



Franche-Comté
Conseil régional



Étude de l'état de santé des rivières karstiques en relation avec les pressions anthropiques sur leurs bassins versants.

Rapport des tranches 1 et 2 A Volet Contaminants – Micropolluants



octobre 2015

Ce volet fait état des résultats obtenus de juillet 2012 à septembre 2015 en matière de contamination de la Loue par des micropolluants organiques.

*Les différentes analyses chimiques ont été effectuées par
le laboratoire de Chrono-environnement, 16, route de Gray F-25030 Besançon cedex (HAP)
la société abl analytics SA, rue Achille Merguin, 2, CH-2900 Porrentruy (pesticides, PCB, HAP),
le laboratoire QUALIO - Université de Franche-Comté, 16, route de Gray F-25030 Besançon cedex (physico-
chimie de routine des eaux)
l'Institut des Sciences Analytiques – CNRS, 5 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne (résidus médicamenteux)*

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	4
1. METHODOLOGIE.....	4
1.1. Contaminants étudiés	
1.2. Campagnes de prélèvements	
1.3. Campagnes additionnelles	
1.4. Localisation des stations	
2. RESULTATS.....	12
2.1. Campagne de prélèvement des sédiments de juillet 2013.....	12
<i>Pesticides</i>	
<i>Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)</i>	
<i>Éléments-trace métalliques</i>	
<i>Polychlorobiphényles (PCB)</i>	
<i>Conclusions</i>	
2.2. Campagne de prélèvement de sédiments et d'algues de sept. 2014.....	18
<i>Pesticides</i>	
<i>Polychlorobiphényles (PCB)</i>	
<i>Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)</i>	
<i>Contamination des algues</i>	
<i>Conclusions</i>	
2.3. Campagnes additionnelles : sédiments et MES au voisinage des STEP.....	24
<i>Pesticides dans les sédiments et les matières en suspension</i>	
<i>Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sédiments et les MES au voisinage des STEP de Pontarlier et d'Ornans</i>	
<i>HAP dans les eaux de surface</i>	
<i>HAP dans les effluents</i>	
<i>HAP dans les matières en suspension</i>	
<i>HAP dans les sédiments</i>	
<i>Corrélation MES - sédiment</i>	
<i>Toxicité des HAP</i>	
<i>Sources de HAP</i>	
<i>Densité de populations de gammares</i>	
<i>Conclusions</i>	
2.4. Contaminants émergents : eaux et effluents au voisinage des STEP.....	34
<i>Substances et résidus médicamenteux</i>	
<i>Pesticides dans les eaux et les effluents</i>	
3. TRAVAUX EN COURS : QUANTIFICATION DES MES.....	42
4. DISCUSSION ET PERSPECTIVES.....	45
5. SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX RESULTATS.....	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	51

INTRODUCTION

Les résultats décrits par ailleurs montrent que plusieurs groupes taxonomiques présentent des régressions significatives le long du cours de la Loue. L'inventaire des espèces d'Ephémères, Plécoptères et Trichoptères effectué entre mai 2012 et mai 2013 révèle par exemple un déficit atteignant 50 % des potentiels sur certains secteurs. Or, ces groupes sont réputés tolérants vis à vis des excès de nutriments minéraux et organiques.

L'hypothèse que des contaminations par des micropolluants peuvent contribuer à ces altérations écologiques peut être émise. Des travaux antérieurs menés sur des têtes de bassin calcaires dont la faune présentait des déficits analogues ont montré l'existence de liens étroits entre des altérations biologiques (régression très forte des peuplements de Gammaridés) et la présence de concentrations significatives de pyrétrinoïdes dans le cours d'eau (ADAM 2008, ADAM et al. 2009, ADAM et al. 2010).

Afin d'apporter des arguments permettant d'infirmer ou d'étayer cette hypothèse, une série de contaminants a été analysée à partir de prélèvements effectués dans différentes matrices : sédiment, matières en suspension, eau et algues.

1. METHODOLOGIE

1.1. Contaminants étudiés

De multiples substances chimiques peuvent contaminer les eaux continentales. Un rapport récent (ONEMA – INERIS, 2014) fait état d'environ 2400 substances susceptibles d'être considérées comme des contaminants émergents. Eu égard au contexte de notre travail, il n'a pas été possible de recueillir des informations sur un aussi vaste ensemble de polluants potentiels.

Les substances listées dans les tableaux I à V ont fait l'objet d'analyses dans différentes matrices (eau, sédiment, matière en suspension, algues) au cours de plusieurs campagnes réalisées entre juillet 2013 et juin 2015.

Le choix des substances analysées a été effectué en croisant différents critères à savoir, principalement :

- limites de détection/quantification en rapport avec les valeurs repère (valeurs réglementaires, seuil de toxicité aigue ou chronique...),
- identification d'un prestataire capable de réaliser les analyses sur les matrices retenues,
- coûts, délai,
- données de la littérature et notamment occurrence déjà rapportée précédemment dans la zone d'études.

Polluants organiques persistants

Aldrine	10	µg/kg MS
Chlordane-cis	10	µg/kg MS
Chlordane-trans	10	µg/kg MS
DDD-op'	10	µg/kg MS
DDD-pp'	10	µg/kg MS
DDE-op'	10	µg/kg MS
DDE-pp'	10	µg/kg MS
Dieldrine	10	µg/kg MS
Endosulfan-alpha	20	µg/kg MS
Endosulfan-bêta	20	µg/kg MS
Endosulfan-sulfate	10	µg/kg MS
Endrine-aldéhyde	10	µg/kg MS
Heptachlore	20	µg/kg MS
Hexachlorobenzène	10	µg/kg MS
Lindane-alpha	10	µg/kg MS
Lindane-beta	10	µg/kg MS
Lindane-delta	10	µg/kg MS
Lindane-gamma	10	µg/kg MS
Méthoxychlore	10	µg/kg MS
Pentachloronitrobenzène	20	µg/kg MS
Procymidone	10	µg/kg MS
Vinclozoline	20	µg/kg MS
Pentachlorobenzène	10	µg/kg MS
1,1-Dichloroéthène	1	µg/kg MS
Chlorure de méthylène	10	µg/kg MS
trans-1,2-Dichloroéthène	1	µg/kg MS
1,1-Dichloroéthane	2	µg/kg MS
2,2-Dichloropropane	2	µg/kg MS
cis-1,2-Dichloroéthène	1	µg/kg MS
Chloroforme	2	µg/kg MS
Bromochlorométhane	2	µg/kg MS
1,1,1 Trichloroéthane	1	µg/kg MS
1,1-Dichloropropène	2	µg/kg MS
Tétrachlorure de carbone	5	µg/kg MS
1,2-Dichloroéthane	2	µg/kg MS
Benzène	1	µg/kg MS
Trichloréthylène	1	µg/kg MS
1,2-Dichloropropane	2	µg/kg MS
Dichlorobromométhane	2	µg/kg MS
Dibromométhane	2	µg/kg MS
cis-1,3-Dichloropropène	1	µg/kg MS
Toluène	1	µg/kg MS
trans-1,3-Dichloropropène	1	µg/kg MS
1,1,2-Trichloroéthane	1	µg/kg MS
1,3-Dichloropropane	2	µg/kg MS
Perchloréthylène	1	µg/kg MS
Dibromochlorométhane	2	µg/kg MS
1,2-Dibromoéthane	2	µg/kg MS
Chlorobenzène	1	µg/kg MS
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	1	µg/kg MS
Ethylbenzène	1	µg/kg MS
m- + p-Xylènes	2	µg/kg MS
o-Xylène	1	µg/kg MS
Styrène	1	µg/kg MS
Isopropylbenzène	1	µg/kg MS
Bromoforme	2	µg/kg MS
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	1	µg/kg MS
1,2,3-Trichloropropane	2	µg/kg MS
n-Propylbenzène	1	µg/kg MS
Bromobenzène	1	µg/kg MS
1,3,5-Triméthylbenzène	1	µg/kg MS
2-Chlorotoluène	1	µg/kg MS
4-Chlorotoluène	1	µg/kg MS
tert-Butylbenzène	1	µg/kg MS
1,2,4-Triméthylbenzène	1	µg/kg MS
sec-Butylbenzène	1	µg/kg MS
p-Isopropyltoluène	1	µg/kg MS
1,3-Dichlorobenzène	1	µg/kg MS
1,4-Dichlorobenzène	1	µg/kg MS
n-Butylbenzène	1	µg/kg MS
1,2-Dichlorobenzène	1	µg/kg MS
2-Dibromo-3-chloropropan	5	µg/kg MS
1,2,4-Trichlorobenzène	2	µg/kg MS
Hexachlorobutadiène	2	µg/kg MS
Naphtalène	2	µg/kg MS
1,2,3-Trichlorobenzène	2	µg/kg MS
chlorure de vinyle	1	µg/kg MS
Hexachloroéthane	1	µg/kg MS

Phénols

2,4,6-Trichlorophénol	50	µg/kg MS
Hydrocarbures aliphatiques >C10	10	mg/kg MS

PCB

Congénère 18	10	µg/kg MS
Congénère 28 & Congénère 31	20	µg/kg MS
Congénère 52	10	µg/kg MS
Congénère 44	10	µg/kg MS
Congénère 101	10	µg/kg MS
Congénère 149	10	µg/kg MS
Congénère 118	10	µg/kg MS
Congénère 153	10	µg/kg MS
Congénère 138	10	µg/kg MS
Congénère 180	10	µg/kg MS
Congénère 194	10	µg/kg MS

Pesticides Traitement bois, maïs

Aclonifène	50	µg/kg MS
Alachlore	20	µg/kg MS
Chlorpyrifos	20	µg/kg MS
Dicamba méthyl ester	10	µg/kg MS
Pendiméthaline	20	µg/kg MS
Propiconazole	20	µg/kg MS
Tébuconazole	50	µg/kg MS
Cyperméthrine	20	µg/kg MS
Deltaméthrine	20	µg/kg MS
Perméthrine	20	µg/kg MS

Métaux et phosphore

Cd	+/- 0,1	mg/kg
Co	+/- 0,3	mg/kg
Cr	+/-20%	mg/kg
Cu	+/-20%	mg/kg
Ni	+/- 0,4	mg/kg
Pb	+/-20%	mg/kg
Zn	+/-20%	mg/kg
Hg	+/-20%	mg/kg
P	+/-20%	mg/kg

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)

Naphtalène	10	µg/kg MS
Acénaphthylène	10	µg/kg MS
Acénaphène	10	µg/kg MS
Fluorène	10	µg/kg MS
Phénanthrène	10	µg/kg MS
Anthracène	10	µg/kg MS
Fluoranthène	10	µg/kg MS
Pyrène	10	µg/kg MS
Benzo(a)anthracène	10	µg/kg MS
Chrysène	10	µg/kg MS
Benzo(b)fluoranthène & Benzo(k)fluoranthène	20	µg/kg MS
Benzo(a)pyrène	10	µg/kg MS
Indéno(1,2,3 - cd)pyrène	10	µg/kg MS
Dibenzo(a,h)anthracène	10	µg/kg MS
Benzo(ghi)perylène	10	µg/kg MS

juillet 2013
linéaire Loue
sédiment
abl analytics SA
126 substances
10 stations Loue
3 sites de prélèvement / station

Tableau I - Liste des substances analysées

Pesticides chlorés		
Aldrine	10	µg/kg MS
Chlordane-cis	10	µg/kg MS
Chlordane-trans	10	µg/kg MS
DDD-op'	10	µg/kg MS
DDD-pp'	10	µg/kg MS
DDE-op'	10	µg/kg MS
DDE-pp'	10	µg/kg MS
Dieldrine	10	µg/kg MS
Endosulfan-alpha	20	µg/kg MS
Endosulfan-bêta	20	µg/kg MS
Endosulfan-sulfate	10	µg/kg MS
Endrine-aldéhyde	10	µg/kg MS
Heptachlore	20	µg/kg MS
Hexachlorobenzène	10	µg/kg MS
Lindane-alpha	10	µg/kg MS
Lindane-beta	10	µg/kg MS
Lindane-delta	10	µg/kg MS
Lindane-gamma	10	µg/kg MS
Méthoxychlore	10	µg/kg MS
Pentachloronitrobenzène	20	µg/kg MS
Procymidone	10	µg/kg MS
Vinclozoline	20	µg/kg MS
Pentachlorobenzène	10	µg/kg MS

PCB		
Congénère 18	10	µg/kg MS
Congénère 28 &		
Congénère 31	20	µg/kg MS
Congénère 52	10	µg/kg MS
Congénère 44	10	µg/kg MS
Congénère 101	10	µg/kg MS
Congénère 149	10	µg/kg MS
Congénère 118	10	µg/kg MS
Congénère 153	10	µg/kg MS
Congénère 138	10	µg/kg MS
Congénère 180	10	µg/kg MS
Congénère 194	10	µg/kg MS

Pesticides Traitement bois, maïs		
Aclonifène	50	µg/kg MS
Alachlore	20	µg/kg MS
Chlorpyrifos	20	µg/kg MS
Dicamba méthyl ester	10	µg/kg MS
Pendiméthaline	20	µg/kg MS
Propiconazole	20	µg/kg MS
Tébuconazole	50	µg/kg MS
Cyperméthrine	20	µg/kg MS
Deltaméthrine	20	µg/kg MS
Perméthrine	20	µg/kg MS

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)		
Naphtalène	10	µg/kg MS
Acénaphtylène	10	µg/kg MS
Acénaphène	10	µg/kg MS
Fluorène	10	µg/kg MS
Phénanthrène	10	µg/kg MS
Anthracène	10	µg/kg MS
Fluoranthène	10	µg/kg MS
Pyrène	10	µg/kg MS
Benzo(a)anthracène	10	µg/kg MS
Chrysène	10	µg/kg MS
Benzo(b)fluoranthène &		
Benzo(k)fluoranthène	20	µg/kg MS
Benzo(a)pyrène	10	µg/kg MS
Indéno(1,2,3 - cd)pyrène	10	µg/kg MS
Dibenzo(a,h)anthracène	10	µg/kg MS
Benzo(ghi)perylène	10	µg/kg MS

Chlore, Brome, Iode		
AOX (Adsorbable Organic Halogen)		mg Cl/kg

septembre 2014
linéaire Loue
sédiment et algues
abl analytics SA
61 substances
10 stations Loue + 2 Lison
3 sites de prélèvement / station

Pesticides chlorés		
Aldrine	10	µg/kg MS
Chlordane-cis	10	µg/kg MS
Chlordane-trans	10	µg/kg MS
DDD-op'	10	µg/kg MS
DDD-pp'	10	µg/kg MS
DDE-op'	10	µg/kg MS
DDE-pp'	10	µg/kg MS
Dieldrine	10	µg/kg MS
Endosulfan-alpha	20	µg/kg MS
Endosulfan-bêta	20	µg/kg MS
Endosulfan-sulfate	10	µg/kg MS
Endrine-aldéhyde	10	µg/kg MS
Heptachlore	20	µg/kg MS
Hexachlorobenzène	10	µg/kg MS
Lindane-alpha	10	µg/kg MS
Lindane-beta	10	µg/kg MS
Lindane-delta	10	µg/kg MS
Lindane-gamma	10	µg/kg MS
Méthoxychlore	10	µg/kg MS
Pentachloronitrobenzène	20	µg/kg MS
Procymidone	10	µg/kg MS
Vinclozoline	20	µg/kg MS
Pentachlorobenzène	10	µg/kg MS
PCB		
Congénère 18	10	µg/kg MS
Congénère 28 &		
Congénère 31	20	µg/kg MS
Congénère 52	10	µg/kg MS
Congénère 44	10	µg/kg MS
Congénère 101	10	µg/kg MS
Congénère 149	10	µg/kg MS
Congénère 118	10	µg/kg MS
Congénère 153	10	µg/kg MS
Congénère 138	10	µg/kg MS
Congénère 180	10	µg/kg MS
Congénère 194	10	µg/kg MS

Pesticides Traitement bois, maïs		
Aclonifène	50	µg/kg MS
Alachlore	20	µg/kg MS
Chlorpyrifos	20	µg/kg MS
Dicamba méthyl ester	10	µg/kg MS
Pendiméthaline	20	µg/kg MS
Propiconazole	20	µg/kg MS
Tébuconazole	50	µg/kg MS
Cyperméthrine	20	µg/kg MS
Deltaméthrine	20	µg/kg MS
Perméthrine	20	µg/kg MS

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)		
Naphtalène	10	µg/kg MS
Acénaphthylène	10	µg/kg MS
Acénaphthène	10	µg/kg MS
Fluorène	10	µg/kg MS
Phénanthrène	10	µg/kg MS
Anthracène	10	µg/kg MS
Fluoranthène	10	µg/kg MS
Pyrène	10	µg/kg MS
Benzo(a)anthracène	10	µg/kg MS
Chrysène	10	µg/kg MS
Benzo(b)fluoranthène &		
Benzo(k)fluoranthène	20	µg/kg MS
Benzo(a)pyrène	10	µg/kg MS
Indéno(1,2,3 - cd)pyrène	10	µg/kg MS
Dibenzo(a,h)anthracène	10	µg/kg MS
Benzo(ghi)perylène	10	µg/kg MS

mars avril 2014
amont aval STEP Pontarlier Ormans
MES, sédiment
abl analytics SA
61 substances
4 stations Doubs, 5 stations Loue
pool de 4 à 6 prélèvements

septembre 2014
amont aval STEP Pontarlier Ormans
MES
abl analytics SA
61 substances
4 stations Doubs, 5 stations Loue
pool de 4 à 6 prélèvements

Tableau III - Liste des substances analysées

Pesticides		
Métolachlore-ESA< 10	< 10	ng/L
Alachlore-ESA	< 10	ng/L
Alachlore	< 50	ng/L
Atrazine	< 10	ng/L
Chlorpyrifos	< 20	ng/L
Cyanazine	< 10	ng/L
Déséthylatrazine	< 20	ng/L
Déisopropylatrazine	< 10	ng/L
Diuron	< 20	ng/L
alpha-HCH	< 20	ng/L
beta-HCH	< 20	ng/L
alpha-endosulfan	< 50	ng/L
beta-endosulfan	< 50	ng/L
Endosulfan sulfate	< 20	ng/L
Fenpropimorphe	< 20	ng/L
Hexazinon	< 20	ng/L
Isoproturon	< 20	ng/L
Lindane	< 20	ng/L
Metalaxyl	< 50	ng/L
Métolachlore	< 10	ng/L
Pendiméthaline	< 20	ng/L
Pirimicarbe	< 20	ng/L
Prométryne	< 10	ng/L
Propazine	< 50	ng/L
Sébutylazine	< 10	ng/L
Simazine	< 10	ng/L
Terbutylazine	< 10	ng/L
Terbutryne	< 10	ng/L
Tétrachlorvinphos	< 20	ng/L
Trifluraline	< 10	ng/L
Métazachlore	< 20	ng/L
Napropamide	< 20	ng/L
Tebutam	< 20	ng/L
2,6-Dichlorobenzamide	< 20	ng/L
Aldicarb	< 20	ng/L
Dichlobenil	< 50	ng/L
Molinate	< 10	ng/L
Hexachlorobenzène	< 20	ng/L
Diazinon	< 20	ng/L
Heptachlor	< 50	ng/L
Delta-HCH	< 20	ng/L
Amétryne	< 50	ng/L
Aldrine	< 50	ng/L
Parathion	< 50	ng/L
Heptachlore époxyde	< 50	ng/L
2,4'-DDE	< 20	ng/L
4,4'-DDE	< 20	ng/L
Dieldrine	< 20	ng/L
2,4'-DDD	< 20	ng/L
Endrine	< 50	ng/L
2,4'-DDT	< 50	ng/L
4,4'-DDD	< 20	ng/L
4,4'-DDT	< 50	ng/L
Méthoxychlore	< 20	ng/L

PCB		
Congénère 18	< 10	ng/L
Congénère 28 &		
Congénère 31	< 20	ng/L
Congénère 52	< 10	ng/L
Congénère 44	< 10	ng/L
Congénère 101	< 10	ng/L
Congénère 149	< 10	ng/L
Congénère 118	< 10	ng/L
Congénère 153	< 10	ng/L
Congénère 138	< 10	ng/L
Congénère 180	< 10	ng/L
Congénère 194	< 20	ng/L

Pesticides Traitement bois, maïs		
Aclonifène	< 50	ng/L
Dicamba méthyl ester	< 10	ng/L
Propiconazole	< 50	ng/L
Tébuconazole	< 50	ng/L
Cyperméthrine	< 100	ng/L
Deltaméthrine	< 50	ng/L
Permethrine	< 50	ng/L

mars avril 2014
amont aval STEP Pontarlier Orans
eaux de surface, effluent
abl analytics SA
73 substances
3 stations Doubs, 4 stations Loue

Tableau IV - Liste des substances analysées

	LOD ng/L eaux de surface	LOQ ng/L eaux de surface	LOD ng/L effluents	LOQ ng/L effluents		LOD ng/L eaux de surface	LOQ ng/L eaux de surface	LOD ng/L effluents	LOQ ng/L effluents
mars avril 2014					juin 2015				
Substances					Substances				
A estradiol	0,2	0,6	0,2	0,6	A estradiol	0,05	0,2	2,2	7,1
Androstènedione	0,1	0,2	0,1	0,2	Androstènedione	0,1	0,3	3,8	4,8
Aténolol	0,03	0,1	0,03	0,1	Aténolol	0,5	1,5	7	23
B estradiol	0,1	0,4	0,1	0,4	B estradiol	0,05	0,2	2,2	7,1
Bézaflibrate	0,8	2,6	0,8	2,6	Bézaflibrate	0,5	1,7	31	38,4
Carbamazépine	0,1	0,2	0,1	0,2	Carbamazépine	0,02	0,05	0,03	0,1
Ciprofloxacine	1	3,3	1	3,3	Ciprofloxacine	2,1	7	24,5	28,2
Diclofénac	0,5	1,8	0,5	1,8	Diclofénac	0,8	2,7	130	171
Econazole	0,3	0,9	0,3	0,9	Econazole	0,2	0,5	2,82	9,3
Estriol	15	50	15	50	Estriol	71,1	234,6	233,3	700
Estrone	0,03	0,1	0,03	0,1	Estrone	0,03	0,1	0,4	1,2
Fénofibrate	0,2	0,6	0,2	0,6	Fénofibrate	0,04	0,1	1,9	6,3
Fluvoxamine	0,3	1	0,3	1	Fluvoxamine	0,8	2,6	3,2	10,5
Furosémide	30,4	101,2	30,4	101,2	Furosémide	9,5	31,4	285	414
Gestodène	1,2	4	1,2	4	Gestodène	0,5	1,5	2,4	8
Ibuprofène	0,2	0,6	0,2	0,6	Ibuprofène	0,6	2,1	4,8	9,8
Ketoprofen	1,5	5	1,5	5	Ketoprofen	0,2	0,7	15	16
Levonorgestrel	4	13,3	4	13,3	Levonorgestrel	3,9	12,9	4	13,3
Lorazepam	0,7	2,2	0,7	2,2	Lorazepam	0,04	0,1	0,2	0,5
Métronidazole	0,4	1,4	0,4	1,4	Métronidazole	3,7	12,2	272,7	900
Naproxène	4,6	15,3	4,6	15,3	Naproxène	1,5	5,1	12,7	19,2
Norethindrone	1,9	6,2	1,9	6,2	Norethindrone	0,5	1,7	3,8	12,4
Ofloxacine	0,1	0,2	0,1	0,2	Ofloxacine	0,06	0,2	1,5	4,6
Oxazépam	0,2	0,5	0,2	0,5	Oxazépam	0,2	0,5	3,2	9,6
Paracétamol	26	86,5	26	86,5	Paracétamol	2,3	7,7	75,9	130,3
Progestérone	0,4	1,3	0,4	1,3	Progestérone	0,5	1,6	3,8	8
Propranolol	0,9	3	0,9	3	Propranolol	0,04	0,1	1,1	3,3
Roxithromycine	0,03	0,1	0,03	0,1	Roxithromycine	0,6	1,9	9,4	10,6
Sulfaméthoxazole	0,1	0,2	0,1	0,2	Sulfaméthoxazole	0,04	0,1	0,4	1
Testostérone	0,2	0,7	0,2	0,7	Testostérone	0,2	0,6	6	15
Triméthoprime	0,03	0,1	0,03	0,1	Triméthoprime	0,03	0,1	6,8	8,2

mars avril 2014
 amont aval STEP Pontarlier Ormans
 eaux de surface, effluent
 ISA - CNRS
 31 substances
 3 stations Doubs, 4 stations Loue

juin 2015
 amont aval STEP Pontarlier Ormans
 eaux de surface, effluent
 ISA - CNRS
 31 substances
 3 stations Doubs, 4 stations Loue

Tableau V - Liste des substances analysées

1.2. Campagnes de prélèvements

En juillet 2013, une première recherche de contaminants a été effectuée dans les sédiments de 10 stations d'étude jalonnant la Loue (Fig. 1). Cette première campagne a été effectuée en même temps que les prélèvements de macrofaune benthique rapportés par ailleurs.

Une deuxième campagne de prélèvements de sédiments a été effectuée en septembre 2014 sur les 10 stations du dispositif ainsi que sur deux stations situées sur un affluent de la Loue, le Lison. Dans les 12 stations de la deuxième campagne, des algues colmatées ont également été prélevées et analysées.

En ce qui concerne ces deux campagnes, trois échantillons ont été prélevés dans trois sites différents (réplicats) au sein de chacune des 12 stations.

Le laboratoire suisse *abl analytics SA*, certifié EN/ISO 17025, a recherché les pesticides, les PCB, les HAP et les ETM. Les résidus médicamenteux ont été analysés par l'*Institut des Sciences Analytiques* du CNRS à Villeurbanne.

Les analyses de contaminants organiques ont été effectuées par le laboratoire *abl analytics SA* selon des *screening* de type multi-résidus mais avec des seuils de détection des pesticides plus bas que ceux qui sont généralement proposés en routine par les autres laboratoires.

Les seuils de détection des différentes substances recherchées sont listés dans les tableaux I à VI.

Familles de composés	Méthode	Limite de quantification ($\mu\text{g kg}^{-1}$ MS)	Nombre de substances
Pesticides chlorés	GC-MS	1 à 20	78 puis 23
Autres pesticides (traitement du bois, traitement en céréaliculture, antiparasitaires ...)	GC-MS	10, 20 ou 50	10
Polychlorobiphényles (PCB)	GC-MS	10 to 20	12
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	GC-MS	10 to 20	16
Eléments Traces Métalliques (ETM)	ICP-AES	10 to 100	9
Résidus médicamenteux	LC-MS/MS	variable	31

Tableau VI. Principales familles de substances recherchées dans les sédiments et/ou les MES de la Loue

1.3. Campagnes additionnelles

Nous avons effectué, dans le cadre de la thèse de doctorat d'Axelle Chiffre, des campagnes additionnelles de prélèvements et d'analyse de sédiments, de matières en suspension, d'eaux de surface et d'effluents de STEP en mars, juin, septembre 2014 et juin 2015. Les objectifs consistent à évaluer et comprendre les origines de la variabilité temporelle et spatiale des impacts des stations d'épuration d'Ornans et de Pontarlier sur les rivières concernées (Loue et Doubs). Une partie des investigations a consisté à comparer les niveaux de contaminations de différentes matrices à l'amont et à l'aval des STEP.

Au cours de ces campagnes additionnelles, les ETM et les HAP ont été analysés en interne au sein de la plate-forme d'analyses chimiques environnementales du Laboratoire de Chrono-environnement, tandis que l'analyse des pesticides était confiée à *abl analytics SA*.

1.4. Localisation des stations

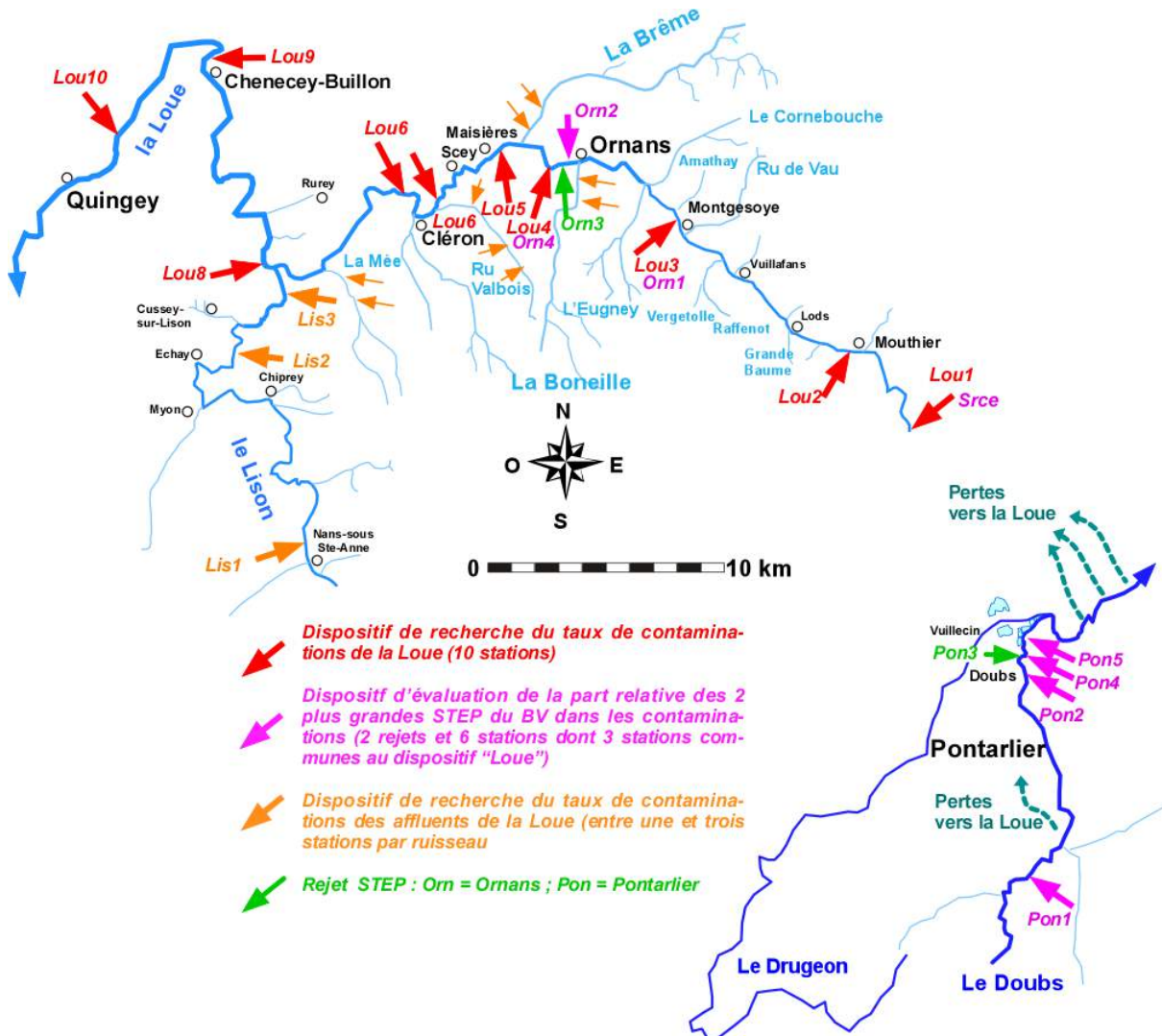


Figure 1. Localisation des stations de prélèvement d'eau, de sédiment et de MES pour recherche du degré de contamination de la Loue et de ses affluents.

2. RESULTATS

2. Campagne de prélèvement des sédiments de juillet 2013

Les sédiments fins de la Loue prélevés en juillet 2013 montrent des profils de contamination très variables selon les substances auxquelles on s'intéresse.

Les sédiments sont indemnes de contamination par toute une série de molécules organiques (cf. résultats détaillés en Annexe 1).

Pesticides

Dans le même temps, les sédiments collectés présentent des contaminations significatives par plusieurs substances et notamment par

- le chlorpyrifos et la perméthrine avec plus d'un tiers des prélèvements (respectivement 10 sur 28 et 9 sur 28) présentant des contaminations supérieures ou égales au seuil de détection ;
- d'autres pesticides sont présents avec des fréquences plus faibles : la deltaméthrine (3 sur 28), la cyperméthrine (2 sur 28) et le propiconazole (1 sur 28).

Au total, sur les 28 prélèvements effectués durant cette campagne, 17 présentent des concentrations significatives en l'un ou l'autre pesticide soit environ 60% des échantillons présentant une contamination par l'une ou l'autre substance (Fig. 2).

Si l'on considère l'ensemble des paramètres mesurés et des échantillons prélevés, 8 des 10 stations prospectées apparaissent contaminées par au moins une des molécules pesticides utilisées en traitement du bois ou pour d'autres usages. Parmi ces huit stations :

- 4 stations (Mouthier, Aval Ornans, Scy-en-Varais et Amont Cléron) ont leurs trois placettes sédimentaires contaminées par au moins un des pesticides,
- 1 station (Cessey) présente des contaminations par un pesticide au moins dans deux des trois placettes ;
- 3 stations (Montgesoye, Aval Cléron, La Piquette) ont une seule placette contaminée.

Deux stations (Source de la Loue et Chenecey) ne présentent pas de contaminations détectables.

Chez l'amphipode *Hyalella azteca*, Weston et al. (2013) indiquent des concentrations létales LC50 – 10 jours (concentration qui provoque la disparition de 50% des individus d'une population à l'issue de 10 jours d'exposition) égales à :

- 0,38 $\mu\text{g g}^{-1}$ de carbone organique pour la cyperméthrine,
- 0,79 $\mu\text{g g}^{-1}$ de carbone organique pour la deltaméthrine,
- 10,83 $\mu\text{g g}^{-1}$ de carbone organique pour la perméthrine,

- 4,16 $\mu\text{g g}^{-1}$ de carbone organique pour le chlorpyrifos.

