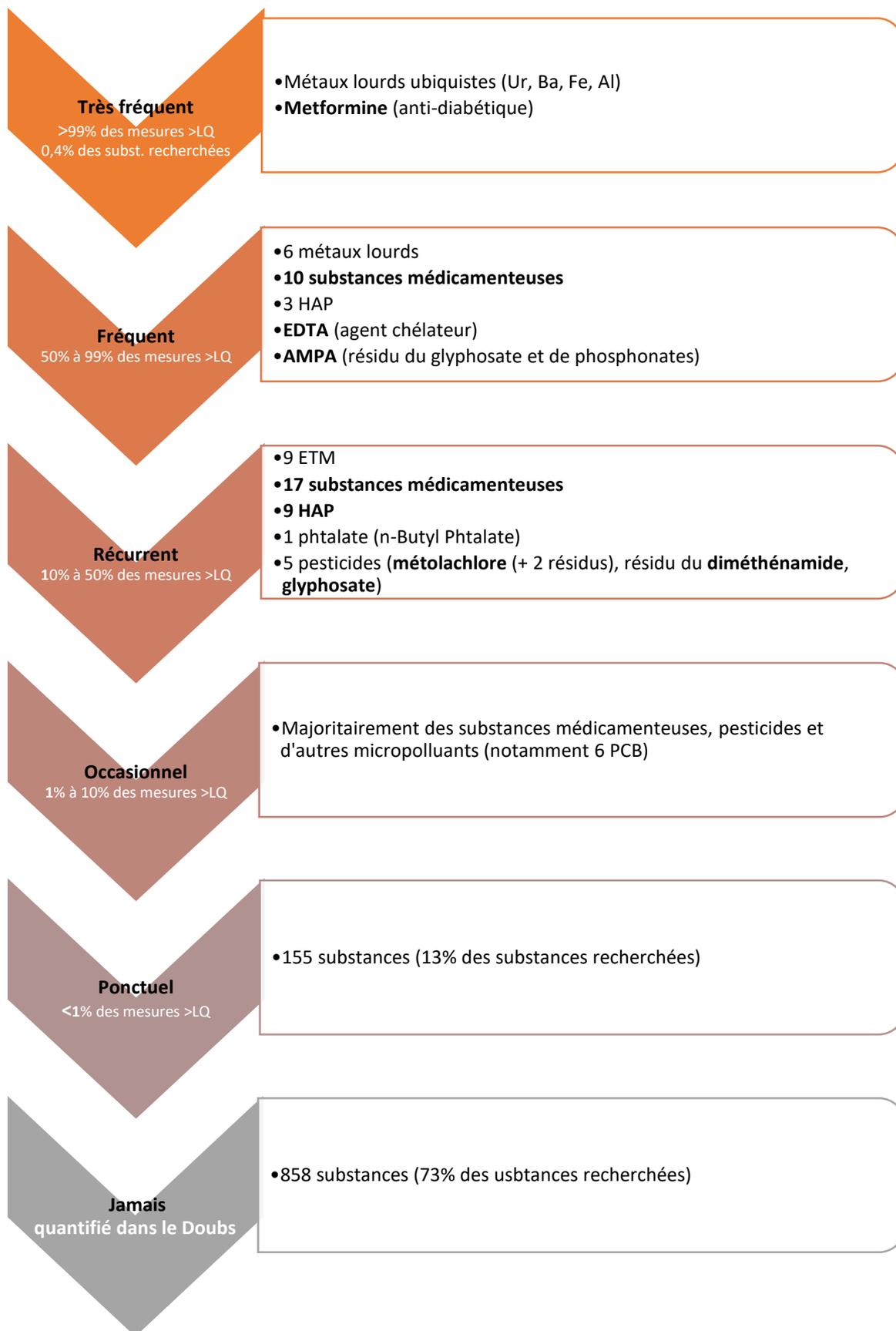


Figure 15. Regroupement des différents types de substances recherchées selon leurs fréquences respectives de quantification sous forme dissoute.

La support « eau » présente un fort intérêt pour la quantification de **substances médicamenteuses** : il s'agit de la catégorie de substances la plus fréquemment quantifiée parmi les groupes « fréquent » et « récurrent », et le metformine y est quasi-systématiquement quantifié (« très fréquent »). La plupart de ces substances sont recherchées dans le cadre du réseau RCS depuis 2015 (environ 21 stations), seulement depuis 2018 pour le metformine (16 stations).

On note également une prévalence fréquente à récurrente de certains micropolluants parmi les plus ubiquistes : 12 HAP, 1 phtalate, l'EDTA...

2 **pesticides** (glyphosate, métolachlore) et 4 résidus (résidus du glyphosate, 2 du métolachlore et diméthénamide) sont fréquemment quantifiés. Les autres pesticides ont quant à eux une prévalence au mieux occasionnelle, i.e. <10% (ce qui ne signifie nullement « absence » et encore moins « absence d'impact écotoxicologique »).

La grande majorité des substances recherchées est soit non quantifiée (73% du listing analytique), soit présente sous forme dissoute avec une faible prévalence. Ainsi, si 13% des substances recherchées sont « ponctuelles », seules 0,4% d'entre elles sont « très fréquentes » : d'où l'intérêt de multiplier le nombre de campagnes d'échantillonnage afin d'accroître la probabilité d'observer ces contaminations ponctuelles.

ii. Evolution de l'efficience selon la fréquence d'échantillonnage

L'évaluation de l'incidence de la fréquence de campagnes d'échantillonnage sur la probabilité de mesurer une contamination du milieu s'est appuyé sur l'exemple de la substance chlortoluron (pesticide).

Cette dernière présente une fréquence globale de quantification de 5,4% dans l'eau, ce qui la situe parmi les substances « occasionnelles ». Elle fut plus précisément quantifiée dans 24 stations où les fréquences de dépassement de la LQ y furent comprises entre 2,8% à 26,3% des analyses. Afin d'accroître la pertinence de l'évaluation de l'incidence des fréquences d'échantillonnage, seules les 16 stations où cette substance est potentiellement présente et disposant de plus de 4 campagnes de mesures furent retenues.

Sur la base de ce jeu de données, en lissant sur les différentes années et périodes, la distribution de la prévalence de la substance peut être obtenue par station *via* les fréquences de quantification qui y sont mesurées. Par exemple, une station qui présenterait une fréquence de quantification de 10%, aurait une probabilité de 1/10 de mettre en évidence la pollution lors d'une campagne aléatoire d'échantillonnage.

Ainsi, parmi le réseau des 16 stations où une contamination par le chlortoluron est avérée (et disposant de plus de 4 campagnes de mesures pour une plus grande accointance entre fréquence de quantification et probabilité d'observation), la probabilité de mettre en évidence à au moins une reprise la pollution est représenté par le graphique suivant.