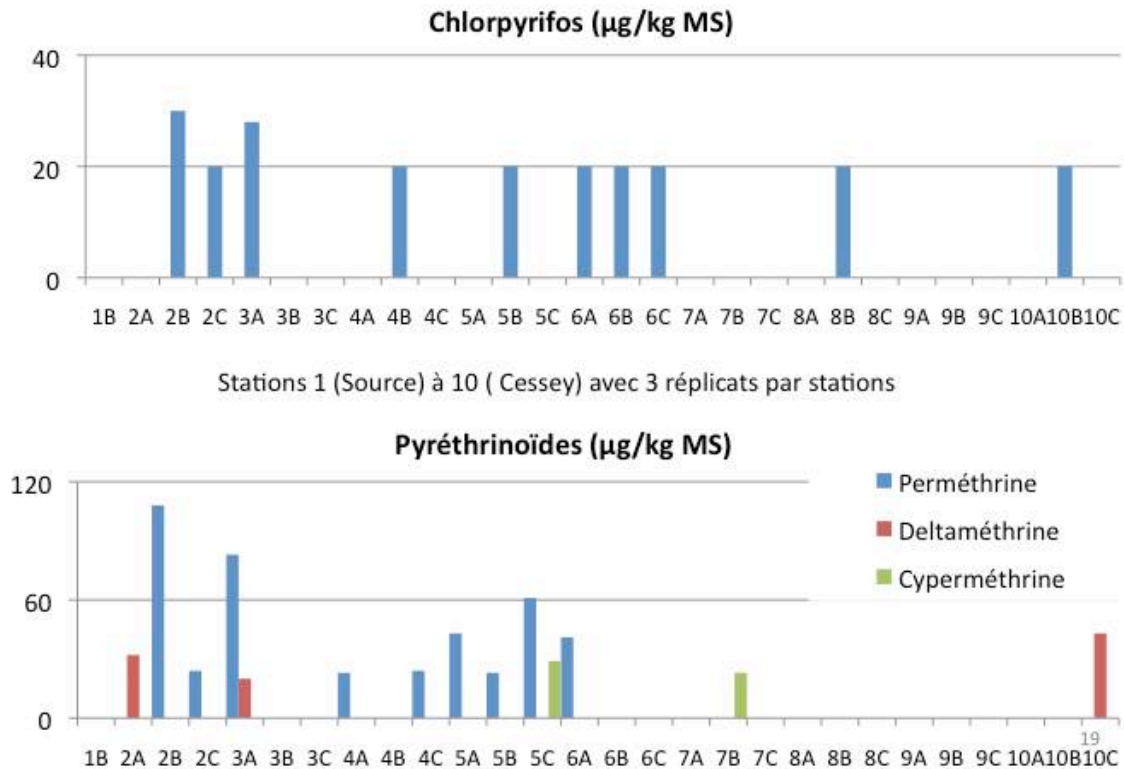


Figure 2. Teneurs en pesticides mesurées dans 28 échantillons de sédiments prélevés sur 10 stations jalonnant la Loue (seules le chlorpyrifos et les pyréthriinoïdes ont été représentés ; 90 molécules ont été analysées)

Dans les échantillons de sédiments prélevés, les analyses effectuées montrent que la matière organique représente environ 2% de la matière sèche totale (gamme de variation entre 1,7 et 3,4 %). On peut raisonnablement estimer que le carbone représente la moitié de cette matière organique, soit entre 0,85 et 1,7% de la masse sèche de sédiment. Il est ainsi possible d'exprimer les concentrations mesurées dans les échantillons de sédiment en fonction de leur pourcentage de carbone organique, calculé à partir du pourcentage mesuré de matière organique qu'ils contiennent (Tableau VII).

Les concentrations de cyperméthrine et de deltaméthrine mesurées dans 5 des 28 sédiments analysés dépassent la LC50 – 10 jours déterminée pour *Hyalella azteca*. Les concentrations des autres molécules quantifiées restent en deçà des niveaux de létalité rapportés par WESTON et al. (2013), mais sont du même ordre de grandeur. Il n'existe pas à notre connaissance dans la littérature de repère toxicologique concernant les effets de ces molécules sur les espèces d'invertébrés autochtones. Les résultats que nous avons obtenus suggèrent fortement que ces molécules contribuent aux régressions des populations de macro-invertébrés mises en évidence par ailleurs dans le cours d'eau. Il faut également remarquer que les

valeurs toxicologiques disponibles concernant des expositions courtes (10 jours) et qu'elles ne peuvent être considérées comme des repères utilisables pour évaluer des effets chroniques, qui sont susceptibles d'apparaître à des concentrations plus faibles.

Substance	Placette	Grille SEQ-Eau vert / jaune	%MO	LC50 $\mu\text{g g}^{-1}$ de co	Concentration $\mu\text{g kg}^{-1}$ MS	Concentration $\mu\text{g g}^{-1}$ co	C>LC ₅₀	C> SEQ-EAU vert	C> SEQ-EAU jaune
cyperméthrine	5C		2,1	0,38	29	2,76	+		
cyperméthrine	7B		1,8	0,38	23	2,55	+		
deltaméthrine	2A	1 // 10	1,9	0,79	32	3,37	+	+	+
deltaméthrine	3A	1 // 10	2,4	0,79	20	1,67	+	+	+
deltaméthrine	10C	1 // 10	3,4	0,79	43	2,53	+	+	+
perméthrine	2B		2,9	10,83	108	7,44	-		
perméthrine	2C		1,8	10,83	24	2,66	-		
perméthrine	3A		2,4	10,83	83	6,91	-		
perméthrine	4A		1,9	10,83	23	2,42	-		
perméthrine	4C		1,7	10,83	24	2,82	-		
perméthrine	5A		2,2	10,83	43	3,90	-		
perméthrine	5B		1,7	10,83	23	2,71	-		
perméthrine	5C		2,1	10,83	61	5,81	-		
perméthrine	6A		1,9	10,83	41	4,31	-		
chlorpyrifos	2B	3 // 30	2,9	4,16	30	2,07	-	+	+
chlorpyrifos	2C	3 // 30	1,8	4,16	20	2,22	-	+	-
chlorpyrifos	3A	3 // 30	2,4	4,16	28	2,33	-	+	-
chlorpyrifos	4B	3 // 30	3,0	4,16	20	1,33	-	+	-
chlorpyrifos	5B	3 // 30	1,7	4,16	20	2,35	-	+	-
chlorpyrifos	6A	3 // 30	1,9	4,16	20	2,10	-	+	-
chlorpyrifos	6B	3 // 30	2,1	4,16	20	1,90	-	+	-
chlorpyrifos	8B	3 // 30	2,0	4,16	20	2,00	-	+	-
chlorpyrifos	10B	3 // 30	3,4	4,16	20	1,18	-	+	-

Tableau VII. Comparaison des concentrations mesurées dans les sédiments échantillonnés le long de la Loue aux repères toxicologiques disponibles dans la littérature (grille SEQ-Eau, 2003 ; LC₅₀ -10 jours d'après WESTON et al. 2013).

Le tableau VII fournit également les valeurs guide de la grille SEQ-Eau (2003) pour le chlorpyrifos et la deltaméthrine. Les concentrations mesurées pour ces deux substances dans les sédiments correspondent à une classe de qualité médiocre (orange).

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les échantillons de sédiments récoltés en juillet 2013 le long de la Loue présentent en outre des concentrations en HAP très variables en fonction de leur localisation spatiale. Cinq de ces échantillons (Mouthier 2B ; Montgesoye 3A ; Aval Ornans 4A ;

Amont Cléron 6C ; La Piquette 8A) montrent des concentrations élevées en HAP : la somme des concentrations des 16 HAP de l'US EPA) dépasse 100 000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ MS. dans deux échantillons (fig. 4).

Les contaminations des sédiments de la Loue par les HAP apparaissent donc spatialement très hétérogènes.

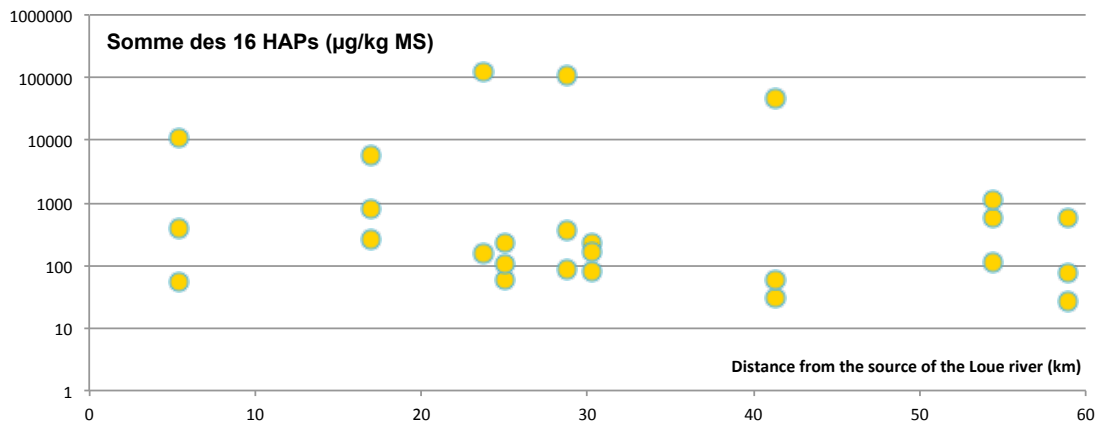


Figure 3. Somme des concentrations des 16 HAP mesurés dans les sédiments de 10 stations de la Loue, à raison de trois échantillons par station ; l'échelle des ordonnées est logarithmique.

L'hétérogénéité de la contamination se décline pour chacune des molécules. Les teneurs en benzo(a)anthracène varient par exemple de moins de 10 à plus de 3000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de matière sèche (fig. 4). Or, cette molécule est réputée pour être l'une des plus toxiques pour les organismes aquatiques (MACDONALD et al. 2000b). MACDONALD et al. (2000b) rapportent pour le benzo(a)anthracène une valeur repère (PEC, concentration entraînant un effet probable) égale à 1050 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de matière sèche. Trois placettes (Aval Ornans 4A ; Amont Cléron 6C ; La Piquette 8A). présentent des sédiments dont les teneurs en benzo(a)anthracène dépassent ce seuil. Dans ces stations, les teneurs sédimentaires sont donc susceptibles de perturber le développement des organismes d'eau douce.

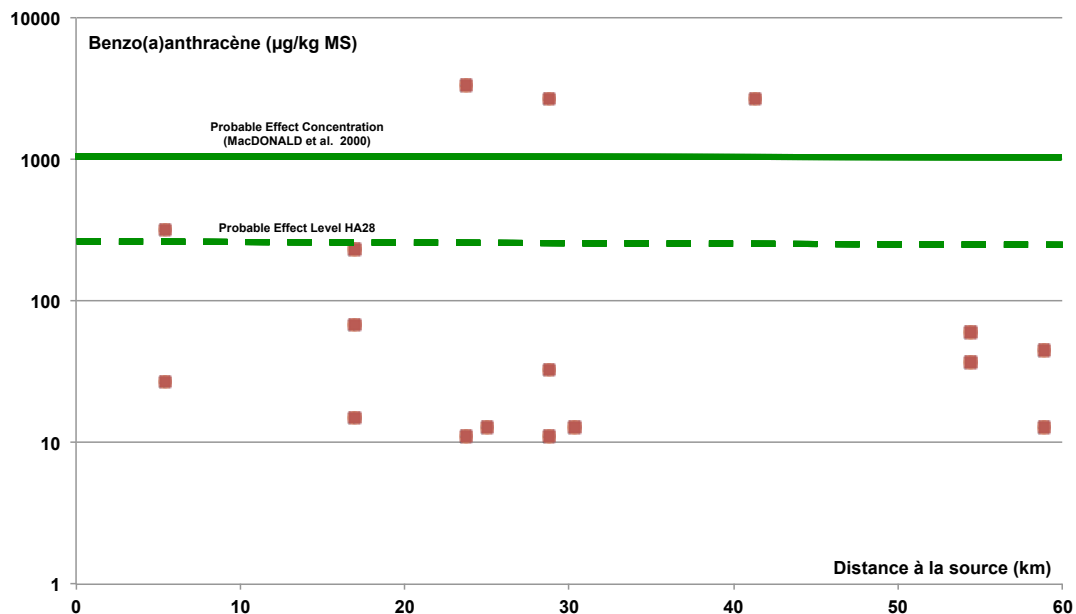


Figure 4. Concentrations en benzo(a)anthracène mesurées dans les sédiments de 10 stations de la Loue, à raison de trois échantillons par station ; l'échelle des ordonnées est logarithmique.

La grille SEQ-Eau (2003) indique des valeurs comprises entre $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ MS (classe d'aptitude à la biologie, vert) et $750 \mu\text{g kg}^{-1}$ MS (classe d'aptitude à la biologie, jaune) pour la somme des concentrations en benzo(a)pyrène et dibenzo(a,h)anthracène présentes dans les sédiments. Cinq des 28 placettes étudiées (2B Mouthier, 3A Mongesoye, 4A Aval Ornans, 6C Amont Cléron, 8A La Piquette) dépassent le repère $750 \mu\text{g kg}^{-1}$ MS et peuvent donc être considérées comme significativement polluées par les HAP.

Sur les trois échantillons fortement contaminés par les HAP, deux contiennent également un pesticide quantifiable : il s'agit de l'échantillon 4A, provenant de l'Homelon, à l'aval d'Ornans (présence avérée de perméthrine) et de la station 6C Cléron amont (présence avérée chlorpyrifos). Aucune des substances recherchées n'a été décelée dans le troisième échantillon (8A, la Piquette).

Éléments-trace métalliques

Les teneurs en cadmium dans les sédiments prélevés varient entre 0,3 et $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ MS (Annexe1). Ces concentrations sont toutes inférieures à la PEC consensuelle (concentration entraînant un effet probable) proposée par MACDONALD et al. (2000b) qui est égale à $4,98 \text{ mg kg}^{-1}$ MS.

Les mêmes constats sont effectués pour les autres éléments-trace métalliques analysés (Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) dans les sédiments (Tableau VIII). Les

contaminations métalliques mises en évidence dans les sédiments collectés en juillet 2013 n'ont vraisemblablement pas d'impact sur les organismes aquatiques.

métal	C min	C max	PEC	Cmax > PEC
Cd	0,3	1,1	4,98	-
Co	0,5	2,1	nd	nd
Cr	1,9	10	111	-
Cu	2,4	8,7	149	-
Hg	0,021	0,553	1,06	-
Ni	2,1	12,0	48,6	-
Pb	5,7	17,0	128	-
Zn	17,0	39,0	459	-

Tableau VIII. Comparaison des concentrations en métaux (mg kg^{-1} MS) mesurées dans les sédiments échantillonnés le long de la Loue aux repères toxicologiques disponibles dans la littérature (Consensus-based Probable Effect Concentration, PEC ; d'après MACDONALD et al. 2000b).

Polychlorobiphényles (PCB)

Aucune contamination des sédiments en PCB n'a été mise en évidence durant cette campagne.

Conclusions

Même si la plupart des essais écotoxicologiques caractérisant la toxicité de ces substances ont jusqu'ici été réalisés par des auteurs nord américains, sur des organismes aquatiques non européens comme *Hyallela azteca* (AMWEG et al. 2005, AMWEG et al. 2006, AMWEG & WESTON 2007, WESTON et al. 2013), les résultats obtenus au cours du présent travail montrent que les différentes substances décelées dans l'un ou l'autre des échantillons peuvent atteindre des niveaux susceptibles de provoquer des régressions de la faune aquatique.

Dans le cas de la Loue, il semble exister un lien net entre l'intensité des contaminations par les pesticides étudiés et les régressions de macroinvertébrés enregistrées dans le cours d'eau. On peut par exemple remarquer que l'abondance des genres d'éphémères, plécoptères et trichoptères diminue lorsque les concentrations en pesticides dans les sédiments augmentent. Il serait nécessaire de disposer d'informations plus précises sur la sensibilité des différents taxons aux différents contaminants trouvés dans les sédiments pour étayer l'existence d'un lien de causalité.

2.2. Campagne de prélèvement de sédiments et d'algues de septembre 2014

Lors de la deuxième campagne réalisée en septembre 2014, 3 échantillons de sédiments et 3 échantillons d'algues ont été prélevés sur les 10 sites jalonnant la Loue.

Le même protocole a été appliqué à deux stations encadrant le cours du Lison, à l'aval proche de sa source et à l'amont proche de sa confluence.

Les molécules recherchées sont 23 pesticides chlorés, 12 congénères de PCB, 10 pesticides utilisés en traitement du bois et à d'autres usages et les 16 HAP de l'US EPA (OFR, 1982).

Les résultats détaillés figurent dans l'annexe 2 (sédiments) et l'annexe 3 (algues).

Pesticides

En ce qui concerne la campagne de septembre 2014, l'analyse chimique des sédiments de la Loue révèle la présence de contaminants qui n'avaient pas été détectés lors de la précédente campagne (Fig. 5) : par ordre décroissant de fréquence d'occurrence, on note ainsi la présence dans les sédiments de lindane (γ -HCH, présent dans 69% des prélèvements), de méthoxychlore (50%), d'endrine (33%), d'heptachlore et d'endosulfan-alpha (trouvés dans 2 échantillons sur 36, soit 6%) et de dieldrine et de lindane-delta (1 occurrence sur 36, 3%).

Les pyréthriinoïdes et les triazolés ne sont présents que dans un faible nombre d'échantillons : 5 pour le propiconazole, 3 pour la cyperméthrine et 1 seul pour la perméthrine) alors qu'ils avaient été détectés de manière plus fréquente lors de la campagne de juillet 2013.

Sur les 36 échantillons prélevés et analysés, seuls les 3 échantillons prélevés à l'aval de la source du Lison sont indemnes de contamination. Aucune des autres stations n'en est donc exempte, tandis que le nombre de pesticides décelés au sein d'un même échantillon varie de 1 à 5.

La fréquence et l'intensité des contaminations mesurées dans les sédiments de la Loue au cours de cette campagne de septembre 2014 montre une certaine tendance à la décroissance de l'amont vers l'aval (Fig. 5). Les pyréthriinoïdes et les fongicides recherchés ont été détectés presque uniquement dans les trois stations amont et surtout dans la source (Fig. 6). En ce qui concerne les pesticides chlorés, on constate que le méthoxychlore est surtout présent dans les sédiments prélevés dans les 6 stations amont alors qu'il est quasiment absent dans les sédiments des stations à l'aval. Le lindane γ -HCH est, quant à lui, distribué de manière assez constante.

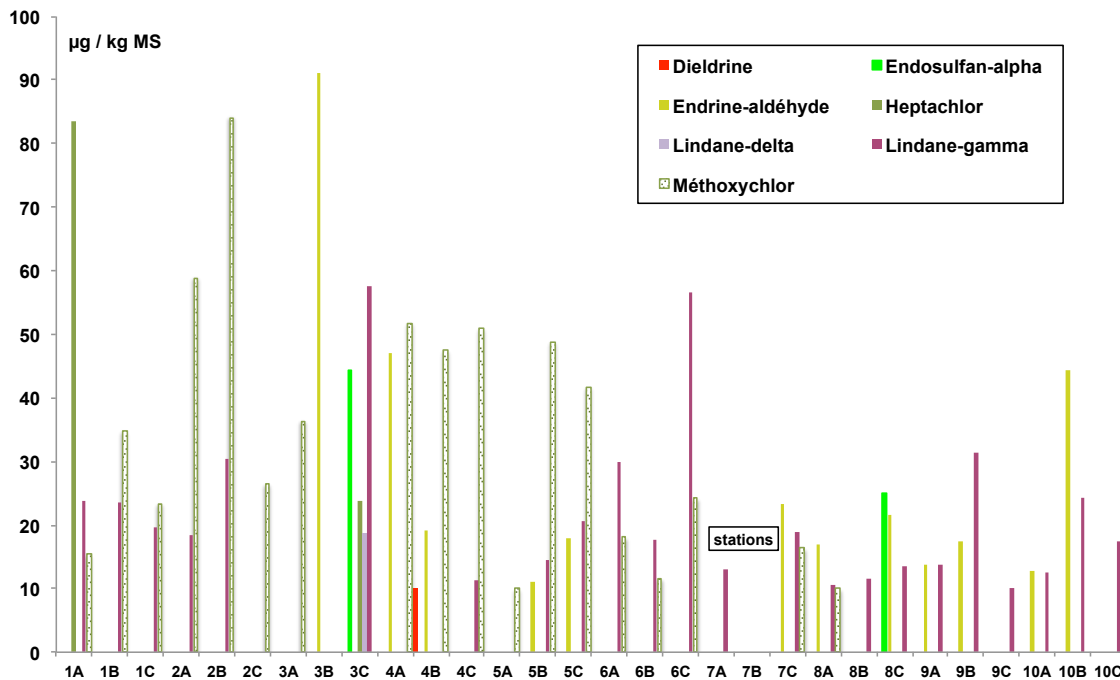


Figure 5. Concentrations en pesticides chlorés quantifiées parmi 23 molécules recherchées dans les sédiments de la Loue prélevés en septembre 2014

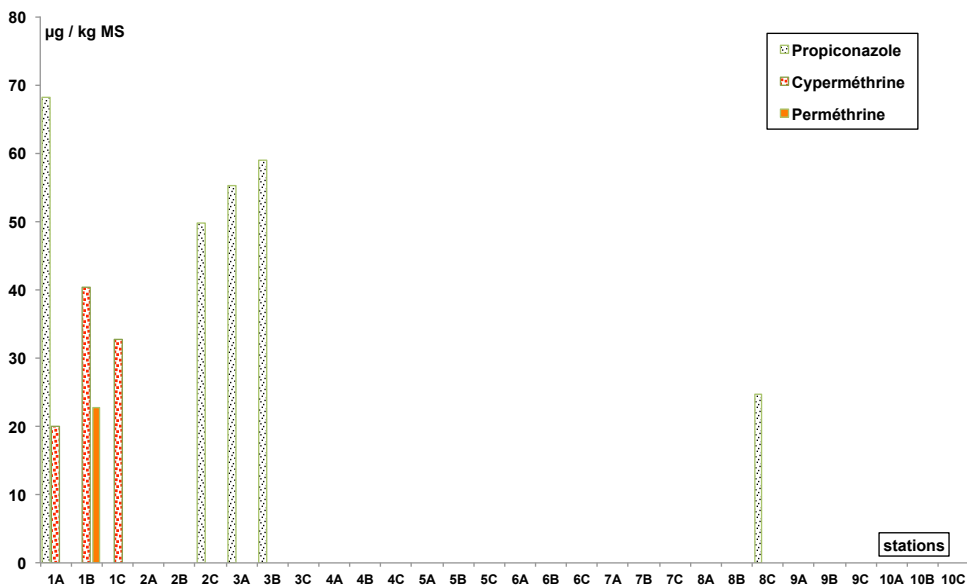


Figure 6. Concentrations en pyréthrinoides et fongicides quantifiées parmi 10 molécules recherchées dans les sédiments de la Loue prélevés en septembre 2014

En revanche, parmi les 6 sédiments prélevés dans les 2 stations du Lison, seuls 2 des 3 prélèvements de la station aval contenait une des 32 molécules de pesticides chlorés, azotés et phosphorés recherchées en concentration quantifiable. Il s'agissait de lindane, dans des teneurs de 23,2 et 12,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ MS.

Substance	C max	Grille SEQ-Eau vert / jaune	C> SEQ-EAU vert	C> SEQ-EAU jaune
dieldrine	10	1,9 // 6,1	+ (1)	-
endosulfan	44,3	2,5 // 25	+ (1)	+ (1)
endrine	91,1	2 // 20	+ (12)	+ (5)
gamma-HCH	57,5	2,3 // 4,9	+ (25)	+ (25)

Tableau IX. Comparaison des concentrations mesurées dans les sédiments échantillonnés le long de la Loue aux repères disponibles dans la littérature (grille SEQ-Eau, 2003 ; le chiffre entre parenthèses donne le nombre d'échantillons dépassant la valeur repère).

En ce qui concerne la dieldrine, l'endosulfan, l'endrine et le lindane, les concentrations mesurées dans les sédiments (Tab. IX) indiquent une qualité médiocre selon la grille SEQ-Eau (2003) pour un nombre non négligeable d'échantillons, ceci étant particulièrement marqué pour le lindane.

En ce qui concerne l'heptachlore, MACDONALD et al. (2000b) rapportent une PEC égale à $16,0 \mu\text{g kg}^{-1} \text{MS}$, or la concentration mesurée dans l'échantillon contaminée (1A, Source) est de $83,4 \mu\text{g kg}^{-1} \text{MS}$ indiquant ici encore un dépassement de la PEC et un possible effet sur les organismes aquatiques.

A notre connaissance, la littérature ne fait pas état de valeur repère pour le méthoxychlore dans les sédiments. Cette substance n'est par exemple pas listée par la directive 2013/39/UE répertoriant les substances prioritaires. Ce pesticide est néanmoins toxique et la dose journalière tolérable chez l'homme est évaluée à $5 \mu\text{g kg pc}^{-1} \text{j}^{-1}$ (WHO, 2003). Les concentrations présentes dans les sédiments de la Loue sont de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{g kg}^{-1} \text{MS}$ et le maximum vaut $84,1 \mu\text{g kg}^{-1} \text{MS}$. En l'absence d'informations sur les quantités transférées, il n'est pas possible de conclure quant à un éventuel impact, mais s'agissant d'un insecticide, il est possible qu'elle agisse sur les communautés de macro-invertébrés.

Polychlorobiphényles (PCB)

Aucune contamination des sédiments en PCB n'a été mise en évidence.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les teneurs en HAP dans les sédiments prélevés en septembre 2014 sont comprises entre 0 et $400 \mu\text{g kg}^{-1} \text{MS}$ (Fig. 7). Elles sont donc très inférieures à celles mesurées l'été précédent, en juillet 2013, qui variaient de 40 à $100\,000 \mu\text{g kg}^{-1} \text{MS}$.¹

¹ Les concentrations mesurées par *abl analytics SA* dans les prélèvements de sédiments effectués en septembre 2014 sont très sensiblement inférieures à celles trouvées lors des autres campagnes sur des matrices analogues. L'ensemble des prélèvements sédimentaires de septembre 2014 fait à l'heure actuelle d'une nouvelle série d'analyses pour vérification.

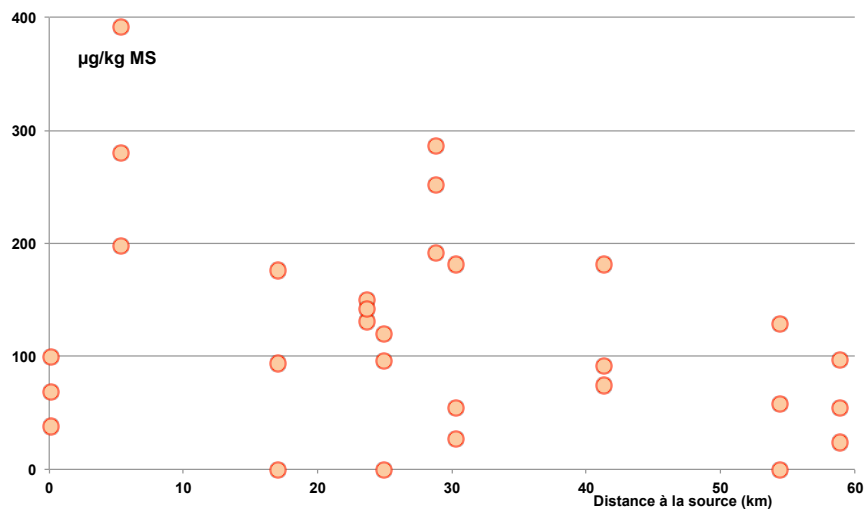


Figure 7. Somme des concentrations des 16 HAP dans les sédiments de la Loue prélevés en septembre 2014

En ce qui concerne le benzo(a)anthracène, les teneurs ne dépassent jamais $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ MS. Les concentrations mesurées sont donc toutes inférieures à la valeur repère (PEC, concentration entraînant un effet probable) de $1050 \mu\text{g kg}^{-1}$ MS proposée par MACDONALD et al. (2000b).

D'une manière générale, la somme des concentrations de 16 HAP indicateurs montrent elle aussi une tendance à la baisse d'amont en aval, sauf pour la source, dont les échantillons sont très peu contaminés en ces substances.

Les concentrations de HAP mesurées en septembre 2014 dans les 6 échantillons prélevés dans les 2 stations du Lison, variant de moins de 10 à $80 \mu\text{g kg}^{-1}$ MS et sont du même ordre que celles observées dans la Loue durant cette campagne.

Contamination des algues

A l'exception des HAP, les algues sont quasiment exemptes de contaminants. un nombre très limité d'échantillons montre une contamination par le HCH-alpha (1), la procymidone (2), la cyperméthrine (3), la perméthrine (1) et le dicamba méthyl ester (1).

En revanche, pour les deux cours d'eau, les concentrations en HAP mesurées au cours de cette campagne dans les algues filamenteuses sont beaucoup plus élevées (Annexe 3) que celles trouvées dans les sédiments, puisque leurs concentrations s'échelonnent de 35 à $7\,000 \text{ g kg}^{-1}$ MS (Fig. 8). Comme pour les sédiments, les concentrations montrent une légère tendance à la diminution d'amont en aval.

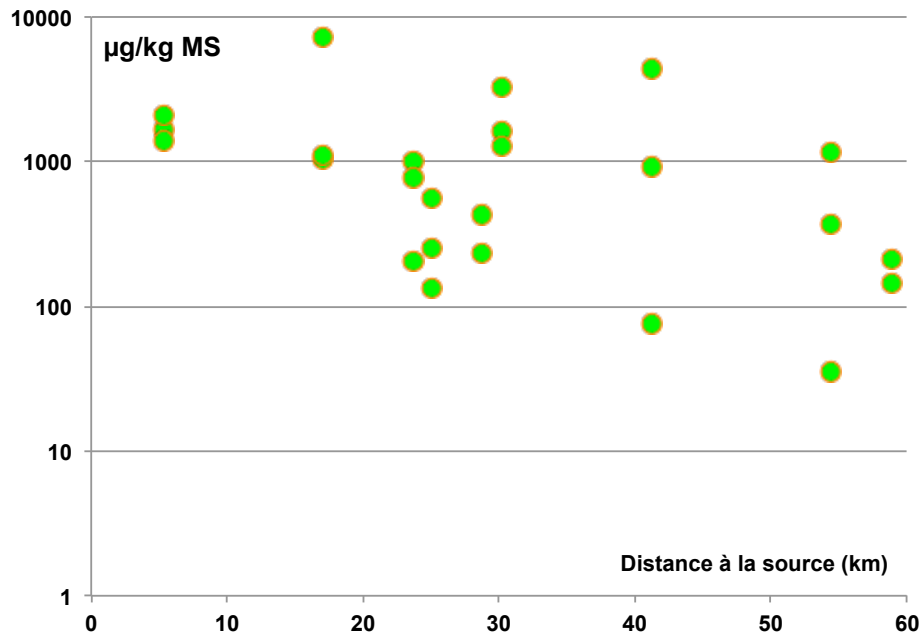


Figure 8. Somme des concentrations des 16 HAP dans les algues de la Loue prélevées en septembre 2014

Alors que les concentrations des sédiments présentent une variabilité interannuelle marquée, la présence de HAP à des concentrations élevées dans les algues échantillonnées en septembre 2014 est sans doute le signe d'une contamination durable du cours d'eau. En l'état actuel des informations disponibles, il n'est pas possible de savoir si ces concentrations élevées sont liées à une absorption importante de HAP par les algues ou si elles correspondent au dépôt et à l'adsorption de particules riches en HAP à la surface de ces organismes.

Au moment de la campagne de prélèvement de septembre 2014, le taux de recouvrement algal des différentes stations était compris entre 30 et 60 % alors que la surface relative cumulée des dépôts de sédiments fins ne dépassait pas 3% de la surface des stations prospectées. Il est ainsi possible que dans une station donnée la quantité de contaminants présents dans la matrice algue soit beaucoup plus élevée que celle présente dans les sédiments.

Il est intéressant de remarquer que les concentrations en lindane, méthoxychlore et endrine relevées dans les sédiments n'ont pas leur équivalent dans les algues. En revanche, dans les stations amont (LOU2 et LOU3) dont les sédiments sont contaminés par du propiconazole (Fig. 6), on constate la présence de polluants organiques dans les algues (Fig. 9).

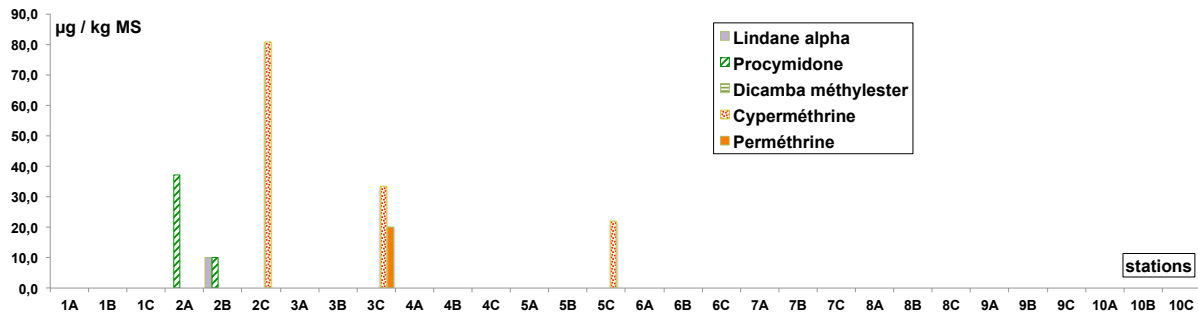


Figure 9. Concentrations en pesticides chlorés, pyréthriinoïdes et fongicides dans les algues filamenteuses de 9 stations de la Loue prélevées en septembre 2014 : à cette époque, la station LOU1 « source » était exempte d'algue.

Conclusions

Les résultats des analyses chimiques permettent de proposer l'hypothèse que des contaminants hydrophobes variés sont véhiculés par la Loue sous forme de molécules adsorbées sur des particules en suspension susceptibles de sédimenter et/ou de colmater les végétaux. La nature et la répartition de ces contaminations sont éminemment variables, mais elles affectent plus intensément et plus fréquemment les stations apicales.

Si les sédiments et les algues constituent des indicateurs utiles pour évaluer la nature et l'intensité des contaminations, ces matrices ne rendent pas compte de manière exhaustive de l'état chimique du cours d'eau. En effet, les dépôts de sédiments fins ne représentent qu'une faible fraction de la surface des fonds, tandis que les algues filamenteuses sont labiles et sont facilement arrachées par les crues. Elles ne sont donc pas toujours présentes et, même en période favorable, leur surface relative est variable.

Lors des périodes d'étiage, les particules fines sont déposées en fines pellicules sur l'ensemble des substrats des faciès lenticques. Cependant, même en faciès lotique, les matières en suspension peuvent aussi colmater les interstices des galets et des graviers des radiers, ainsi que les coussinets d'algues qui les recouvrent parfois.

A l'avenir, il nous paraît donc essentiel de faire porter les efforts d'échantillonnage et de caractérisation chimique des contaminants sur la matrice constituée par les matières en suspension.

2.3. Campagnes additionnelles : sédiments et MES au voisinage des STEP

Pesticides dans les sédiments et les matières en suspension

Des prélèvements de sédiments et de matières en suspension (MES) ont été réalisés au printemps 2014 dans 9 stations, localisées pour 4 d'entre elles sur le Doubs et 5 sur la Loue. Les stations ont été échelonnées à l'amont (PON1, PON 2, ORN1, ORN2) et à l'aval (PON4, PON5, ORN4, ORN5) des rejets des stations d'épuration de Pontarlier et d'Ornans. Les résultats détaillés sont fournis dans l'Annexe 4.

Les prélèvements de MES sont réalisés à l'aide de pièges qui sont constitués par des tubes implantés à la verticale dans le cours d'eau. Les dimensions (diamètre hauteur) sont choisies de manière à provoquer la décantation des particules en suspension dans le flux d'eau. Sur chaque station, 6 tubes sont disposés de façon à cribler la station, dans les sites où la profondeur est suffisante pour garantir l'immersion du dispositif.

En ce qui concerne la campagne du printemps 2014, les contaminations quantifiables en pesticides des sédiments prélevés à l'amont et à l'aval de la STEP d'Ornans (Fig. 10) concernent essentiellement le lindane (γ -HCH), la deltaméthrine et la perméthrine avec des concentrations s'échelonnant entre 10 (lindane) et 23 (perméthrine) $\mu\text{g kg}^{-1}$ MS. Les concentrations observées dans les MES sont nettement plus élevées puisqu'elles peuvent atteindre 64 $\mu\text{g kg}^{-1}$ MS pour la deltaméthrine ou 60 $\mu\text{g kg}^{-1}$ MS pour la perméthrine. Au sein d'une même station, les concentrations sont en général plus élevées dans les MES que dans les sédiments, mais ce n'est pas toujours vrai, le lindane est ainsi plus fréquemment quantifié dans le sédiment alors qu'il n'est presque jamais détecté dans les MES. A l'aval de la STEP d'Ornans, les concentrations en contaminants dans les deux matrices étudiées ne semblent pas modifiées de manière sensible.

La Figure 11 présente les résultats obtenus pour les échantillons récoltés au voisinage de la STEP de Pontarlier. Les niveaux de contaminants observés dans les sédiments sont faibles et ne dépassent pas 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ MS (endosulfan, PON5). Les autres substances quantifiées dans le sédiment sont la perméthrine, l'aldrine et le lindane. Comme dans la Loue, les MES sont plus riches en perméthrine, endosulfan, lindane, pentachloronitrobenzène et deltaméthrine que les sédiments. Contrairement à ce qui est observé à Ornans, on note une augmentation sensible des concentrations de contaminants dans les MES récoltés à l'aval de la STEP par rapport à l'amont.

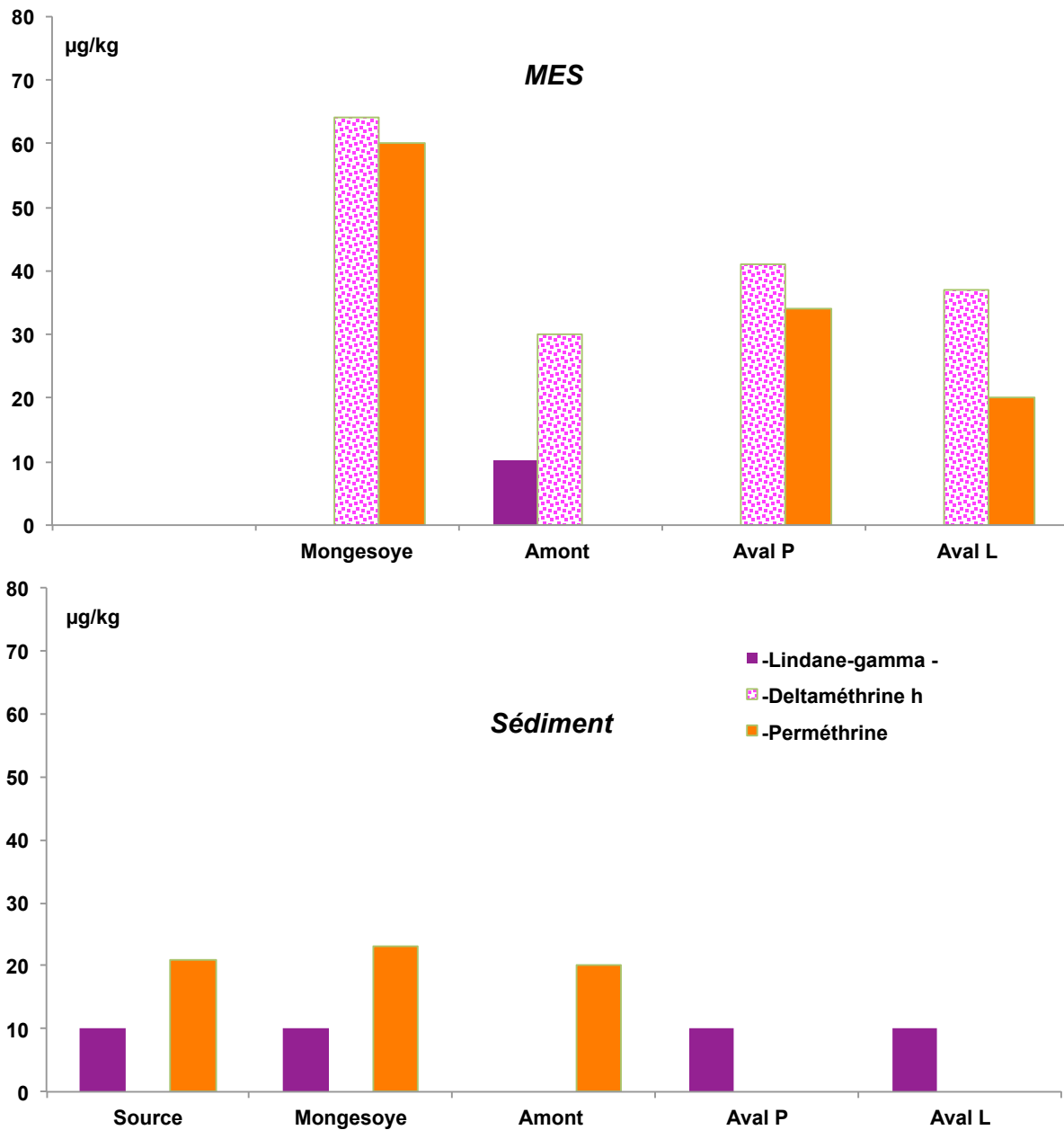


Figure 10. Concentrations des pesticides quantifiés dans les MES et les sédiments prélevés en mars 2014 à l'amont et à l'aval de la STEP d'Ornans (durant cette campagne les MES n'ont pu être piégées à la source).

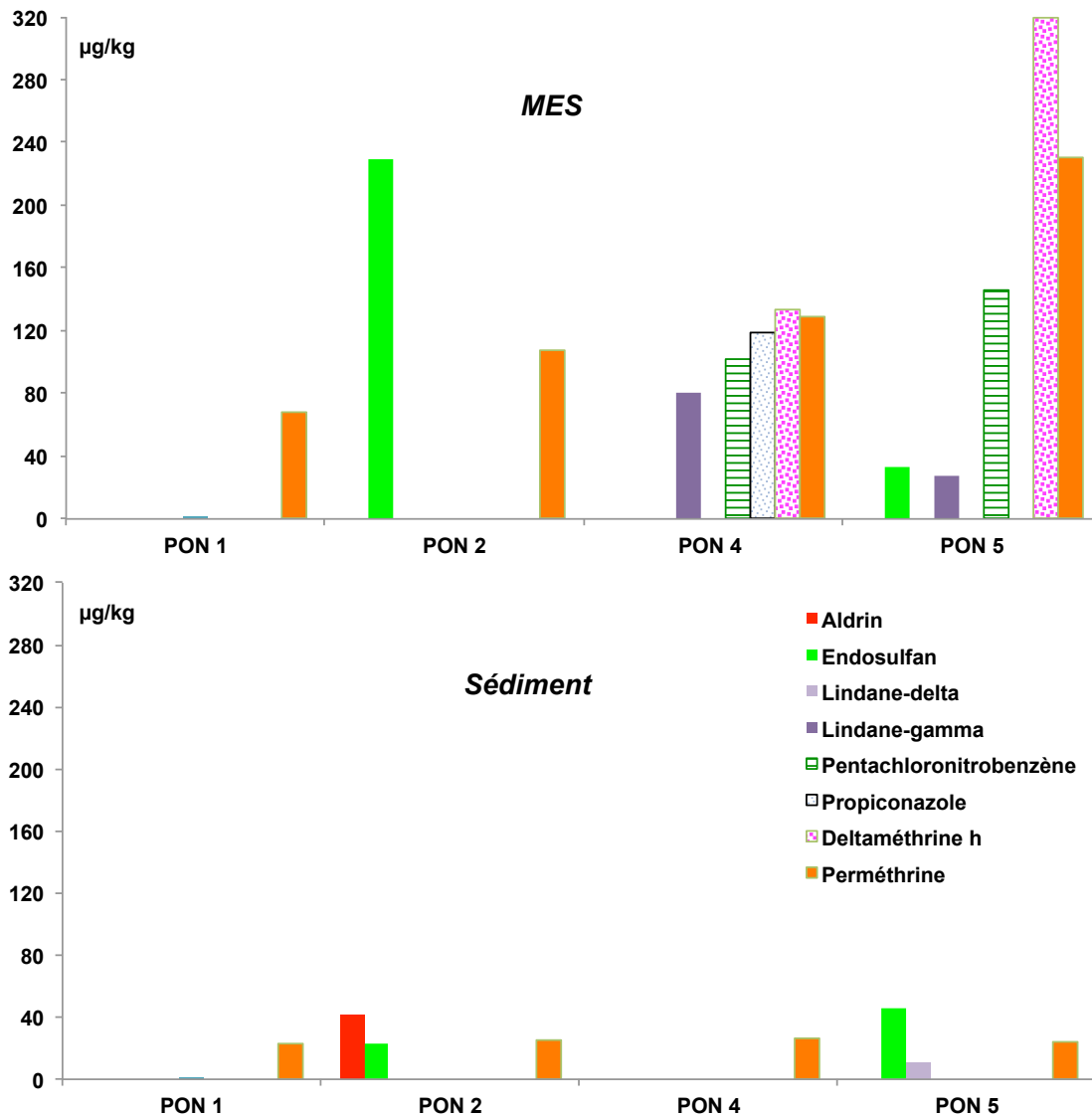


Figure 11. Concentrations en pesticides mesurées dans les MES et les sédiments prélevés en avril 2014 à l'amont (PON1 et PON2) et à l'aval (PON3 et PON4) de la STEP de Pontarlier.

Ces résultats montrent que les MES constituent des voies importantes de transfert des contaminants. En règle générale, les taux de contamination des MES sont plus élevés que ceux des sédiments correspondants. Ceci correspond vraisemblablement à des capacités d'adsorption de molécules hydrophobes plus fortes pour les MES, en lien avec leur plus grande richesse en matière organique.

A l'occasion d'une deuxième campagne additionnelle effectuée en septembre 2014, l'intensité et la diversité des contaminants véhiculés par les MES ont pu être précisées pour les deux sites (Fig. 12). Il est remarquable de constater que les prélèvements de MES effectués en amont des STEP, y compris ceux en amont des

agglomérations (PON1, ORN1 Montgesoye), sont contaminés par plusieurs pesticides (DDE-op, dieldrine, lindane, tébuconazole, perméthrine ; Fig. 12). Cette campagne a également confirmé que les STEP ne déterminaient pas en aval une augmentation significative des concentrations en pesticides dans les MES.

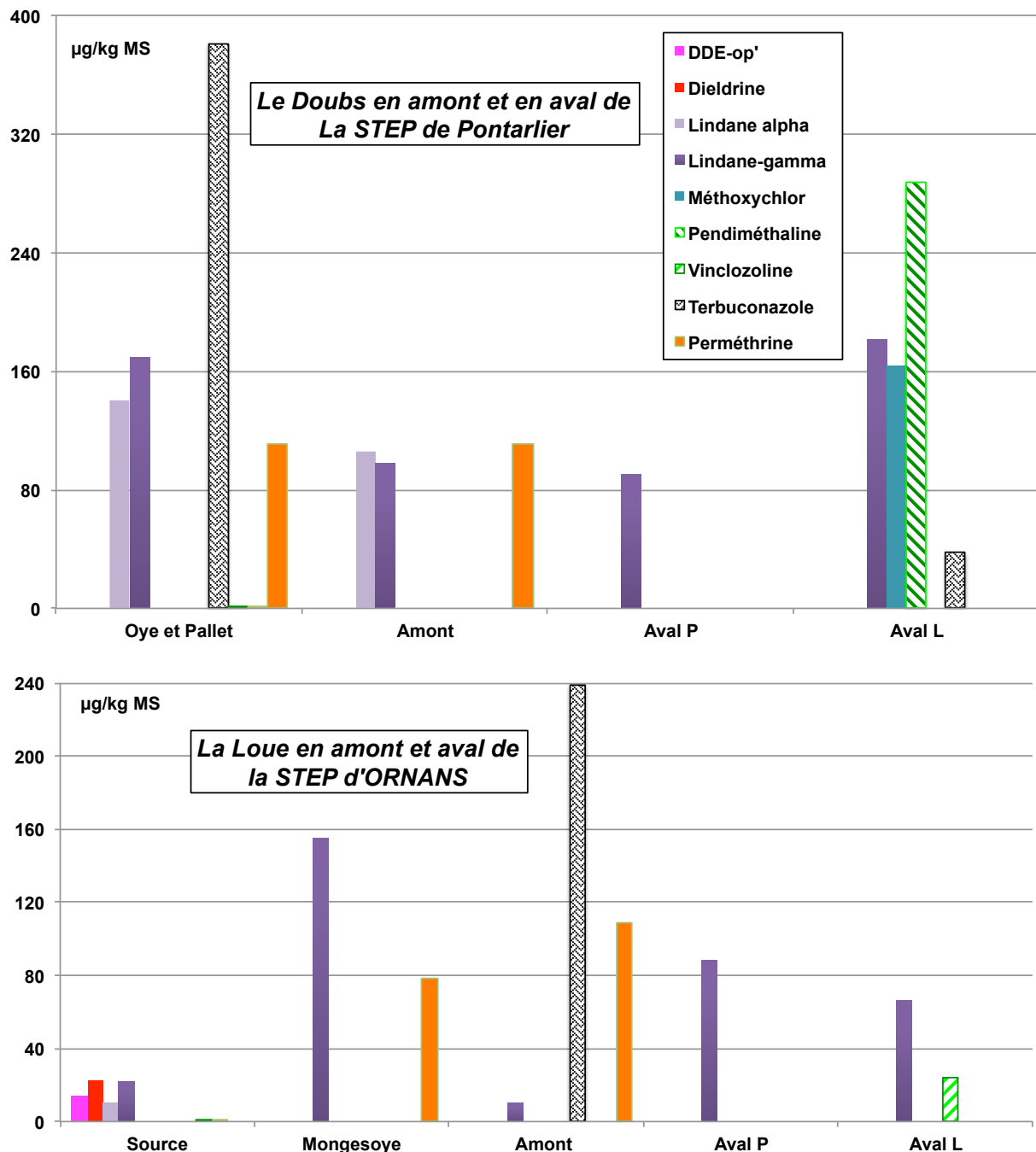


Figure 12. Concentrations des 9 pesticides quantifiés parmi les 32 recherchés dans les MES prélevées en septembre 2014 à l'amont et à l'aval des STEP de Pontarlier et d'Ornans.

Conclusions

Les campagnes additionnelles d'analyses de pesticides ciblées au voisinage des STEP montrent que ces installations ne provoquent pas d'accroissement des contaminations en pesticides à l'aval de leurs rejets.

Les contaminants présents dans les MES et les sédiments sont variés.

Aucune des stations de la Loue échantillonnée au cours de ces campagnes n'est indemne de contamination mais il n'est pas possible de dégager des motifs simples décrivant la variabilité spatiale des contaminations de ces matrices.

Les MES présentent de manière générale des concentrations en contaminants supérieures à celles rencontrées dans les sédiments et a fortiori dans la masse d'eau.

Or, il s'agit d'une matrice qui est dispersée dans l'ensemble de la masse d'eau. De ce fait, la contamination des MES par les contaminants adsorbés en leur sein peut conduire à une large exposition des organismes aquatiques aux contaminants par contact ou par ingestion.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sédiments et les MES au voisinage des STEP de Pontarlier et d'Ornans

Des investigations ont également été effectuées concernant la contamination des sédiments et des MES prélevés à l'amont et à l'aval des STEP par les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Ces travaux ont donné lieu à la publication d'un article dans *Environmental Science and Pollution Research* (CHIFFRE et al. 2015). Le texte complet est fourni dans l'Annexe 5. Seuls les principaux résultats et les principales conclusions sont exposés dans la synthèse opérationnelle présentée ci-dessous.

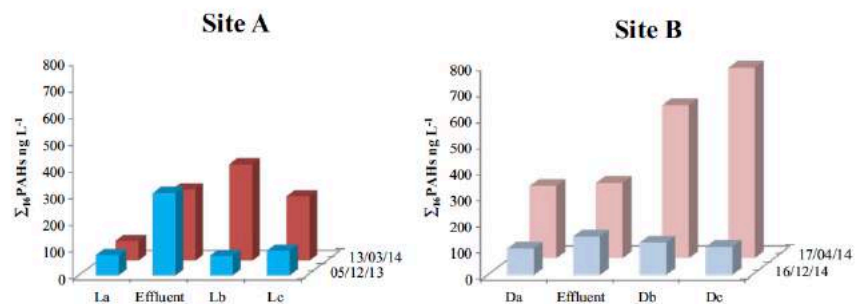
Le travail a pour objectif d'étudier les variations des niveaux de HAP dans trois matrices - eaux de surface, matières en suspension et sédiments – à l'amont et à l'aval des rejets des STEP de Pontarlier et d'Ornans. Les relations existant entre les concentrations trouvées dans ces différentes matrices ont également étudiées.

HAP dans les eaux de surface

La somme des concentrations des 16 HAP ($\sum_{16}\text{PAHs}$) dans les eaux de surface varie entre 73,5 et 728 ng L⁻¹. En décembre 2013, la somme $\sum_{16}\text{PAHs}$ est du même ordre de grandeur dans les eaux de la Loue et du Doubs (74,08 – 93,07 ng L⁻¹) et aucune différence n'est sensible entre les prélèvements amont et aval (Fig.3, Chiffre et al.

2015). Durant la campagne du printemps 2014, les niveaux de HAP dans les deux rivières sont plus élevés qu'en décembre 2013. Les concentrations s'échelonnent entre 73,52 et 358,91 ng L⁻¹ dans la Loue et entre 273,92 et 728,02 ng L⁻¹ dans le Doubs. Au cours de cette seconde campagne, la somme Σ_{16} PAHs est plus élevée à l'aval des rejets qu'à l'amont. Les HAP majeurs mesurés dans les eaux sont les mêmes dans les deux sites et les deux campagnes. Les HAP légers (à 2 ou 3 cycles) sont les plus abondants. Nos résultats indiquent que les niveaux en HAP dans les eaux superficielles de la Loue et du Doubs sont faibles comparés à ceux rapportés par ailleurs dans la littérature, notamment en Asie. Les concentrations élevées des eaux de la Loue et du Doubs comparées à celles des effluents sont vraisemblablement liées à l'influence d'autres sources, tels que des rejets d'effluents non traités, des dépôts atmosphériques ou des ruissellements de surface.

Fig. 3 Sum of the 16 US EPA PAH concentrations (Σ_{16} PAHs, ng L⁻¹) in effluent and surface water from the Loue (site A; La, Lb and Lc) and the Doubs river (site B; Da, Db and Dc), sampled in winter 2013 and spring 2014



HAP dans les effluents

La somme Σ_{16} PAHs dans les effluents de la STEP d'Ornans varie entre 94,72 et 306,29 ng L⁻¹. La somme Σ_{16} PAHs présente des niveaux similaires dans les effluents de la STEP de Pontarlier (85,44 – 313,10 ng L⁻¹). Quelle que soit la période d'échantillonnage (hiver, printemps), les niveaux de HAP trouvés dans les effluents sont du même ordre de grandeur. Dans cette matrice, ce sont les HAP de faible poids moléculaire qui sont les plus abondants et c'est le phénanthrène qui présente la concentration la plus élevée. Les niveaux de HAP mesurés dans les effluents des deux stations d'épuration étudiées sont du même ordre que ceux rapportés pour d'autres STEP dans le monde.

HAP dans les matières en suspension

Dans les matières en suspension, la somme des HAP (Σ_{16} PAHs) est comprise entre 690,7 et 2463 μg kg⁻¹ MS (cf. Tableau 4, CHIFFRE et al. 2015). Dans la Loue, elle varie entre 749,62 μg kg⁻¹ MS à l'amont de la STEP et 1344,78 μg kg⁻¹ MS à l'aval. La somme Σ_{16} PAHs est plus élevée dans le Doubs avec une plage de variation de 2359,69 à 2463,04 μg kg⁻¹ MS. Dans les deux rivières, les substances les plus abondantes sont le fluoranthène, le chrysène et le pyrène. Quelle que soit la position du prélèvement par rapport à la STEP, les niveaux observés dans le Doubs sont

toujours très supérieures à ceux trouvés dans la Loue. Les teneurs mesurées dans les MES de ces deux rivières sont en accord avec celles rapportées dans d'autres études, portant sur des cours d'eaux et des STEP de taille plus importante (Seine et son estuaire par exemple). A l'aval de la STEP d'Ornans, les MES sont enrichies en HAP, ce qui n'est pas le cas à l'aval de celle de Pontarlier.

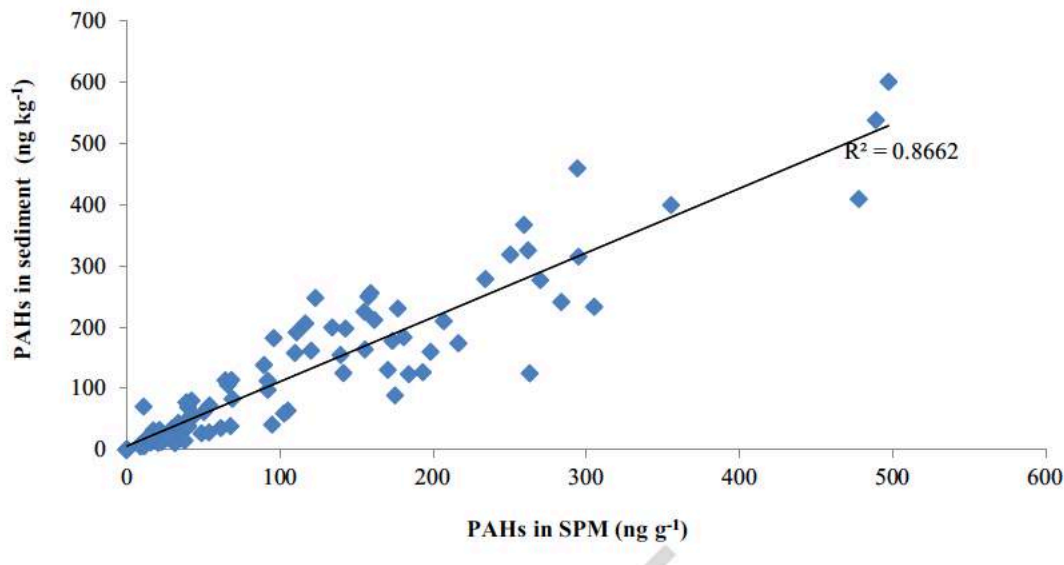
HAP dans les sédiments

Dans les sédiments, la somme $\sum_{16} \text{PAHs}$ varie entre 690,7 et 3625 $\mu\text{g kg}^{-1}$ MS. Dans la Loue, le niveau le plus élevé est enregistré à l'aval immédiat de la STEP. Dans le Doubs, la station aval immédiat présente le sédiment le moins contaminé alors que c'est la station aval lointain qui est la plus contaminée par les HAPs. Comme dans les MES, les substances les plus abondantes dans le sédiment sont le fluoranthène, le chrysène et le pyrène, et ce quel que soit l'emplacement du prélèvement par rapport à la STEP.

A l'image de ce qui est observé pour les MES, les sédiments sont plus contaminés à l'aval immédiat de la STEP d'Ornans qu'à l'amont. Les teneurs mesurées dans les sédiments du Doubs et de la Loue sont similaires à celles mesurées à l'aval de la STEP de Marseille. Les résultats obtenus indiquent que les rejets des deux STEP contribuent vraisemblablement à la contamination globale des deux cours d'eau.

Corrélation MES - sédiment

Une corrélation significative a été mise en évidence entre la teneur en HAP des matières en suspension et celle des sédiments. Ceci indique que les MES constitue un indicateur pertinent pour évaluer les contaminations lorsque les conditions hydrologiques (turbulence, resuspension, ruissellement..) empêchent ou perturbent la sédimentation. En outre, les MES représentent une matrice intégratrice capable de fournir des informations sur la contamination globale se produisant pendant une période de temps déterminée alors que les mesures dans les eaux de surface ne fournissent que des données instantanées.



Toxicité des HAP

Dans la Loue, les concentrations mesurées dans les eaux de surface et les effluents en hiver sont inférieures aux standards de qualité environnementale (EQS) de la Directive Cadre sur l'Eau et sont en dessous des repères de toxicité aiguë et chronique disponibles dans la littérature (cf. Tableau 4, CHIFFRE et al. 2015) et ne sont donc pas considérés comme nocifs pour les organismes aquatiques.

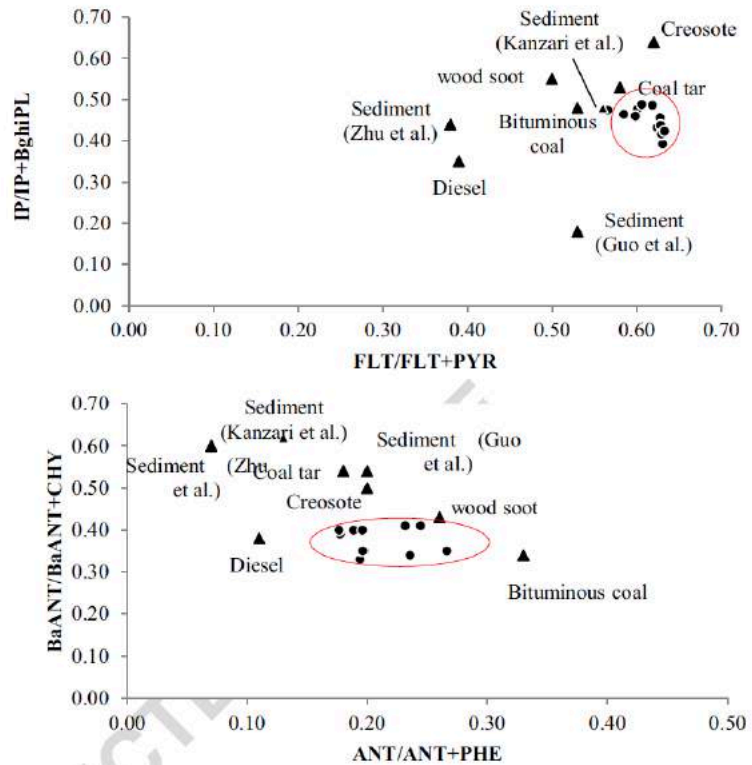
Dans la Loue, les teneurs dans les sédiments prélevés à l'aval de la STEP dépassent les TEC (*Threshold Effect Concentrations*) rapportées par MACDONALD et al. 2000b) pour le pyrène, le benzo(a)anthracène ainsi que pour le chrysène, ce qui est également le cas pour les teneurs des MES en benzo(a)anthracène et en chrysène.

Dans le Doubs, tous les échantillons de MES et de sédiment présentent des sommes Σ_{16} PAHs supérieures à la TEC qui vaut 1610 $\mu\text{g kg}^{-1}$ MS.

Sources de HAP

Différents rapports de concentrations ont été calculés afin d'évaluer l'origine possible des HAP présents dans les MES et les sédiments. Les résultats suggèrent que les HAP présents dans les cours d'eau étudiés pourraient avoir pour origine l'utilisation de combustibles fossiles. La composition en HAP des prélèvements effectués dans la Loue et le Doubs suggère également une proximité de composition chimique avec les HAP produits lors de l'utilisation de goudrons de houille et de charbon bitumineux. D'autres indicateurs montrent une proximité avec les HAP des suies de bois.

Fig. 5 Comparison of FLT/FLT+PYR versus IP/IP+BghiPL ratios and ANT/ANT+PHE versus BaANT/BaANT+CHY. Data from the present study (dots) and the literature (triangles; data from Kanzari et al. 2014; Zhou et al. 1999; Guo et al. 2007; Yunker et al. 1996)

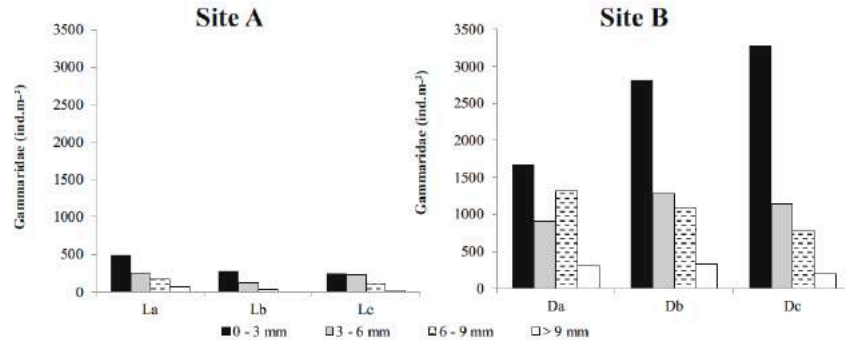


Densité de populations de gammares

Les structures de populations des gammares à l'amont et à l'aval des deux STEP sont différentes (Fig. 6, CHIFFRE et al. 2015). Les densités trouvées dans la Loue sont faibles (<1000 individus m^{-2}) et les densités les plus faibles sont rencontrées à l'aval du rejet de la STEP. Dans le Doubs, les densités sont plus élevées, de l'ordre de 4000 à 5000 individus m^{-2}) et les densités les plus faibles sont enregistrées à l'amont du rejet. Il est probable que ces effets soient liés à une richesse plus grande en nutriments et en matière organique sous l'effet du rejet.

Les faibles densités de Gammares rapportées dans la Loue sont peut-être liées à la forte sensibilité des juvéniles aux contaminants. Ces densités plus faibles peuvent également correspondre à une plus grande disponibilité des HAP et des autres contaminants hydrophobes, induite par des teneurs plus faibles en matière organique par comparaison à ce qui est observé dans le Doubs.

Fig. 6 Density of Gammaridae (ind m⁻²) upstream and downstream of the WWTPs for each developmental stage: juveniles (<3 mm) in *black*, immature (3–6 mm) in *grey*, adults (6–9 mm) in *dotted lines* and old adults (*white*)



Conclusions

Les investigations menées à l'amont et à l'aval des STEP montrent que les rejets peuvent contribuer à la contamination en HAP de la Loue et du Doubs. Cependant les niveaux de HAP trouvés dans les deux rivières reflètent la contamination générale des bassins versants et ne sont pas particulièrement dépendants des HAP apportés par les rejets.

Dans le même temps, des perturbations sont enregistrées dans la structure des populations de gammares, mais il n'est pas possible d'établir une stricte relation de causalité en raison de l'existence de facteurs de confusion.

Nos résultats montrent aussi que lorsque l'évaluation de la qualité des eaux n'est basée que sur des mesures réalisées dans les eaux de surface, ces données n'indiquent pas de contamination marquée par les HAP dans les deux rivières étudiées. Cependant, en utilisant les informations recueillies sur les MES et les sédiments, nous avons mis en évidence des teneurs en HAP excédant les valeurs guide disponibles dans la littérature. Nos résultats démontrent que les sédiments et les MES sont des matrices pertinentes qui méritent d'être prises en compte dans l'évaluation des contaminations des écosystèmes aquatiques par les HAP.

2.4. Contaminants émergents

Trente et une substances médicamenteuses et une centaine de pesticides ont été recherchées, à 2 reprises, dans les eaux du Doubs et de la Loue, en amont et en aval des 2 principales STEP du bassin versant ainsi que dans leurs rejets. Les analyses ont été réalisées par l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) pour les substances médicamenteuses et par le laboratoire *abl-analytics* SA pour les pesticides. L'ensemble des résultats est donné en Annexes 6 et 7.

Substances et résidus médicamenteux

Campagne du printemps 2014

Au printemps 2014 et en juin 2015, cinq échantillons d'eau de rivière et deux échantillons de rejets de STEP (PON3=EFFP et ORN3=EFFO) ont été prélevés, en mars pour le Doubs et en avril pour la Loue, sur les sites suivants :

- amont (PON2) et aval (PON4) de la STEP de Pontarlier et rejet de cette STEP ;
- source de la Loue ;
- source de la Loue (ORN1), amont (ORN2) et aval (ORN4) de la STEP d'Ornans et rejet de cette STEP.

Parmi les substances analysées (Tab. X), l'A-estradiol (hormone stéroïdienne), l'éconazole (antifongique), l'estriol (hormone stéroïdienne), le fénofibrate (agent hypolipémiant), la fluvoxamine (anti-dépresseur), le gestodène (progestatif de synthèse), le lévonorgestrel (progestatif de synthèse), la noréthindrone (contraceptif) n'ont jamais été détectés au cours de la campagne du printemps 2014.

23 des 31 substances médicamenteuses recherchées ont été détectées soit dans les rejets de l'une des deux STEP, soit dans les eaux du Doubs ou de la Loue (Tab. XI et Fig.13). Dans le cas du Doubs, 10 substances ont été décelées à l'amont contre 18 à l'aval du rejet de la STEP de Pontarlier qui en contenait 16. Dans le cas de la Loue, 13 substances ont été détectées dans la source, 16 à l'amont et 18 à l'aval du rejet de la STEP d'Ornans, qui montrait quant à lui la présence de 19 substances.

Selon les substances et les sites, les concentrations varient de quelques unités à plusieurs milliers de ng par litre. Que ce soit dans les effluents rejetés ou dans les eaux de surface, les plus fortes teneurs sont mesurées pour le diclofénac, le sulfaméthoxazole et la carbamazépine.