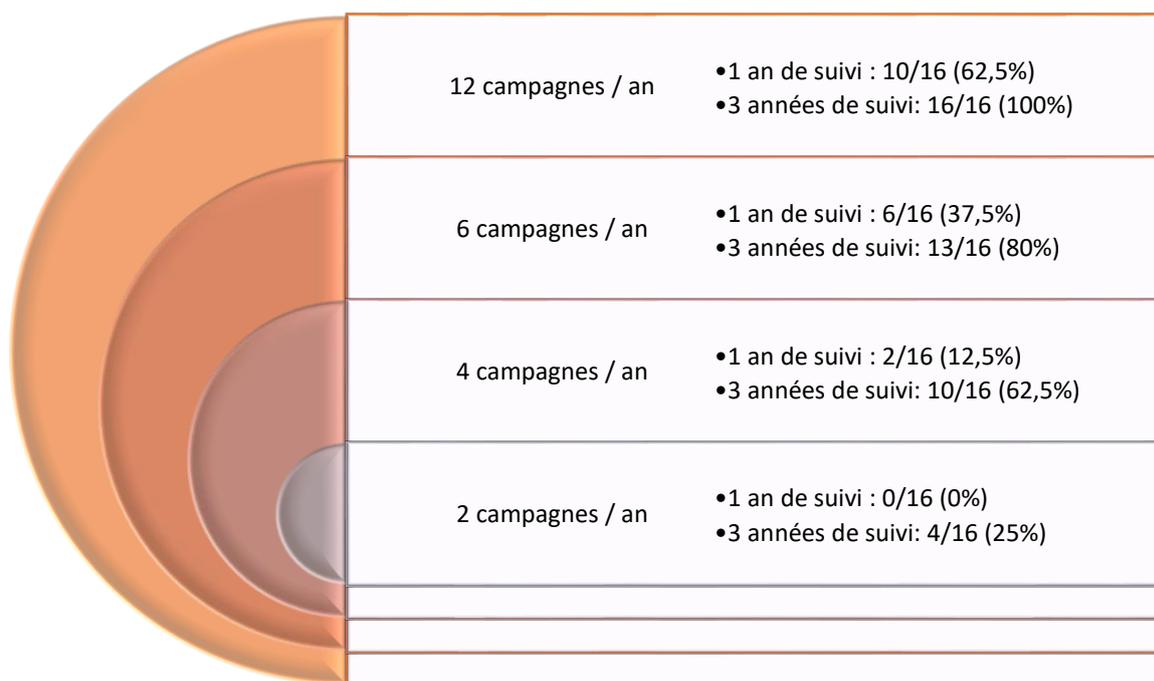


Figure 16. Probabilités de « révéler » une station contaminée par le chlortoluron (i.e. au moins une quantification > LQ) au sein des 16 stations où la pollution est avérée (avec une plus ou moins grande ampleur).

Seule la réalisation de 12 campagnes annuelles (1/mois) permet à l'issue de 3 années de suivi (36 mesures) de révéler la pollution au sein de l'ensemble des 16 stations considérées, y compris celles présentant une faible occurrence de quantification du chlortoluron.

A l'inverse, la réalisation de 2 campagnes annuelles (aléatoires, donc non ciblées sur les périodes les plus à risque) n'est pas satisfaisante pour révéler la présence d'une pollution : les $\frac{3}{4}$ des stations contaminées ne seraient pas révélées selon cette modalité à l'issue de 3 années de suivi (et aucune au bout de 1 an).

Plus généralement, **disposer de plusieurs années consécutives de suivi à un rythme *a minima* trimestriel voire bimestriel paraît être une nécessité** afin de disposer d'un jeu de mesures suffisamment étayé pour ne pas occulter une majorité de station qui seraient contaminées.

A noter que, bien que non présentement évalué, le choix d'investigations à des périodes dites « à risques » (e.g. désherbant de printemps, traitements estivaux des cultures...) est susceptible d'accroître ces probabilités de quantification. Par conséquent, en cas de modalités d'investigations limitantes (e.g. 1 seule année de suivi), alors ces périodes sensibles devront impérativement être prioritairement visées.

c. Efficiences du medium « sédiment »

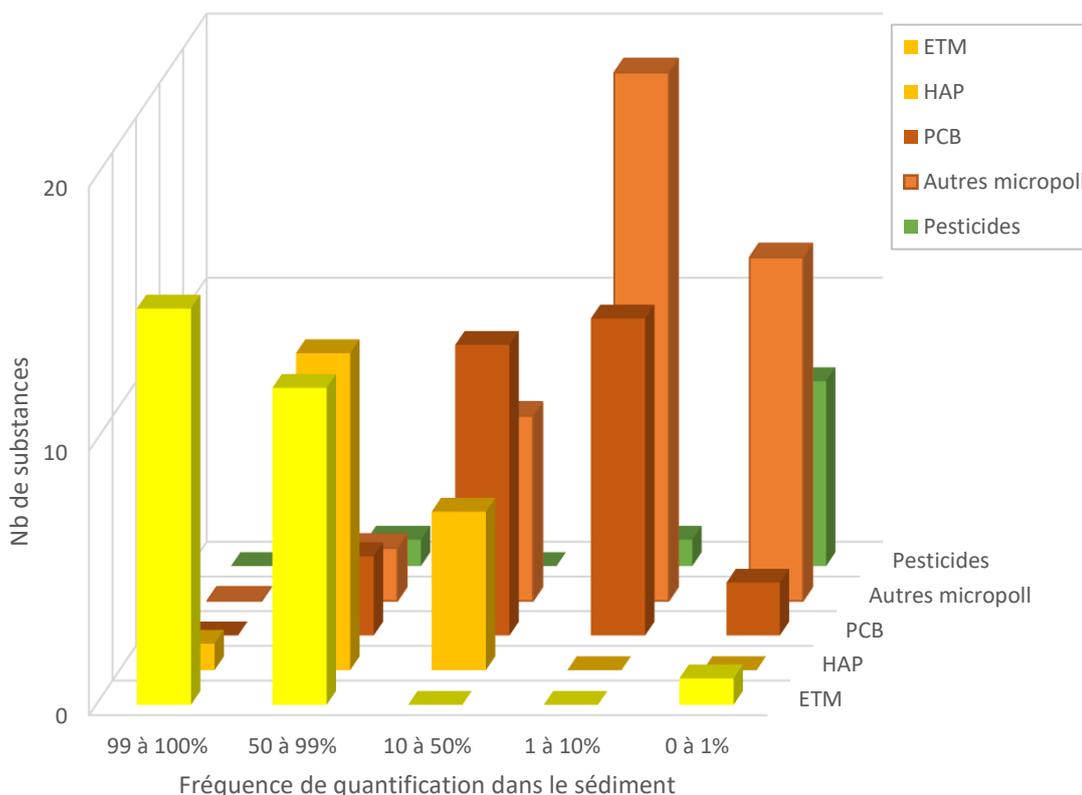


Figure 17. Distribution des fréquences de quantification sur support "sédiment" (toutes fractions confondues, i.e. « eau interstitielle » comprise) par type de substances.

Le support « sédiment » présente une très affinités variables selon les différents types de paramètres considérés :

- Quantification fréquente à très fréquente des métaux lourds.
- Quantification récurrente à fréquente des HAP.
- Quantification occasionnelle à récurrente par les PCB.
- Quantification ponctuelle à récurrente par les autres micropolluants.
- Quantification ponctuelle par les pesticides.

Les substances médicamenteuses, très fréquemment quantifiées sur support « eau », ne sont pas recherchées sur support « sédiment ».

Malgré la faible efficacité pour les pesticides (hors AMPA, qui pour rappel n'est pas uniquement issu du glyphosate), le sédiment présente l'intérêt d'être complémentaire au support « eau » en termes de nature de substances quantifiées : certaines molécules hydrophobes quasi-jamais quantifiées sur forme dissoute le sont ponctuellement sous forme adsorbée par le sédiment, e.g. perméthrine et résidus du DDT.

Cette complémentarité avec le support « eau » est encore plus prégnante en termes de probabilité de quantification des autres micropolluants (et métaux lourds).

D'une façon générale, en dehors des 67% de substances recherchées mais jamais quantifiées sur « sédiment », on constate une meilleure distribution des fréquences de quantification que pour le medium « eau » (où les faibles fréquences étaient très fortement dominantes) : les substances « très fréquentes » représentent ici environ 4% du listing analytiques et les « ponctuelles » représentent environ 6% de ce même listing.

Cette observation tend à valider le caractère intégrateur et de stockage stable du compartiment sédimentaire, et *in fine* à valider la modalité d'échantillonnage communément appliquée pour ce support : 1 campagne annuelle de mesures d'échantillons composites (plusieurs prélèvements homogénéisés pour ne former qu'un seul échantillon composite).

d. Efficacités du medium MES

Malgré une analogie structurelle avec le support « sédiment » (les MES sont une forme actuellement mobilisée du sédiment), la comparaison entre les deux media est rendue délicate de par des listings et des laboratoires d'analyses différents. Plus globalement le jeu de données lié aux MES souffre d'une part de biais liés au faible nombre de campagnes et de stations, et d'autre part de l'absence de LQ spécifiée pour une partie de ce listing analytique (ETM pour lesquels les calculs d'efficacité de quantification sont *de facto* non réalisables).

Néanmoins, on constate d'excellentes performances analytiques pour les quelques substances recherchées : e.g. quantification systématique de 13 des 16 HAP investigués, des 2 autres micropolluants (HCH gamma et DDE).

Encore plus surprenant est la quantification « fréquente » (très faible jeu de données, parfois 1 seule mesure) des 4 pesticides recherchés (dieldrine, vinclozoline, perméthrine et deltaméthrine) : ces substances sont par ailleurs très rarement quantifiées sur support « sédiment » (où le jeu de données est pourtant nettement plus conséquent).

Par exemple, la deltaméthrine ne dépassa jamais la LQ (variant entre 10 et 50 µg/kg MS) lors des 254 mesures sur sédiment (hors investigations UFC). En 3 mesures sur sédiment par l'UFC, une fut à 32 µg/kg MS et l'autre à 43 µg/kg MS. Dans le cadre des 5 mesures sur MES (UFC), une fut à 37 µg/kg MS et une autre à 67 µg/kg MS.

Le constat est similaire avec la perméthrine qui ne fut quantifiée qu'à 1 reprise sur 116 analyses (hors investigations UFC) sur sédiment (LQ à 50 µg/kg MS). En 9 analyses du sédiment par l'UFC, 9 quantifications furent réalisées (> LQ de 20 µg/kg MS), dont 3 furent supérieures à 50 µg/kg MS... Lors des 6 mesures sur MES, 2 teneurs dépassèrent également les 50 µg/kg MS (respectivement 60 et 78 µg/kg MS).

A noter que ces 2 insecticides (perméthrine et deltaméthrine) ne furent pas non plus quantifiés lors des 9 mesures sur biote en 2018, pourtant fortement enclins à accumuler les substances hydrophobes (cf paragraphe suivant).

In fine, malgré un intérêt méthodologique du support MES potentiellement lié à une plus grande surface spécifique comparativement au sédiment (fraction <2mm analysée), les biais liés aux différentes

performances analytiques et modes opératoires des laboratoires d'analyses **ne permettent pas de conclure quant à l'intérêt particulier de ce support pour l'analyses de ces quelques substances.**

e. Efficacités sur biote

L'efficacité du biote (poisson et gammare) est maximale (100% des mesures) pour caractériser la présence des **PCB** et des **ETM**.

Elle est par ailleurs d'une efficacité modérée pour mesurer la présence de HAP (efficacité gammare > poisson) et pour les **pesticides hydrophobes**.

Si les ETM et les HAP sont aisément mis en évidence par ailleurs *via* des media plus « classiques » tels que le sédiment, en revanche, le principal intérêt de ces biotes est lié à leur propension à mettre en évidence un nombre inégalé de pesticides pour la plupart hydrophobes (13 pesticides pour le support « gammare » et 12 pour le support « poisson »).

Toutefois, à l'image de ce qui a été indiqué pour les métaux lourds, outre leur coût de mise en œuvre, ces media présentent l'inconvénient de disposer à la fois d'un référentiel peu étendu et d'un faible jeu de données disponibles pour une mise en perspective historique des résultats.

f. Synthèse des efficacités par type de paramètres

Comme toute synthèse, le tableau suivant ne se veut pas exhaustif mais est plutôt à considérer comme une lecture subjective et indicative de l'efficacité portée aux différents media pour l'évaluation des différents types de paramètres.

	Contamination « actuelle »	Contamination « contemporaine »			Contamination « historique »	
	Eau	Bryophytes	MES	Gammare	Sédiment	Poisson
ETM	+	++	+	+	++	+
HAP	+		+	+	++	+
PCB				++	++	++
Autres micropolluants	+				++	
Pesticides	++		+	++	+	++
Substances médicamenteuses	+++					
Commentaire	A minima 4 campagnes/an et plusieurs années consécutives	Indicateur : rapport à la CMR	Faible jeu de données partielles	Absence de référentiel étayé	1 campagne/an satisfaisante	Absence de référentiel étayé

Tableau 5. Synthèse de l'intérêt des différents types de supports selon leur caractère intégrateur et les groupes de paramètres considérés.

Si le binôme « eau » / « sédiment » se trouve confirmé dans sa complémentarité, l'évaluation de la contamination à une échelle « contemporaine » se doit pour sa part d'être arbitré entre le support

bryophyte (qui présente l'inconvénient d'être uniquement relatif aux ETM) et le support « gammare » (qui présente l'inconvénient de manquer de données référentielles).

4. Focus sur les stations patrimoniales

Parmi les 10 stations patrimoniales intégrées au réseau de suivi départemental, 5 disposent d'un suivi « historique », les 5 autres ayant été intégrées à partir de l'année 2017. La présente synthèse synthétisant les données sur la décennie 2008-2018, et aucune analyse « micropolluant » n'ayant été programmée en 2018, le présent focus a trait aux 5 stations patrimoniales « historiques ».

L'objectif de ce chapitre n'est pas de qualifier l'état de contamination de ces stations (objet des rapports annuels), mais est de décliner plus spécifiquement et au « cas par cas », les complémentarités, redondances, variabilités des mesures pesticides/micropolluants/métaux lourds sur les différents media, afin d'en extraire la pertinence et l'efficacité du programme analytique tel que programmé jusqu'en 2017.

Les chapitres suivants portent tout d'abord sur le constat des quantifications par station, puis une synthèse spécifique à ces stations patrimoniales est proposée. Les perspectives y ayant trait sont intégrées au chapitre 5.

a. La Loue à Chenecey-Buillon (LOU10)

LOU10 fraction23	AMPA	Chlortoluron	Diméthénamide	Formaldéhyde	Glyphosate	Isoproturon	Propyzamide
09/06/2011							
01/09/2011							
05/12/2011		0,141				0,028	
09/02/2012							
26/06/2012							
11/09/2012							
31/12/2012		0,021					
12/06/2013			0,016				
26/09/2013	0,027						
14/11/2013							
17/02/2014							
29/09/2014							
22/07/2015							
06/01/2016	0,111				0,024		
05/04/2016							
14/09/2016							
19/12/2016	0,023						
20/04/2017				8			
21/06/2017							
21/09/2017	0,031						
30/11/2017	0,027	0,039					0,007

Tableau 6. Concentrations (µg/L) en micropolluants quantifiés à au moins une reprise dans la station. En rouge : groupe des pesticides. En vert : autres micropolluants.

L'investigation du support eau au niveau de la station LOU10 a permis de révéler la présence de 7 micropolluants dont 6 pesticides (+ le formaldéhyde). 5 de ces paramètres n'ont été quantifiés qu'à une seule reprise lors des 21 campagnes de mesures.

Sédiment	Métaux lourds (mg/Kg MS)									AMPA	Micropolluants (µg/Kg MS)																
	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre	Etain	Mercure	Nickel	Plomb	Zinc		4-nonylphenols	Di(2-ethylhexyl)phthalate	Nonylphenols	Acénaphthène	Anthracène	Benzo(a)anthracène	Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(g,h,i)pérylène	Benzo(k)fluoranthène	Chrysène	Dibenzo(a,h)anthracène	Fluoranthène	Fluorène	Indéno (123cd) pyrène	Phénanthrène	Pyrène
2011	3,1	0,7	9,4	4,7	10,5	0,031	6,8	5,7	25,1		500			32	173	168	186	90	82	228	33	367		116	130	261	
2012	4,4	0,6	18,8	8,83	1,1		12,7	7,7	61,3	565	204	118	217	10	42	192	184	134	101	81	215	34	543	17	123	240	376
2013	3,6	0,5	9,3			0,031	6,7	5,7	52,6		510			44	206	172	192	88	76	292	66	318		162	145	302	
2014	3,6	1	6,7				4,2	5,7	52,4	1312				13	105	124	113	73	54	134		186		71	70	139	
2015	3,6	0,5	7,8		0,47		4,7	6,7	43,1					25	146	134	131	86	64	141	33	302		85	166	256	
2016	4	0,5	11,4		0,45	0,025	5,4		49	361					43	51		35		44	25	52		45	23	55	
2017	4,23	0,5	12,2		0,7	0,028	6,6		47,9					11	92	388	448	312	337	203	290	67	591	32	337	279	606
Moyenne	3,79	0,614	10,8	6,77	2,644	0,0288	6,7286	6,3	47,3																		
Ecart-type	12%	30%	37%	43%	166%	10%	42%	14%	24%																		

Bryophytes	Métaux lourds (mg/Kg MS)				Métaux lourds (mg/Kg MS)			
	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre	Mercure	Nickel	Plomb	Zinc
2011	1,44	0,15	2,21	9,79		3,3	1,55	44,8
2012	2,44	0,27	4,98	7,04		5,31	2,49	42,8
2013	2,45	0,21	5,85	9,08		5,06	2,92	38,6
2014	2,32	0,22	4,32	6,05		5,08	2,27	59,4
2015	1,33	0,15	1,48	5,41		2,4	1,02	37,7
2016	1,33	0,14	2,47	4,11		2,74	1,23	39,3
2017	1,01	0,14	1,39	6,09		2,68	1,39	46,5
Moyenne	1,76	0,183	3,2429	6,8		3,7957	1,8386	44,2
Ecart-type	35%	28%	55%	30%		34%	39%	17%

Tableau 7. Concentrations en métaux lourds (mg/Kg MS) (jaune), et en micropolluants (µg/Kg MS) (rouge : pesticide ; vert : autres micropolluants ; orange : HAP) quantifiés à au moins une reprise dans la station. En haut : support sédiment ; en bas : support bryophytes. Pour les métaux lourds : évaluation de la variabilité des mesures par le calcul d'un écart-type (exprimé en % par rapport à la teneur moyenne).