Pour la très grande majorité des substances détectées, les concentrations dans les effluents sont supérieures à celles mesurées dans les eaux de surface. Le paracétamol constitue une exception notable puisqu'il n'est pas détecté dans les effluents alors qu'il est systématiquement présent dans les eaux des deux rivières. La progestérone est également quantifiée dans les eaux de la Loue et du Doubs (PON4 et ORN4) alors qu'elle n'est pas détectée dans les effluents correspondants. Il serait intéressant d'obtenir des informations pour déterminer s'il s'agit d'un

abattement par les procédés épuratoires ou si d'autres utilisations peuvent rendre compte de la présence de ces résidus médicamenteux dans les eaux des deux rivières ou de leur absence dans les effluents.

Substances	Classe pharmaceutique	NQE CMA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	NQE MA ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Androstènedione	Hormone	nd	nd
Aténolol	Béta bloquant	330	150
B estradiol	Hormone	nd	0.4
Bézafibrate	Agent hypolipémiant	76	0.46
Carbamazépine	Antiépileptique	2550	0.5
Ciprofloxacine	Antibiotique	363	89
Diclofénac	Anti-inflammatoire non stéroïdien	nd	0.05
Econazole	Antifongique	nd	nd
Estrone	Hormone œstrogène	nd	3.6
Fénofibrate	Agent hypolipémiant	nd	nd
Fluvoxamine	Antidépresseur	nd	nd
Furosémide	Diurétique	nd	nd
Ibuprofène	Anti-inflammatoire non stéroïdien	23	0.3
Kétoprofène	Anti-inflammatoire non stéroïdien	nd	nd
Lorazépam	Anxiolytique	nd	nd
Métronidazole	Antibiotique	nd	nd
Naproxène	Anti-inflammatoire non stéroïdien	370	1.7
Ofloxacine	Antibiotique	nd	nd
Oxazépam	Anxiolytique	nd	nd
Paracétamol	Antalgique	nd	nd
Progestérone	Hormone	nd	nd
Propranolol	Béta bloquant	12000	160
Roxithromycine	Antibiotique	nd	nd
Sulfaméthoxazole	Antibiotique	2.7	0.6
Testostérone	Hormone	nd	nd
Triméthoprime	Antibiotique	1100	60

Tableau X. Liste des 26 substances détectées dans les eaux de la Loue ou du Doubs ou dans les rejets des deux STEP de Pontarlier et d'Ornans au cours de 2 campagnes de prélèvements effectuées aux printemps 2014 et 2015 ; normes de qualité environnementale proposées par le Centre Suisse d'Eco-toxicologie Appliquée EAWAG EPFL (2014),

(<http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege>)

NQE : Normes de qualité environnementale ; CMA : concentration maximale admissibles (exposition aiguë) ; MA : maximum admissible en moyenne annuelle (exposition chronique).

Substance ng L ⁻¹	LOD	LOQ	PON2	PON3	PON4	Source	ORN2	ORN3	ORN4
Androstènedione	0,1	0,2	nd	nd	nd	nd	<LOQ	nd	nd
Aténolol	0,03	0,1	nd	324,1	114,6	nd	2,8	324,5	19,6
B estradiol	0,1	0,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bézafibrate	0,8	2,6	nd	15,6	<LOQ	nd	<LOQ	27	11,2
Carbamazépine	0,1	0,2	1,1	442,5	148,3	1,9	2,2	811,4	56,8
Ciprofloxacine	1	3,3	nd	nd	nd	nd	nd	<LOQ	>LOQ
Diclofénac	0,5	1,8	nd	965,7	300,5	<LOQ	<LOQ	2476,3	166,5
Estrone	0,03	0,1	3,8	10	29,2	2,1	3,9	44,2	5,7
Furosémide	30,4	101,2	nd	nd	nd	nd	nd	<LOQ	nd
Ibuprofène	0,2	0,6	<LOQ	nd	<LOQ	<LOQ	<LOQ	526,7	28,3
Kétoprofène	1,5	5	39,4	143	45	39	46,2	107,2	44,5
Lorazepam	0,7	2,2	nd	28,6	3,9	nd	nd	41,4	8,8
Métronidazole	0,4	1,4	nd	35,8	nd	nd	nd	31,5	<LOQ
Naproxène	4,6	15,3	nd	254,6	<LOQ	nd	nd	355,3	<LOQ
Ofloxacine	0,1	0,2	1,3	18,3	2	0,7	3,2	47,7	4,2
Oxazépam	0,2	0,5	>LOQ	>LOQ	>LOQ	>LOQ	>LOQ	>LOQ	>LOQ
Paracétamol	26	86,5	120,7	nd	273,6	131,7	158	nd	138,9
Progestérone	0,4	1,3	nd	nd	11,3	nd	1,5	nd	nd
Propranolol	0,9	3	<LOQ	1,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,8	<LOQ
Roxithromycine	0,03	0,1	nd	>LOQ	>LOQ	nd	nd	>LOQ	nd
Sulfaméthoxazole	0,1	0,2	nd	655,7	125,8	1,5	nd	1380,4	72,9
Testostérone	0,2	0,7	nd	nd	nd	<LOQ	<LOQ	nd	nd
Triméthoprim	0,03	0,1	0,3	61,6	13,8	0,1	0,3	241,2	15,5
Nb subst. détectées			10	16	18	13	16	19	18

LOD seuil de détection eau de surface

LOQ : seuil de quantification

nd non détecté, inférieure au seuil de détection

< LOQ détecté et inférieure au seuil de quantification

> LOQ : quantifiable mais non quantifié en raison d'un problème d'étalonnage

En bleu : valeurs dépassant la concentration chronique maximale admissible dans les rejets de STEP.

En rouge : valeur dépassant la concentration maximale admissible chronique pour les eaux de rivière ou la concentration maximale admissible aigue pour les rejets de STEP (Normes de Qualité Environnementale proposées par le Centre Suisse d'Eco-toxicologie ; cf. tableau XI).

Tableau XI. Concentrations des 23 substances médicamenteuses détectées parmi les 31 substances recherchés dans les rejets des STEP de Pontarlier (PON3) et d'Ornans (ORN3) et dans les rivières à l'amont (PON2 pour le Doubs, Source et ORN1 pour la Loue) et à l'aval de ces rejets (PON4 pour le Doubs, ORN4 pour la Loue) au printemps 2014 ; unités : ng L⁻¹.

Dans l'ensemble des prélèvements effectués, les concentrations décelées dans les eaux des deux rivières restent toute inférieures aux valeurs citées dans la littérature comme susceptibles d'affecter à court terme le développement harmonieux des organismes aquatiques (CSEA EAWAG EPFL, 2014, Tab. X).

Résidus médicamenteux dans les eaux de la Loue et du Doubs et dans des effluents de STEP (Pontarlier et Ornans), avril 2014

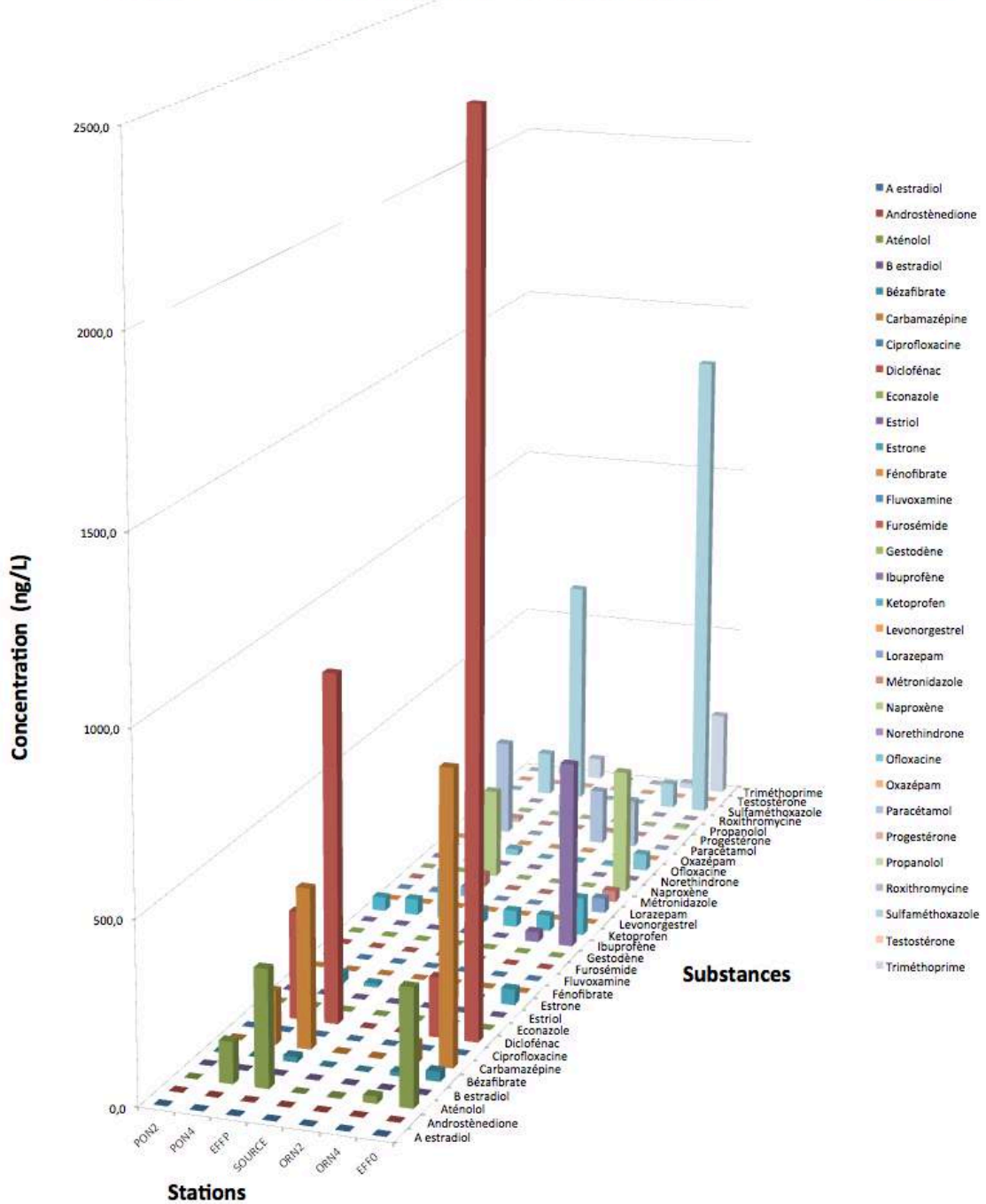


Figure 13. Concentrations en résidus médicamenteux dans les eaux de la Loue (Source ; ORN2 = amont STEP ; ORN4 = aval STEP) et du Doubs (PON2 = amont STEP ; PON4 = aval STEP) et dans des effluents de STEP (EFFP = STEP Pontarlier ; EFFO = effluent Ornans) échantillonnés en avril 2014.

Campagne du printemps 2015

Au printemps 2015, une nouvelle campagne de prélèvement et d'analyses de 5 échantillons d'eau de rivière et de deux échantillons de rejets de STEP a été effectuée sur les mêmes sites, à la faveur d'un étiage succédant à une forte crue.

A nouveau, 23 substances sur 30 ont été détectées dont 20 étaient communes à la campagne du printemps 2014 (Tab. XII et Fig.14).

Parmi les substances analysées, l'A-estradiol, le B-estradiol, la ciprofloxacine, l'estriol, le gestodène, le lévonorgestrel, la noréthindrone et la progestérone n'ont jamais été détectés au cours de la campagne du printemps 2015.

Les 3 substances trouvées aux concentrations les plus élevées sont les mêmes que celles qui avaient été trouvées lors de la campagne du printemps 2014 : diclofénac, carbamazépine, sulfaméthoxazone. Pour 2 de ces 3 molécules (diclofénac et sulfaméthoxazone) les teneurs observées durant cette deuxième campagne sont inférieures à celles qui ont été mesurées en mars-avril 2014. En outre, le nombre de substances médicamenteuses détectées dans les eaux de rivière à l'aval des STEP était également moins élevé dans les prélèvements de juin 2015. L'intensité et la fréquence des contaminations par les résidus médicamenteux enregistrées dans les eaux de surface sont en règle générale plus faibles au printemps 2015 par rapport à l'année précédente, ce qui est vraisemblablement lié aux conditions hydrologiques.

Comme l'année précédente, au printemps 2015, les concentrations de la plupart des substances médicamenteuses mesurées dans les effluents sont supérieures à celles mesurées dans les eaux de surface. Le paracétamol constitue ici encore une exception notable puisqu'il n'est pas détecté dans les effluents alors qu'il est systématiquement présent dans les eaux des deux rivières. La progestérone n'est jamais détectée dans les eaux de la Loue et du Doubs et les effluents, alors que de l'éconazole est quantifié dans les eaux prélevées à l'amont de la STEP d'Ornans. Ici encore, il serait intéressant de savoir s'il s'agit d'un artefact ou si un usage de cette molécule autre qu'en médecine humaine peut rendre compte de l'observation.

Si l'on compare, substance par substance, les concentrations trouvées dans les effluents au cours des deux campagnes annuelles, il apparaît que pour une série de substances (par exemple la carbamazépine, le lorazépam, l'ofloxacine, l'oxazépam) les teneurs mesurées en 2015 dans les effluents des deux stations sont supérieures à celles présentes en 2014. Pour d'autres substances (par exemple, le diclofénac, le métronidazole, le naproxène ou le sulfométhoxazole), c'est au contraire les teneurs enregistrées dans les effluents en 2014 qui sont les plus élevées. D'après les normes de qualité environnementales proposées par le Centre Suisse d'Ecotoxicologie Appliquée (2014), les teneurs en diclofénac et en estrone retrouvées dans le Doubs et la Loue au printemps 2014 à l'aval des rejets sont susceptibles de produire des effets écotoxiques à long terme.

Résidus médicamenteux dans les eaux de la Loue et du Doubs
et dans des effluents de STEP (Pontarlier et Ornans), juin 2015

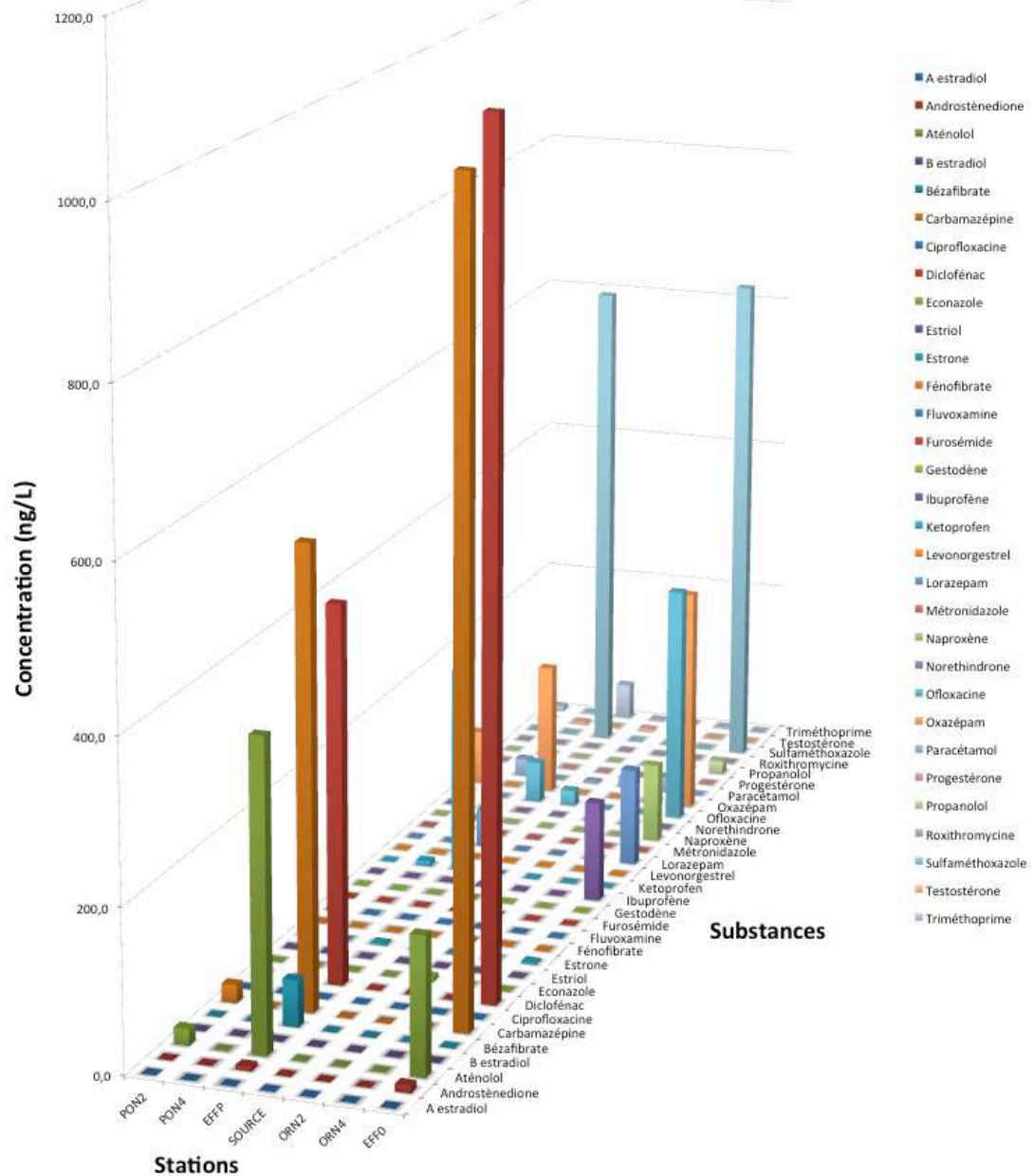


Figure 14. Concentrations en résidus médicamenteux dans les eaux de la Loue (Source ; ORN2 = amont STEP ; ORN4 = aval STEP) et du Doubs (PON2 = amont STEP ; PON4 = aval STEP) et dans des effluents de STEP (EFFP = STEP Pontarlier ; EFO = effluent Ornans) échantillonnés en juin 2015.

Substance ng L ⁻¹	Eau de surface		Rejets Step		DOUBS			LOUE			
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	PON2	PON3	PON4	Scé	ORN2	ORN3	ORN4
Androstènedione	0,1	0,3	3,8	4,8	nd	5,6	nd	nd	nd	9,1	nd
Aténolol	0,5	1,5	7	23	20,4	381	nd	nd	nd	169,5	nd
Bézafibrate	0,5	1,7	31	38,4	nd	57,6	nd	nd	nd	< LOQ	nd
Carbamazépine	0,02	0,05	0,03	0,1	22,4	566	0,2	< LOQ	< LOQ	1007	< LOQ
Diclofénac	0,8	2,7	130	171	nd	467	nd	nd	nd	1055	nd
Econazole	0,2	0,5	2,82	9,3	nd	nd	nd	nd	5,9	nd	nd
Estrone	0,03	0,1	0,4	1,2	0,1	2,4	< LOQ	nd	< LOQ	2,6	nd
Fénofibrate	0,04	0,1	1,9	6,3	nd	nd	nd	nd	< LOQ	nd	nd
Fluvoxamine	0,8	2,6	3,2	10,5	nd	nd	nd	nd	< LOQ	nd	nd
Furoséide	9,5	31,4	285	414	nd	< LOQ	nd	nd	nd	< LOQ	nd
Ibuprofène	0,6	2,1	4,8	9,8	nd	nd	nd	nd	nd	126	nd
Kétoprofen	0,2	0,7	15	16	nd	260,5	6,5	nd	nd	< LOQ	nd
Lorazépam	0,04	0,1	0,2	0,5	< LOQ	47,4	nd	nd	nd	123,5	nd
Métronidazole	3,7	12,2	272,7	900	nd	< LOQ	< LOQ	nd	nd	< LOQ	nd
Naproxène	1,5	5,1	12,7	19,2	nd	< LOQ	nd	nd	nd	100,1	nd
Ofloxacin	0,06	0,2	1,5	4,6	< LOQ	53	< LOQ	20	nd	303	nd
Oxazépam	0,2	0,5	3,2	9,6	69,6	167,5	nd	nd	nd	286,5	nd
Paracétamol	2,3	7,7	75,9	130,3	12,2	nd	22,6	2,1	13,1	nd	19,6
Propanolol	0,04	0,1	1,1	3,3	nd	< LOQ	4	0,1	< LOQ	17,5	0,2
Roxithromycine	0,6	1,9	9,4	10,6	nd	nd	nd	< LOQ	nd	nd	nd
Sulfaméthoxazole	0,04	0,1	0,4	1	< LOQ	615	< LOQ	< LOQ	< LOQ	640	< LOQ
Testostérone	0,2	0,6	6	15	3	nd	2,6	2,8	2,9	nd	< LOQ
Triméthoprim	0,03	0,1	6,8	8,2	5,9	46,4	1,3	1,4	1,3	< LOQ	1,3
Nb subst. détectées					10	16	9	8	10	17	6

LOD seuil de détection eau de surface

LOQ : seuil de quantification

nd non détecté, inférieure au seuil de détection

< LOQ détecté et inférieure au seuil de quantification

> LOQ : quantifiable mais non quantifié en raison d'un problème d'étalonnage

En bleu : valeurs dépassant la concentration chronique maximale admissible dans les rejets de STEP.

En rouge : valeur dépassant la concentration maximale admissible chronique pour les eaux de rivière ou la concentration maximale admissible aiguë pour les rejets de STEP (Normes de Qualité Environnementale proposées par le Centre Suisse d'Ecotoxicologie ; cf. tableau XI).

Tableau XII. Concentrations des 23 substances médicamenteuses détectées parmi les 31 substances recherchées dans les rejets des STEP de Pontarlier (PON3) et d'Ornans (ORN3) et dans les rivières à l'amont (PON2 pour le Doubs, Source et ORN1 pour la Loue) et à l'aval de ces rejets (PON4 pour le Doubs, ORN4 pour la Loue) au printemps 2015 ; unités : ng L⁻¹.

En outre, les effets à court ou long terme de ces substances et de leurs mélanges sur les organismes aquatiques sont encore très mal connus. Il faut noter aussi que plusieurs de ces substances comme les antibiotiques, les anti-inflammatoires voire certaines hormones sont aussi susceptibles d'être utilisés en médecine vétérinaire. Il convient de souligner que si les résultats disponibles permettent de dégager certaines tendances, le faible nombre d'analyses réalisées ne permet pas d'élaborer une vision exhaustive des contaminations par les résidus médicamenteux dans les deux rivières étudiées.

Pesticides dans les eaux et les effluents

Campagne du printemps 2014

Des prélèvements ont été effectués dans les eaux de la LOue et dans les effluents de la STEP d'Ornans afin d'analyser leurs concentrations en pesticides. Les résultats sont fournis dans l'annexe 7. Seuls quelques traces d'atrazine (10 ng L^{-1}), de lindane (20 ng L^{-1}) et de terbutryne (12 ng L^{-1}) ont été détectées dans les rejets de STEP, tandis que du diazinon (20 ng L^{-1}) a été détecté dans la Loue à l'aval de la STEP.

Remarque

Pour une grande partie des pesticides recherchés dans les eaux de rivières et dans les rejets, les limites de détection et de quantification des techniques analytiques disponibles sont supérieures aux seuils d'effets toxiques probables sur la faune aquatique (Tab. XIII). Ainsi, les seuils de qualité environnementale préconisés par les normes européennes sont nettement inférieurs au nanogramme par litre pour la cyperméthrine (INERIS, 2014) alors que le seuil de quantification est de 100 ng/L . Parallèlement, selon le Conseil Canadien pour l'Environnement (2013) les concentrations en deltaméthrine et chlorpyrifos ne devraient pas dépasser, respectivement, $0,4$ et $3,5 \text{ ng L}^{-1}$ alors que leurs seuils de détection s'élèvent, respectivement à 50 et à 20 ng L^{-1} .

Substance	LQ ng L^{-1}	INERIS 2014		CEQG 2013 Valeur guide
		NQE CMA	NQE MA	
Cyperméthrine	100	0,6	0,08	
Deltaméthrine	50			0,4
Chlorpyrifos	20			3,5

Tableau XIII. Comparaison des valeurs des limites de détection usuelles pour quelques pesticides et des seuils de qualité environnementale.

3. TRAVAUX EN COURS : QUANTIFICATION DES MES

Les approches conduites et les résultats obtenus jusqu'ici (cf. CHIFFRE et al. 2015) ont montré l'intérêt d'utiliser les MES pour détecter et quantifier les contaminants susceptibles d'impacter le fonctionnement du système aquatique. Les prélèvements et les mesures effectuées nous ont ainsi permis d'accéder aux concentrations de polluants véhiculés par les matières en suspension.

Afin de mieux évaluer les impacts possibles de ces contaminations, il est important de pouvoir évaluer les flux de MES transitant dans le cours d'eau et leurs variations. Pour mesurer les flux de MES, des sondes enregistrant la turbidité et la conductivité de l'eau ont été implantées sur 4 sites encadrant les rejets de deux STEP ainsi que dans la vasque de la source de la Loue. Les calibrations réalisées *in situ* ont montré que la turbidité mesurées par les sondes permettait d'apprécier la concentration en MES avec des marges d'erreur inférieure à 5 % (Fig. 15).

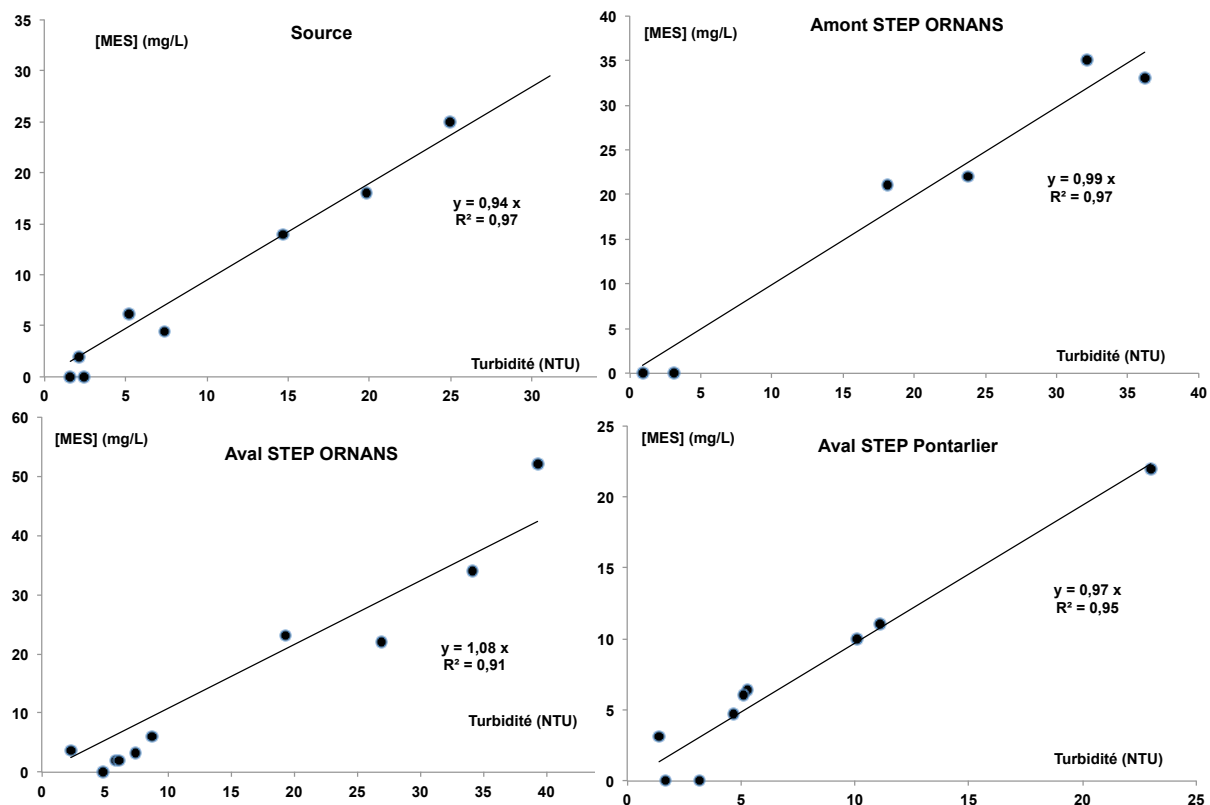


Figure 15. Corrélations entre les quantités de MES et les mesures de turbidité effectuées dans 4 stations

Les enregistrements commencés durant l'hiver 2014 / 2015 permettent de caractériser les épisodes de lessivage (Fig. 16 à 18). Dans le cas du Doubs à l'amont et à l'aval de la STEP de Pontarlier, les périodes de crues hivernales (fonte des neiges ou printanière (fortes pluies) se traduisent par des épisodes de turbidité

intense. Durant la période considérée, les rejets de la STEP enrichissent régulièrement la minéralisation du Doubs.

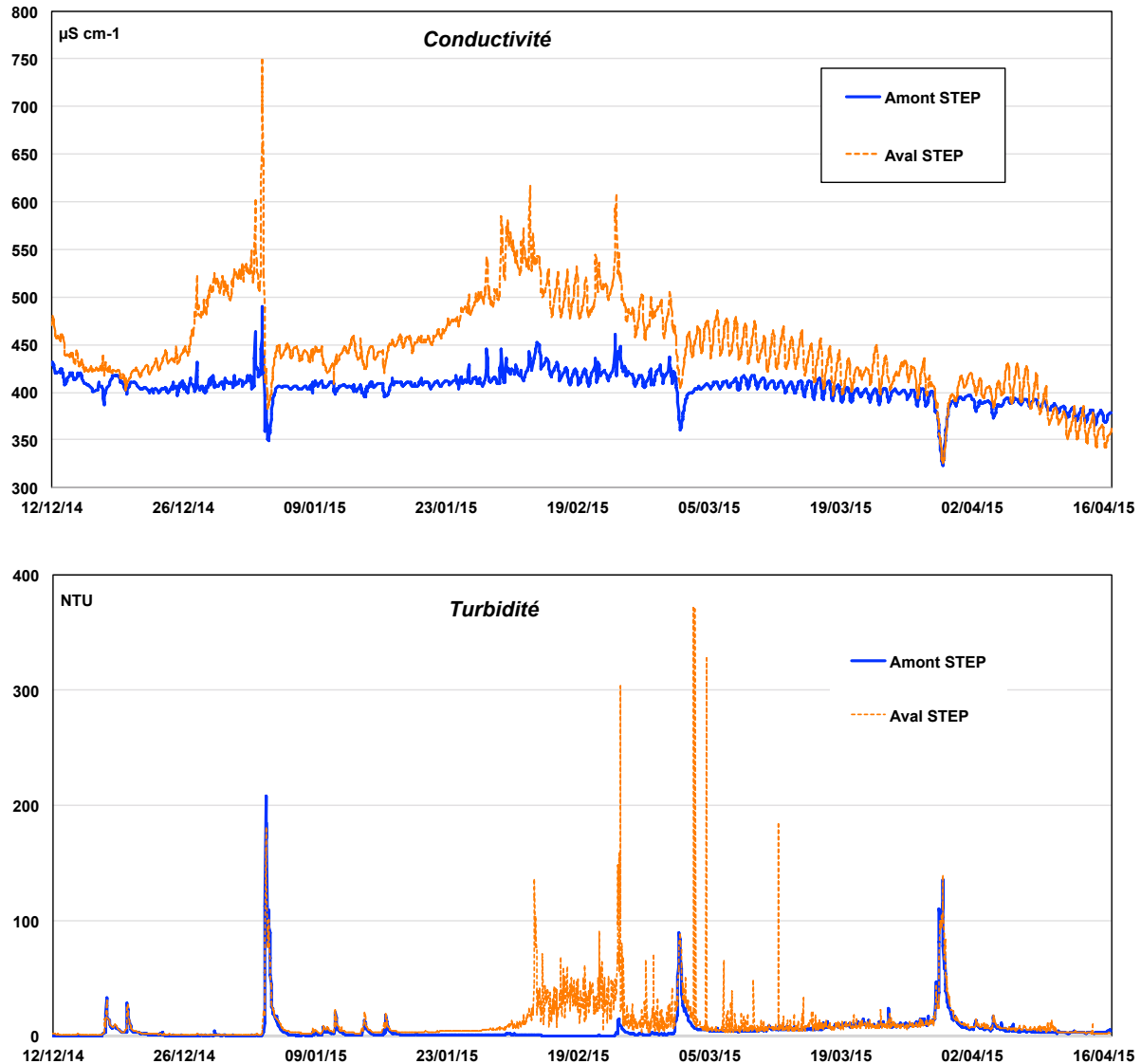


Figure 16. Variations de la turbidité et de la conductivité mesurées toutes les heures dans le Doubs à l'amont et à l'aval de la STEP de Pontarlier de l'hiver au printemps 2015

La turbidité enregistrée à la source montre l'importance du karst comme source de MES. Le rythme des principaux pics de turbidité est synchronisé sur celui du Doubs.

Dans le cas de la Loue en amont et en aval de la STEP d'Ornans, les épisodes de turbidité sont moins intenses que dans le Doubs à l'aval de Pontarlier, mais restent fréquents et significatifs. Lors des phases de décrues, on observe un léger accroissement de turbidité à l'aval du rejet de la STEP.