Le support sédiment a pour sa part mis en évidence la seule contamination par l'AMPA. Si le micropolluant formaldéhyde ne fut pas mis en évidence comme sur le support eau, en revanche, la contamination par d'autres micropolluants fut avérée. En outre, la pollution de la station par les HAP y est mesurée chaque année.



Figure 18. Evolution des teneurs en métaux lourds (mg/Kg MS) sur support sédiment (bleu, axe de gauche) et sur support bryophytes (orange, axe de droite). L'absence de données signifie absence de quantification, i.e. teneur < LQ.

La contamination du milieu par les métaux lourds fut mesurée à l'aide des supports sédiment et bryophytes. Les variabilités de mesures furent globalement similaires, malgré des différences selon les ETM considérés.

On constate toutefois une absence de quantification jamais observée sur support bryophytes contrairement au support sédiment où les teneurs en Cu, Hg et parfois Pb ne furent pas quantifiées. En outre, on constate des évolutions temporelles parfois en légers décalages entre les deux supports.

b. Le Lison à Châtillon-sur-Lison (LOUS13)

	Aminotriazole	AMPA	Chlortoluron	Glyphosate	Métolachlore
09/06/2011					
01/09/2011					
05/12/2011					
09/02/2012					
26/06/2012					
16/08/2012	0,081				
31/12/2012					
12/06/2013		0,031			0,014
26/09/2013					
14/11/2013					
17/02/2014					
29/09/2014					
22/07/2015				0,026	
06/01/2016					
05/04/2016					
29/09/2016					
19/12/2016					
20/04/2017					
21/06/2017					
19/09/2017					
30/11/2017			0,011		

Tableau 8. Concentrations ($\mu\text{g/L}$) en micropolluants quantifiés à au moins une reprise dans la station. En rouge : groupe des pesticides.

L'investigation du support eau au niveau de la station LOU-S13 (fermeture de bassin du Lison) a permis de révéler la présence de 6 pesticides. Chacune de ces substances ne fut quantifiée qu'à une seule reprise lors des 21 campagnes de mesures.

Le support sédiment a pour sa part mis en évidence la seule contamination par l'AMPA. Comme pour le support eau, aucun « autre micropolluant » ne fut quantifié. En revanche, la pollution de la station par les HAP y est mesurée chaque année.

La contamination du milieu par les métaux lourds fut mesurée à l'aide des supports sédiment et bryophytes. Les variabilités de mesures furent très hétérogènes et différentes selon les ETM considérés, mais globalement un peu plus élevées sur support bryophytes.

Toutefois, cette stabilité très relative du support sédiment est à mettre en perspective avec la fréquente absence de quantification des ETM Cd, Cu et Pb, contrairement au support bryophytes.

Sédiment	Métaux lourds (mg/Kg MS)									AMPA	Micropolluants (µg/Kg MS)														
	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre	Etain	Mercur	Nickel	Plomb	Zinc		Acénaphthène	Anthracène	Benzo(a)anthracène	Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(g,h,i)pérylène	Benzo(k)fluoranthène	Chrysène	Di(2-ethylhexyl)phthalate	Dibenzo(a,h)anthracène	Fluoranthène	Fluorène	Indéno (123cd) pyrène	Phénanthrène	Pyrène
2011	4,6	0,5	5,2	2,06	6,7		4,6	5,16	20,1			15	18	23	15	10	24			38			22	29	
2012	5,6	0,4	13,3				9,7	6,7	34,8	789	10	63	254	257	199	140	134	262	136	50	582	20	179	287	501
2013	3,6		7,3				5,7		24,4		17	108	143	166	99	63	154		49	193		173	83	185	
2014	3,6		6,2				4,6	5,6	21,6	1486		19	20	23	15	10	31			35		13	16	30	
2015	2,6		4,1		0,1		4,1		20,7			460	530	492	346	235	642		140	522		351	33	507	
2016	9,5	0,5	14,5		0,75	0,03	7		42		14	48	39	34	31	23	54			114		39	88	92	
2017	3,78		7,1				5,2		18,9			35	75	55	51	32	31		14	53		64	14	63	
Moyenne	4,75	0,47	8,24	2,06	2,52	0,03	5,84	5,82	26,07																
Ecart-type	48%	12%	49%		145%		33%	14%	34%																

Bryophytes	Métaux lourds (mg/Kg MS)				Métaux lourds (mg/Kg MS)			
	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre	Mercur	Nickel	Plomb	Zinc
2011	1,26	0,1	2,47	5,56		2,68	0,94	17,3
2012	1,84	0,16	4,62	5,3		4,67	1,47	20,5
2013	1,36	0,1	3,87	6,33		3,66	1,26	17,8
2014	0,77	0,05	1,84	6,84		2,96	0,61	13,3
2015	4,1	0,16	5,64	12,6		5,36	4,38	125,3
2016	0,92	0,05	2,03	4,53		2,77	0,69	18
2017	1,22	0,09	3	4,27		3,14	0,98	15,95
Moyenne	1,64	0,10	3,35	6,49		3,61	1,48	32,59
Ecart-type	69%	45%	42%	44%		29%	89%	126%

Tableau 9. Concentrations en métaux lourds (mg/Kg MS) (jaune), et en micropolluants (µg/Kg MS) (rouge : pesticide ; vert : autres micropolluants ; orange : HAP) quantifiés à au moins une reprise dans la station. En haut : support sédiment ; en bas : support bryophytes. Pour les métaux lourds : évaluation de la variabilité des mesures par le calcul d'un écart-type (exprimé en % par rapport à la teneur moyenne).