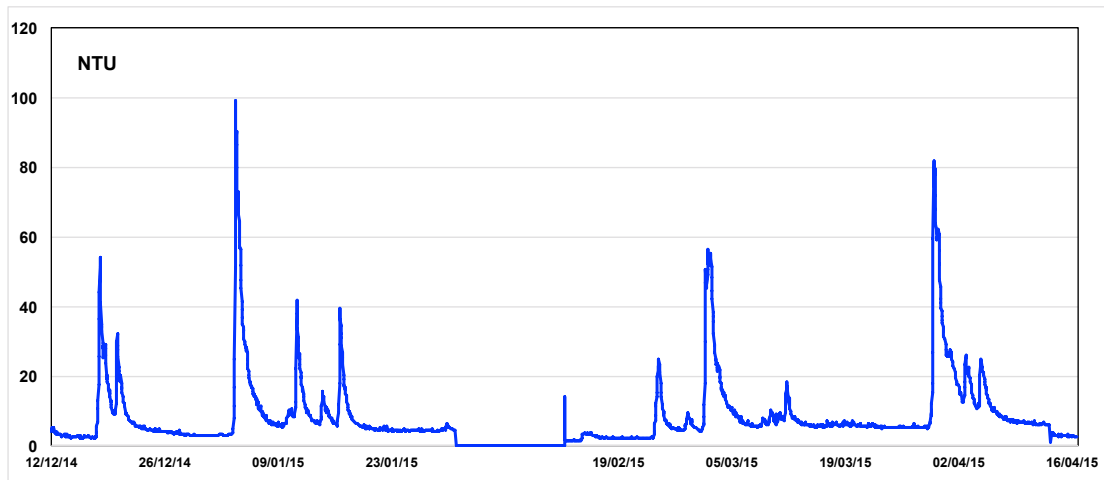


Figure 17. Variations de la turbidité mesurée toutes les heures dans la vasque de la source de la Loue, de l'hiver au printemps 2015

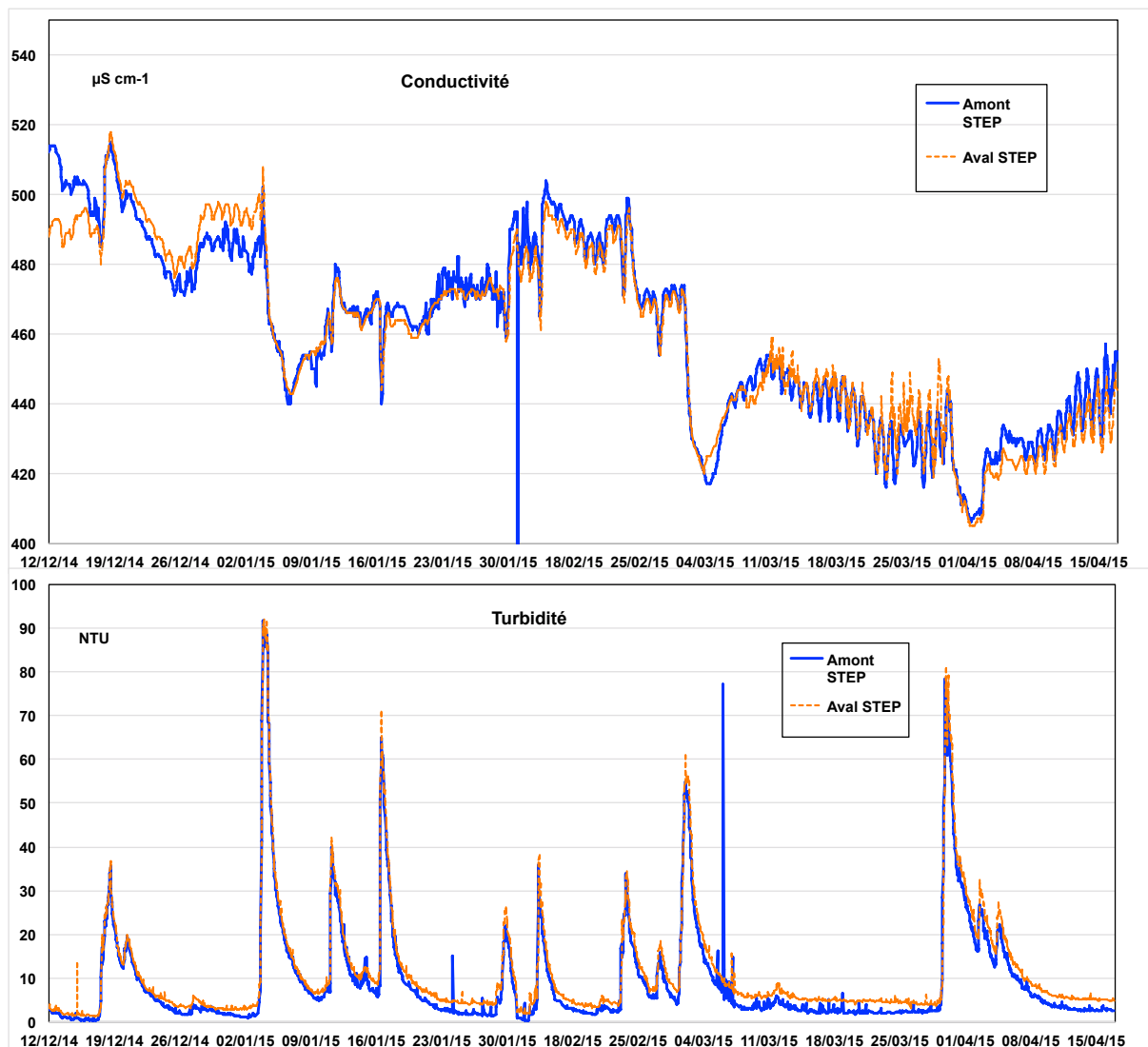


Figure 18. Variations de la turbidité et de la conductivité mesurées toutes les heures dans la Loue à l'amont et à l'aval de la STEP d'Ornans de l'hiver au printemps 2015

Ces mesures de turbidité seront utilisées pour quantifier les variations de concentrations de MES durant les crues d'hiver et de printemps. En première approche, les gammes de concentrations maximales en MES durant les périodes de hautes-eaux suivies ont été :

- de 80 à 100 mg L⁻¹ pour la Haute et Moyenne Loue ;
- 200 à 400 mg L⁻¹ pour le Doubs à l'aval de Pontarlier.

Ces travaux font l'objet des investigations en cours.

En couplant les mesures de flux de MES aux informations relatives aux concentrations de contaminants au sein de ces MES, il sera possible d'estimer quantitativement les charges polluantes transportées par la rivière au cours d'une période donnée, ce qui permettra d'évaluer de manière réaliste l'exposition des organismes aquatiques et permettra de mieux cerner les impacts des polluants mis en évidence jusqu'ici.

4. DISCUSSION ET PERSPECTIVES

L'approche méthodologique adoptée a eu pour objectif de :

- jalonner le cours d'eau de stations de prélèvements pour tenir compte de sa structure longitudinale ;
- réaliser plus d'un prélèvement par station pour disposer d'une assise statistique ;
- prélever à différentes saisons pour évaluer la variabilité annuelle et disposer d'informations recueillies durant un étiage stable faisant suite à une crue ;
- effectuer un screening ciblant un nombre limité de molécules pour lesquels les seuils de détection et de quantification sont inférieurs aux seuils d'effets biologiques ;
- intégrer à ce screening des molécules pour lesquels les données disponibles indiquent une occurrence possible ou certaine sur le bassin versant (pyréthriinoïdes, HAP, etc.) ;
- investiguer des matrices tels que les sédiments et surtout les matières en suspension qui apportent des informations pertinentes du fait de leur caractère intégrateur et non instantané et de leur capacité d'adsorption des contaminants hydrophobes ;
- ...

Cette stratégie a permis de mettre en évidence des poly-contaminations qui n'avaient jusqu'ici jamais pu être détectées par les outils de surveillance en place. En effet, les analyses de type multi-résidus effectuées en routine une fois par an, en automne, depuis 2011 à Chenecey et à Mouthier dans le cadre des réseaux de surveillance présentent souvent des seuils de détection supérieurs aux seuils d'effets biologiques. En outre, elles ne concernent pas les MES qui représentent un compartiment clé pour comprendre les interactions entre les contaminants et le biote. Les seuils de

détection et de quantification de la méthode d'analyses multi-résidus que nous avons utilisée restent cependant fréquemment supérieurs aux valeurs repère disponibles dans la littérature en matière d'effets néfastes sur les organismes aquatiques.

	LQ AE RMC	LQ abl analytics SA	[C]max	CL50	PEC	TEL ou SG
Aldrine / dieldrine	50	10	41,7		7 ^a	0,24 ^b
Endosulfan	100	10	46,2	160 ^c		5,4 ^e
Lindane-gamma	20	10	10,0		5 ^a	0,43 ^b
Perméthrine	50	20	26,8	11 à 60 ^d		
Endrine	25	10	91		63 ^a	
Méthoxychlor		10	50,9			50 ^f

Tableau XIV. Comparaison des limites de quantification de différents pesticides des méthodes d'analyse des sédiments de la Loue, des concentrations maximales mesurées dans cette étude et des valeurs seuil ou guide proposées dans la littérature pour apprécier la qualité biologique du sédiment

LQ limite de quantification AE RMC dans les études réseaux

LQ abl analytics SA : méthodes utilisées dans la présente étude

Max : concentration maximale mesurée

CL50 : concentration létale 50

PEC : probable effect concentration

TEL : threshold effect level

SG : valeur guide pour la qualité des sédiments

a : MACDONALD et al. 2000 ; b : INERIS, 2014 ; c : LEONARD et al 2001 ; d : WESTON et al. 2013 ; e : US EPA 2002 ; f : CCME 2013.

Il est donc possible qu'une partie des contaminations susceptibles d'engendrer des effets néfastes n'aient pas été détectée.

Nos résultats montrent par ailleurs que la cinétique des contaminations est complexe et qu'elles sont susceptibles d'être éminemment variables dans le temps et l'espace.

Au vu des substances mises en évidence, ces contaminations sont vraisemblablement d'origine multiple : urbaine, agricole et industrielle.

Il est vraisemblable qu'elles consistent fréquemment en des impulsions de cocktails de contaminants transférés durant les crues sous forme adsorbés sur les MES et affectant ainsi toute la masse d'eau. IL est également prévisible qu'en période d'étiage, les dépôts soient répartis de façon non homogène, non aléatoire et probablement agrégative, ce qui est en accord avec l'importante variabilité spatiale mis en évidence.

Les impacts des contaminants mis en évidence dans ce travail sur des groupes clés comme les invertébrés benthiques ou les poissons et donc sur les édifices biologiques sont décrits dans la littérature :

- s'agissant de molécules aux propriétés insecticides avérées, il est clair qu'elles peuvent agir sur de nombreuses fonctions physiologiques communes aux différents groupes d'invertébrés ;
- de nombreuses publications font état d'effets immuno-dépresseurs des pesticides chlorés et organo-phosphorés ainsi que des HAP sur les poissons (DUNIER et al. 1991-1994 ; DUNIER et SIWICKI 1993, 1994 ; BLAKLEY et al. 1999 ; BANERJEE 1999 ; AUSTIN, 1999). Les mécanismes d'altérations des défenses immunitaires des poissons ont été précisées pour les HAP par REYNAUD et DESCHAUX (2003). Ces auteurs insistent sur le fait que l'écotoxicité de ces substances est déterminée, masquée ou amplifiée par des variables de milieu comme la température ou la lumière.

L'immunotoxicité des pyréthriinoïdes a également été documentée. ZELIKOFF (1998) a montré la baisse de la résistance aux infections des poissons exposés à la perméthrine. NAYAK et al. (2004) ont découvert que cette substance produisait, même à très faible dose, des effets immuno-dépresseurs sur la carpe indienne *Labeo rohita*. Parallèlement, EDER et al. (2004) ont montré que l'exposition, pendant 4 jours, de juvéniles de saumon chinook (*Oncorhynchus tshawytscha*) à des doses aussi faibles que 0.08 ppb d'esfenvalérate altèrent le système immunitaire. CLIFFORD et al. (2005) ont confirmé que cette exposition augmentait la vulnérabilité des saumons chinook à la nécrose hématopoïétique infectieuse (NHI).

Plus récemment, SIWICKI et al (2009) ont montré une nette réduction des réactions immunitaires des truites arc en ciel mis en contact quelques minutes par balnéation dans des solutions de quelques ppb de deltaméthrine. PARENT et al. (2011) ont montré que la perméthrine pouvait inhiber les réactions immunitaires de deux espèces de poissons d'estuaire.

A l'échelle de l'écosystème, selon ARKOOSH et al (1998), les pathogènes font partie intégrante de l'environnement, mais les contaminations augmentent la probabilité et l'intensité des impacts des maladies sur les populations de poissons. Ce point de vue est corroboré par MEADOR (2013) qui a montré que les saumons quinnats juvéniles (*Oncorhynchus tshawytscha*) ayant transité par des estuaires contaminés par des pesticides et des HAP présentaient un taux de survie global de 45 % inférieur à celui des jeunes saumons transitant par des estuaires non contaminés.

Une revue complète des mécanismes physiologiques de l'altération des défenses immunitaires ainsi que de nombreuses autres fonctions vitales par plusieurs micropolluants organiques dont une grande partie de ceux qui ont été détectés dans la Loue et le Doubs a été proposée par KEITH et al. (2013).

De nombreuses études montrent que les contaminations par des micropolluants peuvent avoir des effets indirects sur le régime alimentaire de plusieurs organismes aquatiques. Ainsi, les HAP diminuent l'appétence des algues pour les brouteurs (CARMAN et al. 1997, SCHOLTEN et al. 2005).

Parallèlement, FRIEBER-JENSEN et al. (2003) rapportent l'effet indirect, dans des mésocosmes, de la cyperméthrine sur les producteurs autotrophe dont la biomasse

augmente à cause de l'impact des insecticides sur les brouteurs. WENDT-RASCH et al. (2003) montre que le traitement à la cyperméthrine a favorisé le développement de cyanobactéries filamenteuses au sein du périphyton.

Ces effets indirects augmentant les biomasses algales et simplifiant la structure des peuplements de phytobenthos sont observés pour d'autres pesticides comme le chlorpyrifos (HAGMANN et PORTEUS 1972, BUTCHER et al. 1977), la deltaméthrine ou le lindane (CAQUET et al. 1992). De leur revue bibliographique sur les effets indirects des contaminants dans les écosystèmes aquatiques FLEEGER et al. (2003) déduisent que dans la majorité des cas étudiés, la production primaire augmente suite à la réduction des brouteurs par les pesticides.

La variabilité saisonnière et spatiale des contaminations sédimentaires confirme la multiplicité des sources et la complexité des voies de transferts. Ainsi les pyréthriinoïdes et les fongicides sont impliqués dans au moins 4 catégories de pratiques et d'usage :

- le traitement du bois, qui est une activité importante sur le bassin versant, pratiquée généralement à proximité du réseau hydrographique (ADAM 2008, ADAM et al. 2009) ;
- le traitement vétérinaire contre les parasites interne ou externe ainsi que la désinsectisation des bâtiments d'élevage, utilisés dans les élevages laitiers qui dominent les activités agricoles du bassin versant ;
- la protection des cultures de plein-champ, qui restent une activité mineure mais qui est en expansion sur le bassin versant ;
- la protection des arbres fruitiers et des cultures maraîchères, ponctuelle mais vraisemblablement non anecdotique sur le bassin versant ; cette activité concerne aussi les jardins et vergers des particuliers, mais de moins en moins les espaces verts communaux.

Ces différentes pratiques et usages sont aussi susceptibles d'utiliser ou d'avoir utilisé dans un passé récent la plupart des pesticides chlorés et phosphorés retrouvés dans les sédiments et les MES de la Loue et du Doubs. Ainsi l'usage du lindane, interdit en plein champ depuis 1998 en France, a été autorisé jusqu'en 2006 pour le traitement du bois et jusqu'en 2008 pour les traitements vétérinaires antiparasitaires ou « insecticide topique » (INERIS, 2011).

Des démarches sont en cours pour tenter de quantifier l'importance et la part relative des deux premières sources de contamination potentielle. D'une part, une enquête à destination des éleveurs laitiers est en cours de mise au point avec la Chambre d'Agriculture pour évaluer la nature et l'importance ainsi que pour connaître les modalités d'utilisation des substances insecticides et des antiparasites utilisés par cette catégorie socio-professionnelle. D'autre part, la DRAF a mené en 2014/2015 une démarche de réflexion et de sensibilisation sur le traitement des grumes en forêt.

En ce qui concerne les cultures de plein-champ, les données disponibles dans la Banque Nationale des ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs (BNVD) indiquent une augmentation notable de la vente des substances insecticides et herbicides dans le département du Doubs entre 2008 et 2012 (Fig. 19).

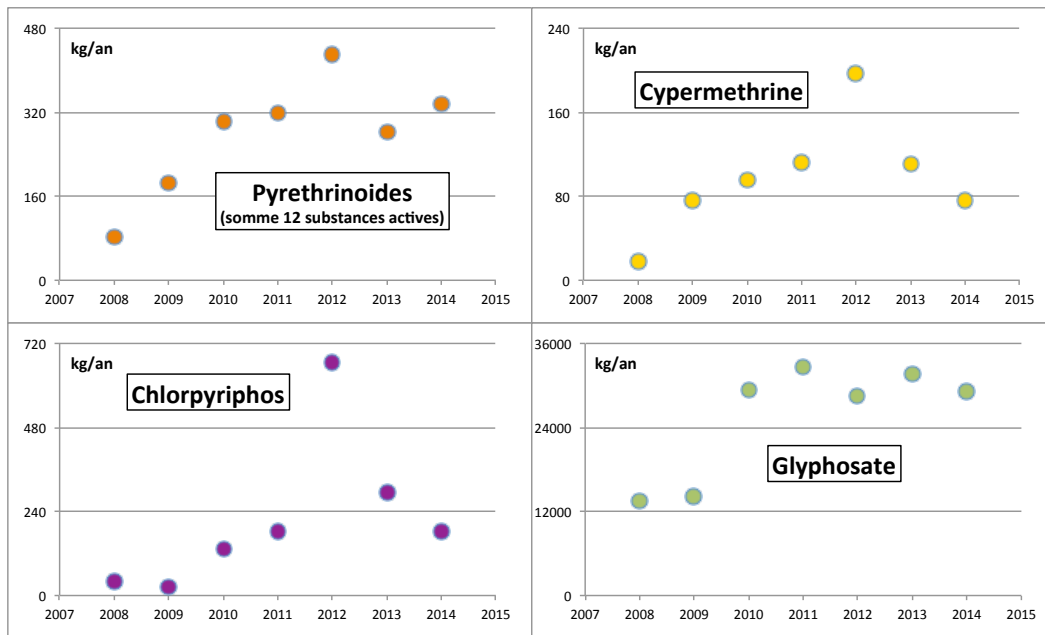


Figure 19. Evolution des ventes de pyréthrinoides dans le département du Doubs depuis 2008 (données BNVD)

Les informations nouvelles que nos recherches ont permis de réunir, confrontées aux données de la littérature et aux éléments disponibles sur les pratiques locales dans le bassin versant, montrent que les contaminations chimiques du Doubs et de la Loue ne sont pas sans effet sur l'état de santé des cours d'eau et affectent vraisemblablement de manière sensible les organismes qui y vivent.

Les investigations seront poursuivies et permettront de disposer de données fiables pour prioriser les actions à mettre en oeuvre pour recouvrer et maintenir le bon état écologique des rivières karstiques du massif jurassien.

5. SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX RESULTATS

Les investigations menées de juillet 2012 à septembre 2015 dans différentes matrices environnementales (eaux, effluents de STEP, MES, sédiments, biote) mettent en évidence de multiples contaminations chimiques.

Ces contaminations concernent essentiellement des pesticides chlorés, des pyréthriinoïdes, des HAP, des résidus médicamenteux. Nos résultats montrent qu'elles sont éminemment variables (i) chimiquement, (ii) temporellement et (iii) spatialement.

Les contaminations identifiées conduisent de manière non anecdotique à des dépassements de valeurs réglementaires et/ou de valeurs repère. Ces contaminations peuvent ainsi atteindre des niveaux induisant des effets toxiques avérés.

Pour déterminer dans quelle mesure les contaminants identifiés contribuent aux dysfonctionnements écologiques constatés en conjonction ou en synergie avec d'autres facteurs stressants, les investigations visant à mieux comprendre les sources, les transports, les transferts et les impacts des substances chimiques en cause seront poursuivies.

Il importe notamment d'identifier quelles sont les sources des variabilités constatées et quels sont les facteurs qui conditionnent le transport et le transfert de ces contaminants dans la rivière et dans les réseaux trophiques aquatiques.

Nos investigations montrent à l'évidence qu'il est nécessaire de faire porter les efforts analytiques sur l'ensemble des matrices pertinentes et ne pas se limiter à la seule matrice eau. Les MES, les sédiments et le biote constituent à cet effet des compartiments intégrateurs et écologiquement significatifs.

Références bibliographiques


- ADAM O. (2008) Impact des produits de traitement du bois sur les amphipodes *Gammarus pulex* (L.) et *Gammarus fossarum* (K.) : approches chimique, hydroécologique et écotoxicologique, Thèse Université de Franche-Comté, 253 p.
- ADAM O., P.M. BADOT, F. DEGIORGI, G. CRINI. 2009. Mixture toxicity assessment of wood preservative pesticides in the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 441-449.
- ADAM O., F. DEGIORGI, G. CRINI, P.M. BADOT, 2010. High sensitivity of *Gammarus* sp. juveniles to deltamethrin: outcomes for risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 13, 1402-1407
- AKKANEN J., PENTTINEN S., HAITZER M., KUKKONEN J., 2001. Bioavailability of atrazine, pyrene and benzo[a]pyrene in European river waters. *Chemosphere*, 45:453-462.
- AKKANEN J., KUKKONEN J., 2003. Measuring the bioavailability of two hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 :518-524.
- AMWEG, E.L., WESTON, D.P., UREDA, N.M., 2005. Use and toxicity of pyrethroid pesticides in the Central Valley, California, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 966–972 (Correction in 24, 1300–1301).
- AMWEG E. L., WESTON D. P., JOHNSON C. S., YOU J., LYDY M. J., 2006. Effect of piperonyl butoxide on permethrin toxicity in the amphipod *Hyaella azteca*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25:1817-1825.
- AMWEG E.L., WESTON D.P., 2007. Whole-sediment toxicity identification evaluation tools for pyrethroid insecticides: I. Piperonyl butoxide addition. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 2389–2396.
- ANKLEY G.T., CALL D.J., COX J.S., KAHL M.D., HOKE R.A., KOSIAN P.A., 1994. Organic carbon partitioning as a basis for predicting the toxicity of chlorpyrifos in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 13 :621–626.
- ARKOOSH M. R., CASILLAS E., CLEMONS E., KAGLEY A. N., OLSON R., RENO P., STEIN, J. E., 1998. Effect of Pollution on Fish Diseases: Potential Impacts on Salmonid Populations. *Journal of Aquatic Animal Health* 10:182–190, 1998.
- AUSTIN B., 1999. The effects of pollution on fish health. *Journal of Applied Microbiology*, 85:234S-242S.
- BANERJEE B.D., 1999. The influence of various factors on immune toxicity assessment of pesticide chemicals. *Toxicology Letters*, 107:21-31.
- BLAKLEY B., BROUSSEAU P., FOURNIER M, VOCCIA I.1999. Immunotoxicity of pesticides: a review. *Toxicol Ind Health*, 15: 119-132.
- BUTCHER J. E., M. G. BOYER, FOWLE C. D., 1977. Some changes in pond chemistry and photosynthetic activity following treatment with increasing concentrations of chlorpyrifos. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 17:752-758.
- CAQUET T., THYBAUD E., LE BRAS S., JONOT O., RAMADE F., 1992. Fate and biological effects of lindane and deltamethrin in freshwater mesocosms. *Aquatic Toxicology*, 23: 261-278.
- CCME (Conseil canadien des ministres de l'environnement). 1999. *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, Winnipeg, <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/fr/>.
- CCME, 2013 (Draft) Canadian Council of Ministers of the Environment, Guidance Manual on Sampling, Analysis and Data Management for Contaminated Sites Volume IV: Compendium of Analytical Methods for Contaminated Sites.
- CENTRE SUISSE D'ECOTOXICOLOGIE APPLIQUEE EAWAG, EPFL. 2015. Propositions de critères


- de qualité en exposition aiguë et chronique pour une série de substances pertinentes pour la Suisse http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index_FR
- CHIFFRE A., F. DEGIORGI, N. MORIN-CRINI, A. BOLARD, E. CHANEZ, P.M. BADOT, 2015. PAH occurrence in chalk river systems from the Jura region (France). Pertinence of suspended particulate matter and sediment as matrices for river quality monitoring, *Environmental Science and Pollution Research*, in press, DOI 10.1007/s11356-015-4897-5.
- CLIFFORD M. A., EDER K. J., WERNER I., HEDRICK R. P., 2005. Synergistic effects of esfenvalerate and infectious hematopoietic necrosis virus on juvenile Chinook salmon mortality. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24:1766-1772.
- DING Y., WESTON D. P., YOU J., ROTHERT A. K., LYDY M.J., 2011. Toxicity of Sediment-Associated Pesticides to *Chironomus dilutus* and *Hyalella azteca*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 61:83-92.
- DUNIER M., SIWICKI A.K., DEMAËL A., 1991. Effects of organophosphorus insecticides: effects of trichlorfon and dichlorvos on the immune response of carp (*Cyprinus carpio*). III. In vitro effects on lymphocyte proliferation and phagocytosis and in vivo effects on humoral response. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 22(1) : 79-87.
- DUNIER M., SIWICKI A. K. 1993. Effects of pesticides and other organic pollutants in the aquatic environment on immunity of fish: a review. *Fish & Shellfish Immunology*, 3(6) : 423-438.
- DUNIER M., SIWICKI A.K., 1994. Effects of lindane exposure on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) immunity. I. Effect of lindane on antibody-secreting cells (ASC) measured by ELISPOT assay. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 27(1): 1-6.
- DUNIER M., SIWICKI A.K., SCHOLTENS J., DAL MOLIN S., VERGNET C., STUDNICKA M., 1994. Effects of lindane exposure on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) immunity. III. Effect on nonspecific immunity and B lymphocyte functions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 27(3) : 324-334.
- EDER K. J., LEUTENEGGER C. M., KOEHLER H.-R., WERNER I., 2004A. Altered expression of stress proteins and cytokine mRNA in juvenile chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) in response to chlorpyrifos and esfenvalerate exposure. *Aquatic Toxicology*.
- EDER K. J., LEUTENEGGER, C. M., WILSON B. W., WERNER I. 2004b. Molecular and cellular biomarker responses to pesticide exposure in juvenile Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*). *Marine Environmental Research*, 58:809-813.
- FLEEEGER JW, CARMAN KR, NISBET RM, 2003. Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems. *Sci Total Environ* 317: 207-233. INERIS 2011. *Dieldrine*. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Version n°2 septembre 2011, DRC-11-117259-10254A, 131 p.
- FLEEEGER J. W., CARMAN K. R., NISBET R. M., 2003. Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems. *Sci Total Environ* 317: 207-233.
- FRIBERG-JENSEN U., WENDT-RASCH L., WOIN P., CHRISTOFFERSEN K., 2003. Effects of the pyrethroid insecticide, cypermethrin, on a freshwater community studied under field conditions. I. Direct and indirect effects on abundance measures of organisms at different trophic levels. *Aquat. Toxicol.*, 63 : 357-371.
- GREEN A. S., CHANDLER G. T., 1996. Life-table evaluation of sediment-associated chlorpyrifos chronic toxicity to the benthic copepod, *Amphiascus tenuiremis*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 31(1): 77-83.
- HAGMANN L. E., PORTEUS D. J., 1972. Pre-hatch treatments with Dursban IG granular insecticide for control of mosquito larvae. *Down to Earth*, 28:21-24.
- INERIS 2011. *Aldrine*. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Version n°2 septembre 2011, DRC-11-117259-10254A, 93 p.
- INERIS 2011. *Dieldrine*. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Version n°2 septembre 2011, DRC-11-117259-10254A, 131 p.
- INERIS, 2014. Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques, en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1^{er} décembre 2013. Rapport d'étude


- Août 2014, INERIS-DRC-14-142522-01489A pp. 1-128.
- KEITH B. T., FARRELL A. P., BRAUNER C. J., 2013. *Fish Physiology: Organic Chemical Toxicology of Fishes: Fish Physiology*. Academic Presse ed., 574 p.
- KIRSO U., IRHA N., 1996. Role of Algae in Fate of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 41(1): 83-89.
- KUKKONEN J., OIKARI A., 1991. Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varyin levels of dissolved organic material. *Water Research*, 25 :455-463.
- LEONARD A.W., HYNNE R. V., LIM R. P., LEIGH K. A., LE J., BECKETT R. 2001. Fate and Toxicity of Endosulfan in Namoi River Water and Bottom Sediment. *J. Environ. Qual.* , 30: 750-759.
- LI H., RAN Y., 2012. Distribution and Bioconcentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water and Fishes. *The Scientific World Journal*, 2012, 632910. <http://doi.org/10.1100/2012/632910>
- MACDONALD D.D., DIPINTO L.M., FIELD J., INGERSOLL C.G., LONG E.R., SWARTZ R.C., 2000a. Development and evaluation of consensus-based sediment effect concentrations for polychlorinated biphenyls. *Environ. Toxicol. Chemistry* 19(5):1403-1413.
- MACDONALD D.D., INGERSOLL C.G., BERGER A. 2000b. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20–31.
- MAUL J.D., BRENNAN A.A., HARWOOD A.D., LYDY M.J., 2008. Effect of sediment-associated pyrethroids, fipronil, and metabolites on *Chironomus tentans* growth rate, body mass, condition index, immobilization, and survival. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 : 2582–2590.
- MAUND S.J., HAMER M.J., LANE M.C.G., FARRELLY E., RAPLEY J.H., GOGGIN U.M., GENTLE W.E., 2002. Partitioning, bioavailability, and toxicity of the pyrethroid insecticide cypermethrin in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21 :9–15.
- MAUND S.J., HAMER M.J., LANE M.C.G., FARRELLY E., RAPLEY J.H., GOGGIN U.M., GENTLE W.E., 2002. Partitioning, bioavailability, and toxicity of the pyrethroid insecticide cypermethrin in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21 :9–15.
- MEADOR J. P., 2014. Do chemically contaminated river estuaries in Puget Sound (Washington, USA) affect the survival rate of hatchery-reared Chinook salmon? *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences* 2014, 71(1): 162-180.
- NAYAK A.K., DAS B.K., KOHLI M.P.S., MUKHERJEE S.C., 2004. The immunosuppressive effect of α -permethrin on Indian major carp, rohu (*Labeo rohita* Ham.). *Fish and Shellfish Immunology*, 16(1) : 41-50.
- OFFICE OF THE FEDERAL REGISTRATION (OFR) Appendix A: priority pollutants. Fed Reg. 1982;47:52309.
- ONEMA, INERIS, 2014. Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises. Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM. pp. 1-139.
- RASMUSSEN J. J., WIBERG-LARSEN P., KRISTENSEN E. A., CEDERGREEN N., FRIBERG N., 2013. Pyrethroid effects on freshwater invertebrates: A meta-analysis of pulse exposures. *Environmental Pollution*, 182: 479-485.
- REYNAUD S. DESCHAUX P., 2006. The effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the immune system of fish: A review. *Aquatic Toxicologie* (77)2: 229–238.
- SCHOLTEN MCT, FOEKEMA EM, VAN DOKKUM HP, KAAG K. N., JAK RG, 2005. Eutrophication Management and Ecotoxicology. *Springer-Verlag ed.*, 200 p.
- SEQ-EAU, 2003. Système d'évaluation de la qualité des cours d'eau. Grille d'évaluation SEQ-EAU (version 2). <http://sierm.eaurmc.fr/eaux-superficielles/fichiers-telechargeables/grilles-seq-eau-v2.pdf>
- SIWICKI A., 2009. Influence of deltamethrin on nonspecific cellular and humoral defense mechanisms in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)
- US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) 2002. Ecological Effects Branch Pesticide

- EcoToxicity Database. Ecological Fate and Effects Division, Office of Pesticide Programs. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- WENDT-RASCH L., FRIBERG-JENSEN U., WOIN P., CHRISTOFFERSEN K., 2003. Effects of the pyrethroid insecticide cypermethrin on a freshwater community studied under field conditions. II. Direct and indirect effects on the species composition. *Aquat Toxicol.*, 29;63(4):373-89.
- WESTON D.P., YOU J., AMWEG E.L., LYDY M.J. 2008. Sediment toxicity in agricultural areas of California and the role of hydrophobic pesticides. In: Gan, J., Spurlock, F., Hendley, P., Weston, D. (Eds.), *Synthetic Pyrethroids: Occurrence and Behavior in Aquatic Environments*. American Chemical Society Symposium Series 991, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 26–54.
- WESTON D.P., YOU J., HARWOOD A.D., LYDY M.J., 2009. Whole sediment toxicity identification tools for pyrethroid insecticides: III. Temperature manipulation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 173–180.
- WESTON D.P., LYDY M.J., 2010. Focused toxicity identification evaluations to rapidly identify the cause of toxicity in environmental samples. *Chemosphere* 78, 368– 374.
- WESTON D. P., DING Y. P., ZHANG M., LYDY M.J., 2013. Identifying the cause of sediment toxicity in agricultural sediments: the role of pyrethroids and nine seldom-measured hydrophobic pesticides. *Chemosphere* 90:958–964.
- WHO (2003) Methoxychlor in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization(WHO/SDE/WSH/03.04/105)
- XU Y., SPURLOCK F., WANG Z., GAN J., 2007. Comparison of five methods for measuring sediment toxicity of hydrophobic contaminants. *Environmental Science and Technology* 41 : 8394–8399.
- YOU J., PEHKONEN S., WESTON D.P., LYDY M.J., 2008. Chemical availability and sediment toxicity of pyrethroid insecticides to *Hyaella azteca*: Application to field sediment with unexpectedly low toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27:2124-2130.
- ZELIKOFF J.T., 1998. Biomarkers of immunotoxicity in fish and other non-mammalian sentinel species: Predictive value for mammals? *Toxicology*, 129:63-71.

**Annexe 1 - Analyses chimiques des sédiments. Pesticides, PCB, HAP,
Produits de traitement du bois. Juillet 2013.**


Annexe 1 - Analyse chimique des sédiments - juillet 2013	Code station			LOU7			LOU8			LOU9			LOU10		
	Nom des stations			Aval Cléron (Iles en Gon)			Amont confluence Lison (La Piquette)			Chenecey-Buillon (la Croix de taquin)			Cessey (Ile Madame)		
	Code échantillon			7A	7B	7C	8A	8B	8C	9A	9B	9C	10A	10B	10C
Substances	Distance à la source (km)			30,3	30,3	30,3	41,3	41,3	41,3	54,4	54,4	54,4	58,9	58,9	58,9
	Unité	Seuil de détection	SEDIMENTS juillet 2013 												
1,2,4-Triméthylbenzène	µg/kg	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
sec-Butylbenzène	µg/kg	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
p-Isopropyltoluène	µg/kg	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
1,3-Dichlorobenzène	µg/kg	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
1,4-Dichlorobenzène	µg/kg	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
n-Butylbenzène	µg/kg	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
1,2-Dichlorobenzène	µg/kg	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
1,2-Dibromo-3-chloropropane	µg/kg	5	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
1,2,4-Trichlorobenzène	µg/kg	2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Hexachlorobutadiène	µg/kg	2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Naphtalène	µg/kg	2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
1,2,3-Trichlorobenzène	µg/kg	2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
chlorure de vinyle	µg/kg	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Hexachloroéthane	µg/kg	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Phénols															
2,4,6-Trichlorophénol	µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Hydrocarbures aliphatiques >C10	mg/kg MS	10	<	16	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
PCB															
Congénère 18	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Congénère 28 &															
Congénère 31	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Congénère 52	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Congénère 44	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Congénère 101	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Congénère 149	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Congénère 118	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Congénère 153	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Congénère 138	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Congénère 180	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Congénère 194	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	


Annexe 1 - Analyse chimique des sédiments - juillet 2013	Code station		LOU1	LOU2			LOU3			LOU4			LOU5			LOU6			
	Nom des stations		Source de la Loue (Ouhans)	Mouthier-Haute-Pierre			Montgesoye (le Ban)			Aval Ornans (Homelon aval seuil)			Scy-en-Varais (aval ND du Chêne)			Amont Cléron (Moulin Boillon)			
	Code échantillon		1B	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C	5A	5B	5C	6A	6B	6C	
Substances	Distance à la source (km)		0,1	5,4	5,4	5,4	17,0	17,0	17,0	23,7	23,7	23,7	25,0	25,0	25,0	28,8	28,8	28,8	
	Unité	Seuil de détection	SEDIMENTS juillet 2013																
Pesticides Traitement bois, maïs																			
Aclonifène	µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Alachlore	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Chlorpyrifos	µg/kg MS	20	<	<	30	20	28	<	<	<	20	<	<	20	<	20	20	20	
Dicamba méthyl ester	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Pendiméthaline	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Propiconazole	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	20	<	
Tébuconazole	µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Cyperméthrine	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	29	<	
Deltaméthrine	µg/kg MS	20	<	32	<	<	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Permethrine	µg/kg MS	20	<	<	108	24	83	<	<	23	<	24	43	23	61	41	<	<	
Métaux et phosphore																			
Cd	mg/kg	+/- 0,1	0,5	0,5	0,6	0,5	0,3	0,3	0,3	0,5	0,9	0,5	0,6	0,5	0,5	0,9	0,8	0,7	
Co	mg/kg	+/- 0,3	7,4	1,6	2,1	1,1	1,3	1,0	1,5	0,8	1,6	0,7	1,2	0,8	1,2	1,0	0,8	1,0	
Cr	mg/kg	+/-20%	10,0	3,1	4,5	1,9	3,7	2,5	3,8	2,6	4,3	2,4	2,6	2,8	3,4	2,2	2,8	3,1	
Cu	mg/kg	+/-20%	3,6	3,3	4,3	4,0	8,7	2,8	7,2	4,1	6,2	4,1	4,9	3,9	3,9	3,8	3,5	4,0	
Ni	mg/kg	+/- 0,4	12,0	2,9	4,9	2,5	3,4	2,4	3,2	2,1	4,1	3,1	2,8	2,7	2,9	2,4	2,7	2,8	
Pb	mg/kg	+/-20%	17,0	6,8	9,6	19,0	8,7	5,7	9,6	9,4	14,0	9,4	8,9	10,0	7,9	7,4	8,2	9,9	
Zn	mg/kg	+/-20%	32	17	25	21	19	15	22	22	32	22	27	24	28	31	31	32	
Hg	mg/kg	+/-20%	0,553	0,111	0,204	0,069	0,099	0,038	0,109	0,060	0,107	0,048	0,080	0,049	0,051	0,035	0,041	0,039	
P	mg/kg	+/-20%	380	370	460	460	310	270	340	230	320	210	250	190	250	260	300	270	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)																			
Naphtalène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	25	<	<	<	<	<	<	<	12	
Acénaphthylène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Acénaphthène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	31	<	<	<	<	<	<	<	26	
Fluorène	µg/kg MS	10	<	<	10	<	12	<	<	69	<	<	<	<	<	<	<	65	
Phénanthrène	µg/kg MS	10	<	71	123	35	115	27	55	901	20	17	31	87	21	62	706		
Anthracène	µg/kg MS	10	<	40	27	<	39	<	<	<	<	<	<	<	<	<	36	<	
Fluoranthène	µg/kg MS	10	<	91	336	20	261	79	25	3888	32	20	19	28	32	31	2678		
Pyrène	µg/kg MS	10	<	55	294	<	209	56	17	3283	19	<	12	19	22	23	2689		
Benzo(a)anthracène	µg/kg MS	10	<	27	316	<	233	68	15	3357	11	<	<	13	11	33	2670		
Chrysène	µg/kg MS	10	<	34	<	<	232	50	20	8263	<	<	<	<	<	<	6407		
Benzo(b)fluoranthène & Benzo(k)fluoranthène	µg/kg MS	20	<	64	1311	<	731	371	82	24215	<	22	28	60	<	102	18231		
Benzo(a)pyrène	µg/kg MS	10	<	13	1098	<	554	54	40	3627	<	<	13	<	<	71	6085		
Indéno(1,2,3 - cd)pyrène	µg/kg MS	10	<	<	2249	<	1068	79	16	21949	<	<	<	<	<	<	20670		
Dibenzo(a,h)anthracène	µg/kg MS	10	<	<	3337	<	1585	<	<	39595	70	<	<	25	<	<	36564		
Benzo(ghi)perylène	µg/kg MS	10	<	<	1545	<	586	<	<	16258	<	<	<	<	<	<	15456		
Somme 14 HAP (SEQ-Eau : 50 - 7500)	µg/kg MS			382,0	6211,0	55,0	3486,0	730,0	230,0	82239,0	0,0	82,0	59,0	90,0	207,0	86,0	287,0	69610,0	
Somme DBA + BaP (SEQ Eau : 5 - 750)	µg/kg MS			13,0	4435,0	0,0	2139,0	54,0	40,0	43222,0	0,0	70,0	0,0	13,0	25,0	0,0	71,0	42649,0	
Somme 16 HAP	µg/kg MS			395,0	10646,0	55,0	5625,0	784,0	270,0	125461,0		152,0	59,0	103,0	232,0	86,0	358,0	112259,0	

Annexe 1 - Analyse chimique des sédiments - juillet 2013	Code station		LOU7			LOU8			LOU9			LOU10		
	Nom des stations		Aval Cléron (Iles en Gon)			Amont confluence Lison (La Piquette)			Chenecey-Buillon (la Croix de taquin)			Cessey (Ile Madame)		
	Code échantillon		7A	7B	7C	8A	8B	8C	9A	9B	9C	10A	10B	10C
Substances	Distance à la source (km)		30,3	30,3	30,3	41,3	41,3	41,3	54,4	54,4	54,4	58,9	58,9	58,9
	Unité	Seuil de détection	SEDIMENTS juillet 2013											
Pesticides Traitement bois, maïs														
Aclonifène	µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Alachlore	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Chlorpyrifos	µg/kg MS	20	<	<	<	<	20	<	<	<	<	<	20	<
Dicamba méthyl ester	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Pendiméthaline	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Propiconazole	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Tébuconazole	µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cyperméthrine	µg/kg MS	20	<	23	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Deltaméthrine	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	43
Perméthrine	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Métaux et phosphore														
Cd	mg/kg	+/- 0,1	0,8	0,9	0,7	0,8	0,9	1,0	1,0	1,1	0,8	0,7	0,7	0,9
Co	mg/kg	+/- 0,3	1,5	0,5	1,2	1,5	0,7	1,4	1,3	1,5	1,6	1,6	1,7	1,4
Cr	mg/kg	+/-20%	3,6	2,8	2,8	5,4	3,3	4,2	2,9	3,5	4,0	4,8	3,9	3,7
Cu	mg/kg	+/-20%	3,1	2,8	2,4	3,4	2,4	3,4	3,5	4,3	4,6	4,5	4,7	5,3
Ni	mg/kg	+/- 0,4	3,1	2,6	2,9	5,2	2,9	3,7	3,0	3,3	4,2	5,1	3,7	3,2
Pb	mg/kg	+/-20%	8,1	6,5	6,9	8,6	8,1	10,0	7,0	13,0	8,3	9,5	9,5	10,0
Zn	mg/kg	+/-20%	26	30	27	24	32	39	33	39	35	29,0	33,0	33,0
Hg	mg/kg	+/-20%	0,029	0,032	0,022	0,038	0,026	0,021	0,024	0,026	0,032	0,029	0,027	0,029
P	mg/kg	+/-20%	250	240	220	250	250	260	350	370	340	280	320	290
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)														
Naphtalène	µg/kg MS	10	<	<	<	65	<	<	<	13	<	<	<	<
Acénaphylène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Acénaphène	µg/kg MS	10	<	<	<	51	<	<	<	23	<	<	<	<
Fluorène	µg/kg MS	10	<	<	<	74	<	<	<	16	<	<	<	<
Phénanthrène	µg/kg MS	10	15	48	28	836	19	26	101	145	50	27	41	28
Anthracène	µg/kg MS	10	11	11	<	<	<	11	28	21	12	<	14	<
Fluoranthène	µg/kg MS	10	30	20	33	4008	11	<	73	128	37	<	28	19
Pyrène	µg/kg MS	10	21	<	23	3469	<	<	47	87	16	<	21	15
Benzo(a)anthracène	µg/kg MS	10	13	<	<	2683	<	<	37	61	<	<	45	13
Chrysène	µg/kg MS	10	45	<	<	5774	<	<	34	69	<	<	57	<
Benzo(b)fluoranthène & Benzo(k)fluoranthène	µg/kg MS	20	74	<	<	14339	<	22	167,6	322	<	<	234	<
Benzo(a)pyrène	µg/kg MS	10	27	<	<	1545	<	<	<	18	<	<	11	<
Indéno(1,2,3 - cd)pyrène	µg/kg MS	10	<	<	<	5891	<	<	28	116	<	<	35	<
Dibenzo(a,h)anthracène	µg/kg MS	10	<	<	86	2265	<	<	46	102	<	<	68	<
Benzo(ghi)perylène	µg/kg MS	10	<	<	<	4224	<	<	<	21	<	<	19	<
Somme 14 HAP (SEQ-Eau : 50 - 7500)	µg/kg MS		209,0	79,0	84,0	41414,0	30,0	59,0	515,6	1022,0	115,0	27,0	494,0	75,0
Somme DBA + BaP (SEQ Eau : 5 - 750)	µg/kg MS		27,0	0,0	86,0	3810,0	0,0	0,0	46,0	120,0	0,0	0,0	79,0	0,0
Somme 16 HAP	µg/kg MS		236,0	79,0	170,0	45224,0	30,0	59,0	561,6	1142,0	115,0	27,0	573,0	75,0


Annexe 2 - Analyses chimiques des sédiments. Pesticides, PCB, HAP, Produits de traitement du bois. Septembre 2014.


Annexe 2 - Analyse chimique des sédiments - septembre 2014	Code station		LOU1			LOU2			LOU3			LOU4			LOU5			LOU6		
	Nom des stations		Source de la Loue (Ouhans)			Mouthier-Haute-Pierre			Montgesoye (le Ban)			Aval Ornans (Homelon aval seuil)			Scey-en-Varais (aval ND du Chêne)			Amont Cléron (Moulin Boillon)		
	Code échantillon		1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C	5A	5B	5C	6A	6B	6C
Substances	Distance à la source (km)		0,1	0,1	0,1	5,4	5,4	5,4	17,0	17,0	17,0	23,7	23,7	23,7	25,0	25,0	25,0	28,8	28,8	28,8
	Unité	Seuil de détection	SEDIMENTS septembre 2014																	
Pesticides chlorés																				
Aldrine	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Chlordane-cis	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Chlordane-trans	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
DDD-op'	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
DDD-pp'	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
DDE-op'	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
DDE-pp'	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Dieldrine	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	10	<	<	<	<	<	<	<	<
Endosulfan-alpha	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	44,3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Endosulfan-bêta	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Endosulfan-sulfate	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Endrine-aldéhyde	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	91,1	<	47,1	19,2	<	<	11,1	17,9	<	<	<	<
Heptachlore	µg/kg MS	20	83,4	<	<	<	<	<	<	23,9	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Hexachlorobenzène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Lindane-alpha	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Lindane-beta	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Lindane-delta	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	18,7	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Lindane-gamma	µg/kg MS	10	23,9	23,5	19,7	18,4	30,4	<	<	57,5	<	<	11,4	<	14,4	20,7	29,8	17,7	56,7	<
Méthoxychlore	µg/kg MS	10	15,4	34,8	23,4	58,9	84,1	26,5	36,4	<	<	51,8	47,5	50,9	10	48,8	41,7	18,1	11,6	24,2
Pentachloronitrobenzène	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Procymidone	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Vinclozoline	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Pentachlorobenzène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
PCB																				
Congénère 18	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Congénère 28 &			<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Congénère 31	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Congénère 52	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Congénère 44	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Congénère 101	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Congénère 149	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Congénère 118	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Congénère 153	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Congénère 138	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Congénère 180	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Congénère 194	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<

Annexe 2 - Analyse chimique des sédiments - septembre 2014		Code station			LOU1			LOU2			LOU3			LOU4			LOU5			LOU6					
		Nom des stations			Source de la Loue (Ouhans)			Mouthier-Haute-Pierre			Montgesoye (le Ban)			Aval Ornans (Homelon aval seuil)			Scey-en-Varais (aval ND du Chêne)			Amont Cléron (Moulin Boillon)					
		Code échantillon			1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C	5A	5B	5C	6A	6B	6C			
Substances		Distance à la source (km)			0,1	0,1	0,1	5,4	5,4	5,4	17,0	17,0	17,0	23,7	23,7	23,7	25,0	25,0	25,0	28,8	28,8	28,8			
		Unité	Seuil de détection		SEDIMENTS septembre 2014																				
Pesticides Traitement bois, maïs																									
Aclonifène	µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Alachlore	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Chlorpyrifos	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Dicamba méthyl ester	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Pendiméthaline	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Propiconazole	µg/kg MS	20	68,1	<	<	<	<	<	49,8	55,2	59	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Tébuconazole	µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Cyperméthrine	µg/kg MS	20	20	40,3	32,8	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Deltaméthrine	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Perméthrine	µg/kg MS	20	<	22,8	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)																									
Naphtalène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Acénaphthylène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Acénaphthène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Fluorène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Phénanthrène	µg/kg MS	10	14,6	19,3	26,8	143,4	169,9	89,5	32,8	<	64,1	49,4	33,3	56,7	<	37,4	48,4	35,3	36,9	32,9	<				
Anthracène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	11,8	12,3	<	<				
Fluoranthène	µg/kg MS	10	23,5	30,7	39,9	95	137,4	79,9	39,1	<	75,1	63,4	54,3	52,3	<	35,8	43,3	68,7	56,4	61,5	<				
Pyrène	µg/kg MS	10	<	19	22,6	40,9	73,2	28,9	22,1	<	36,9	36,4	33	32,5	<	23,3	28,7	52,4	39,5	49,2	<				
Benzo(a)anthracène	µg/kg MS	10	<	<	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	28,3	20,6	37,4	<				
Chrysène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	10,6	<	<	<	<	<	10,8	<	<	<	<	19,1	13,6	22,7	<				
Benzo(b)fluoranthène & Benzo(k)fluoranthène	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	20	<	40,1	<				
Benzo(a)pyrène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	15,9	12,3	17,6	<				
Indéno(1,2,3 - cd)pyrène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	13,8	<				
Dibenzo(a,h)anthracène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Benzo(ghi)perylène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	10,8	<				
Somme 14 HAP (SEQ-Eau : 50 - 7500)	µg/kg MS		38,1	69,0	99,3	279,3	391,1	198,3	94,0	0,0	176,1	149,2	131,4	141,5	0,0	96,5	120,4	235,6	179,3	268,4					
Somme DBA + BaP (SEQ Eau : 5 - 750)	µg/kg MS		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,9	12,3	17,6					
Somme 16 HAP	µg/kg MS		38,1	69,0	99,3	279,3	391,1	198,3	94,0	0,0	176,1	149,2	131,4	141,5	0,0	96,5	120,4	251,5	191,6	286,0					
Chlore, Brome, Iode																									
AOX (Adsorbable Organic Halogen)		mg Cl/kg		71	105	76	102	88	76	16	7	40,3	10	9	6	7	11	2	9	5					

Annexe 2 - Analyse chimique des sédiments - septembre 2014		Code station			LOU7			LOU8			LOU9			LOU10			LIS1			LIS2		
		Nom des stations			Aval Cléron (Iles en Gon)			Amont confluence Lison (La Piquette)			Chenecey-Buillon (la Croix de taquin)			Cessey (île Madame)			Aval de la source			Amont confluence Loue-Lison (moulin Sapin)		
		Code échantillon			7A	7B	7C	8A	8B	8C	9A	9B	9C	10A	10B	10C	1A	1B	1C	1A	1B	1C
Substances		Distance à la source (km)			30,3	30,3	30,3	41,3	41,3	41,3	54,4	54,4	54,4	58,9	58,9	58,9	0,3			25,0		
		Unité	Seuil de détection		SEDIMENTS septembre 2014																	
Pesticides Traitement bois, maïs																						
Aclonifène		µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Alachlore		µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Chlorpyrifos		µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Dicamba méthyl ester		µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Pendiméthaline		µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Propiconazole		µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	24,6	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Tébuconazole		µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Cyperméthrine		µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Deltaméthrine		µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Perméthrine		µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)																						
Naphtalène		µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Acénaphthylène		µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	16,4	<	<	
Acénaphthène		µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Fluorène		µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Phénanthrène		µg/kg MS	10	14,6	13	30	20,2	35	16,5	31,3	18,4	<	18	20,8	10	17,1	29,1	13,4	26	<	16	
Anthracène		µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Fluoranthène		µg/kg MS	10	22,3	13,7	49,9	30,2	49,2	23,7	35,5	24,9	<	22,6	27,7	13,6	21,9	39,2	16,5	35,5	<	21,5	
Pyrène		µg/kg MS	10	17	<	26,7	19,1	29,2	12,8	24,6	14,5	<	14	17,9	<	12,4	24,7	<	22,5	<	12,8	
Benzo(a)anthracène		µg/kg MS	10	<	<	18,3	11,6	15,6	<	12,3	<	<	<	10	<	<	<	<	<	<	<	
Chrysène		µg/kg MS	10	<	<	18,5	<	15,4	10	12,3	<	<	<	10,3	<	<	<	<	<	<	<	
Benzo(b)fluoranthène & Benzo(k)fluoranthène		µg/kg MS	20	<	<	26,9	<	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Benzo(a)pyrène		µg/kg MS	10	<	<	11,3	10	16,7	11,2	12,7	<	<	<	10,8	<	<	<	<	<	<	<	
Indéno(1,2,3 - cd)pyrène		µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Dibenzo(a,h)anthracène		µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Benzo(ghi)perylène		µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Somme 14 HAP (SEQ-Eau : 50 - 7500)		µg/kg MS		53,9	26,7	170,3	81,1	164,4	63,0	116,0	57,8	0,0	54,6	86,7	23,6	51,4	93,0	29,9	100,4	0,0	50,3	
Somme DBA + BaP (SEQ Eau : 5 - 750)		µg/kg MS		0,0	0,0	11,3	10,0	16,7	11,2	12,7	0,0	0,0	0,0	10,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Somme 16 HAP		µg/kg MS		53,9	26,7	181,6	91,1	181,1	74,2	128,7	57,8	0,0	54,6	97,5	23,6	51,4	93,0	29,9	100,4	0,0	50,3	
Chlore, Brome, Iode																						
AOX (Adsorbable Organic Halogen)		mg Cl/kg		6	12	52	34	78	31	36	114		31	12	18	87	34	31	23	33	9	


**Annexe 3 - Analyses chimiques des algues. Pesticides, PCB, HAP,
Produits de traitement du bois. Septembre 2014.**

Annexe 3 - Analyse chimique des algues - septembre 2014		Code station			LOU1			LOU2			LOU3			LOU4			LOU5			LOU6					
		Nom des stations			Source de la Loue (Ouhans)			Mouthier-Haute-Pierre			Montgesoye (le Ban)			Aval Ornans (Homelon aval seuil)			Scey-en-Varais (aval ND du Chêne)			Amont Cléron (Moulin Boillon)					
		Code échantillon			1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C	5A	5B	5C	6A	6B	6C			
Substances		Distance à la source (km)			0,1	0,1	0,1	5,4	5,4	5,4	17,0	17,0	17,0	23,7	23,7	23,7	25,0	25,0	25,0	28,8	28,8	28,8			
		Unité	Seuil de détection		ALGUES septembre 2014																				
Pesticides Traitement bois, maïs																									
Aclonifène	µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Alachlore	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Chlorpyrifos	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Dicamba méthyl ester	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Pendiméthaline	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Propiconazole	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Tébuconazole	µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Cyperméthrine	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Deltaméthrine	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Perméthrine	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)																									
Dibenzo(a,h)anthracène (DBA)	µg/kg MS	10	<	<	<	249,4	226,8	261,0	171,3	231,3	930,5	60,4	119,0	87,1	21,3	55,5	61,2	20,8	<	<	42,1				
Benzo(a)pyrène (BaP)	µg/kg MS	10	<	<	<	104,6	98,4	148,0	82,3	83,8	598,0	19,2	78,7	60,8	10,0	32,9	35,6	29,7	<	<	37,0				
Acénaphène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Acénaphthylène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Anthracène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Benzo(a)anthracène	µg/kg MS	10	<	<	<	142,0	115,9	169,0	39,8	62,3	381,8	<	34,0	36,8	<	<	32,9	31,0	<	<	<				
Benzo(b)fluoranthène & Benzo(ghi)perylène	µg/kg MS	10	<	<	<	111,2	90,2	145,3	203,4	202,4	1484,6	16,3	252,5	189,5	<	24,5	111,1	24,5	<	<	90,6				
Benzo(k)fluoranthène	µg/kg MS	20	<	<	<	303,0	263,3	456,0	177,4	164,7	1371,0	54,6	173,9	129,7	35,3	58,2	106,9	51,9	<	<	50,2				
Chrysène	µg/kg MS	10	<	<	<	146,5	113,8	167,5	38,3	37,5	309,0	13,1	58,1	36,5	13,9	22,0	19,3	15,3	<	<	32,9				
Fluoranthène	µg/kg MS	10	<	<	<	305,1	212,6	289,0	33,8	36,1	292,5	12,0	44,9	49,1	22,0	17,2	37,3	14,7	<	<	38,0				
Fluorène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Indéno(1,2,3 - cd)pyrène	µg/kg MS	10	<	<	<	177,4	131,0	207,0	247,2	227,9	1640,0	21,8	204,3	134,9	12,4	27,9	130,5	26,0	<	<	118,4				
Naphtalène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			
Phénanthrène	µg/kg MS	10	<	<	<	115,8	<	82,0	13,3	21,4	<	<	11,7	14,9	<	<	<	<	<	<	<	<			
Pyrène	µg/kg MS	10	<	<	<	183,7	135,1	167,2	25,9	28,8	218,8	10,0	35,8	34,4	16,8	16,8	22,4	17,0	<	<	18,4				
Somme 14 HAP (SEQ-Eau : 50 - 7500)	µg/kg MS		<	<	<	1307,3	1061,9	1683,0	779,1	781,1	5697,7	127,8	815,2	625,8	100,4	166,6	460,4	180,4	0,0	<	348,5				
Somme DBA + BaP (SEQ Eau : 5 - 750)	µg/kg MS		<	<	<	354,0	325,2	409,0	253,6	315,1	1528,5	79,6	197,7	147,9	31,3	88,4	96,8	50,5	0,0	<	79,1				
Somme 16 HAP	µg/kg MS		<	<	<	1661,3	1387,1	2092,0	1032,7	1096,2	7226,2	207,4	1012,9	773,7	131,7	255,0	557,2	230,9	0,0	<	427,6				
Chlore, Brome, Iode																									
AOX (Adsorbable Organic Halogen)	mg Cl/kg					105,0	146,0	135,0	41,0	138,0	69,0	51,0	45,0	35,0	37,0	42,0	34,0	31,0	47,0	46,0					

Annexe 3 - Analyse chimique des algues - septembre 2014		Code station			LOU7			LOU8			LOU9			LOU10			LIS1			LIS2					
		Nom des stations			Aval Cléron (Iles en Gon)			Amont confluence Lison (La Piquette)			Chenecey-Buillon (la Croix de taquin)			Cessey (île Madame)			Aval de la source			Amont confluence Loue-Lison (moulin Sapin)					
		Code échantillon			7A	7B	7C	8A	8B	8C	9A	9B	9C	10A	10B	10C	1A	1B	1C	1A	1B	1C			
Substances		Distance à la source (km)			30,3	30,3	30,3	41,3	41,3	41,3	54,4	54,4	54,4	58,9	58,9	58,9	0,3			25,0					
		Unité	Seuil de détection		ALGUES septembre 2014																				
Pesticides Traitement bois, maïs																									
Aclonifène	µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Alachlore	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Chlorpyrifos	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Dicamba méthyl ester	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	26,1				
Pendiméthaline	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Propiconazole	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Tébuconazole	µg/kg MS	50	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Cyperméthrine	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Deltaméthrine	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Permethrine	µg/kg MS	20	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)																									
Dibenzo(a,h)anthracène (DBA)	µg/kg MS	10	770,7	297,9	653,1	505,0	<	3947,0	829,2	245,1	<	35,9	34,7	<	103,4	564,9	88,1	<	<	<	<				
Benzo(a)pyrène (BaP)	µg/kg MS	10	38,0	226,0	50,1	67,7	10,0	<	<	14,2	<	42,3	36,2	<	129,4	<	<	<	<	<	<				
Acénaphène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Acénaphthylène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Anthracène	µg/kg MS	10	<	13,5	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Benzo(a)anthracène	µg/kg MS	10	68,1	201,3	60,0	19,5	21,2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Benzo(b)fluoranthène & Benzo(ghi)perylène	µg/kg MS	10	245,3	719,5	107,1	67,6	<	99,6	63,0	47,8	34,9	51,3	18,7	<	108,3	83,9	101,5	<	<	<	<				
Benzo(k)fluoranthène	µg/kg MS	20	94,3	652,7	82,5	51,6	20,8	<	62,2	<	<	29,0	<	<	<	157,7	236,6	<	<	<	<				
Chrysène	µg/kg MS	10	45,9	188,9	35,1	11,0	<	<	<	<	<	<	<	<	<	43,4	42,6	<	<	<	<				
Fluoranthène	µg/kg MS	10	57,5	156,7	49,9	27,0	13,6	<	28,1	10,0	<	<	<	<	24,8	36,7	43,3	<	<	<	<				
Fluorène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Indéno(1,2,3 - cd)pyrène	µg/kg MS	10	256,7	654,8	192,0	149,3	10,0	352,9	171,6	58,0	<	50,4	54,2	<	134,9	174,3	195,2	<	<	<	<				
Naphtalène	µg/kg MS	10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Phénanthrène	µg/kg MS	10	<	13,5	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<				
Pyrène	µg/kg MS	10	40,8	123,3	25,3	12,2	<	<	22,1	<	<	<	<	<	14,3	21,3	18,4	<	<	<	20,2				
Somme 14 HAP (SEQ-Eau : 50 - 7500)	µg/kg MS		808,6	2724,2	551,9	338,2	65,6	452,5	347,0	115,8	34,9	130,7	72,9	0,0	282,3	517,3	637,6	0,0	0,0	20,2					
Somme DBA + BaP (SEQ Eau : 5 - 750)	µg/kg MS		808,7	523,9	703,2	572,7	10,0	3947,0	829,2	259,3		78,2	70,9		232,8	564,9	88,1	<	<	<					
Somme 16 HAP	µg/kg MS		1617,3	3248,1	1255,1	910,9	75,6	4399,5	1176,2	375,1	34,9	208,9	143,8	0,0	515,1	1082,2	725,7								
Chlore, Brome, Iode																									
AOX (Adsorbable Organic Halogen)	mg Cl/kg		153,0	148,0	122,0	126,0	87,0	46,0	<	52,0	26,0	91,0	42,0	87,0		52,0			35,0	47					

Annexe 4 – Analyses chimiques des MES et des sédiments. Pesticides, PCB, Produits de traitement du bois. Mars, Avril et Septembre 2014

Annexe 4 - Analyse chimique des MES et des sédiments - mars, avril et septembre 204			Code station		PON1	PON2	PON4	PON5	PON1	PON2	PON4	PON5	ORN1	ORN2	ORN3	ORN4	SOURCE	ORN1	ORN2	ORN3	ORN4
			Nom des stations		Amont lointain	Amont proche	Aval proche	Aval lointain	Amont lointain	Amont proche	Aval proche	Aval lointain	Montges oye	Amont	Aval proche	Aval lointain	Source	Montges oye	Amont	Aval proche	Aval lointain
			Code échantillon		MES				SEDIMENTS				MES				SEDIMENTS				
Substances		Distance à la source (km)		avril 2014								mars 2014									
PCB																					
Congénère 18	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 28 &																					
Congénère 31	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Congénère 52	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 44	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 101	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 149	µg/kg MS	10	< 10	< 10	18,1	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 118	µg/kg MS	10	< 10	19,1	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 153	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 138	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 180	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 194	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Pesticides Traitement bois, maïs																					
Aclonifène	µg/kg MS	50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Alachlore	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Chlorpyrifos	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Dicamba méthyl ester	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Pendiméthaline	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Propiconazole	µg/kg MS	20	< 20	< 20	119	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Tébuconazole	µg/kg MS	50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Cyperméthrine	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Deltaméthrine	µg/kg MS	20	< 20	< 20	133	320	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	64	30	41	37	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Perméthrine	µg/kg MS	20	68,2	108	129	230	23,3	25,1	26,8	23,7	60	< 20	34	< 20	21	23	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20

Annexe 4 - Analyse chimique des MES et des sédiments - mars, avril et septembre 204		Code station		PON1	PON2	PON4	PON5	SOURCE	ORN1	ORN2	ORN3	ORN4
		Nom des stations		Amont lointain	Amont proche	Aval proche	Aval lointain	Source	Montges oye	Amont	Aval proche	Aval lointain
Code échantillon		MES										
Distance à la source (km)		septembre 2014					septembre 2014					
Substances												
PCB												
Congénère 18	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 28 &												
Congénère 31	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Congénère 52	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 44	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 101	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 149	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 118	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 153	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 138	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 180	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Congénère 194	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Pesticides Traitement bois, maïs												
Aclonifène	µg/kg MS	50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Alachlore	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Chlorpyrifos	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Dicamba méthyl ester	µg/kg MS	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Pendiméthaline	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	288	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Propiconazole	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Tébuconazole	µg/kg MS	50	381,4	< 50	< 50	37,7	< 50	< 50	238,7	< 50	< 50	< 50
Cyperméthrine	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Deltaméthrine	µg/kg MS	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Perméthrine	µg/kg MS	20	111,5	110,9	< 20	< 20	< 20	78	109	< 20	< 20	< 20

Annexe 5 -

(2015) A. Chiffre, F. Degiorgi, N. Morin-Crini, A. Bolard, E. Chanez, P.M. Badot. PAH occurrence in chalk river systems from the Jura region (France). Pertinence of suspended particulate matter and sediment as matrices for river quality monitoring, *Environmental Science and Pollution Research*, *in press*, DOI 10.1007/s11356-015-4897-5

AUTHOR'S PROOF!

JrnlID 11356_ArtID 4897_Proof# 1 - 20/06/2015

Environ Sci Pollut Res
DOI 10.1007/s11356-015-4897-5

1
3
2

RESEARCH ARTICLE

4 **PAH occurrence in chalk river systems from the Jura region**
5 **(France). Pertinence of suspended particulate matter**
6 **and sediment as matrices for river quality monitoring**

7 Axelle Chiffre¹ · François Degiorgi¹ · Nadia Morin-Crini¹ · Audrey Bolard¹ ·
8 Etienne Chanez¹ · Pierre-Marie Badot¹

9

10 Received: 20 March 2015 / Accepted: 15 June 2015
11 © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

12 **Abstract** This study investigates the variations of polycyclic
13 aromatic hydrocarbon (PAH) levels in surface water, suspended
14 particulate matter (SPM) and sediment upstream and down-
15 stream of the discharges of two wastewater treatment plant
16 (WWTP) effluents. Relationships between the levels of PAHs
17 in these different matrices were also investigated. The sum of
18 16 US EPA PAHs ranged from 73.5 to 728.0 ng L⁻¹ in surface
19 water and from 85.4 to 313.1 ng L⁻¹ in effluent. In SPM and
20 sediment, \sum_{16} PAHs ranged from 749.6 to 2,463 $\mu\text{g kg}^{-1}$ and
21 from 690.7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ to 3,625.6 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectively.
22 Investigations performed upstream and downstream of both stud-
23 ied WWTPs showed that WWTP discharges may contribute to
24 the overall PAH contaminations in the Loue and the Doubs riv-
25 ers. Comparison between gammarid populations upstream and
26 downstream of WWTP discharge showed that biota was impact-
27 ed by the WWTP effluents. When based only on surface water
28 samples, the assessment of freshwater quality did not provide
29 evidence for a marked PAH contamination in either of the rivers
30 studied. However, using SPM and sediment samples, we found
31 PAH contents exceeding sediment quality guidelines. We con-
32 clude that sediment and SPM are relevant matrices to assess
33 overall PAH contamination in aquatic ecosystems.
34 Furthermore, we found a positive linear correlation between

PAH contents of SPM and sediment, showing that SPM repre- 35
sents an integrating matrix which is able to provide meaning- 36
ful data about the overall contamination over a given time span. 37

Keywords Polycyclic aromatic hydrocarbons · Wastewater 38
treatment plant discharge · Suspended particulate matter · 39
Sediment · Toxicity · *Gammaridae* 40

Introduction 41

Wastewater treatment plants (WWTPs) generally receive com- 42
plex mixtures containing a wide variety of organic pollutants 43
from domestic, industrial and stormwater sources (Aguayo 44
et al. 2004; Blanchard et al. 2004; Katsoyiannis and Samara 45
2007). Most municipal treatment plants are designed and dimen- 46
sioned to achieve the removal of organic matter (OM) and nutri- 47
ents. So, except for WWTP with tertiary treatment, 48
micropollutants cannot be completely removed from treated wa- 49
ter. As a consequence, rivers receive quantities of complex mix- 50
tures of chemicals such as pharmaceuticals, metals, polycyclic 51
aromatic hydrocarbons (PAHs) or pesticides. 52

Beside droughts, precipitation events are able to affect water 53
quality seriously through spills of untreated wastewater from 54
overflows (Canobbio et al. 2009). PAHs are widespread con- 55
taminants in ecosystems, included in the priority list of pollut- 56
ants of the US EPA (1993) and European Union (2000/60/CE) 57
due to their toxic, mutagenic and carcinogenic potentials (IARC 58
1987). Municipal wastewaters represent a source of PAHs in 59
surface water (Busetti et al. 2006; Pham and Proulx 1997; Shi 60
et al. 2005; Gasperi 2006, Qi et al. 2013) which may come from 61
household waste, discharge of petroleum products in industrial 62
effluent and the discharge of urban stormwater runoff (Yunker 63
et al. 2002). Concentrations of total PAHs in raw municipal 64
wastewaters ranged from nanograms per liter to micrograms 65

Responsible editor: Philippe Garrigues

Electronic supplementary material The online version of this article
(doi:10.1007/s11356-015-4897-5) contains supplementary material,
which is available to authorized users.