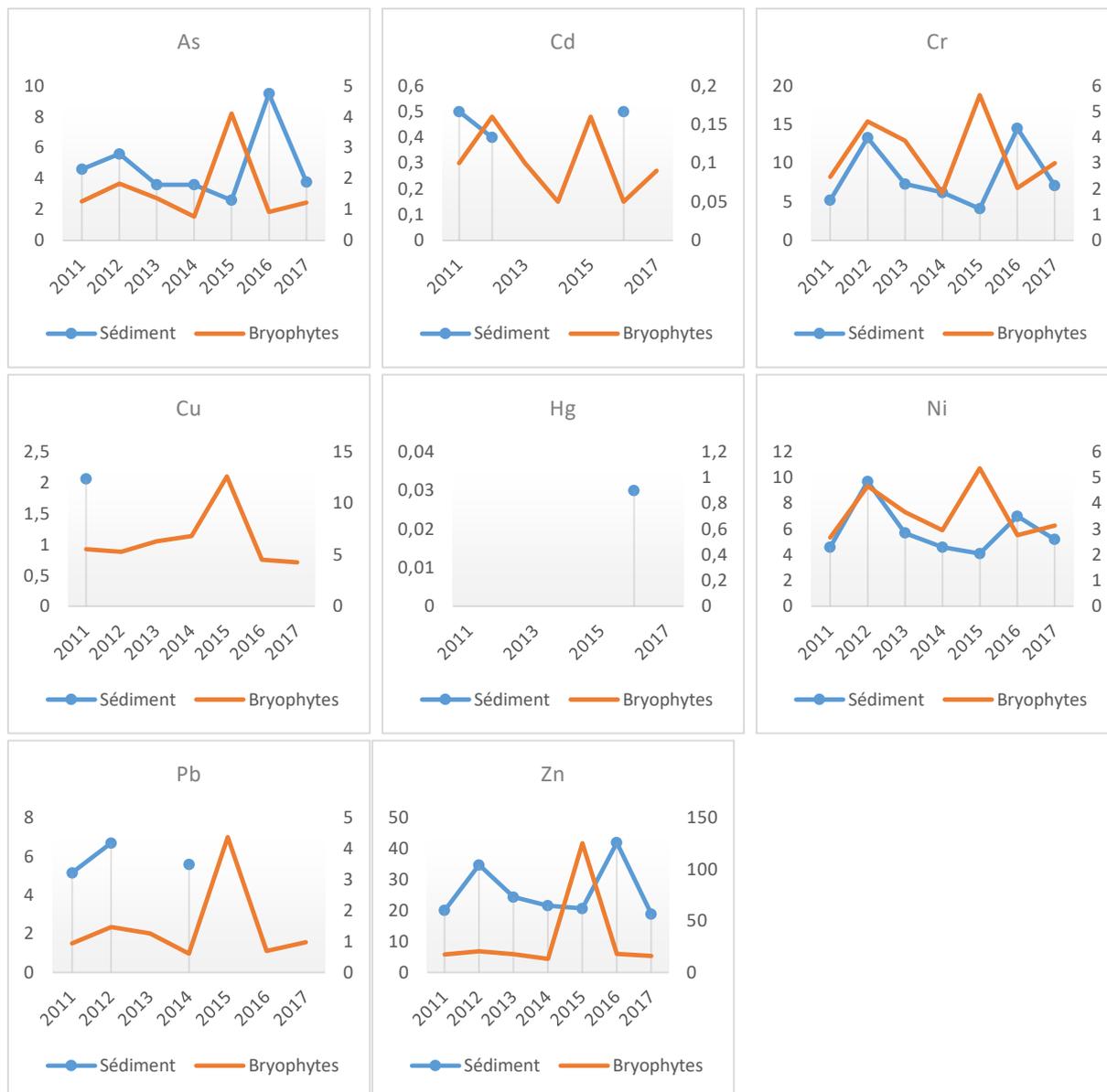


Figure 19. Evolution des teneurs en métaux lourds (mg/Kg MS) sur support sédiment (bleu, axe de gauche) et sur support bryophytes (orange, axe de droite). L'absence de données signifie absence de quantification, i.e. teneur < LQ.

c. La Brème à Bonnevaux-le-Prieuré (BRE10)

	2,4-MCPA	AMPA	Chlortoluron	Glyphosate	Imidaclopride	Isoproturon	Métaldéhyde	Phosphate de tributyle	Piperonyl butoxyde
09/06/2011									
01/09/2011									
05/12/2011			0,407		0,025	0,038			
09/02/2012									
26/06/2012									
16/08/2012				0,106					
31/12/2012			0,029						
12/06/2013									
26/09/2013		0,037							
14/11/2013			0,023						
17/02/2014									
29/09/2014									
22/07/2015									
06/01/2016			0,021						0,009
05/04/2016							0,011		
29/09/2016		0,023					0,036	0,005	
19/12/2016									
20/04/2017	0,018	0,029		0,023					
21/06/2017									
19/09/2017		0,026							
30/11/2017		0,069	0,028	0,231					

Tableau 10. Concentrations ($\mu\text{g/L}$) en micropolluants quantifiés à au moins une reprise dans la station. En rouge : groupe des pesticides. En vert : autres micropolluants.

L'investigation du support eau au niveau de la station BRE10 a permis de révéler la présence de 9 substances dont 8 pesticides (+ phosphate de tributyle). 5 de ces 9 paramètres ne furent quantifiés qu'à une seule reprise lors des 21 campagnes de mesures.

Le support sédiment a pour sa part mis en évidence la seule contamination par l'AMPA. Aucun « autre micropolluant » n'y fut quantifié. En revanche, la pollution de la station par les HAP y est mesurée chaque année.

La contamination du milieu par les métaux lourds fut mesurée à l'aide des supports sédiment et bryophytes. Les variabilités de mesures y furent hétérogènes mais globalement un peu plus élevées sur support bryophytes.

Toutefois, cette relative stabilité du support sédiment est à mettre en perspective avec un potentiel de quantification des ETM nettement inférieur à celui lié au support bryophytes.

Sédiment	Métaux lourds (mg/Kg MS) (jaune)								AMPA	Micropolluants (µg/Kg MS)											
	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre	Etain	Nickel	Plomb	Zinc		Anthracène	Benzo(a)anthracène	Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(g,h,i)pérylène	Benzo(k)fluoranthène	Chrysène	Dibenzo(a,h)anthracène	Fluoranthène	Indéno (123cd) pyrène	Phénanthrène	Pyrène
2011	3,1	0,6	3,6	3,11	11,4	3,1	6,73	28,5			36	35	41	51	18	45		64		17	48
2012		0,5	5,8			4,2		44,4	212	11	24	22	18	15	12	26	13	72	20	20	55
2013	3,6		7,3			5,2		47,8			37	36	46	23	15	52		73	36	46	67
2014																					352
2015	4		5			4		50,4			45	44	47	30	27	51	13	92	42	51	78
2016			4,2			3,6		36,4	112	13	115	85	69	52	46	80	11	152		28	159
2017	2,51		6,5		0,4	5		39,7			27	30	25	28	15	27		59	26	24	54
Moyenne	3,3	0,55	5,4	3,11	5,9	4,18	6,73	41,2													
Ecart-type	19%	13%	26%		132%	19%		20%													

Bryophytes	Métaux lourds (mg/Kg MS) (jaune)				Métaux lourds (mg/Kg MS) (jaune)		
	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
2011	0,72	0,16	1,5	11,99	10,85	0,98	132,3
2012	1,02	0,21	2,94	9,79	6,26	1,02	133,3
2013	1,3	0,32	4,05	5,13	4	2	104,2
2014	0,48	0,14	1,1	5,05	5,15	0,38	100
2015	0,67	0,1	1,23	5,6	4,37	0,82	91
2016	0,72	0,19	2,15	5,31	4,97	0,76	89,4
2017	0,37	0,09	1,1	5,25	2,49	0,46	48,8
Moyenne	0,75	0,17	2,01	6,87	5,44	0,92	99,86
Ecart-type	42%	45%	56%	41%	49%	58%	29%

Tableau 11. Concentrations en métaux lourds (mg/Kg MS) (jaune), et en micropolluants (µg/Kg MS) (rouge : pesticide ; vert : autres micropolluants ; orange : HAP) quantifiés à au moins une reprise dans la station. En haut : support sédiment ; en bas : support bryophytes. Pour les métaux lourds : évaluation de la variabilité des mesures par le calcul d'un écart-type (exprimé en % par rapport à la teneur moyenne).

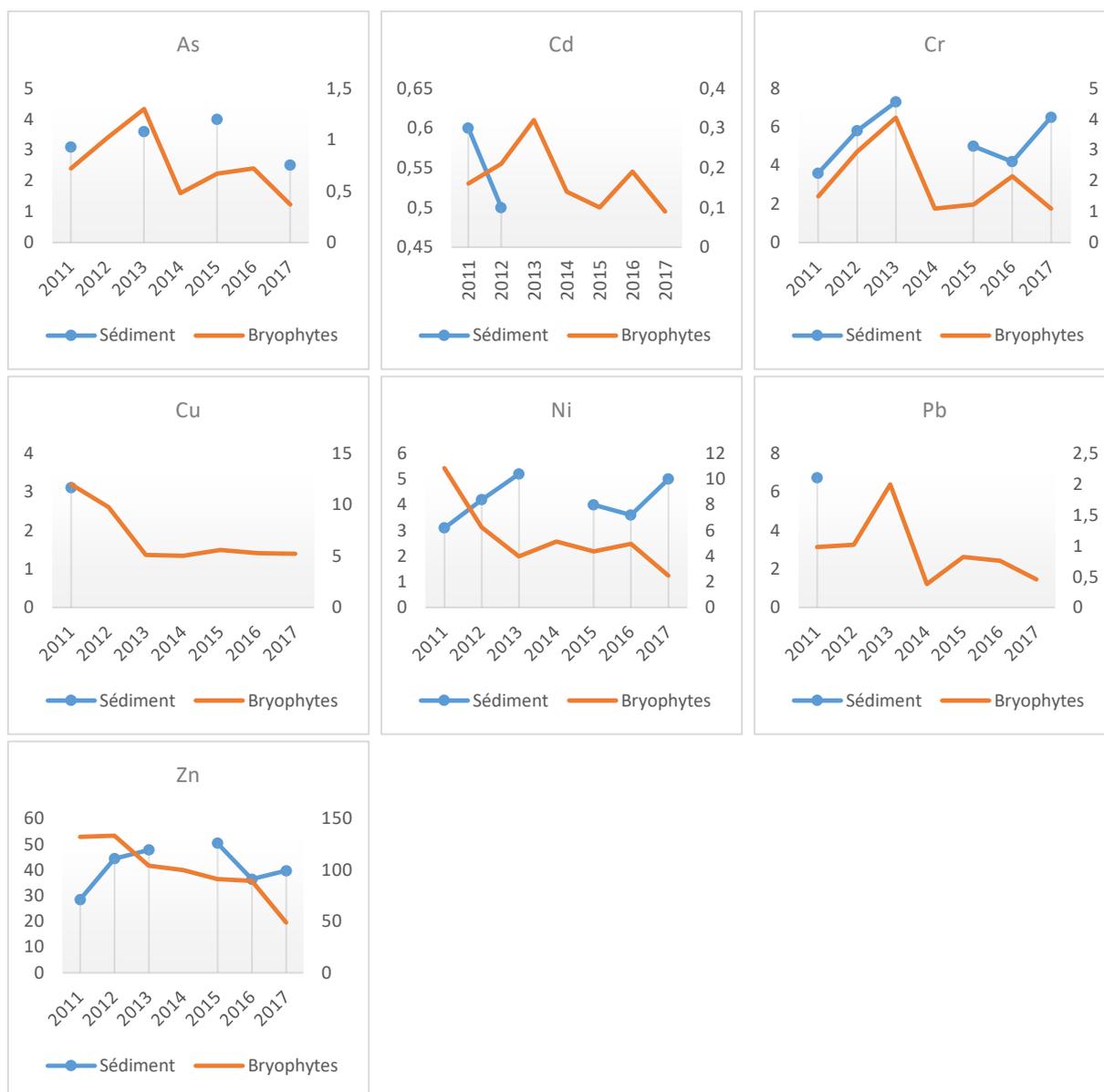


Figure 20. Evolution des teneurs en métaux lourds (mg/Kg MS) sur support sédiment (bleu, axe de gauche) et sur support bryophytes (orange, axe de droite). L'absence de données signifie absence de quantification, i.e. teneur < LQ.

d. La Dessoubre à Bretonvillers (DES10)

	2,4-MCPA	Aminotriazole	AMPA	Chloroaniline-3	Chlortoluron	EDTA	Formaldéhyde	Phosphate de tributyle
09/06/2011		0,093						
01/09/2011								
05/12/2011								
09/02/2012								
26/06/2012								
16/08/2012								
31/12/2012								
12/06/2013	0,023		0,022					
01/10/2013			0,025					
14/11/2013								
13/02/2014			0,03				9	
29/09/2014								
28/07/2015			0,022					
06/01/2016			0,034					
05/04/2016			0,027					
14/09/2016				0,04		6		0,008
19/12/2016								
20/04/2017								
19/06/2017						8		
19/09/2017			0,037					
30/11/2017			0,039		0,005			

Tableau 12. Concentrations ($\mu\text{g/L}$) en micropolluants quantifiés à au moins une reprise dans la station. En rouge : groupe des pesticides. En vert : autres micropolluants.

L'investigation du support eau au niveau de la station DES10 a permis de révéler la présence de 8 substances : 4 pesticides et 4 « autres micropolluants ». 6 de ces 8 paramètres ne furent quantifiés qu'à une seule reprise lors des 21 campagnes de mesures.

Cette forte proportion en « autres micropolluants » ne fut pas observé via le support sédiment. Concernant les pesticides, la seule contamination par l'AMPA fut mise en évidence. En revanche, la pollution de la station par les HAP y est mesurée chaque année.

La contamination du milieu par les métaux lourds fut mesurée à l'aide des supports sédiment et bryophytes. Les variabilités de mesures y furent hétérogènes mais globalement un peu plus élevées sur support bryophytes.

Toutefois, cette relative stabilité du support sédiment est à mettre en perspective avec un potentiel de quantification des ETM nettement inférieur à celui lié au support bryophytes.

Sédiment	Métaux lourds (mg/Kg MS)							AMPA	Micropolluants (µg/Kg MS)														
	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre	Etain	Nickel	Plomb		Zinc	Acénaphthène	Anthracène	Benzo(a)anthracène	Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(g,h,i)pérylène	Benzo(k)fluoranthène	Chrysène	Dibenzo(a,h)anthracène	Fluoranthène	Fluorène	Indéno (123cd) pyrène	Phénanthrène	Pyrène
2011			9,8		11,3	5,7		28,8	17	81	284	285	303	167	134	393	43	636	32	207	272	472	
2013			6,2			3,6		22,9		29	84	81	93		43	125		182		85	120	161	
2014								1060															
2015	2,5	0,5	3,5			4		22,8	116	16	101	516	445	469	250	214	596	140	1402		309	372	814
2016	3,1		5,1			4,1	21,1	20,6	228		56	128	99	74	95	55	92	32	227		90	74	201
2017	1,89		4,3		0,38	2,8		13,7			12	87	82	66	58	41	78		166		66	47	156
Moyenne	2,5	0,5	5,78		5,84	4,04	21,1	21,76															
Ecart-type	24%		43%		132%	26%																	

Bryophytes	Métaux lourds (mg/Kg MS)				Métaux lourds (mg/Kg MS)		
	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
2011	0,81	0,2	1,98	4,87	2,74	1,07	24,9
2013	1,67	0,26	5,69	7,88	5,17	1,72	31,3
2014	0,83	0,15	2,67	5,74	4,08	0,83	22,9
2015	0,78	0,16	1,98	5,26	2,87	0,57	20,3
2016	0,51	0,09	1,48	4,02	1,85	0,32	16,2
2017	0,41	0,09	1,29	4,96	2,16	0,28	20,66
Moyenne	0,84	0,16	2,52	5,46	3,15	0,80	22,71
Ecart-type	53%	41%	65%	24%	40%	68%	23%

Tableau 13. Concentrations en métaux lourds (mg/Kg MS) (jaune), et en micropolluants (µg/Kg MS) (rouge : pesticide ; vert : autres micropolluants ; orange : HAP) quantifiés à au moins une reprise dans la station. En haut : support sédiment ; en bas : support bryophytes. Pour les métaux lourds : évaluation de la variabilité des mesures par le calcul d'un écart-type (exprimé en % par rapport à la teneur moyenne).



Figure 21. Evolution des teneurs en métaux lourds (mg/Kg MS) sur support sédiment (bleu, axe de gauche) et sur support bryophytes (orange, axe de droite). L'absence de données signifie absence de quantification, i.e. teneur < LQ.

e. Le Drugeon à Bonnevaux (DRU10)

	Aminotriazole	AMPA	Glyphosate	Phosphate de tributyle
09/06/2011				
01/09/2011				
05/12/2011				
09/02/2012				
26/06/2012			0,091	
16/08/2012	0,07			
31/12/2012				
12/06/2013				
26/09/2013				
14/11/2013				
17/02/2014				
29/09/2014				
22/07/2015				
06/01/2016		0,022		
05/04/2016				0,005
29/09/2016				
19/12/2016				
20/04/2017				
21/06/2017				
19/09/2017				
30/11/2017				

Tableau 14. Concentrations ($\mu\text{g/L}$) en micropolluants quantifiés à au moins une reprise dans la station. En rouge : groupe des pesticides. En vert : autres micropolluants.