✉ Pierre-Marie Badot
pierre-marie.badot@univ-fcomte.fr

Q2

¹ University of Franche-Comté, Chrono-environnement, UMR 6249
UFC/CNRS usc INRA, 16 route de Gray, 25030 Besançon
cedex, France

66 per liter and have been found to vary significantly depending on
67 the amount of industrial effluent possibly co-treated with do-
68 mestic wastewaters (Manoli and Samara 1999; Blanchard et al.
69 2004). After entering the aquatic environment, the behaviour
70 and fate of PAHs depend on their physicochemical properties.
71 Volatilization, dissolution, adsorption onto suspended solids
72 and subsequent sedimentation, biotic and abiotic degradation,
73 uptake by aquatic organisms and accumulation are all major
74 processes to which water PAHs were subjected (Zhou et al.
75 1999; Douben 2003). According to the way and time of expo-
76 sure, and their physico-chemical properties, PAHs have differ-
77 ent toxic effects. Several studies established acute toxicity
78 values on freshwater organisms in aqueous phase from
79 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ for benzo(g,h,i)perylene (BghiPL) on *Daphnia*
80 *magna* (Newsted and Giesy 1987) to 7.8 mg L^{-1} for naphtha-
81 lene (NAP) on the fish *Pimephales promelas* (Degraeve et al.
82 1982). However, because of their low water solubility, most
83 PAHs showed greater affinity with SPM which will finally be
84 deposited as sediment. Like in the aqueous phase, toxic values
85 varied according to the molecule tested. Verrhiest et al. (2001)
86 reported in the crustacean *Hyalalea azteca* NOEC from 3 to
87 300 mg kg^{-1} for phenanthrene (PHE) and benzo(k)fluoranthene
88 (BkFLT), respectively. Therefore, sediment becomes a diffuse
89 source of toxic contamination for many aquatic ecosystems,
90 especially for benthic invertebrates that are highly exposed to
91 contaminated sediment through their habitat and feeding habits
92 (Archaimbault et al. 2010). So, this highlights the importance of
93 investigating the sediment and suspended matter compartment
94 for the assessment of the chemical quality status of rivers
95 (Patrolecco et al. 2010).

96 Organisms living in close contact to contaminated sedi-
97 ment or SPM, such as macrobenthos, may take up PAHs
98 through body surface or by ingestion. Then, contaminants
99 can be transferred to other levels of the aquatic food web.
100 Furthermore, invertebrates are important taxa of aquatic food
101 web, so a decline of population caused by contaminants may
102 have a strong impact on the aquatic communities. Several
103 studies have shown modifications of the macroinvertebrate
104 (*Hydropsychidae* and *Gammaridae*) community downstream
105 of WWTP discharge points (Kosmala et al. 1999; Ladewig
106 et al. 2006). Indeed, the amphipod species *Gammarus pulex*
107 and *Gammarus fossarum* (*Crustacea*) are known as key spe-
108 cies because of both high abundance and efficiency in shred-
109 ding OM that represents an important energy source (Maltby
110 et al. 2002). As predators on other invertebrates and prey items
111 for many fish species, gammarids play a structural role in the
112 composition of many freshwater ecosystems (McNeil et al.
113 1997). Furthermore, gammarids have proved to be sensitive
114 to numerous contaminants (De Lange et al. 2006; Alonso et al.
115 2010; Adam et al. 2009), especially PAHs, pesticides and
116 metals, so that species constitutes a good model organism to
117 evaluate the impacts of WWTP discharge on aquatic
118 ecosystems.

119 Worldwide contamination and general degradation of chalk
120 streams is an important environmental problem despite ongo-
121 ing efforts of governments to improve water quality. For ex-
122 ample, since 2009, the Loue river, a famous trout and grayfish
123 chalk stream in Eastern France, has been affected by repeated
124 fish mortality (ONEMA 2012) and loss of macro-invertebrate
125 diversity and density. In the same area, the Doubs river is
126 highly contaminated by PAHs (AERMC 2013).

127 Most of the regulations about contaminant thresholds in
128 freshwater focus on the aqueous phase, although this is not
129 the most relevant compartment for lipophilic compounds. For
130 local pollutant sources, SPM appeared to be more affected and
131 more pertinent (Patrolecco et al. 2010; Hudjetz et al. 2014).
132 Thus, that study focuses on PAH levels in PAHs in aqueous
133 and solid fractions (effluent, freshwater, sediment and SPM)
134 and on the impacts of the WWTP discharge upon aquatic
135 organisms. Two WWTPs in two streams (Loue and Doubs
136 rivers) in Eastern France were investigated. For several de-
137 cades, the demise of insect species known to be sensitive to
138 contaminants and many fish mortality events reflected a de-
139 crease in the biological quality of these streams. The first
140 objective of this study was to evaluate the impact of two dif-
141 ferently sized WWTPs in chalk streams by measuring the
142 distribution and the sources of PAHs in the main relevant
143 compartments (i.e. surface water, WWTP effluent, SPM and
144 sediment). The second objective was to assess the possible
145 impact of both WWTP on the Gammaridae population.

146 Materials and methods

147 Study area. Location of the sampling sites

148 The Loue river and the Doubs river are located in the Jura
149 mountains (Eastern France, Fig. 1). The hydrological condi-
150 tions in the catchment are the result of the alternating perme-
151 able and impermeable Jurassic strata and the presence of many
152 karst structures. Moreover, the losses of the Doubs river at
153 Arçon partly supply the source of the Loue river in Ouhans
154 (Jacquemin 1984). For each stream, one sampling site was
155 chosen upstream and two sampling sites downstream of the
156 WWTP effluent discharge (Fig. 1). WWTP A treats raw
157 wastewater from the town of Ormans with a capacity of 5,
158 000 people equivalent (PE) WWTP B receives wastewater
159 from Pontarlier and has a much higher capacity of 50,000
160 PE. Both WWTPs apply an activated sludge biological treat-
161 ment and receive runoff, and industrial wastewater is included
162 in the input. Efficiencies of carbon, nitrogen and phosphorus
163 removal were in accordance with French regulation. The Loue
164 sampling sites were referred to as La (upstream), Lb (near
165 downstream) and Lc (far downstream). The Doubs sampling
166 sites were referred to as Da (upstream), Db (near downstream)

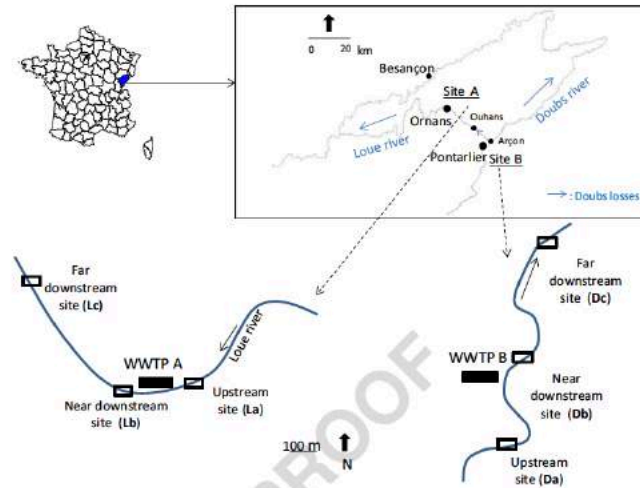
AUTHOR'S PROOF!

JrnlID 11356_ArtID 4897_Proof# 1 - 20/06/2015

Environ Sci Pollut Res

Q4

Fig. 1 Location of sampling sites of the Loue (site A) and the Doubs (site B) river in the French Jura (France)



167 and Dc (far downstream). The physical characteristics and
168 morphological structure of the rivers were similar (Table 1).

169 **Sample collection**

170 The investigation periods were from 5 December 2013 to 13
171 March 2014 for the Loue river and from 16 December 2013 to
172 17 April 2014 for the Doubs river (Fig. 2, Table S1 and S2). At
173 the beginning of each investigation period, surface water and
174 WWTP effluents were sampled for PAH analysis and for mea-
175 surements of conductivity, pH, oxygen, total organic carbon
176 (TOC) and SPM content. At the same time, six suspended
177 particulate matter traps were placed at each site. During the
178 investigation period, chemical analyses were performed in
179 surface water and effluent samples at different river flows.
180 SPM of a large range of granulometry (from 0.04 to more than
181 2 mm) were trapped by passive sedimentation in a pre-cleaned
182 cylinder (height, 450 mm; diameter, 50 mm) fixed in the river-
183 bed (Bloesch and Burns 1980). At the end of the investiga-
184 tion period, sediment and mixing SPM from sediment traps
185 were collected. Surface water and effluent samples were col-
186 lected using 1 L pre-cleaned dark glass bottles for PAHs and
187 2 L plastic bottles for other chemical analysis. Oxygen and
188 conductivity were determined *in situ*. After collection, all
189 samples were immediately placed in an icebox, transported to
190 the laboratory and stored at 4 °C before analysis. Surface
191 sediments (0–20 cm) were collected using a steel shovel sam-
192 pler. SPM and sediments were put in glass containers, stored
193 in a coolbox and transported to the laboratory. Sediments and
194 SPM were kept at –20 °C before analysis.

Gammaridae collection

196 Gammarids were collected with a Surber sampler (500 µm
197 mesh width). For each sampling site, three replicates
198 were sampled in the three preferential living substrates of
199 gammarids: bryophytes (*Fontinalis* sp.), gravel (particle size
200 between 2 and 2 cm) and OM. Samples were kept in 90 %
201 ethanol. Animals were separated from substrates by hand,
202 identified, counted and finally, kept in ethanol. Individuals
203 were examined using a Wild M3B microscope (Leica) for
204 species identification. The species were identified as
205 *G. fossarum* and distinguished from *G. pulex* by the length
206 of the inner ramus (Roux 1970). Population structure was
207 determined for each sample. Individuals were classified into
208 four developmental stages: juveniles (<3 mm), young imma-
209 ture (3–6 mm), adults (6–9 mm) and old adults (>9 mm; Roux
210 1970). Abundances were recorded in each sample, and calcu-
211 lation of densities at the site-level was done using the average
212 densities in each substrate.

Analyses

215 In SPM and sediment samples, dry matter (DM), pH Kjeldahl
216 nitrogen, phosphorus and TOC were measured according to
217 European and French standards NF EN 12880, NF EN 12176,
218 NF EN 25663, NF EN ISO 11885 and NF X31-109, respec-
219 tively. In surface water and effluent samples, TOC, conduc-
220 tivity, SPM and pH were measured according to NF EN 1484,
221 NF EN 27888, NF EN 872 and NF EN ISO 10523,
222 respectively.

223 Sixteen PAHs, naphthalene (NAP), acenaphthene (ACE),
224 acenaphthylene (ACY), fluorene (FLU), phenanthrene (PHE),

AUTHOR'S PROOF: JmID: 11856, ArtID: 4897, Proof# 1 - 20/06/2015

Environ Sci Pollut Res

Q5 t1.1 **Table 1** Location of the experimental sites

t1.2 Parameters	Site A			Site B		
	La	Lb	Lc	Da	Db	Dc
t1.4 Latitude and	N47°06'07.5"	N47°06'08.2"	N47°06'35.9"	N46°55'55.2"	N46°56'09.4"	N46°56'24.4"
t1.5 Longitude (Lambert II)	E6°07'44.4"	E6°07'38.2"	E6°07'19.9"	E6°20'51.6"	E6°20'53.9"	E6°21'00.4"
t1.6 Altitude (m)	326	329	329	807	805	802
t1.7 Distance from the WWTP	101 (upstream)	30 (downstream)	1,000 (downstream)	351 (upstream)	120 (downstream)	765 (downstream)

225 anthracene (ANT), fluoranthene (FLT), pyrene (PYR),
226 benzo[a]anthracene (BaANT), chrysene (CHY),
227 benzo[b]fluoranthene (BbFLT), benzo[k]fluoranthene
228 (BkFLT), benzo[a]pyrene (BaPYR), dibenzo[a,h]anthra-
229 cene (DahANT), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdPYR) and
230 benzo[g,h,i]perylene (BghiPL) were purchased from
231 Supelco Sigma Aldrich (Saint Quentin Fallavier,
232 France) and Interchim (Montluçon, France) for calibration.
233 n-hexane Distol and other of products for organic
234 trace analysis were obtained from Fisher Scientific
235 (Illkirch, France).

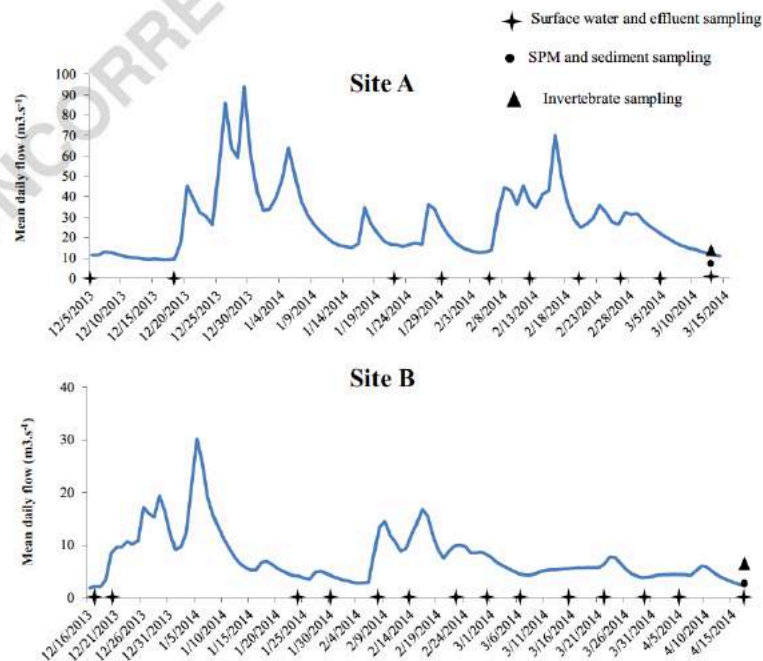
236 PAH extraction: PAH extraction was carried out according
237 to Morin-Crini et al. (2015). PAHs were extracted from solid
238 samples (sediment, SPM) with n-hexane by pressurized liquid
239 extraction method (SpeedExtractor E-914 system from Büchi,

Rungis, France). For liquid samples (freshwater, WWTP ef-
240 fluent), a liquid-liquid extraction in n-hexane was used under
241 magnetic stirring for 30 min. In both cases, the extracts were
242 concentrated using a Syncore Analyst (Büchi, Rungis, France)
243 that prevents evaporation of solvent to dryness.
244

245 PAH analysis: Extracts were analyzed using a GC-MS/MS
246 analyser (Agilent, Massy, France) which included a 7890A
247 GC system, a 7000 GC triple quadrupole mass spectrometer
248 and an 80 GC Combipal autosampler equipped with a (5 %
249 phenyl)-methylpolysiloxane HP5MS column (30 m ×
250 0.25 mm i.d, 0.25 µm film thickness, Agilent 19091J-433).

251 Extraction and detection methods were validated for all
252 samples in regard to some parameters such as linearity, limits
253 of detection or quantification (LOD or LOQ), precision (rela-
254 tive standard deviation) and trueness (recoveries; Crini et al.

Fig. 2 Loue river flow (site A) and Doubs river flow (site B) during the sampling period (from December 2013 to March 2014) of surface water, effluent, sediment, SPM and invertebrates



Springer

AUTHOR'S PROOF!

JrnllID 11356_ArtID 4897_Proof# 1 - 20/06/2015

Environ Sci Pollut Res

255	2014; Crini et al. 2015). Quality controls (QC) were made	concentration below which adverse effects were expected to	304
256	every 10 samples. The values are in the range 93–107 and	occur only rarely for PAHs in sediments, (ii) the Probable	305
257	92–102 % of the expected values, for suspended matter or	Effect Concentration (PEC) which represents the chemical	306
258	sediment samples and water samples, respectively. When	content above which harmful effects could be observed	307
259	QC values were not in the range 80–120 % of the expected	(Macdonald et al. 2000) and (iii) the PEL HA ₂₈ which repre-	308
260	value, the calibration was achieved again and the samples	sents the probable effect level for <i>Hyallela azteca</i> (US EPA	309
261	were reanalyzed. For estimation of recoveries, samples were	1996).	310
262	spiked at different concentration levels of PAHs with a stan-	Statistics	311
263	dard solution (ampoule of PAH mixture at 2,000 µg mL ⁻¹ ,	Correlations were performed and tested using Spearman's	312
264	EPA 610, Restek, Lisses, France). Given that "blanks", which	rank correlation between the PAH contents in SPM and sedi-	313
265	were simultaneously performed, presented weak values for all	ment. Statistical analyses were performed on R 2.15.1	314
266	PAHs (<LOD), no subtraction was made.	software.	315
267	Diagnostic ratios	Results and discussion	316
268	The sources of the PAHs found in the environment were usu-	Conductivity, TOC, OM and pH analyses	317
269	ally anthropogenic sources. Overall, PAHs come from two	Conductivity of surface water ranged from 468 to 504 µS cm ⁻¹	318
270	major sources: fuel combustion (pyrolytic) or petroleum relat-	in the Loue river and from 398 to 426 µS cm ⁻¹ in the Doubs river	319
271	ed material (petrogenic). Molecular ratios have been devel-	(Table 2). Such values correspond to those usually found in	320
272	oped for interpreting PAH composition and determining their	French Jura chalk streams (Nisbet and Verneaux 1970).	321
273	possible sources (Yunker et al. 1996; Qi et al. 2012). The	WWTP effluents displayed a twofold higher conductivity. In	322
274	abundance ratio of 2–3 ring hydrocarbons to 4–6 ring hydro-	the Loue river, TOC ranged from 1.24 to 1.68 mg C L ⁻¹ and	323
275	carbons ANT/(ANT+PHE), FLU/(FLU+PYR), InP/(InP+	were lower than in the Doubs river where they varied from 2.21	324
276	BghiPL) and BaANT/BaANT+CHY are usually used. A ratio	to 2.58 mg C L ⁻¹ . SPM ranged from 3.40 to 6.83 mg L ⁻¹ for both	325
277	ANT/(ANT+PHE)<0.1 indicated a petroleum source, while a	sites. pH values were slightly alkaline and similar in both rivers.	326
278	ratio>0.1 is related to dominance of combustion. Moreover, a	In the Loue river, a slight increase of TOC, conductivity and	327
279	ratio of FLU/(FLU+PYR)<0.5 indicates a petrogenic origin,	SPM were observed downstream of the WWTP discharge. In	328
280	while a ratio>0.5 is a characteristic of a pyrolytic origin. A	the WWTP A effluent, TOC and SPM were higher than those	329
281	ratio IP/(IP+BghiPL)>0.5 suggests wood and coal combus-	from WWTP B, although conductivity and pH were in the same	330
282	tion. If this ratio is<0.2, it corresponds to a discharge of pe-	range.	331
283	troleum, while between 0.2 and 0.5, the ratio is characteristic	DM of SPM and sediment from the Loue river (Table 3)	332
284	of petro-chemical fuel combustion.	were in the same range (from 601 to 668 g kg ⁻¹), whereas DM	333
285	PAHs toxicity	in the Doubs river sediment was higher (348 to 592 g kg ⁻¹)	334
286	The European Water Framework Directive (2000/60/CE) de-	than in SPM (296 to 310 g kg ⁻¹). OM was the lowest in	335
287	clares PAHs as priority substances and proposed	sediment from the Loue river (2.7 to 2.9 % DM) and the	336
288	Environmental Quality Standards (EQS) extrapolated from	highest in SPM from the Doubs river (14.6 to 15.7 % DM).	337
289	experimental databases of compound toxicity, which range	The same trend was observed for TOC.	338
290	from 2.4 µg L ⁻¹ for NAP to 0.002 µg L ⁻¹ for IcdPYR in	PAHs in surface water	339
291	aqueous phase (EU 2005, European 2008).	Concentrations of PAHs in surface water are shown in Fig. 3,	340
292	However, these EQS concerned only seven PAHs, occur-	S1 and S2. In December 2013, the sum of 16 PAH concentra-	341
293	ring especially in the water phase. Consequently, we consider	tions (Σ ₁₆ PAHs) found in the surface water from the Loue and	342
294	it is not fully appropriate to assess the overall toxicity of	Doubs river were in the same range and varied from 74.08 to	343
295	PAHs. For sediment samples, eight Predicted No Effect	93.07 ng L ⁻¹ found, respectively, at Lb and Lc. No difference	344
296	Concentration (PNEC) were derived from PNEC for surface	was observed between upstream and downstream of the WWTP.	345
297	water or corresponded to PNEC for soils. Yet, sediment qual-	For both rivers, Σ ₁₆ PAHs measured during the second campaign	346
298	ity guidelines (SQG) have been developed for freshwater eco-	(March–April 2014) were higher than those previously measured	347
299	systems and usually used for sediment quality and ecological	in December 2013. In the Loue river, Σ ₁₆ PAHs in March 2014	348
300	risk assessment. Based on field and laboratory data, guide		
301	values for PAHs have been provided by different authors		
302	(Macdonald et al. 2000; Burton 2002). In this study, we used		
303	(i) the Threshold Effect Concentration (TEC) which is the		

AUTHOR'S PROOF

Environ Sci Pollut Res

Table 2 TOC, conductivity, SPM content and pH in surface water and effluent samples taken from the experimental sites (Loue river: La, Lb and Lc; Doubs river: Da, Db and Dc) and mean (standard error)

Parameters	Site A				Site B			
	La	Effluent A	Lb	Lc	Da	Effluent B	Db	Dc
TOC (mg C L ⁻¹)	1.24 (0.04)	10.92 (0.85)	1.68 (0.16)	1.25 (0.04)	2.21 (0.07)	7.97 (0.61)	2.30 (0.09)	2.58 (0.27)
Conductivity (μS cm ⁻¹)	469 (8)	926 (65)	504 (22)	468 (8)	398 (4)	983 (69)	410 (4)	426 (13)
SPM (mg L ⁻¹)	4.65 (0.51)	9.26 (1.91)	6.83 (0.99)	4.20 (0.52)	3.77 (0.10)	6.02 (0.15)	3.40 (0.10)	4.73 (0.29)
pH	8.23 (0.02)	7.50 (0.06)	8.23 (0.02)	8.26 (0.02)	8.40 (0.02)	7.39 (0.03)	8.39 (0.02)	8.34 (0.03)

ranged from 73.52 to 358.91 ng L⁻¹, respectively, found at La and Lb. In the Doubs river, Σ₁₆PAHs was also markedly higher than during the first campaign and ranged from 273.92 to 728.02 ng L⁻¹. For the second campaign, Σ₁₆PAHs was higher in both downstream sites as compared to upstream sites, indicating a marked increase of Σ₁₆PAHs downstream of the WWTP discharge. Two-ring and 3-ring PAHs, namely, with a low molecular weight were the most abundant PAHs in surface water. For the winter sampling (December 2013), PHE, FLT and PYR showed the highest levels in the Loue river, whereas NAP displayed the highest concentration in the surface water from the Doubs river. During the second campaign (March–April 2014), low molecular weight PAH levels were much higher with PHE concentrations reaching 200 ng L⁻¹ in the Loue river, FLU and ACE also being abundant. In spring 2014, surface water from the Doubs river was especially rich in PHE, FLU, NAP and ACE and to a lesser extent, in PYR, FLT and ANT. In both rivers, PHE and FLU were predominant for the second campaign. Interestingly, except for NAP in the Doubs river, winter samples in both rivers, displayed lower PAHs levels than spring samples. Furthermore, PAH concentrations in downstream samples were always higher than upstream concentrations.

Σ₁₆PAHs displayed maximum values for the second campaign in spring and in the WWTP B site (274 to 728 ng L⁻¹), but the major compounds were the same for both sites and campaigns. Our results showed that Σ₁₆PAHs were low as compared to other rivers. Indeed, in Asia, Σ₁₆PAHs ranged from 174 to 17,050 ng L⁻¹ (Shi et al. 2005; Maskaoui et al. 2002) and 193 to 1,790 ng L⁻¹ (Qi et al. 2014). However, direct comparison with data from the literature is not easy due to differences in the phase analyzed, the analytical methods used and the compounds considered in each study. The higher PAH concentrations found in the Doubs and Loue rivers as compared to WWTP effluents can presumably be accounted for by other sources like untreated sewage discharge, atmospheric deposition and surface runoff. Moreover, WWTPs may also emit substituted PAHs (SPAHS), not measured in this study, such as oxygenated-PAHs (OPAHS), nitrated-PAHs (NPAHS) and methyl-PAHs (MPAHS). NPAHS and OPAHS may be formed from the oxidation of PAHs by chemical and/or microbiological processes (Bamford and Baker 2003). Qiao et al. (2014a) measured OPAH concentration in water samples in the Haihe River System in China and found values ranged from 0.06 to 0.19 μg L⁻¹ and from 0.41 to 17.98 μg g⁻¹ in dissolved and particulate phase, respectively.

Table 3 TOC, Conductivity, OM, DM and pH in SPM and sediment samples taken from the experimental sites (Loue river: La, Lb and Lc; Doubs river: Da, Db and Dc)

Parameters	Site A			Site B		
	La	Lb	Lc	Da	Db	Dc
SPM						
TOC (C kg ⁻¹ DM)	29.6	21.1	20.9	69.1	103	103
Organic matter (% DM)	4.4	5.9	3.3	14.6	15.5	15.7
Dry matter (g kg ⁻¹)	643	601	668	301	310	296
pH	7.5	7.3	7.5	8.4	8	7.9
Sediment						
TOC (C kg ⁻¹ DM)	14.1	11.6	8.66	22.8	20.9	74.7
Organic matter (% DM)	2.9	3.3	2.7	3.9	4.5	11.8
Dry matter (g kg ⁻¹)	661	657	633	553	592	348
pH	7.3	7.7	8.1	7.8	7.6	7.5

PAHs in WWTP effluent

Σ₁₆PAHs in the WWTP A effluent ranged from 94.72 to 306.29 ng L⁻¹ during the investigation period with a mean value of 182.6±72.3 ng L⁻¹ (Fig. 3, S1 and S2). Σ₁₆PAHs in the WWTP B effluent were similar to WWTP A varying from 85.44 to 313.10 ng L⁻¹ with a mean value of 176.64±74.2 ng L⁻¹. So, Σ₁₆PAHs in WWTP A and B effluents were very similar whatever the period of sampling. In effluent samples, low molecular weight PAHs were especially abundant, with PHE displaying the highest concentration.

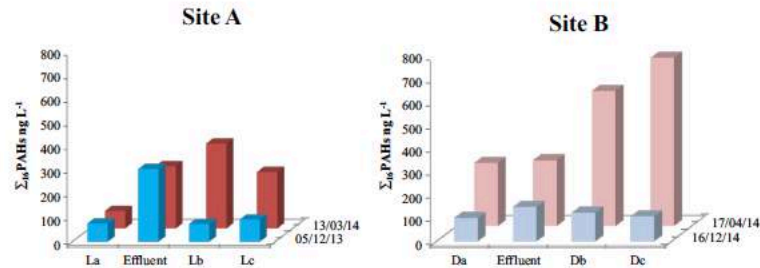
In effluent samples from WWTP A and WWTP B, Σ₁₆PAHs ranged from 85 to 313 ng L⁻¹ and were lower than concentrations usually described in the literature: Σ₁₆PAHs ranged from 182 to 241 ng L⁻¹ for a Chinese WWTP (Qiao et al. 2014b), 245 to 404 ng L⁻¹ in WWTPs of Beijing (Qi

AUTHOR'S PROOF!

JrnID 11356_ArtID 4897_Proof# 1 - 20/06/2015

Environ Sci Pollut Res

Fig. 3 Sum of the 16 US EPA PAH concentrations ($\Sigma_{16}\text{PAHs}$, ng L^{-1}) in effluent and surface water from the Loue (site A; La, Lb and Lc) and the Doubs river (site B; Da, Db and Dc), sampled in winter 2013 and spring 2014



410 et al. 2014) and $418 \pm 181 \text{ ng L}^{-1}$ in a WWTP in Canada
411 (Pham and Proulx 1997) to $1,120 \text{ ng L}^{-1}$ in an Italian
412 WWTP, respectively (Buseti et al. 2006).

413 **PAHs in suspended particulate matter**

414 In the Loue river, $\Sigma_{16}\text{PAH}$ in SPM was higher at downstream
415 stations. PAH contents ranged from 749.62 ng g^{-1} upstream of
416 the WWTP to $1,344.78 \text{ ng g}^{-1}$ downstream. FLT, CHY, PYR,
417 and to a lesser extent, BaANT were found in higher concen-
418 trations than other PAHs (Table 4). In the Doubs river,
419 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ were in the same range for the three stations (Da,
420 Db and Dc) and varied from $2,353.69$ to $2,463.04 \text{ ng g}^{-1}$.
421 Downstream PAHs levels were equal or slightly higher than
422 in upstream samples. Again, as in the Loue river, FLT, CHY
423 and PYR were the dominant PAHs. Whatever the location
424 with respect to WWTP, PAHs in the Doubs river SPM were
425 markedly higher than in the Loue river.

426 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ measured in SPM samples in the Loue and the
427 Doubs rivers (749 to $2,463 \text{ ng g}^{-1}$) were in accordance with
428 those reported in other studies. In the Dalio River watershed in
429 China, Guo et al. (2007) measured $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ ranging from
430 317.5 to $23,851.7 \text{ ng g}^{-1}$. Shi et al. (2005) found $\Sigma_{16}\text{PAHs}$
431 ranged from 938 to $64,200 \text{ ng g}^{-1}$ in the Tianjing stream
432 China. In the Seine River and Estuary in France, Fernandes
433 et al. (1997) measured $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ from $1,000$ to $14,000 \text{ ng g}^{-1}$.
434 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ in SPM were differently impacted by WWTP dis-
435 charges. Indeed, we observed an increase of $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ down-
436 stream of the discharge from the smaller WWTP (site A along
437 the Loue river). In contrast, the larger WWTP (site Db and Dc
438 along the Doubs river) did not add PAHs as compared to the
439 upstream site Da.

440 **PAHs in sediment**

441 In the Loue river, the highest $\Sigma_{16}\text{PAH}$ was measured in Lb ($1,$
442 869 ng g^{-1}), whereas PAH content in Lc (691 ng g^{-1}) was the
443 lowest. As in SPM samples, FLT, CHY and PYR were the
444 major compounds found in sediment (Table 4). In the Doubs
445 river, the lowest $\Sigma_{16}\text{PAH}$ in sediment ($2,003 \text{ ng g}^{-1}$) was
446 observed in the first downstream site (Db). The highest PAH

content ($3,626 \text{ ng g}^{-1}$) was observed in Dc. Similarly to SPM, 447
4-ring and 5-ring PAHs, especially FLT, PYR and CHY, were 448
the most abundant in sediment samples whatever the location 449
also $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ in sediments were higher downstream of the 450
WWTP. PAH contents measured in far downstream samples 451
(Dc) were also higher than at the upstream site (Table 4). 452

453 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ in sediment sampled in the Loue and the Doubs 453
rivers, ranged from 691 to $3,626 \text{ ng g}^{-1}$. Kanzari et al. (2014) 454
reported PAH contents of $4,235 \text{ ng g}^{-1}$ downstream of the 455
WWTP of Marseille which is the largest WWTP in Europe 456
(1 500 000 PE). However, the lowest (572 ng g^{-1}) and mean 457
contents measured ($1,966 \pm 1,104 \text{ ng g}^{-1}$) were in the same 458
range as those reported in this study. $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ in sediments 459
of both rivers were higher than those ($81, 275$ and 334 ng g^{-1}) 460
reported, respectively, by Doong and Lin (2004), Guo et al. 461
(2007) and Maskaoui et al. (2002). Several studies reported 462
very highly contaminated sites with $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ in sediment 463
between $344,600$ and $1,943,000 \text{ ng g}^{-1}$ in Spain and China, 464
respectively (Viguri et al. 2002; Shi et al. 2005). Regardless of 465
the amounts released, the PAHs content found in sediments 466
may be highly influenced by resuspension of sediments occur- 467
ring during flood events. 468

469 The seasonal changes in $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ may be related to changes 469
in the river flow and in PAH inputs from different sources 470
including domestic and industrial wastewater discharge, run- 471
off and stormwater. The highest PAH concentrations in water, 472
SPM and sediment were found in site B reflecting emissions 473
from the urban and industrial areas of Pontarlier town, where- 474
as the Loue river watershed corresponds to a rural area. This is 475
in accordance with conclusions from Dong et al. (2009), who 476
reported that industrial activity and traffic density (road dust) 477
may impact PAH contamination. 478

479 Moreover, a significant positive correlation ($p < 2.2 \times 10^{-16}$, 479
Spearman $r = 0.93$) was found between SPM and sediment 480
 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ (Fig. 4). This correlation shows that SPM may be 481
used to monitor PAH contamination when river flow condi- 482
tions (turbulence and re-suspension) and other phenomena 483
(discharges and runoff events) impede or disturb sedimenta- 484
tion. This may be of great interest to investigate PAH contam- 485
ination in the absence of sediment. Furthermore, SPM sam- 486
ples represent an integrating matrix which is able to provide 487

t4.1 Table 4 PAH concentrations (ng g⁻¹) in SPM and sediment samples taken upstream and downstream of the WWTPs A and B, and sediment Quality Guidelines for PAHs: TEC (threshold effect concentration) and PEC (probable effect concentration) were from Macdonald et al. (2000); EQS refer to Environmental Quality Standards from the European Water Framework Directive (2000/60/CE)

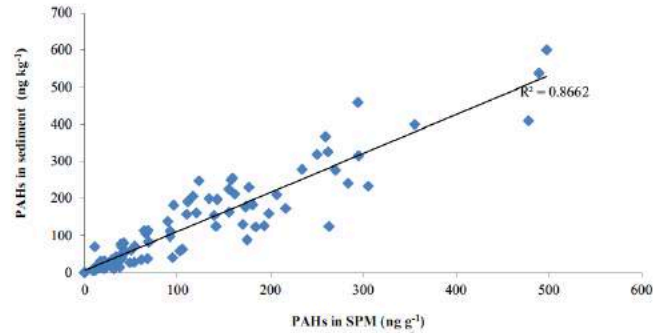
t4.2	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaANT	CHY	BbFLT	BkFLT	BaPYR	IcdPYR	dBaBANT	BghiPL	Σ ₁₆ PAHs
t4.3	176			77.4	204	57.2	423	195	108	166	1,290	30	150		33		1,610
t4.4	TEC			536	1,170	845	2,230	1,520	1,050	1,290			1,450				22,800
t4.5	PEC					100	100						50	2		2	
t4.6	EQS																
t4.7	SPM																
t4.8	La	<LQ	10.2	10.0	10.1	13.0	116.6	89.6	66.1	134.1	69.0	41.3	43.6	29.7	12.0	33.0	749.6
t4.9	Lb	<LQ	11.9	8.8	12.3	33.4	262.1	161.7	142.7	259.4	111.0	64.4	68.2	40.1	17.3	42.3	1,344.8
t4.10	Lc	<LQ	11.0	9.0	11.6	94.8	23.0	263.2	175.1	105.2	193.3	102.8	61.3	48.8	20.5	53.6	1,258.1
t4.11	Da	<LQ	14.8	15.7	26.7	173.4	40.2	489.3	180.9	270.1	207.0	155.6	139.6	120.2	50.2	157.8	2,353.7
t4.12	Db	<LQ	16.2	31.5	37.7	184.2	39.7	478.2	198.4	305.2	216.6	170.5	141.5	92.0	33.7	109.8	2,356.1
t4.13	De	<LQ	17.7	14.8	21.4	159.3	38.8	497.5	234.2	355.5	250.4	177.0	155.2	95.9	10.9	123.1	2,463.0
t4.14	Sediment																
t4.15	La	<LQ	10.8	6.5	7.7	17.7	205.5	137.9	105.4	199.1	82.8	53.8	54.8	34.9	14.2	36.5	1,056.4
t4.16	Lb	<LQ	14.6	8.3	10.1	97.3	324.9	211.2	197.2	366.4	191.4	113.1	113.4	69.2	31.0	79.9	1,868.8
t4.17	Lc	<LQ	10.3	5.2	5.3	40.5	124.5	88.5	63.7	126.0	58.9	34.8	38.4	26.4	10.5	28.1	690.7
t4.18	Da	<LQ	15.3	11.5	19.1	177.0	37.9	537.2	183.0	276.5	209.3	163.2	154.0	161.4	60.9	249.5	2,587.7
t4.19	Db	<LQ	15.7	10.3	14.4	122.9	39.8	408.6	240.9	232.6	173.3	129.8	124.7	112.2	43.5	157.4	2,002.6
t4.20	Dc	<LQ	23.3	21.5	32.0	255.5	77.0	600.0	458.7	398.9	318.0	230.2	224.8	182.0	69.9	247.3	3,625.6
t4.21	LQ (µg kg ⁻¹)	31.3	1.8	3.3	2.7	14.9	2.8	7.6	0.7	2.6	2.0	2.6	0.8	1.1	0.2	1.1	

AUTHOR'S PROOF!