L'investigation du support eau au niveau de la station DRU10 a permis de révéler la présence de 4 substances dont 3 pesticides (+ phosphate de tributyle). L'ensemble de ces 4 paramètres ne fut quantifié qu'à une seule reprise lors des 21 campagnes de mesures.

Le support sédiment a pour sa part mis en évidence la seule contamination par l'AMPA concernant les pesticides, cela de façon récurrente contrairement au support « eau ». Aucun « autre micropolluant » n'y fut quantifié. En revanche, la pollution de la station par les HAP y est mesurée chaque année.

La contamination du milieu par les métaux lourds fut mesurée à l'aide des supports sédiment et bryophytes. Les variabilités de mesures y furent très hétérogènes selon les ETM et les supports considérés.

Le support bryophytes fut davantage enclin à quantifier les ETM Cd, Cu et Pb. A l'inverse, le support sédiment fut le seul à quantifier, systématiquement, le mercure.

Sédiment	Métaux lourds (mg/Kg MS) (jaune)									AMPA	Autres micropolluants (µg/Kg MS) (vert)				HAP (µg/Kg MS) (orange)										
	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre	Etain	Mercur	Nickel	Plomb	Zinc		4-nonylphenols	Di(2-ethylhexyl)phthalate	Nonylphenols	Pentabromodiph ether 99	Anthracène	Benzo(a)anthracène	Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(g,h,i)peryène	Benzo(k)fluoranthène	Chrysène	Dibenzo(a,h)anthracène	Fluoranthène	Indéno (123cd) pyrène	Phénanthrène
2011	3,6	0,3	4,6	2,06	19,1	0,03	2,6	5,67	18,6						59	66	77	118	33	88		142	52	50	104
2012	18,7	0,4	40,5			0,11	28,6	16,1	57,7	965	352	383		27	30	23	12	18	34	11	88	25	29	68	
2013	12,4	0,5	19,7			0,08	12,9	9,3	41,4			178		26	299	315	382	219	152	414	99	516	336	181	501
2014	8,2		10,7			0,05	6,1		20,5	1638				30	301	300	278	199	140	409		544	204	188	482
2015	3,9		8,7			0,06	5,8		19,3	425				18	64	71	76	55	37	99	24	159	50	89	115
2016	3,6		7,2			0,03	4,6		16	355				36	33	35	24	21	37		69	79	25	59	
2017	7,23		8,2		0,34	0,03	5,3		17,3			0,3		61	69	58	56	32	63		122	60	45	118	
Moyenne	8,23	0,40	14,23	2,06	9,72	0,05	9,41	10,36	27,26																
Ecart-type	68%	25%	88%		136%	59%	96%	51%	59%																

Bryophytes	Métaux lourds (mg/Kg MS) (jaune)				Métaux lourds (mg/Kg MS) (jaune)			
	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre	Mercur	Nickel	Plomb	Zinc
2011	4,21	0,21	2,57	11,19		4,67	2,26	62,1
2012	3,96	0,16	2,93	8,56		3,25	1,52	45,5
2013		0,26	6,03	9,53		5,45	7	63,5
2014	4,7	0,26	6,09	7,6		5,67	3,49	49,4
2015	3,57	0,15	1,74	4,8		2,6	1,43	36,2
2016	3,76	0,15	2,57	5,54		3,07	1,98	36,6
2017	3,44	0,19	1,62	5,94		3,2	1,35	56,64
Moyenne	3,94	0,20	3,36	7,59		3,99	2,72	49,99
Ecart-type	12%	24%	56%	31%		31%	75%	23%

Tableau 15. Concentrations en métaux lourds (mg/Kg MS) (jaune), et en micropolluants (µg/Kg MS) (rouge : pesticide ; vert : autres micropolluants ; orange : HAP) quantifiés à au moins une reprise dans la station. En haut : support sédiment ; en bas : support bryophytes. Pour les métaux lourds : évaluation de la variabilité des mesures par le calcul d'un écart-type (exprimé en % par rapport à la teneur moyenne).



Figure 22. Evolution des teneurs en métaux lourds (mg/Kg MS) sur support sédiment (bleu, axe de gauche) et sur support bryophytes (orange, axe de droite). L'absence de données signifie absence de quantification, i.e. teneur < LQ.

f. Synthèse spécifique aux stations patrimoniales

	Bryophytes	Sédiment	Eau
Métaux lourds	+++	Problématique mercure (DRU10)	NR
Pesticides	NR	-	+++
Micropolluants autres	NR	(+)	(qq subst.)
HAP	NR	+++	NR

Tableau 16. Synthèse de la pertinence analytique des différents supports selon les types de substances concernés. NR : type de substance non recherché sur le support considéré.

La quantification des **pesticides** passe quasi-exclusivement par le support « eau », seul l'AMPA étant quantifié par le sédiment. Ce constat est à rapprocher des limites de quantifications trop élevées sur support sédiment pour pouvoir mesurer des concentrations non « extrêmes » en pesticides.

Les « **autres micropolluants** » (hors pesticides) ont été mis en évidence par les deux supports « eau » et « sédiment », à chaque fois avec une complémentarité quant aux substances quantifiées, le medium le plus efficient étant variable d'une station à l'autre. A noter toutefois que le programme analytique sur support « eau » relatif à ce type de substances est relativement peu étendu et est disparate dans le temps (parfois absence totale de recherche de ces quelques substances dissoutes lors de certaines campagnes).

Le support « sédiment » s'est en revanche avéré particulièrement pertinent pour évaluer la contamination du milieu par les **HAP**, avec toutefois des variabilités interannuelles parfois conséquentes.

L'évaluation de la contamination des stations patrimoniales par les **métaux lourds** (non évaluée sous forme dissoute) a mise en évidence des variabilités et des décalages quant aux dynamiques entre les supports bryophytes et sédiment, avec toutefois des relatives cohérences des tendances sur le long terme.

En revanche, le support bryophyte s'est avéré nettement plus sensible pour permettre de quantifier les teneurs en ETM, en particulier le Cd, Cu et Pb. A l'inverse, le sédiment est nettement plus efficace pour quantifier la pollution du milieu par le mercure.

La simulation du passage de 4 campagnes annuelles de mesures sur eau (approximativement respecté depuis 2011), à 2 campagnes (une en fin de printemps, une seconde en fin d'été) a permis de mettre en évidence de façon systématique une perte d'information quant aux substances potentiellement présentes dans le milieu (tableaux en page suivante).

Cette perte d'information est aléatoire quant aux substances concernées : ce ne sont pas systématiquement les plus ponctuelles qui ne sont plus mesurées, e.g. le chlortoluron à LOU10 quantifié 5 fois si le rythme est trimestriel, aucune fois à un rythme semestriel.

La perte d'information est aussi aléatoire s'une station à une autre : non observation de 5 sur potentiellement 9 substances à BRE10 vs non observation d'1 substance sur potentiellement 8 à DES10.

LOU10 fraction23	AMPA	Chlortoluron	Diméthénamide	Formaldéhyde	Glyphosate	Isoproturon	Propyzamide
09/06/2011							
01/09/2011							
26/06/2012							
11/09/2012							
12/06/2013			0,016				
26/09/2013	0,027						
17/02/2014							
29/09/2014							
22/07/2015							
05/04/2016							
14/09/2016							
21/06/2017							
21/09/2017	0,031						

BRE10 fraction23	2,4-MCPA	AMPA	Chlortoluron	Glyphosate	Imidaclopride	Isoproturon	Métaldéhyde	Phosphate de tributyle	Piperonyl butoxyde
09/06/2011									
01/09/2011									
26/06/2012									
16/08/2012				0,106					
12/06/2013									
26/09/2013		0,037							
17/02/2014									
29/09/2014									
22/07/2015									
05/04/2016								0,011	
29/09/2016		0,023					0,036	0,005	
21/06/2017									
19/09/2017		0,026							

LOU_S13 fraction23	Aminotriazole	AMPA	Chlortoluron	Glyphosate	Métolachlore
09/06/2011					
01/09/2011					
26/06/2012					
16/08/2012	0,081				
12/06/2013		0,031			0,014
26/09/2013					
17/02/2014					
29/09/2014					
22/07/2015				0,026	
05/04/2016					
29/09/2016					
21/06/2017					
19/09/2017					

DES10 fraction23	2,4-MCPA	Aminotriazole	AMPA	Chloroaniline-3	Chlortoluron	EDTA	Formaldéhyde	Phosphate de tributyle
09/06/2011		0,093						
01/09/2011								
26/06/2012								
16/08/2012								
12/06/2013	0,023		0,022					
01/10/2013			0,025					
13/02/2014			0,03				9	
29/09/2014								
28/07/2015			0,022					
05/04/2016			0,027					
14/09/2016				0,04		6		0,008
19/06/2017						8		
19/09/2017			0,037					

DRU10 fraction23	Aminotriazole	AMPA	Glyphosate	Phosphate de tributyle
09/06/2011				
01/09/2011				
26/06/2012			0,091	
16/08/2012	0,07			
12/06/2013				
26/09/2013				
17/02/2014				
29/09/2014				
22/07/2015				
05/04/2016				0,005
29/09/2016				
21/06/2017				
19/09/2017				

Tableau 17. Synthèse des substances qui auraient été effectivement quantifiées (noir) et de celles dont la contamination n'aurait pas été observée (écriture rouge et cellule jaune) en cas de passage de 4 à 2 campagnes annuelles sur support eau. Les campagnes de fin de printemps et de fin d'été ont été privilégiées.

5. Synthèse, préconisations et recommandations

Une part importante de ce travail exploratoire a consisté à établir les multiples biais interagissant avec le lien de causalité recherché, i.e. entre les mesures analytiques sur différents supports et leurs efficacités à quantifier les différents types de paramètres.

Même si tous ces biais non pu être en intégralité érudés, il fut néanmoins possible d'énoncer plusieurs observations factuelles, dont une synthèse possible serait la suivante :

- **Recours au support « eau » :**
 - Indispensable pour qualifier une contamination « actuelle ».
 - Forte complémentarité analytique par rapport aux autres supports.
 - Nécessairement échantillonné *a minima* 4 fois/an pendant plusieurs années consécutives.
 - Recours de préférence à la liste analytique version « réseau RCS » : davantage étendue, prise en compte des substances médicamenteuses...
 - Utilisation de l'indicateur NQE pour évaluer le niveau de contamination par les métaux lourds dissous.

- **Recours au support « sédiment » :**
 - Préféré au support « poisson » pour qualifier la pollution « historique » compte tenu de référentiels et de chroniques davantage étayés.
 - Forte complémentarité analytique avec le support « eau ».
 - Echantillonnage à un rythme annuel satisfaisant.
 - Listings « CARSO » et « LDA26 » complémentaires et aux étendues comparables, avec toutefois une légère supériorité du listing « LDA26 » en raison de sa plus grande efficacité (de l'ordre de 15% grâce à de plus faibles LQ), mais avec la réserve inhérente aux limites de quantifications très faibles et invariables (Cf paragraphe 1.b.ii).

- **Contamination « contemporaine » : arbitrage entre le support « bryophyte » et/ou « gammare »**
 - Support « bryophytes » :
 - Avantages : fort recul historique, indicateur « CMR » pertinent, faible coût de mise en œuvre.
 - Inconvénients : uniquement pour les paramètres « ETM », mise en œuvre conditionnée par la présence de bryophytes sur site.
 - Support « gammare » :
 - Avantages : fortes efficacités analytiques pour les paramètres à caractère hydrophobe.
 - Inconvénients : absence de référentiel et faible recul historique pour l'interprétation semi-quantitative des données (et trop forte efficacité pour une interprétation qualitative fine), coût potentiellement élevé de mise en œuvre (?).

 - Remarque : ne pas confondre l'accumulation des substances sur gammars (ici discuté) avec une bio-accumulation (l'analyse ne fait pas la distinction entre ce qui est accumulé sur la chitine externe et ce qui est ingéré et stocké par l'organisme). En outre, il est encore moins question ici des diverses autres métriques

développées via encagements par l'IRSTEA^{4,5} dont l'intérêt et l'efficacité ne sont pas investigués dans ce rapport.

Si le support « poisson » n'est pas dénué d'intérêt (support biote de référence pour la DCE, intérêts sanitaires...), il doit être considéré comme une donnée venant étayer ponctuellement les informations sédimentaires.

Le support « MES » présente un intérêt lié, d'une part, à la qualification d'un transfert actuel de contaminant au sein du milieu, et d'autre part, à sa forte potentialité d'adsorption (et donc d'efficacité analytique). En revanche, il présente l'inconvénient de ne pouvoir déterminer ni l'origine de cette contamination (apport exogène et/ou transfert endogène au milieu), ni sa biodisponibilité pour le biote. En outre, de multiples biais n'ont pas permis de trancher quant à son intérêt par rapport à une analyse sédimentaire en termes d'efficacité, son étendue analytique est faible, et le coût de mise en œuvre potentiellement élevé (?).

Enfin, à noter que les dispositifs POCIS et SPMD, accumulateurs passifs de substances respectivement solubles et hydrophobes, n'ont pas été testés dans le département. Leur intérêt potentiel réside dans une éventuelle complémentarité qualitative : nature et nombre de substances non déjà quantifiées sur d'autres supports. En revanche, ils ne permettent que très difficilement d'avoir une approche semi-quantitative, et sont donc nécessairement employés en complément d'autres investigations.

Pour rappel, le réseau de suivi de Conseil Départemental du Doubs fait appel jusqu'en 2017 à l'analyse systématique (toutes stations) des micropolluants sur supports « eau », « bryophyte » et « sédiment ». Les analyses sur « eau » sont effectuées 4 fois par an au sein des stations patrimoniales, 2 fois par an pour les stations « tournantes ».

En terme d'évolution, selon les coûts de mise en œuvre que cela présente, il est préconisé d'effectuer les évolutions suivantes :

- Evolution des listes analytiques :
 - o Passer à la liste analytique type « RCS » pour le support « eau ».
 - o Passer à la liste analytique type « LDA26 » pour le support « sédiment ».

- Stations patrimoniales :
 - o Conserver l'investigation des 3 supports actuels compte tenu de leur forte complémentarité (Cf chapitre 4).
 - o Conserver *a minima* le rythme de 4 analyses/an pour le support « eau ».
 - o Passer à un rythme biennuel pour le support « sédiment », sans y adjoindre l'analyse des métaux lourds, excepté au sein de la station DRU10 où une problématique mercure est avérée.
 - o Passer à un rythme biennuel pour le support « bryophyte » pour l'analyse des métaux lourds.

⁴ Adam, Olivier. Bioindication de la Qualité de l'Eau par les Gammarus. Concepts et applications. Presses Universitaires de Franche-Comté (12 novembre 2011), 197 pages. ISBN-13: 978-2848673974

⁵ Coulaud, Romain. Modélisation et changement d'échelles pour l'évaluation écotoxicologique : application à deux macro-invertébrés aquatiques *Gammarus fossarum* et *Potamopyrgus antipodarum*. Thèse de l'Université de Lyon, 17 février 2012.

- « Stations tournantes » :
 - Screener un BV avec un protocole allégé durant une 1^{ère} année de suivi (2 campagnes « eau » + 1 campagne « sédiment » avec métaux inclus) : simple repérage des stations « à fort risque ».
 - Lors d'une 2^{de} année de suivi, pour les stations identifiées « à risque » (conserver si possible une approche amont / aval) : passer à 6 campagnes annuelles d'analyse sur « eau » + 1 campagne « bryophyte ».
 - Ponctuellement, effectuer complémentirement des investigations sur support « gammare » le long d'un linéaire où la problématique « micropolluants » est identifiée comme prégnante (e.g. pour le Dessoubre : au sein des 3 stations patrimoniales + station RCS en fermeture de bassin).

Bien que nécessitant d'en investiguer les conséquences en termes de coûts, ces recommandations permettraient à la fois de préserver la chronique des données déjà acquises, tout en les faisant évoluer de façon à en accroître l'efficacité et à en faciliter les comparaisons directes avec les mesures de micropolluants au sein des réseaux nationaux (listings analytiques similaires). En revanche, cela nécessiterait d'investiguer les BV « tournants », au moins pour partie, sur deux années consécutives lorsque la problématique « micropolluants » est avérée.