JrnID 11356_ArtID 4897_Proof# 1 - 20/06/2015

Environ Sci Pollut Res

Fig. 4 Correlation between PAHs contents (ng g^{-1}) in SPM and sediment samples for both sites



488 meaningful data about the overall contamination over a time
489 span, while surface water only provides instant data.

490 **PAH toxicity**

491 For Loue river water samples, no PAH levels exceeded EQS
492 in water and effluent, whereas winter samples taken down-
493 stream of the WWTP B exceeded EQS slightly for IcdPYR
494 and BghiPL. For both sites, all water and effluent samples
495 were below acute and chronic toxicity values found in the
496 literature. Thus, according to these guideline values, PAH
497 concentrations measured in surface water and effluent samples
498 for this first campaign were not considered toxic for aquatic
499 taxa.

500 In the Loue river, the sediment downstream of the WWTP
501 discharge (Lb) exceeded TEC values for PYR, BaANT and
502 CHY. Moreover, SPM sampled downstream of the WWTP
503 discharge (Lb and Lc) were above the TEC values for
504 BaANT and CHY. However, $\sum_{16}\text{PAHs}$ was above TEC (1,
505 $610 \mu\text{g kg}^{-1}$) only in the sediment downstream of the
506 WWTP (Lb). In the Doubs river, all the SPM and sediment
507 samples were above the TEC values and also exceeded the
508 PEL- HA_{28} for FLT. SPM and sediment samples were also
509 higher than the TEC for PYR, BaANT and CHY. Moreover,
510 for sediment samples taken far downstream of the WWTP
511 (Dc), PHE, ANT and BaPYR concentrations were above
512 TEC values. Finally, the concentration of dBahANT was
513 above TEC values for all sediment samples and for SPM sam-
514 pled upstream of the WWTP (Da).

515 **Sources of PAHs**

516 Several level ratios of interest were computed in SPM and
517 sediment samples from the Loue and the Doubs rivers
518 (Table S3). The $\text{ANT}/(\text{ANT}+\text{PHE})$ ratio in SPM and sedi-
519 ment ranged from 0.19 to 0.27 for the Loue river and from
520 0.18 to 0.24 for the Doubs, suggesting a combustion source
521 for the origin of the aquatic system contamination. The ratio of

522 $\text{FLT}/(\text{FLT}+\text{PYR})$ in SPM and sediments for both sites were
523 above 0.5 that is also consistent with a combustion source.
524 Furthermore, all samples of SPM and sediments had a ratio
525 of $\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiPL})$ between 0.39 and 0.49 that could corre-
526 spond to fossil oil combustion (Yunker et al. 2002). Some
527 diagnostic ratios have also been used to differentiate various
528 types of emissions. Comparison of $\text{FLT}/\text{FLT}+\text{PYR}$ and $\text{IP}/$
529 $\text{IP}+\text{BghiPL}$ ratios showed a cluster of all samples that resem-
530 bles those described for coal tar and bituminous coal combus-
531 tion (Fig. 5).

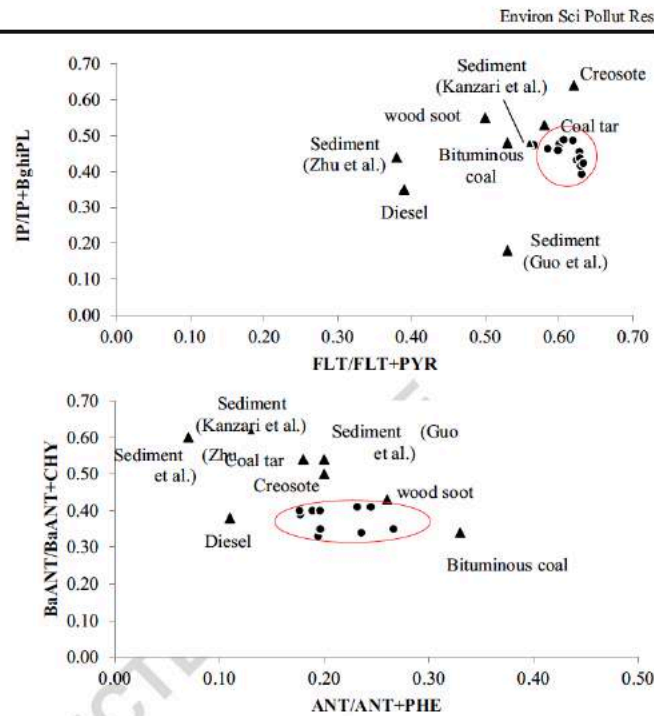
532 These results are consistent with those from Kanzari et al.
533 (2012) who reported that the sources of hydrocarbons in the
534 sediments were markedly more pyrolytic rather than
535 petrogenic. Figure 5 also shows that our samples are located
536 in single cluster. Furthermore, sites upstream and downstream
537 of the WWTPs could not be discriminated using such ratios.
538 Consequently, we hypothesize that PAH concentrations in
539 both studied rivers may reflect the overall contamination of
540 the catchment basin and are not especially dependent of the
541 effluent discharges from the WWTPs.

542 **Gammarid population density**

543 Population structures of *Gammaridae* upstream and down-
544 stream of both WWTPs sites were different (Fig 6). In the
545 Loue river, densities were 987, 433 and 609 ind.m^{-2} for La,
546 Lb and Lc stations. Lowest densities for all developmental
547 stages were found in the downstream stations (Lb and Lc) of
548 the WWTP discharge. The smallest individuals (juveniles)
549 were the most abundant category for all stations, and repre-
550 sented 50, 64 and 40 % of the population for La, Lb and Lc
551 stations, respectively. Then, immature were the second most
552 abundant class, followed by adults and old adults. In the up-
553 stream station (La), 70 % of individuals occurred in bryo-
554 phytes, then 18 % in OM and 12 % in gravel. In downstream
555 stations, total densities in OM increased (38 % for Lb and
556 54 % for Lc) compared to the upstream station (18 % for
557 La). For the Doubs river, densities were 4,211, 5,524 and 5,

AUTHOR'S PROOF

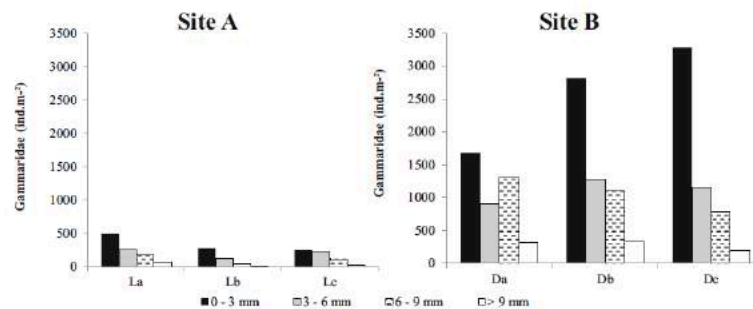
Fig. 5 Comparison of FLT/FLT+PYR versus IP/IP+BghiPL ratios and ANT/ANT+PHE versus BaANT/BaANT+CHY. Data from the present study (dots) and the literature (triangles; data from Kanzari et al. 2014; Zhou et al. 1999; Guo et al. 2007; Yunker et al. 1996)



558 409 ind.m⁻² for Da, Db and Dc stations. The lowest density
559 was found upstream (Da) of the WWTP discharge. Juveniles
560 (<3 mm) were the most abundant category for all stations and
561 their abundance increased from the upstream to the down-
562 stream stations. Immature class (3 to 6 mm) was stable for
563 all stations, while the abundance of the adult class decreased
564 from upstream to downstream stations (31, 20 and 15 %
565 for Da, Db and Dc, respectively). In upstream stations,
566 most individuals were in bryophytes (59 %), then in
567 OM (36 %) and in gravel. While for downstream stations
568 Db and Dc, individuals were mostly in OM, then
569 in bryophytes and gravel.

570 We observed differences in the population structure of
571 gammarids upstream and downstream of the WWTP dis-
572 charge points for both sites. Downstream of WWTP A dis-
573 charge, we observed a decrease of gammarid abundance in the
574 Loue river, whereas there was an increase downstream of the
575 WWTP B in the Doubs river. This increase was similar to
576 those reported in the Körsch stream in Germany (Ladewig
577 et al. 2006). These could be due to a greater nutrient and
578 OM input from the WWTP that could lead to higher food
579 supply. Moreover, even if several PAHs measured in our study
580 were above TEC values, the high level of OM may decrease the
581 bioavailability of the PAHs and other

Fig. 6 Density of Gammaridae (ind m⁻²) upstream and downstream of the WWTPs for each developmental stage: juveniles (<3 mm) in black, immature (3-6 mm) in grey, adults (6-9 mm) in dotted lines and old adults (white)



Springer

AUTHOR'S PROOF!

JrnlID 11356_ArtID 4897_Proof# 1 - 20/06/2015

Environ Sci Pollut Res

582 potential contaminants. However, the decrease of gammarid
583 densities observed downstream of the WWTP A is consistent
584 with similar results from other European streams where only a
585 few hundred individuals per square meter were recorded
586 downstream of WWTP discharge (Schirling et al. 2005;
587 Ladewig et al. 2006; Kosmala et al. 1999). In particular,
588 Kosmala et al. (1999) found biological degradation down-
589 stream of a WWTP based on biological indices. In our study,
590 the decrease of density is observed in juvenile stages and
591 could be related to a higher sensitivity of juveniles to contam-
592 inants as reported previously (McCahon and Pascoe 1988;
593 Adam et al. 2010). Furthermore, the low densities of gamma-
594 rids found in the Loue river may be related to a greater bio-
595 availability of PAHs induced by low OM contents as com-
596 pared to the Doubs river. In such conditions, PAH contents
597 in sediment and SPM above TEC values may result in juvenile
598 mortality.

599 The sediment toxicity may also be enhanced by the pres-
600 ence of other chemicals in mixture like pesticides and metals.
601 In fact, chemicals in mixtures may interact inducing unexpect-
602 ed toxicities in gammarids (Charles et al. 2014). Moreover,
603 Xie et al. (2006) showed potential toxic interactions between
604 metals and modified PAHs. The decrease in the abundance of
605 adults may be a consequence of avoidance behaviour by
606 adults which could better detect contaminated areas with their
607 chemosensory sensilla (De Lange et al. 2006). For example,
608 *G. pulex* may avoid PAH-spiked sediments and prefer clean
609 sediment (De Lange et al. 2006). Therefore, energy spent
610 resisting these direct and indirect effects of contaminants re-
611 duce the energy left for vital processes such as growth and
612 reproduction.

613 Conclusion

614 Investigations performed upstream and downstream of both
615 studied WWTPs showed that WWTP discharges may contrib-
616 ute to PAH contamination in the Loue and the Doubs rivers.
617 However, PAHs found in both rivers rather reflected the over-
618 all contamination of the catchment basin and were not espe-
619 cially dependent on the effluent discharges from the WWTPs.
620 Our results show that when only based on surface water sam-
621 ples, the assessment of freshwater quality did not provide
622 evidence for marked PAH contamination in either of the rivers
623 studied. The quality assessment corresponds to what could be
624 qualified as "good ecological status" with respect to the
625 European Water Framework Directive (2000/60/CE).
626 However, using SPM and sediment samples, we found PAH
627 contents exceeding available sediment quality guidelines. At
628 the same time, disturbances in gammarid population structure
629 were observed although it was not possible to demonstrate any
630 cause and effect relationships, due to confounding factors.
631 Furthermore, we evidenced a close direct correlation between

SPM and sediment PAH contents showing that SPM repre- 632
sents an integrating matrix able to provide meaningful data 633
about the impact of WWTP discharge and the overall contam- 634
ination over a given time span. We conclude that sediment and 635
SPM appear as relevant matrices that deserve to be considered 636
in regulation aspects for assessment of the overall PAH con- 637
tamination in aquatic ecosystems. 638

References

639
Adam O, Degiorgi F, Crini G, Badot PM (2009) Mixture toxicity assess- 641
ment of wood preservative pesticides in the freshwater amphipod 642
Gammarus pulex. *Ecotox Environ Saf* 72:441–449 643
Adam O, Degiorgi F, Crini G, Badot PM (2010) High sensitivity of 644
Gammarus sp. juveniles to deltamethrin: outcomes for risk assess- 645
ment. *Ecotox Environ Saf* 73(6):1402–1407 646
Aguayo S, Munoz MJ, de la Torre A, Roset J, de la Pena E, Carballo M 647
(2004) Identification of organic compounds and ecotoxicological 648
assessment of sewage treatment plants (STP) effluents. *Sci Total* 649
Environ 328:69–81 650
Alonso Á, De Lange HJ, Peeters ETHM (2010) Contrasting sensitivities 651
to toxicants of the freshwater amphipods *Gammarus pulex* and 652
G. fossarum. *Ecotoxicology* 19(1):133–140 653
Archambault V, Usseglio-Polatera P, Garric J, Wasson JG, Babut M 654
(2010) Assessing pollution of toxic sediment in streams using bio- 655
ecological traits of benthic macroinvertebrates. *Freshw Biol* 55: 656
1430–1446 657
Bamford HA, Baker JE (2003) Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon 658
concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of 659
the Mid-Atlantic region. *Atmos Environ* 37:2077–2091 660
Blanchard M, Teil MJ, Ollivon D, Legenti L, Chevreuil M (2004) 661
Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in 662
wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). 663
Environ Res 95(2):184–197 664
Burton GA (2002) Sediment quality criteria in use around the world. 665
Limnology 3(2):65–76 666
Busetti F, Heitz A, Cuomo M, Badoer S, Traverso P (2006) 667
Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aque- 668
ous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant. *J* 669
Chromatogr 1102(1–2):104–115 670
Canobbio S, Mezzanotte V, Sanfilippo U, Benvenuto F (2009) Effect of 671
multiple stressors on water quality and macroinvertebrate assem- 672
blages in an effluent-dominated stream. *Water Air Soil Poll* 198(1– 673
4):359–371 674
Charles J, Crini G, Degiorgi F, Sancey, Morin-Crini N, Badot PM (2014) 675
Unexpected toxic interactions in the freshwater amphipod 676
Gammarus pulex (L.) exposed to binary copper and nickel mixtures. 677
Environ Sci Pollut Res 21:1099–1111 678
Crini N, Druart C, Amiot C, Gimbert F, Chanez E, Crini G (2014) 679
Towards a convenient procedure to characterize polycyclic aromatic 680
hydrocarbons in sediments receiving industrial effluents. *J Pollut Eff* 681
Cont 3:128 682
Crini N, Druart C, Amiot C, Gavoille S, Crini G (2015) Discharge waters: 683
Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels by a 684
GC-MS/MS method, accepted for publication in *Environmental* 685
Engineering and Management Journal 686
De Lange HJ, Sperber V, Peeters ETHM (2006) Avoidance of polycyclic 687
aromatic hydrocarbon-contaminated sediments by the freshwater 688
invertebrates *Gammarus pulex* and *Asellus aquaticus*. *Environ* 689
Toxicol Chem 25(2):452–457 690

- 691 Degraeve GM, Elder RG, Woods DC, Bergman HL (1982) Effects of
692 naphthalene and benzene on fathead minnows and rainbow trout.
693 Arch Environ Con Tox 11(4):487–490
- 694 Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council
695 establishing a framework for the community action in the field of
696 water policy
- 697 Dong TTT, Lee BK (2009) Characteristics, toxicity, and source apportion-
698 ment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of
699 Ulsan, Korea. Chemosphere 74(9):1245–1253
- 700 Doong R, Lin Y (2004) Characterization and distribution of polycyclic
701 aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water
702 from Gao-ping River, Taiwan. Water Res 38(7):1733–1744
- 703 Douben PET (2003) PAHs: An ecotoxicological perspective. Unilever
704 Colworth R&D, Safety and Environmental Assurance Centre,
705 Sharnbrook, Bedford, UK
- 706 European Union (2005) Common Implementation Strategy for the Water
707 Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS), sub-
708 stance data sheet, Priority substance No.28: Polycyclic Aromatic
709 Compounds
- 710 European Union (2008) Directive n°2008/105/EC, on environmental
711 quality standards in the field of water policy, amending and subse-
712 quently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/
713 156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive
714 2000/60/EEC of the European Parliament and of the Council
- 715 Fernandes MB, Sicre MA, Boireau A, Tronczynski J (1997) Polyaromatic
716 hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary.
717 Mar Poll Bull 34(11):857–867
- 718 Gasperi J (2006) introduction and transfer of hydrocarbons at different
719 spatial scales in the Parisian sewer system. PhD Thesis, Ecole
720 Nationales des Ponts et Chaussées 1–172
- 721 Guo W, He M, Yang Z, Lin C, Quan X, Wang H (2007) Distribution of
722 polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate
723 matter and sediment from Daliao River watershed, China.
724 Chemosphere 68(1):93–104
- 725 Hudjetz S, Herrmann H, Cofalla C, Brinkmann M, Kammann U, Schaffer
726 A, Schutrumpf F, Hollert H (2014) An attempt to assess the rele-
727 vance of flood events-biomarker response of rainbow trout exposed
728 to resuspended natural sediments in an annular flume. Environ Sci
729 Pollut Res 21:13744–13757
- 730 IARC (1987) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of
731 chemicals to humans. 1.42(7) International Agency for Research on
732 Cancer, Lyon, France
- 733 Jacquemin P (1984) Réponses hydrodynamiques des hauts bassins du
734 Doubs et de la Loue. PhD Thesis, University of Franche Comté
735 178 p
- 736 Kanzari F, Syakti AD, Asia L, Malleret L, Mille G, Jamoussi B,
737 Abderrabba M, Doumenq P (2012) Aliphatic hydrocarbons, poly-
738 cyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organo-
739 chlorine, and organophosphorous pesticides in surface sediments
740 from the Arc river and the Berre lagoon, France. Environ Sci
741 Pollut Res 19:559–576
- 742 Kanzari F, Syakti AD, Asia L, Malleret L, Piram A, Mille G, Doumenq P
743 (2014) Distributions and sources of persistent organic pollutants
744 (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sed-
745 iments of an industrialized urban river (Huveaune), France. Sci Total
746 Environ 478:141–151
- 747 Katsoyiannis A, Samara C (2007) Ecotoxicological evaluation of the
748 wastewater treatment process of the sewage treatment plant of
749 Thessaloniki, Greece. J Hazard Mater 141(3):614–621
- 750 Kosmala A, Charvet S, Roger MC, Faessel B (1999) Impact assessment
751 of a wastewater treatment plant effluent using instream invertebrates
752 and the *Ceriodaphnia dubia* chronic toxicity test. Water Res 33(1):
753 266–278
- 754 Ladewig V, Jungmann D, Köhler HR, Schirling M, Triebkorn R, Nagel
755 R (2006) Population structure and dynamics of *Gammarus fossarum*
(Amphipoda) upstream and downstream from effluents of sewage
treatment plants. Arch Environ Con Tox 50(3):370–383
- Macdonald DD, Ingersoll CG, Berger TA (2000) Development and eval-
uation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwa-
ter ecosystems. Arch Environ Contam Toxicol 39(1):20–31
- Malby L, Clayton SA, Wood RM, McLoughlin N (2002) Evaluation of
the *Gammarus pulex* in situ feeding assay as a biomonitor of water
quality: Robustness, responsiveness, and relevance. Environ
Toxicol Chem 21(2):361–368
- Manoli E, Samara C (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural
waters: sources, occurrence and analysis. Trac Trend Anal Chem
18(6):417–428
- Maskaoui K, Zhou JL, Hong HS, Zhang ZL (2002) Contamination by
polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong river estuary and
western Xiamen sea, China. Environ Pollut 118:109–122
- McCahon CP, Pascoe D (1988) Use of *Gammarus pulex* (L.) in safety
evaluation tests: Culture and selection of a sensitive life stage.
Ecotox Environ Safe 15(3):245–252
- McNeil C, Dick JTA, Elwood RW (1997) The trophic ecology of fresh-
water *Gammarus* (Crustacea: Amphipoda): problems and perspec-
tives concerning the functional feeding group concept. Biol Rev 72:
349–364
- Newsted JL, Giesy JP (1987) Predictive models for photoinduced acute
toxicity of PAHs to *Daphnia magna*. Environ Toxicol Chem 6:445–
461
- ONEMA (2012) Expert report on fish mortality and cyanobacterial
blooms Loue
- Patrolecco L, Ademollo N, Capri S, Pagnotta R, Polesello S (2010)
Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particu-
late matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the
urban stretch of the River Tiber (Italy). Chemosphere 11:1386–1392
- Pham TT, Proulx S (1997) PCBs and PAHs in the Montreal Urban
Community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in
the effluent plume in the St Lawrence River. Water Res 31(8):
1887–1896
- Qi W, Qu J, Liu H (2012) Partitioning and sources of PAHs in wastewater
receiving streams of Tianjin, China. Environ Monit Assess 184:
1847–1855
- Qi W, Liu H, Pernet-Coudrier B, Qu J (2013) Polycyclic aromatic hydro-
carbons in wastewater, WWTPs effluents and in the recipient waters
of Beijing, China. Environ Sci Pollut Res 20:4254–4260
- Qi W, Müller B, Pernet-Coudrier B, Singer H, Liu H, Qu J, Berg M
(2014) Organic micropollutants in the Yangtze River: seasonal oc-
currence and annual loads. Sci Total Environ 472:789–799
- Qiao M, Qi W, Liu H, Qu J (2014a) Oxygenated, nitrated, methyl and
parent polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of Haihe River
System, China: occurrence, possible formation, and source and fate
in a water-shortage area. Sci Total Environ 481:178–185
- Qiao M, Qi W, Liu H, Qu J (2014b) Occurrence, behavior and removal of
typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a
biological wastewater treatment plant. Water Res 52:11–19
- Roux AL (1970) Les gammarus du groupe *pulex*. Essai de systématique
biologique—1. Etude morphologique et morphodynamique. PhD
Thesis, Université de Lyon, 1–172
- Schirling M, Jungmann D, Ladewig V, Nagel R, Triebkorn R, Köhler
HR (2005) Endocrine effects in *Gammarus fossarum* (Amphipoda):
influence of wastewater effluents, temporal variability, and spatial
aspects on natural populations. Arch Environ Contam Toxicol 49:
53–61
- Shi Z, Tao S, Pan B, Fan W, He XC, Zuo Q, Wu SP, Li BG, Cao J, Liu
WX, Xu FL, Wang XJ, Shen WR, Wong PK (2005) Contamination
of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons.
Environ Pollut 134(1):97–111
- United States Environmental Protection Agency (1996) Calculation and
evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod

AUTHOR'S PROOF!



JmlID 11356_ArtID 4897_Proof# 1 - 20/06/2015

Environ Sci Pollut Res

821	<i>Hyallela azteca</i> and the midge <i>Chironomus riparius</i> . EPA 905-R96-008 Chicago	838
822		839
Q7 823	United States Environmental Protection Agency (2003) Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks for the protection of benthic organisms: PAH mixtures. EPA-600-R-02-013	840
824		841
825		842
826		843
827	Verrhiest G, Clément B, Blake G (2001) Single and combined effects of sediment-associated PAHs on three species of freshwater macroinvertebrates. <i>Ecotoxicology</i> 10(6):363–372	844
828		845
829		846
830	Viguri J, Verde J, Irabien A (2002) Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain. <i>Chemosphere</i> 48(2):157–165	847
831		848
832		849
Q8 833	Water Agency (2013) The state of water Rhone Mediterranean and Corse basins. French Water Agency RMC 1–31	850
834		851
835	Xie F, Kozjar SA, Lampi MA, Dixon DG, Norwood WP, Borgmann U, Huang XD, Greenberg BM (2006) Assessment of the toxicity of mixtures of copper, 9,10-phenanthrenequinone, and phenanthrene to <i>Daphnia magna</i> : evidence for a reactive oxygen mechanism. <i>Environ Toxicol Chem</i> 25(2):613–622	852
836		853
837		854
838		855
839		
840	Yunker MB, Snowdon LR, MacDonald RW, Smith JN, Fowler MG, Skibo DN, McLaughlin FA, Danyushevskaya AI, Petrova VI, Ivanov GI (1996) Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents seas. <i>Environ Sci Technol</i> 30(4):1310–1320	
841		
842		
843		
844		
845	Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. <i>Org Geochem</i> 33(4):489–515	
846		
847		
848		
849	Zhou JL, Fileman TW, Evans S, Donkin P, Readman JW, Mantoura RFC, Rowland S (1999) The partition of fluoranthene and pyrene between suspended particles and dissolved phase in the Humber Estuary: a study of the controlling factors. <i>Sci Total Environ</i> 243–244:305–321	
850		
851		
852		
853		
854		

UNCORRECTED PROOF

Annexe 6 – Analyses chimiques des eaux et effluents. Substances médicamenteuses. Printemps 2014 et 2015.



Annexe 6 - Analyse chimique des eaux et effluents - printemps 2014	Code station				PON2	PON4	EFFP	SOURCE	ORN2	ORN4	EFF0
	Nom des stations				Amont proche	Aval proche	STEP Pontarlier	Source	Amont	Aval proche	STEP Ornans
	Code échantillon				EAUX		EFFLUENT	EAUX			EFFLUENT
	LOD ng/L eaux de surface	LOQ ng/L eaux de surface	LOD ng/L effluents	LOQ ng/L effluents	avril 2014			mars 2014			
Substances											
A estradiol	0,2	0,6	0,2	0,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Androstènedione	0,1	0,2	0,1	0,2	nd	nd	nd	nd	<	nd	nd
Aténolol	0,03	0,1	0,03	0,1	nd	114,6	324,1	nd	2,8	19,6	324,5
B estradiol	0,1	0,4	0,1	0,4	<	<	<	<	<	<	<
Bézafibrate	0,8	2,6	0,8	2,6	nd	<	15,6	nd	<	11,2	27,0
Carbamazépine	0,1	0,2	0,1	0,2	1,1	148,3	442,5	1,9	2,2	56,8	811,4
Ciprofloxacine	1	3,3	1	3,3	nd	nd	nd	nd	nd	>	>
Diclofénac	0,5	1,8	0,5	1,8	nd	300,5	965,7	<	<	166,5	2476,3
Econazole	0,3	0,9	0,3	0,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Estriol	15	50	15	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Estrone	0,03	0,1	0,03	0,1	3,8	29,2	10,0	2,1	3,9	5,7	44,2
Fénofibrate	0,2	0,6	0,2	0,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluvoxamine	0,3	1	0,3	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Furosémide	30,4	101,2	30,4	101,2	nd	nd	<	nd	nd	nd	<
Gestodène	1,2	4	1,2	4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ibuprofène	0,2	0,6	0,2	0,6	<	<	nd	<	<	28,3	526,7
Ketoprofen	1,5	5	1,5	5	39,4	45,2	143,0	39,0	46,2	44,5	107,2
Levonorgestrel	4	13,3	4	13,3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Lorazepam	0,7	2,2	0,7	2,2	nd	3,9	28,6	nd	nd	8,8	41,4
Métronidazole	0,4	1,4	0,4	1,4	nd	nd	35,8	nd	nd	<	31,5
Naproxène	4,6	15,3	4,6	15,3	nd	<	254,6	nd	nd	<	355,3
Norethindrone	1,9	6,2	1,9	6,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ofloxacine	0,1	0,2	0,1	0,2	1,3	2,0	18,3	0,7	3,2	4,2	47,7
Oxazépan	0,2	0,5	0,2	0,5	>	>	>	>	>	>	>
Paracétamol	26	86,5	26	86,5	120,7	273,6	nd	131,7	158,0	138,9	nd
Progestérone	0,4	1,3	0,4	1,3	nd	11,3	nd	nd	1,5	nd	nd
Propranolol	0,9	3	0,9	3	<	<	1,5	<	<	<	6,8
Roxithromycine	0,03	0,1	0,03	0,1	nd	>	>	nd	nd	nd	>
Sulfaméthoxazole	0,1	0,2	0,1	0,2	nd	125,8	655,7	1,5	nd	72,9	1380,4
Testostérone	0,2	0,7	0,2	0,7	nd	nd	nd	<	<	nd	nd
Triméthoprime	0,03	0,1	0,03	0,1	0,3	13,8	61,6	0,1	0,3	15,5	241,2

LOD = limite de détection, LOQ = limite de quantification

nd = non détecté

< = inférieur à LOQ

>, = supérieur à LOQ mais non quantifiable pour des raisons d'étalonnage

Annexe 6 - Analyse chimique des eaux et effluents - juin 2015	Code station				PON2	PON4	EFFP	SOURCE	ORN2	ORN4	EFFO	
	Nom des stations				Amont proche	Aval proche	STEP Pontarlier	Source	Amont	Aval proche	STEP Ormans	
	Code échantillon				EAUX			EFFLUENT	EAUX			EFFLUENT
	LOD ng/L eaux de surface	LOQ ng/L eaux de surface	LOD ng/L effluents	LOQ ng/L effluents	 juin 2015			 juin 2015				
Substances												
A estradiol	0,05	0,2	2,2	7,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Androstènedione	0,1	0,3	3,8	4,8	nd	nd	5,6	nd	nd	nd	9,1	
Aténolol	0,5	1,5	7	23	20,4	nd	381,0	nd	nd	nd	169,5	
B estradiol	0,05	0,2	2,2	7,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Bézafibrate	0,5	1,7	31	38,4	nd	nd	57,6	nd	nd	nd	<	
Carbamazépine	0,02	0,05	0,03	0,1	22,4	0,2	566,0	<	<	<	1007,0	
Ciprofloxacine	2,1	7	24,5	28,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Diclofénac	0,8	2,7	130	171	nd	nd	467,0	nd	nd	nd	1055,0	
Econazole	0,2	0,5	2,82	9,3	nd	nd	nd	nd	5,9	nd	nd	
Estriol	71,1	234,6	233,3	700	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Estrone	0,03	0,1	0,4	1,2	0,1	<	2,4	nd	<	nd	2,6	
Fénofibrate	0,04	0,1	1,9	6,3	nd	nd	nd	nd	<	nd	nd	
Fluvoxamine	0,8	2,6	3,2	10,5	nd	nd	nd	nd	<	nd	nd	
Furosémide	9,5	31,4	285	414	nd	nd	<	nd	nd	nd	<	
Gestodène	0,5	1,5	2,4	8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Ibuprofène	0,6	2,1	4,8	9,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	126,0	
Ketoprofen	0,2	0,7	15	16	nd	6,5	260,5	nd	nd	nd	<	
Levonorgestrel	3,9	12,9	4	13,3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Lorazepam	0,04	0,1	0,2	0,5	<	nd	47,4	nd	nd	nd	123,5	
Métronidazole	3,7	12,2	272,7	900	nd	<	<	nd	nd	nd	<	
Naproxène	1,5	5,1	12,7	19,2	nd	nd	<	nd	nd	nd	100,1	
Norethindrone	0,5	1,7	3,8	12,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Ofloxacine	0,06	0,2	1,5	4,6	<	<	53,0	20,0	nd	nd	303,0	
Oxazépan	0,2	0,5	3,2	9,6	69,6	nd	167,5	nd	nd	nd	286,5	
Paracétamol	2,3	7,7	75,9	130,3	12,2	22,6	nd	2,1	13,1	19,6	nd	
Progestérone	0,5	1,6	3,8	8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Propranolol	0,04	0,1	1,1	3,3	nd	4,0	<	0,1	<	0,2	17,5	
Roxithromycine	0,6	1,9	9,4	10,6	nd	nd	nd	<	nd	nd	nd	
Sulfaméthoxazole	0,04	0,1	0,4	1	<	<	615,0	<	<	<	640,0	
Testostérone	0,2	0,6	6	15	3,0	2,6	nd	2,8	2,9	<	nd	
Triméthoprime	0,03	0,1	6,8	8,2	5,9	1,3	46,4	1,4	1,3	1,3	<	

LOD = limite de détection, LOQ = limite de quantification

nd = non détecté

< = inférieur à LOQ

>, = supérieur à LOQ mais non quantifiable pour des raisons d'étalonnage

Annexe 7 – Analyses chimiques des eaux et effluents. Pesticides, PCB, Produits de traitements du bois.

